

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 7, 2021

Минералого-геохимические особенности Черногорского рудоносного интрузива, Норильский рудный район <i>Н. А. Криволицкая, Д. В. Кузьмин, Б. И. Гонгальский, И. В. Кубракова, О. А. Тютюнник</i>	579
Физико-геохимическая эволюция расплавов суперплюмов при подъеме из нижней мантии в переходную зону Земли (эксперимент при 26 и 20 ГПа) <i>Ю. А. Литвин, А. В. Спивак, А. В. Кузюра</i>	607
Распределение форм металлов и оценка их биодоступности в водах суши Арктического региона (предложения к нормативам качества вод) <i>Т. И. Моисеенко, Н. А. Гашкина, М. И. Дину</i>	630
Процессы формирования и параметры ландшафтно-геохимического барьера низинного болота <i>В. В. Сысеев</i>	646
Минералого-геохимическая характеристика снежного покрова в районах горнорудного производства <i>А. Ю. Опекунов, М. Г. Опекунова, С. Ю. Кукушкин, С. Ю. Янсон, И. Ю. Арестова, Н. А. Шейнерман, В. В. Спаский, Э. Э. Папян, Е. Ю. Елсукова</i>	659

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЧЕРНОГОРСКОГО РУДОНОСНОГО ИНТРУЗИВА, НОРИЛЬСКИЙ РУДНЫЙ РАЙОН¹

© 2021 г. Н. А. Криволицкая^a, *, Д. В. Кузьмин^b, **, Б. И. Гонгальский^c, ***,
И. В. Кубракова^a, ****, О. А. Тютюнник^a, *****

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

^bИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 603090 Россия

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

*e-mail: nakriv@mail.ru

**e-mail: kuzmin@igm.nsc.ru

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

****e-mail: kubrakova@geokhi.ru

*****e-mail: toa-6767@mail.ru

Поступила в редакцию 28.08.2020 г.

После доработки 10.09.2020 г.

Принята к публикации 05.10.2020 г.

В проблеме генезиса магматических месторождений важное место занимает выяснение роли силикатного расплава в образовании сульфидных руд. Одним из путей ее решения является сопоставление массивов разной рудоносности по содержаниям главных и редких элементов в породах. Однако состав интрузивов норильского комплекса редко сопоставляется между собой, а также объему заключенных в них руд. Авторами впервые с помощью современных геохимических методов детально изучен Черногорский интрузив, локализованный в Норильской мульде. Внутренне строение его и состав хорошо сопоставимы с интрузивами того же комплекса, содержащими уникальные месторождения (Талнахским, Хараелахским, Норильском 1), по средневзвешенным значениям главных оксидов (мас. %): 47.2SiO₂, 0.62TiO₂, 16.7Al₂O₃, 9.94FeO, 0.16MnO, 11.7MgO, 11.3CaO, 1.53Na₂O, 0.46K₂O, 0.07P₂O₅, 0.18Cr₂O₃ и характеру и соотношению редких элементов (La/Sm)_n = 1–2, (Gd/Yb)_n = 1.2–1.4, (Th/Nb)_n = 1–4. Руды Черногорского интрузива близки к рудам Норильска 1, Cu/Ni немного превышает 1, а сумма Pt + Pd в среднем равна 5–6 ppm. Однако прогнозные ресурсы руд в Черногорском интрузиве (0.8 млн т Cu + Ni, 0.5 тыс. т Pr + Pd) в 140 раз меньше, чем в Хараелахском интрузиве (113 млн т Cu + Ni, 17.5 тыс. т Pr + Pd), и в 50 раз меньше, чем в Талнахском (40 млн т Cu + Ni, 8.3 тыс. т Pr + Pd). Это подтверждает отсутствие зависимости рудоносности массивов от силикатного состава пород, что делает невозможным проведения поисков новых месторождений по составу пород.

Ключевые слова: платино-медно-никелевые месторождения, Сибирские траппы, базитовый магматизм, Черногорское месторождение, Норильский район, геохимия пород

DOI: 10.31857/S0016752521060054

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших аспектов генезиса сульфидных медно-никелевых месторождений, связанных с ультрабазит-базитовыми комплексами, является выяснение роли магматического расплава в их образовании. В большинстве моделей предполагается его решающая роль в формировании Cu–Ni руд (Золотухин и др., 1978, 1984; Лихачев, 2006, 2019). Между тем, прямых корреляционных связей между составами родоначальных

магм и размерами сформированных ими месторождений до сих пор не установлено. Во многом это связано с тем, что указанная проблема решается на примере единичных крупных плутонов (Садбери, Джинчуань, Войсис-Бей и другие), в которых локализованы месторождения, что, главным образом, обусловлено, геологическим строением территорий, на которых они расположены. В этом случае анализируются преимущественно внутрикамерные процессы, участвующие в образовании руд. Однако этого явно недостаточно для получения ответа на вопрос о взаимосвязи магматизма и рудообразования. Проблема рудоносности магм для магматических месторождений должна ре-

¹ К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизованных пользователей по doi 10.31857/S0016752521060054.

шаться в более общем виде путем сопоставления ряда сходных между собой рудоносных массивов. Таких геологических обстановок немного на Земле.

К ним, в первую очередь, относится Норильский район, где локализованы разномасштабные месторождения никеля и платиновых металлов. СЗ Сибирской платформы в целом является крупнейшей металлогенической провинцией (Урванцев, 1973; Дюжиков и др., 1988), включающей как уникальные по запасам месторождения – Октябрьское, Талнахское, Норильск 1, так и более мелкие – Масловское, Вологочанское, Норильск 2, Черногорское, Зуб-Маркшейдерское, г. Большая Барьерная. Все они связаны с очень близкими по составу массивами габбро-долеритов, выделенными в норильский интрузивный комплекс (Геологическая карта..., 1994), входящими в состав Сибирской трапповой провинции. Наряду с интрузивами, содержащими промышленную минерализацию, в этом районе расположены многочисленные интрузивные тела с убогой сульфидной вкрапленностью или не содержащие ее (Государственная ..., 2000). Обычно массивы норильского комплекса сопоставляются с интрузивными телами других комплексов и чрезвычайно редко – между собой. Между тем, их сравнение, в частности, изучение их минералогеохимических особенностей с помощью современных аналитических методов, имеет важное значение для решения вопроса о роли расплава в генезисе руд. Эта задача является одной из основных в наших исследованиях. Ранее нами были рассмотрены основные особенности составов массивов, с которыми связаны уникальные по запасам никеля, меди и платиновых металлов, месторождения, а именно Хараелахского интрузива (Октябрьское месторождение (Krivolutskaya et al., 2019), Талнахского (Криволицкая и др., 2001), Норильск 1 массивов (Krivolutskaya et al., 2020).

В настоящей работе приводятся данные по составу пород и породообразующих минералов Черногорского интрузива в Норильском районе, с которым связано PGE-Cu-Ni месторождение. Несмотря на сходство с другими массивами района, он обладает специфическими особенностями, главной из которых является обогащенность руд платиновыми металлами относительно Cu и Ni. Однако геохимические особенности пород свидетельствуют о близости составов расплавов, сформировавших разномасштабные сульфидные месторождения в данном районе и отсутствии связи между составом силикатной и сульфидной составляющей в рудоносных интрузивах.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ РАЙОНА

Норильский район расположен в северо-западной части Сибирской платформы, в строении которой выделяется кристаллический фундамент и

платформенный чехол, породы которого обнажаются на поверхности (Государственная..., 2000). Структурный план территории (рис. 1) определяется сочетанием брахисинклиналей, или мульды, и валообразных поднятий, а также широко проявленной сетью разновозрастных разрывных дислокаций. Мульды (Хараелахская, Иконская, Вологочанская, Норильская) формируют Норильско-Хараелахский прогиб (Геологическая карта..., 1994) северо-восточного простирания, ограниченный Хантайско-Рыбнинским и Дудинским поднятиями (валами). Прогиб выполнен палеозойскими осадочными породами и перекрывающими их лавами и туфами трапповой формации (P₃-T₁). Главной дизъюнктивной структурой является Норильско-Хараелахский глубинный разлом, на пересечении которого с Хараелахской и Норильской мульдами располагаются крупнейшие месторождения района, образующие два рудных узла – Талнахский и Норильский соответственно. В состав первых из названных узлов входят Октябрьское и Талнахское месторождения. Норильский рудный узел включает крупное месторождение Норильск 1, а также ряд более мелких – Масловское, Норильск 2, Зуб-Маркшейдерское, г. Большая Барьерная и Черногорское (рис. 2).

В строении Норильской мульды принимают участие терригенно-карбонатные и сульфатоносные породы девона, терригенные отложения тунгусской серии с прослоями углей, а также породы туфо-лавовой толщи. Последние расчленены на следующие свиты (Геологическая карта..., 1994) (снизу вверх) – ивакинскую, сыверминскую, гудчихинскую, хаканчанскую, туклонскую, надединскую, моронговскую и мокулаевскую, общей мощностью 1200 м. Нижние две свиты представлены субщелочными базальтами. В составе гудчихинской свиты преобладают оливиновые и пикритовые базальты, в то время как хаканчанская свита образована туфами и туффитами. Верхние свиты, начиная с туклонской, сложены толеитовыми базальтами. Детальная характеристика строения и состава вулканогенной толщи Норильской мульды дана в работе (Криволицкая, Рудакова, 2009).

Интрузивные образования района разделены на ряд комплексов, из которых наиболее ранним является ергалахский, представленный трахидолеритами и сопоставляемый с породами ивакинской свиты, а поздним – далдыканский, габбро-долериты которого секут базальты всех свит района (Дюжиков и др., 1988). Промежуточное положение занимают интрузивы норильского комплекса, характеризующиеся дифференцированным строением. Все известные месторождения норильского района связаны с интрузивными телами этого комплекса, локализованными субсогласно в осадочных породах девона и тунгусской серии. Чаще всего они имеют корытообразную форму в сечении и лентовидную – в плане, протягиваясь на 15–20 км (Талнахский, Вологочан-

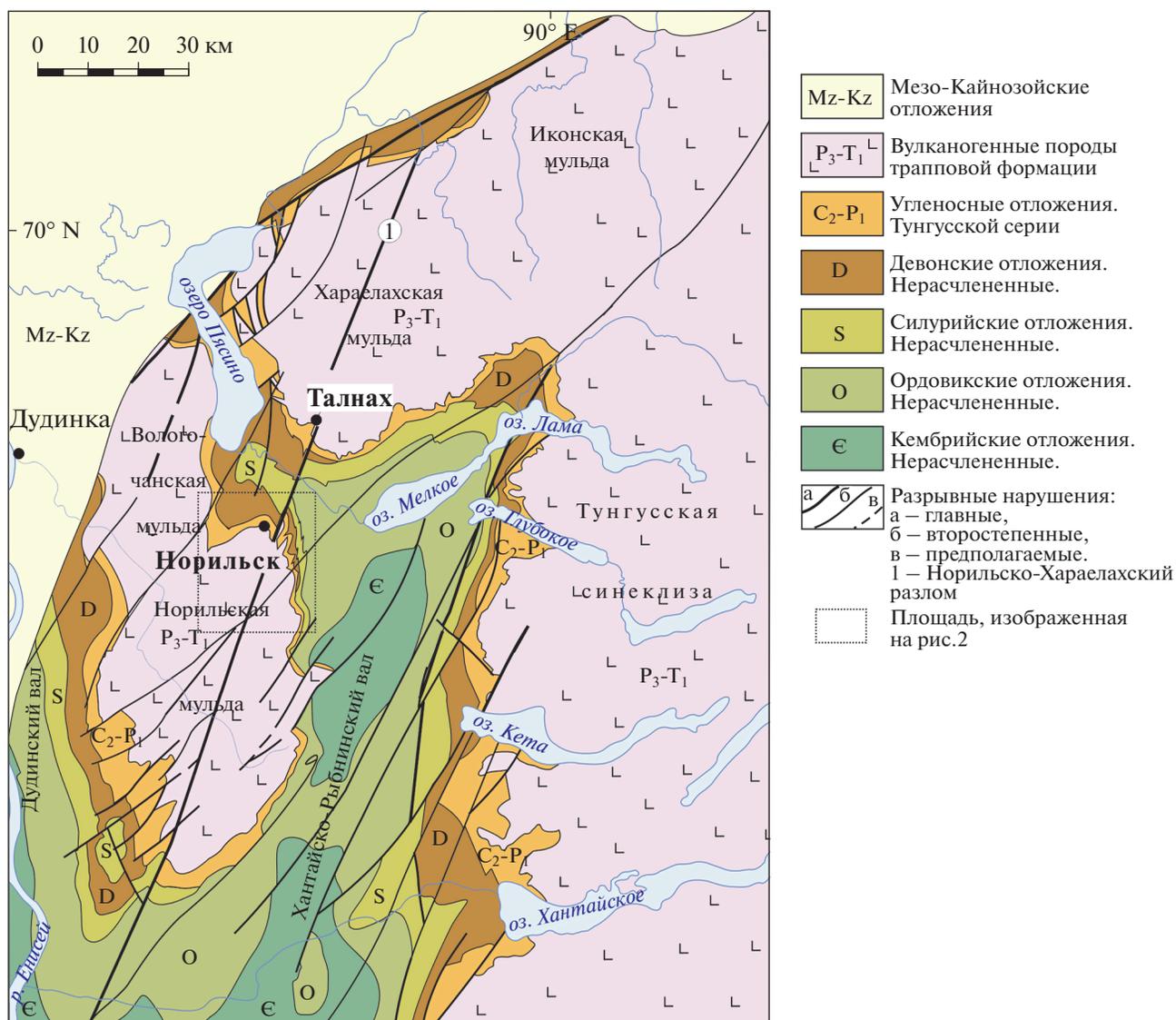


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Норильского района (составлена по материалам Геологической карты 1 : 200000 м-ба под ред. Б.М. Струнина, 1994).

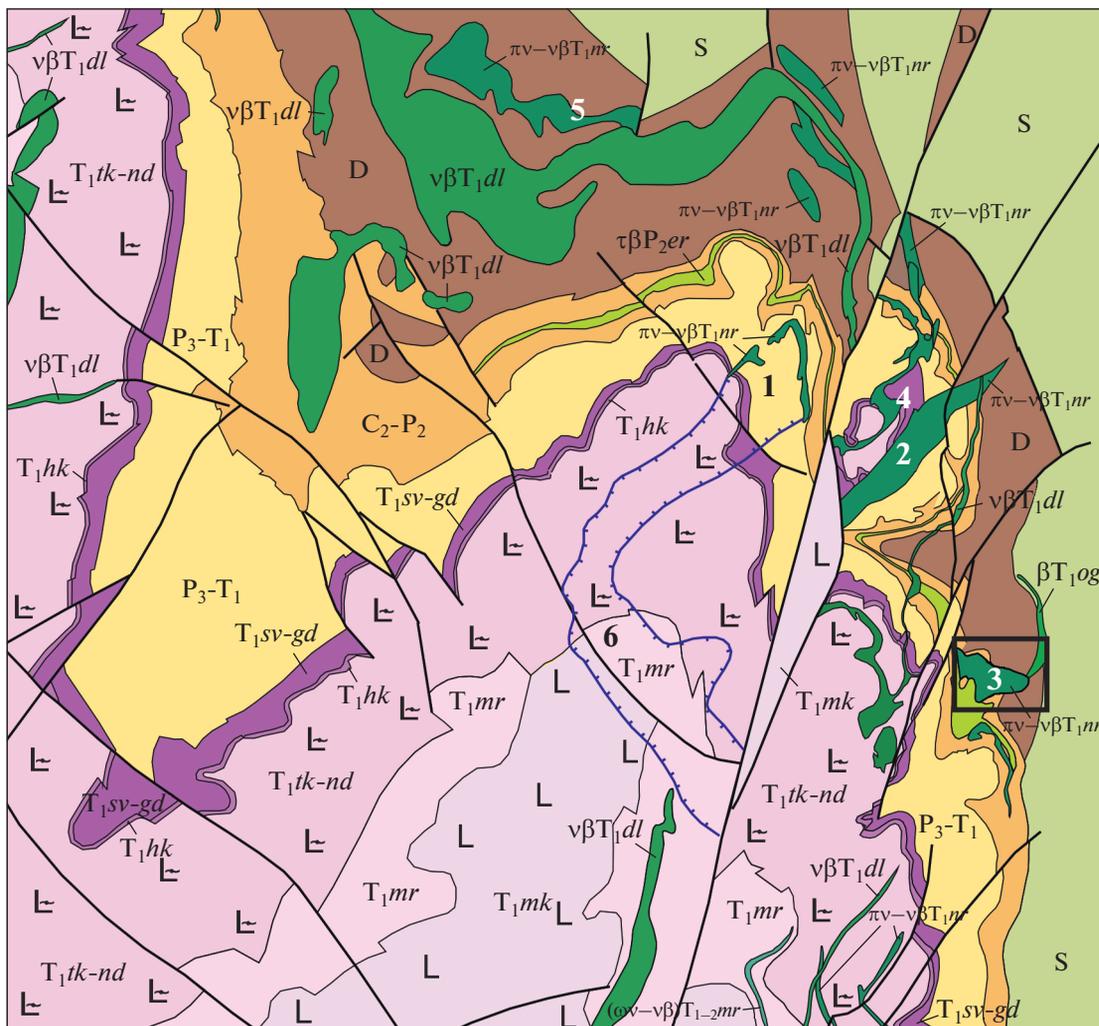
ский, Южно-Пясинский интрузивы) при средней мощности 150 м. Массивы Норильской мульды более разнообразны по морфологии, среди них отмечаются дайкообразные тела (Норильск 2, интрузив горы Большая Барьерная), секущие породы туфо-лаваовой толщи. Наиболее высокое положение в стратиграфическом разрезе занимает Южно-Масловский массив, прорывающий низы надеждинской свиты (Krivolutskaya et al., 2012).

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЧЕРНОГОРСКОГО ИНТРУЗИВА

Черногорский массив расположен на восточном крыле Норильской мульды и находится в 12 км к югу от г. Норильска, обнажаясь на г. Черной (рис. 3). Он был обнаружен в процессе геолого-съёмочных работ 1 : 50000 работ в 1940 г. В.С. Домаре-

вым и А.И. Корешковым. Связанная с ним сульфидная минерализация привлекала геологов на протяжении многих десятилетий, поэтому его строение изучено достаточно детально (Иванов и др., 1971; Туровцев, 2002; Малич и др., 2018). В результате проведенных Норильской экспедицией поисково-оценочных работ в 1960 г. были подсчитаны запасы металлов балансовых и забалансовых руд. В 2000–2004 г. массив входил в перечень объектов, в которых изучалась малосульфидная платинометальная минерализация, приуроченная к верхней части интрузивных тел (Рябов и др., 1982; Служеникин и др., 1994; Tolstykh et al., 2019).

Массив залегает на контакте отложений тунгусской серии и девона вкрест простирающихся вмещающих пород. Он прослежен на 5 км при ширине 0.6–1.5 км и средней мощности 170–180 м



Вулканогенные породы трапповой формации (P₃-T₁), свиты

T ₁ mk	Мокулаевская
T ₁ mr	Моронговская
T ₁ tk-nd	Туклонская-надеждинская
T ₁ hk	Хаканчанская
T ₁ sv-gd	Сыверминская-гудчихинская
P ₃ -T ₁	Ивакинская

Осадочные породы

C ₂ -P ₂	Позднего карбона-средней перми
D	Девона
S	Силура
(diagonal line)	Разломы
5	Месторождения и их номера
(black box)	Площадь, показанная на рис. 3

Интрузивные комплексы

vβT ₁ dl	Далдыканский
(ωv-νβ)T ₁₋₂ mr	Моронговский
πv-νβT ₁ nr	Норильский
βT ₁ og	Огонерский
τβP ₂ er	Ергалахский

L	Базальты афировые
E	Базальты порфировые

Рис. 2. Геологическая карта Норильской мульды (по материалам ООО "Норильскгеология, с изменениями).

(максимальная мощность достигает 370 м). В поперечном сечении интрузивное тело имеет вид уплощенной трубообразной залежи. Западная его часть перекрыта четвертичными отложениями, а восточная выходит на поверхность. В пределах западного участка предыдущими геологоразведочными работами выявлен грабен шириной 500 м, названный Черногорским, в котором породы опущены на 180–200 м.

В приподошвенной части интрузива располагаются вкрапленные и прожилково-вкрапленные (в подстилающих породах) руды. Средняя мощность рудного тела составляет 10–15 м. По минеральному составу и структурно-текстурным особенностям руды похожи на руды месторождения Норильск-1, хотя они немного беднее.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Внутреннее строение и состав Черногорского интрузива изучались как в ходе проведения маршрутных исследований в обнаженной на поверхности части интрузива (преимущественно вдоль ручья Звонкий и в северной части интрузива), так и в ряде скважин, пробуренных в разных его частях (Ч-50, Ч-52, Ч-42). Для детального изучения минерального и химического состава пород были выбраны две скважины, пробуренные в юго-западной и центральной и частях массива соответственно — МП-2бис и Ч-55 (рис. 3), по которым было отобрано около ста образцов.

Определение главных и редких элементов в породах проводилось путем получения из них стекол и анализа их с помощью электронного микрозонда и лазерной абляции. Для этого породы измельчались до состояния пудры и спекались в стекло с помощью иридиевого нагревателя (Stoll et al., 2008).

Измерения концентраций главных элементов в экспериментально закаленных стеклах проводились в Институте Химии имени Макса-Планка (Майнц, Германия) на пятиканальном микроанализаторе Jeol Jxa 8200 Superprobe методом волновой спектроскопии ВДС. Измерения осуществлялись при ускоряющем напряжении 15 кВ, силе тока 12 нА, время накопления сигнала для всех элементов составляло 60 с на пике и 30 с на измерение фона. Для уменьшения эффекта потери щелочных элементов при микроанализе измерения Na и K производились первыми в течение 30 с для Na на пике сигнала. Для расчета концентраций был использован ZAF метод коррекции. В качестве стандартов были использованы природные и синтетические оксиды и минералы (P&H Developments Ltd., Калибровочные стандарты для электронного зонда, Блок стандартов ГЕО, и набор стандартов Смитсониевского института для электронного зонда (Jarosewich et al., 1980). Для мониторинга стабильности и дрейфа прибора при анализе использовался внутренний стандарт, близкий по составу к исследуемым образцам —

базальтовое стекло VG-2 USNM 111240/52 (Jarosewich et al., 1980). Этот стандарт измерялся через каждые 30–40 измерений образцов и затем, при необходимости, вводилась коррекция. Типичная погрешность при измерении главных элементов при этих параметрах не превышает 1–2 отн. %. Часть образцов была проанализирована с помощью рентгенофлуоресцентного метода на спектрометре “AXIOS mAX” фирмы PANAnalytical в ИГЕМ РАН (аналитик А.И. Якушев).

Определение примесных элементов в породах проводилось на масс-спектрометре ELEMENT-2, Thermo Scientific, Англия, с твердотельным лазером UP-213 New Wave Research, Англия, в Институте химии им. Макса Планка (ИХМП), Майнц (Германия). В качестве стандарта использовали базальтовое стекло KL-2G и NIST 612 (Jochum et al., 2000; Jochum et al., 2011), а в качестве нормирующего элемента — Ca, измеренный микрорентгено-спектральным методом. Типичный диаметр лазера составлял 90 мкм, а время абляции 60–80 с. Для каждого образца состав определялся в трех точках, результирующие значения содержаний элементов приведены как среднее из трех определений. Погрешность определения концентраций, оцененная по воспроизведению стандарта, не превышала 5 отн. % (две стандартные ошибки) для содержаний более 1 г/т и 10 отн. % для концентраций около 0.1 г/т.

Определение цветных и благородных металлов в рудах, а также сопутствующих компонентов (As, Se, Te, Sb, Cr) выполнялось в лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов в ГЕОХИ РАН. Fe, Cu, Ni, Co и S определялись медом ICP-AES с помощью Iris Intrepid II XDL (Thermo Electron Corporation, USA), благородные металлы предварительно концентрировались и определялись ETAAS с помощью SolarMQZ (Thermo Electron Corporation, USA) по методике, описанной в работе (Krivolutskaya et al., 2019).

Состав порообразующих минералов изучался с помощью микроанализатора Jeol Jxa 8200 Superprobe в ИХМП (Германия) и ИГЕМ РАН. В Институте Химии им. Макса Планка для анализа оливинов была использована специально разработанная методика, позволяющая определять концентрации примесных элементов с высокой точностью 20–30 г/т (две стандартные ошибки) для Ni, Ca, Mn, Al, Ti, Cr, Co и 0.02 мол. % для форстеритовой составляющей в оливине (Sobolev et al., 2007). Измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ силе, тока 300 нА, время накопления сигнала для редких элементов составляло 120–180 с на пике и на измерение фона. Главные элементы (Si, Mg, Fe) измерялись в течение 40 с на пике сигнала и столько же — на фоне. Для контроля точности и правильности измерений использовался природный стандарт San Carlos olivine, USNM 111312/444. Главные и некоторые примесные элементы в пироксенах анализи-

ровались при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 80 нА, с использованием эталона хромистого-авгита USNM164905 (Jarosevich et al., 1980) с типичной погрешностью менее 1–2 отн. %. Состав плагиоклазов был изучен в ИГЕМ РАН при напряжении 20 кV силе и силе тока 30 нА.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Внутренне строение Черногорского интрузива и петрография слагающих его пород

В строении интрузива выделяются основные горизонты пород, которые характерны в целом для интрузивов норильского комплекса. Наиболее представительным является разрез массива, вскрытый скважиной Ч-55 (225 м). Разрез интрузива в скважине МП-2бис (118 м) отражает строение его юго-западной зоны (рис. 4).

В целом для Черногорского интрузива характерно присутствие следующих разновидностей пород (номенклатура пород соответствует номенклатуре, принятой в Легенде к 1 : 50000 карте Норильского района, 1991): габбро-долериты – контактовые, такситовые, пикритовые, оливиновые, оливинсодержащие, безоливиновые, верхние такситовые; габбро-диориты, магматические брекчии с ксенолитами песчаников и углей. Вкрапленность сульфидов установлена в нижней части интрузива в такситовых и пикритовых габбро-долеритах (8–10 об. %), а также в верхней части массива (1–2 об. %).

Контактные габбро-долериты образуют зону небольшой мощности (0.5–1.8 м) в основании интрузива и представлены массивными мелко-среднекристаллическими породами, состоящими из плагиоклаза (50–60%), пироксена (45–55) и небольшого (до 5%) количества оливина. Выше по разрезу они сменяются такситовыми габбро-долеритами (рис. 4), характеризующимися атакситовой текстурой, отличающейся сочетанием участков крупно- и мелкокристаллического строения. Более мелкокристаллические участки (размер зерен 0.1 мм) обогащены оливинном и по составу отвечают троктолитам, а более крупнокристаллические (0.5–1.0 мм) близки к лейкогаббро (60–70% плагиоклаза и 30–40-пироксена). Над такситовыми габбро-долеритами располагаются пикритовые габбро-долериты, характеризующиеся максимальным содержанием оливина (40–55%), а также присутствием наиболее основного плагиоклаза и пироксена). Породы обладают мелко-среднекристаллической структурой, массивной или слабо проявленной полосчатой текстурой за счет обогащения отдельных прослоев (1–2 см) оливинном. Контакт пикритовых габбро-долеритов с вышележающими оливиновыми габбро-долеритами резкий и обусловлен снижением количества оливина до 5–10%, концентрация которого постепенно падает вверх по разрезу

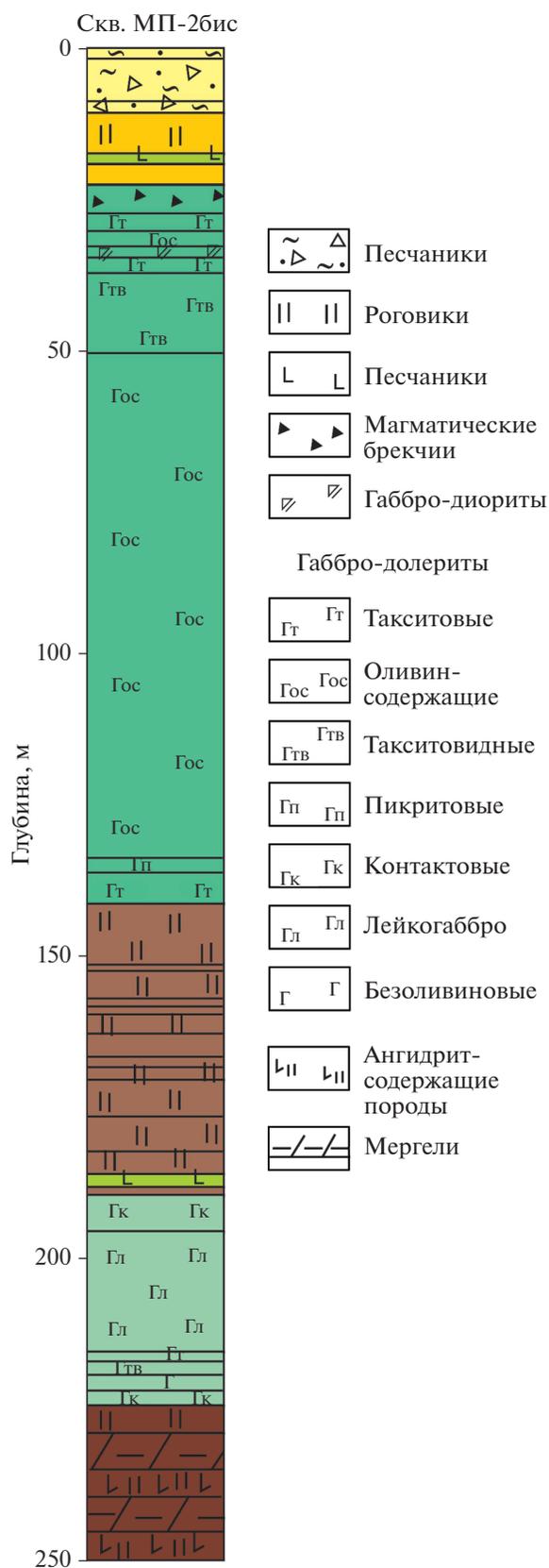


Рис. 4. Строение Черногорского интрузива по скв. МП-2бис.

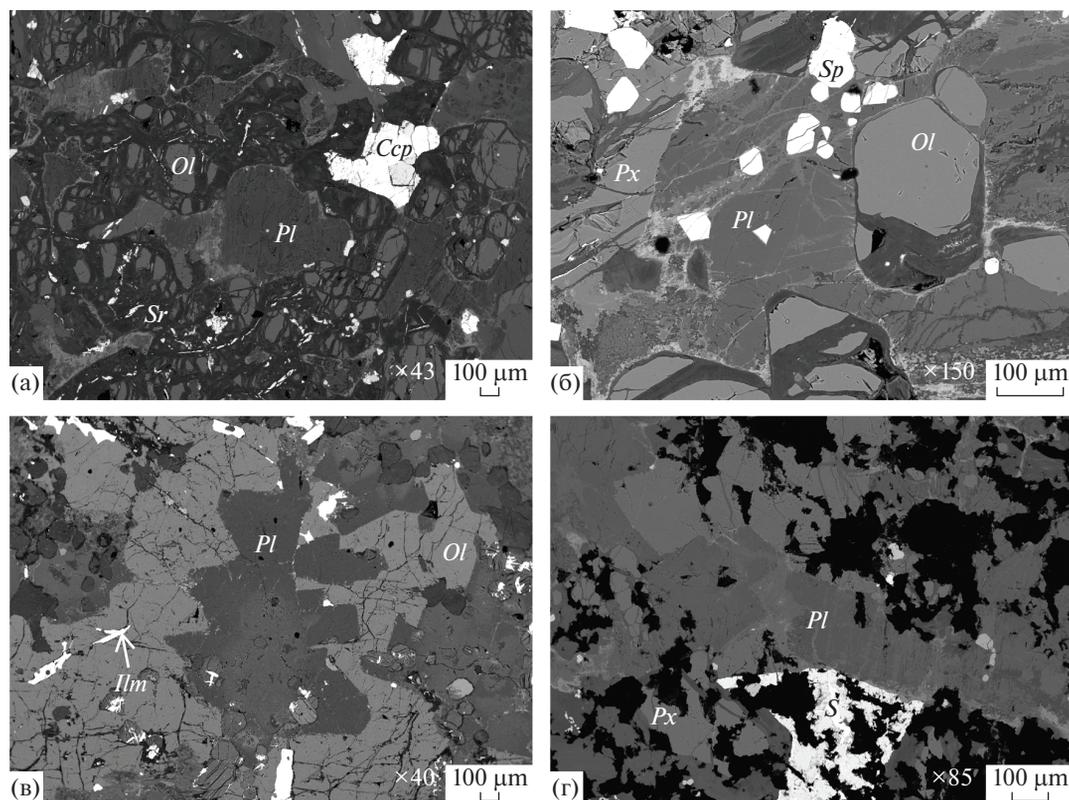


Рис. 5. Текстурно-структурные особенности пород Черногорского интрузива. Изображение в обратно рассеянных электронах. а) пикритовые долериты (обр. МП-26бис/140); б) пойкилитовая структура в пикритовых габбро-долеритах (обр. МП-26бис/140.5), в) оливиновые габбро-долериты (обр. МП-26бис/134), г) оливинсодержащие габбро-долериты (обр. МП-26бис/68). Минералы: *Ol* – оливин, *Px* – пироксен, *Pl* – плагиоклаз, *S* – сульфиды, *Csp* – халькопирит, *Sp* – хромшпинель, *Sr* – серпентин.

в оливинсодержащих габбро-долеритах (<5%). Последние две разновидности пород слагают большую часть разреза интрузива (около 70–80%) и характеризуются пойкилоофитовой структурой, образованной крупными округлыми зёрнами пироксена и включенными в него лейстами плагиоклаза. Верхняя часть массива имеет сложное строение и состоит из нескольких горизонтов пород небольшой мощности (2–4 м) – так называемых верхних такситовых габбро-долеритов, габбро-диоритов, оливиновых габбро-долеритов, ферро-габбро. В кровле Черногорского массива располагаются магматические брекчии (4–5 м), в которых обломки осадочных пород, преимущественно углей, цементируются габброидным материалом.

Морфология и состав породообразующих минералов (табл. 1, табл. 1 в Приложении) варьируют в вертикальном разрезе интрузива. Оливин образует как идиоморфные кристаллы (рис. 5а) и овальные зёрна в пикритовых габбро-долеритах, часто в крупных зёрнах плагиоклаза с образованием пойкилитовой структуры (рис. 5б), так и выделения в интерстициях зёрен плагиоклаза в оливинсодержащих габбро-долеритах. Наиболее магнезиальный оливин типичен для пикритовых габбро-долеритов, где его состав меняется в до-

вольно узких пределах от $Fo_{78.5}$ до $Fo_{80.8}$ для образцов, отобранных в северной части массива (рис. 6). В скважинах в этом горизонте установлены несколько более широкие вариации: молярная доля форстеритовой составляющей меняется от 73.5 до 82.6%. Этот оливин представляет наибольший интерес, т.к. он является наиболее ранней ликвидусной фазой и максимально отражает состав родоначального расплава, сформировавшего массив.

В такситовых габбро-долеритах одновременно присутствуют как высокомагнезиальные оливины (Fo_{72-82}), так и существенно более железистые (Fo_{60-66}), что отражает указанную выше неоднородность этих пород. Бимодальное распределение составов оливинов в такситовых габбро-долеритах отражено на диаграмме $Fo-NiO$ (рис. 6а). Важнейшим элементом-примесью в оливине является никель, концентрации которого связаны прямой пропорциональной зональностью с магнезиальностью минерала. Эта зависимость отчетливо проявлена в оливинах пониженной магнезиальности (Fo_{60-67}). Однако в случае присутствия сульфидного расплава эта закономерность нарушается, что отражается на содержаниях NiO в оливинах пикритовых габбро-долеритов, где его содержания варьируют от 0.18 до 0.26 мас. % и не

Таблица 1. Представительные составы главных породообразующих минералов Черногорского массива. мас. %

№ пп	№ обр	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	NiO	CoO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	Сумма	Fo, Ап. мол. %; Mg#
1	133	37.79	0.03	0.01	25.57	0.39	36.84	0.12	н/а	0.17	0.03	0.01	н/а	100.9	72.2
2	133	37.54	0.04	0.01	26.78	0.41	35.85	0.13	н/а	0.18	0.03	0.00	н/а	100.9	70.7
3	134	38.35	0.03	0.02	23.17	0.37	38.65	0.15	н/а	0.23	0.03	0.02	н/а	101.0	75.1
4	134	36.59	0.00	0.00	34.37	0.52	29.93	0.01	н/а	0.20	0.03	0.00	н/а	101.6	61.0
5	134	38.65	0.02	0.02	20.29	0.33	40.90	0.12	н/а	0.22	0.03	0.03	н/а	100.6	78.6
6	135	37.84	0.03	0.01	24.46	0.38	37.61	0.07	н/а	0.22	0.03	0.01	н/а	100.6	73.6
7	137	38.66	0.03	0.01	21.99	0.35	39.88	0.13	н/а	0.16	0.02	0.01	н/а	101.2	76.7
8	137	38.19	0.03	0.01	24.85	0.38	37.56	0.19	н/а	0.18	0.03	0.00	н/а	101.4	73.2
9	137	38.22	0.04	0.01	23.95	0.37	38.32	0.17	н/а	0.16	0.03	0.01	н/а	101.2	74.3
10	139	37.26	0.02	0.02	30.68	0.47	32.95	0.19	н/а	0.11	0.03	0.02	н/а	101.7	65.9
11	139	36.99	0.01	0.02	31.62	0.49	32.05	0.22	н/а	0.10	0.03	0.00	н/а	101.5	64.6
12	139	36.68	0.02	0.01	33.68	0.52	30.38	0.21	н/а	0.09	0.03	0.00	н/а	101.6	61.8
13	140	39.06	0.02	0.02	19.50	0.30	41.57	0.14	н/а	0.21	0.03	0.02	н/а	100.8	79.5
14	140	38.36	0.03	0.02	23.77	0.36	38.29	0.13	н/а	0.19	0.03	0.01	н/а	101.1	74.5
15	140	38.83	0.01	0.02	19.03	0.30	41.76	0.13	н/а	0.19	0.03	0.02	н/а	100.3	80.0
16	140	39.16	0.02	0.03	19.70	0.31	41.55	0.12	н/а	0.19	0.03	0.01	н/а	101.1	79.4
17	140	39.08	0.03	0.03	18.10	0.33	42.62	0.13	н/а	0.18	0.03	0.01	н/а	100.5	81.1
18	140	38.38	0.02	0.02	20.75	0.32	40.44	0.14	н/а	0.19	0.03	0.02	н/а	100.3	78.0
19	Ч-1	39.06	н/а	0.02	20.21	0.31	40.97	0.11	н/а	0.24	0.06	0.01	н/а	100.9	78.7
20	Ч-1	39.31	н/а	0.02	18.57	0.29	41.91	0.10	н/а	0.23	0.06	0.02	н/а	100.5	80.5
21	Ч-1	38.93	н/а	0.01	20.04	0.31	40.97	0.07	н/а	0.25	0.06	0.01	н/а	100.6	78.8
22	26	51.27	0.58	2.36	9.38	0.23	15.82	19.24	0.15	н/а	н/а	0.06	н/а	99.0	75.4
23	46	51.41	0.65	2.00	10.89	0.26	15.38	18.86	0.21	н/а	н/а	0.01	н/а	99.6	71.8
24	47	52.10	0.49	2.16	7.87	0.20	16.49	20.05	0.33	н/а	н/а	0.13	н/а	99.8	79.2
25	135	52.61	0.52	2.13	6.95	0.17	16.91	20.17	0.17	н/а	н/а	0.31	н/а	99.9	81.7
26	2b	51.74	0.43	2.66	5.96	0.15	16.71	20.64	0.20	н/а	н/а	0.78	н/а	99.3	83.8
27	140	51.87	0.46	2.66	6.28	0.15	16.49	20.45	0.22	н/а	н/а	0.73	н/а	99.3	82.8
28	140	48.17	0.11	33.55	0.24	0.04	0.02	16.74	2.12	0.00	н/а	0.00	0.09	101.0	81.3
29	140	48.55	0.12	32.79	0.33	0.00	0.03	16.06	2.56	0.03	н/а	0.01	0.11	100.5	77.6
30	133	47.52	0.11	32.77	0.37	0.02	0.04	16.72	2.10	0.01	н/а	0.00	0.10	99.7	81.4
31	133	50.66	0.14	31.85	0.30	0.00	0.02	15.03	3.03	0.00	н/а	0.02	0.13	101.1	73.2
32	133	49.33	0.14	32.57	0.32	0.01	0.03	15.81	2.59	0.00	н/а	0.00	0.10	100.9	77.1
33	134	49.01	0.11	32.95	0.44	0.00	0.01	16.04	2.53	0.02	н/а	0.01	0.10	101.2	77.8
34	134	53.48	0.18	29.60	0.23	0.02	0.02	12.07	4.87	0.01	н/а	0.00	0.34	100.8	57.8
35	140	50.28	0.13	31.50	0.36	0.03	0.04	14.68	3.17	0.00	н/а	0.01	0.15	100.3	71.9
36	140	48.17	0.11	33.55	0.24	0.04	0.02	16.74	2.12	0.00	н/а	0.00	0.09	101.0	81.3
37	140	46.26	0.12	31.39	0.24	0.00	0.01	17.21	3.03	0.00	н/а	0.01	0.09	98.3	75.8
38	141	51.43	0.15	30.58	0.22	0.00	0.03	13.93	3.90	0.01	н/а	0.00	0.19	100.4	66.4
39	141	53.03	0.19	28.55	0.40	0.03	0.03	13.77	4.28	0.01	н/а	0.00	0.26	100.5	64.0
40	141	49.62	0.17	31.84	0.30	0.01	0.03	15.35	3.03	0.00	н/а	0.00	0.14	100.4	73.7
41	141	48.01	0.15	32.87	0.23	0.00	0.00	16.66	2.21	0.01	н/а	0.00	0.08	100.2	80.6
42	141	51.86	0.16	29.98	0.52	0.01	0.06	13.52	3.97	0.00	н/а	0.00	0.14	100.2	65.3
43	141	54.92	0.20	27.92	0.56	0.00	0.04	10.97	5.39	0.00	н/а	0.00	0.29	100.2	52.9
44	141	52.91	0.20	29.55	0.56	0.00	0.15	13.12	4.26	0.02	н/а	0.00	0.20	100.9	62.9
45	141	50.52	0.15	30.29	0.68	0.00	0.08	14.28	3.52	0.00	н/а	0.04	0.17	99.7	69.2

Примечание. № пп 1–21 – оливин. 22–27 – пироксен. 28–45 – плагиоклаз. № образца – глубина по скв. МП-26, м. Fo, мол. % – мольная доля форстеритового минала в оливине; Ап, мол. % – мольная доля анортитового минала в плагиоклазе. Mg# – магнезиальность пироксена.

обнаруживают зависимости от магнезиальности минерала. Высокие концентрации никеля в оливинах Черногорского массива сопоставимы с концентрациями его в оливинах массивов, с которыми связаны уникальные месторождения – Хараелахским и Талнахским (Рябов, 1992), и они немного ниже концентраций этого металла в оливинах Норильска 1, где они достигают 0.28 мас. % (Туровцев, 2002). Содержания MnO (рис. 6б) рас-

тут в процессе кристаллизационной дифференциации расплава и образования железистого оливина, причем наблюдается отличная корреляция между фаялитовой составляющей и концентрацией марганца в нем ($R^2 = 0.98$). Для CaO в оливинах в целом наблюдается корреляция с железистой составляющей в оливинах (рис. 6в), хотя в пределах отдельных горизонтов эта тенденция отсутствует, за исключением железистых оливинов

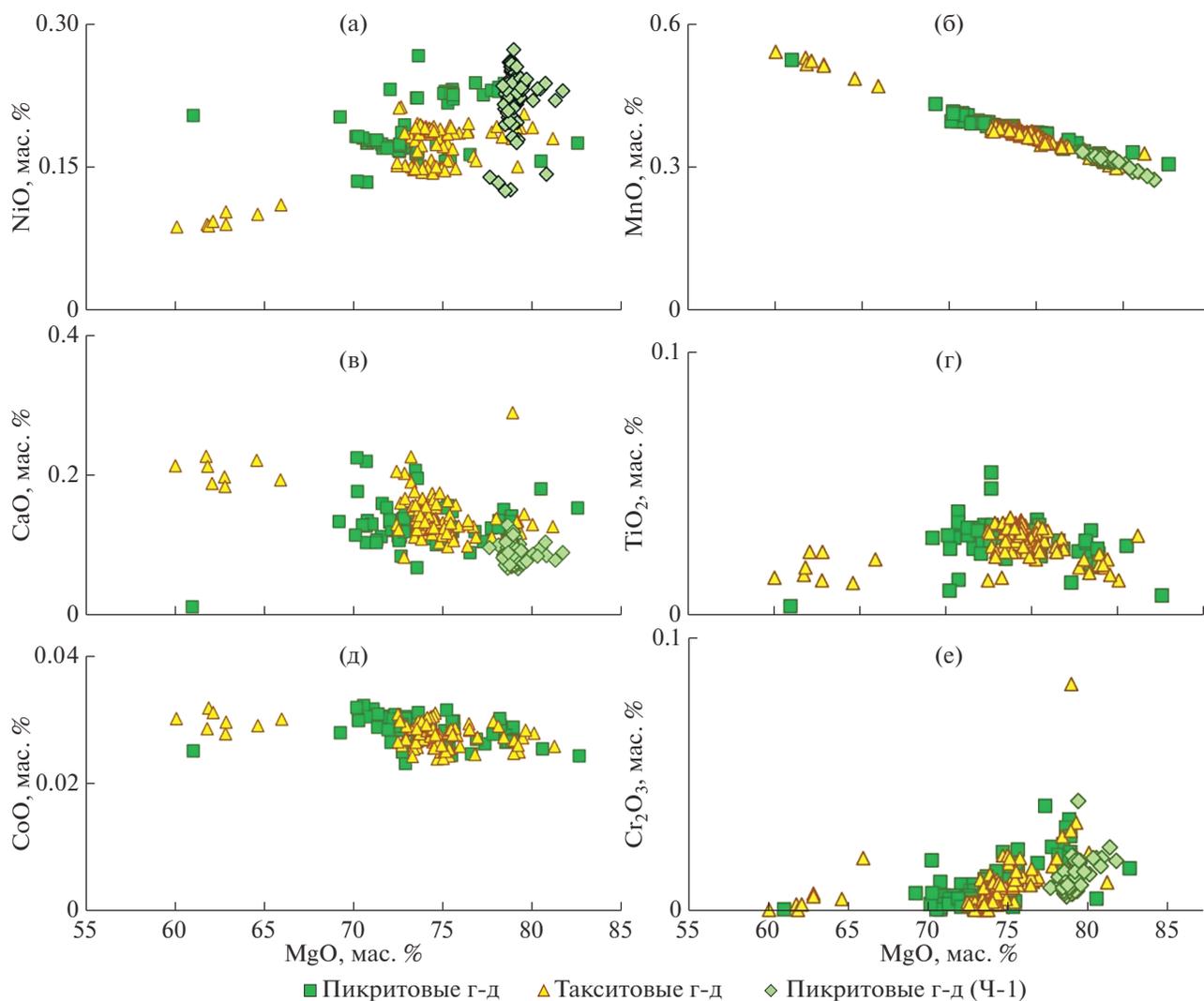


Рис. 6. Диаграммы составов оливинов Черногорского интрузива (мас. %). (а) MgO–NiO, (б) MgO–MnO, (в) MgO–CaO, (г) MgO–TiO₂, (д) MgO–CoO, (е) MgO–Cr₂O₃.

такситовых габбро-долеритов. Близкая картина наблюдается для кобальта, хотя его накопление происходит не так стремительно, как марганца. Более сложное поведение типично для титана и кобальта (рис. 6г, 6д), концентрации их практически не зависят от главных элементов. Содержания Ti немного снижаются в наиболее высокомагнезиальных оливинах, а также в самых железистых. Распределение хрома в оливинах близко к гиперболическому – его концентрации резко возрастают в высокомагнезиальных оливинах (рис. 6е).

Пироксен образует крупные зерна (до 6–8 мм), в котором заключены лейсты плагиоклаза. В центральной части массива, сложенной оливиновыми и олинсодержащими габбро-долеритами, пироксен имеет зональное строение: его периферические части обогащены титаном, а центральные – хромом. Он представлен клинопироксеном, преимущественно авгитом. Магнезиальность его, также как и оливина, меняется в зависимости от

состава пород: в пикритовых габбро-долеритах она максимальна и меняется в пределах Mg# = 79.3–83.3, в то время как в вышележащих оливиновых и оливинсодержащих габбро-долеритах она составляет Mg# = 66.9–78.1. В целом состав его меняется в следующих пределах Wo_{34.5–37.8} En_{8.7–29.3} Fs_{45.0–55.3}. Главными элементами-примесями являются Al, Na, Mn, Ti и Cr.

Плагиоклаз является одним из главных породообразующих минералов. Морфология и размер его зерен очень разнообразны даже в пределах отдельных образцов. Наиболее типичны лейсты размером от 0.2–0.4 мм до 2–3 мм, заключенные в пироксене. В пикритовых габбро-долеритах присутствуют более коротко призматические кристаллы. Характерны полисинтетические двойники, зональность проявлена очень слабо или отсутствует вообще. Состав минерала сильно варьирует в каждом горизонте. Наиболее основные разновидности

плагиоклаза (до $An_{81.3}$) установлены в пикритовых и троктолитовых габбро-долеритах (табл. 1, № 33).

В пикритовых габбро-долеритах присутствуют хромшпинелиды, содержания которых иногда достигают в локальных участках – 10–15 об. %. Их состав существенно варьирует – от высокохромистых ($Cr_2O_3 = 36$ мас. %) до среднехромистых (14 мас. % Cr_2O_3). Характерно для них высокое содержание ванадия, которое достигает 1.6 мас. % V_2O_5 , превышающие содержания этого оксида в шпинелидах других массивов (табл. 2).

Геохимические особенности пород Черногорского массива

Главные компоненты. Химический состав пород был изучен нами по скважине Ч-55 (рис. 7, табл. 3), расположенной в центральной части массива и являющейся в этом отношении представительной для Черногорского интрузива (судя по данным ООО “Норильскгеология”, мощность главных горизонтов выдержана в пределах всего массива, кроме северо-западной части). Концентрации оксидов меняются по разрезу закономерно, отражая строение интрузива: максимальные концентрации магния типичны для нижней части массива, для пикритовых габбро-долеритов, где они достигают 25 мас. %, что близко к содержаниям MgO в других рудоносных массивах норильского комплекса – в Норильске 1, Талнахском и Хараелахском. Вниз и вверх по разрезу концентрации падают (рис. 7а) и отражают состав такситовых габбро-долеритов, подстилающих пикритовые разновидности, и оливиновых и оливинсодержащих габбро-долеритах, перекрывающих их. Такое распределение в целом типично для норильских интрузивов (Рябов и др., 2000; Кривоуцкая и др., 2001). Особенностью данного разреза является появление низкомагнезиальных пород (оливинсодержащих габбро-долеритов) непосредственно над пикритовым горизонтом: как правило, в направлении верхнего контакта происходит постепенное снижение магнезиальности пород через оливиновые габбро-долериты. Кривая распределения SiO_2 практически зеркально отражает распределение этого элемента по отношению к магнию (рис. 7б). Содержания кремнезема варьируют от 41 до 50 мас. %. Распределение титана и железа в разрезе (рис. 7в, 7г) Черногорского интрузива практически идентичны: наблюдается увеличение содержаний этих элементов в верхней части массива, где появляются породы, обогащенные титаномагнетитом (феррогаббро), а также в нижней его части – в пикритовых и такситовых габбро-долеритах, что связано с появлением в этих горизонтах сульфидов. Концентрации TiO_2 не превышают 1 мас. % (рис. 7в), в среднем составляя 0.6 мас. %. Только в верхней части массива в одном из образцов зафиксировано значение в 1% (табл. 3). Максимальные содержания алюминия

установлены в лейкогаббро (до 21 мас. % Al_2O_3), а минимальные – в пикритовых габбро-долеритах (5 мас. %). Содержания натрия постепенно возрастают от подошвы к кровле интрузива, достигая 2.5 мас. % Na_2O (рис. 7д), в то время как изменение содержаний калия (рис. 7е) не столь закономерно: оно повышается только в верхней части интрузива, а также в самой его нижней части. Разница в поведении этих элементов связана с тем, что натрий является главным элементом в плагиоклазе и отражает в целом его состав, в то время как калий свидетельствует больше о проявлении наложенных гидротермальных процессов. Концентрации фосфора также несколько повышаются в приконтактных зонах интрузива (рис. 7ж).

Сопоставление химического состава пород Черногорского интрузива с другими массивами норильского комплекса (рис. 8), свидетельствует в целом об их близком составе, независимо от степени их рудоносности: массивы, содержащие уникальные по запасам руды (Талнахский интрузив), так и вмещающие крупные (Норильск 1) и мелкие месторождения (Норильск 2) практически не отличаются друг от друга. Но при этом Черногорский интрузив характеризуется повышенными концентрациями алюминия и кальция и пониженными железа и титана в оливиновых и оливинсодержащих породах, отражающих их более лейкократовый состав. Среднее содержание Al_2O_3 составляет 16.8 мас. % и является повышенным по сравнению с другими массивами, где аналогичные содержания отмечаются только в единичных случаях в лейкогаббро. Концентрации титана немного ниже в целом, чем аналогичные содержания в массивах, с которыми связаны крупные месторождения, и существенно ниже концентраций, наблюдаемых в Южно-Масловском интрузиве, породы которого в верхней части обогащены титаномагнетитом, вследствие чего концентрации TiO_2 достигают 3% и, таким образом, превышают максимальные содержания окиси титана в Черногорском интрузиве в три раза. Как следует из рис. 8, Южно-Масловский массив в целом отличается от других массивов Норильского района, за счет состава верхней зоны, существенно обогащенной титаномагнетитом.

Редкие элементы. Поскольку распределение главных породообразующих оксидов в разрезах интрузивов сильно зависит от внутреннего строения массивов, наибольший интерес представляет изучение в породах редких элементов, поведение которых слабо зависит от фракционирования расплава. Спектры распределения редких элементов в породах Черногорского массива очень близки между собой по топологии (рис. 9): в них отчетливо проявлена отрицательная Ta–Nb аномалия, а также положительная аномалия Pb, Sr и U. Для пород верхней части интрузива характерна небольшая положительная аномалия Ti, обуслов-

Таблица 2. Химический состав хромшпинелидов, мас. %

№ п/п	№ обр.	SiO ₂	TiO ₂	CaO	FeO	CoO	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₃	ZnO
1	133-1	0.78	4.71	0.020	62.47	0.133	2.35	17.31	0.13	0.37	5.26	1.59	0.16
2	133-2	0.65	4.36	0.017	62.60	0.117	2.25	17.75	0.12	0.39	5.35	1.61	0.14
3	133-3	0.91	4.48	0.009	64.34	0.116	2.35	15.92	0.12	0.35	4.79	1.58	0.19
4	133-4	0.93	4.64	0.000	61.96	0.115	2.17	17.46	0.12	0.38	5.26	1.56	0.18
5	134	0.74	1.43	0.006	42.00	0.093	4.92	36.10	0.11	0.37	11.73	0.42	0.25
6	137	0.78	2.85	0.132	55.10	0.089	3.52	26.59	0.13	0.36	5.60	0.48	0.15
7	134	0.60	1.80	0.000	47.31	0.116	3.74	34.11	0.14	0.39	8.29	0.55	0.23
8	134	0.66	1.42	0.018	42.23	0.109	4.80	36.06	0.13	0.38	11.78	0.41	0.25
9	134	0.77	3.41	0.053	53.21	0.124	2.76	29.76	0.19	0.36	5.99	0.54	0.20
10	140	0.81	4.61	0.035	58.40	0.134	2.41	24.55	0.15	0.39	3.93	0.78	0.15
11	140	0.60	4.83	0.028	63.84	0.126	2.32	17.24	0.17	0.34	4.12	1.43	0.13
12	140	0.61	2.72	0.000	61.67	0.114	2.37	21.11	0.16	0.33	5.61	1.31	0.15
13	140	0.63	4.31	0.000	67.39	0.134	2.30	14.05	0.17	0.32	4.06	1.62	0.13
14	H/120	0.42	1.83	0.000	50.63	н/а	4.20	29.67	0.20	0.44	7.02	0.37	0.22
15	H/120	0.35	1.22	0.019	39.43	н/а	5.64	39.64	0.14	0.43	11.08	0.25	0.24
16	1/120	0.47	1.28	0.000	43.05	н/а	5.38	33.86	0.18	0.42	11.02	0.25	0.19
17	1/120	0.64	2.13	0.005	52.70	н/а	4.28	26.20	0.25	0.47	7.11	0.38	0.22
18	1/120	3.63	22.54	0.485	44.02	н/а	5.11	0.97	0.10	0.59	1.09	0.00	0.04
19	1/120	0.24	0.11	0.009	13.06	н/а	15.90	60.44	0.17	0.15	10.05	0.07	0.02
20	1/120	0.31	1.58	0.004	42.54	н/а	5.28	36.57	0.15	0.41	9.12	0.20	0.20
21	1/120	0.33	1.53	0.000	42.09	н/а	5.08	37.03	0.15	0.44	8.88	0.21	0.23
22	1/120	0.31	1.74	0.000	43.25	н/а	4.98	36.81	0.17	0.43	8.80	0.23	0.24
23	1/120	0.34	2.53	0.011	45.60	н/а	4.63	32.93	0.18	0.45	7.75	0.07	0.23
24	1/120	0.35	2.75	0.000	47.54	н/а	4.66	30.60	0.19	0.41	7.52	0.02	0.18
25	1/120	0.71	22.97	5.086	36.00	н/а	5.66	1.28	0.05	0.51	0.39	0.00	0.00
26	1/120	0.35	2.08	0.013	48.33	н/а	4.50	31.13	0.22	0.44	7.76	0.28	0.18
27	1/120	0.35	1.76	0.000	52.44	н/а	3.96	28.35	0.23	0.41	6.93	0.47	0.20
28	1/120	0.34	3.88	0.008	50.27	н/а	4.95	27.89	0.23	0.46	6.16	0.00	0.11
29	1/120	1.10	24.14	0.064	42.06	н/а	4.32	0.48	0.04	0.61	0.56	0.00	0.00
30	1/120	2.58	23.70	0.278	40.91	н/а	5.27	0.53	0.03	0.56	0.67	0.00	0.01
31	1/120	0.26	2.08	0.000	53.58	н/а	4.12	24.52	0.19	0.43	9.40	1.37	0.18
32	1/120	0.32	2.68	0.012	56.15	н/а	3.63	22.04	0.18	0.46	7.54	1.32	0.16

Примечание. № 1–13 – образцы из Черногорского массива по скв. МП-2бис (дана глубина в м), № 14–32 – из массива Норильск-1 (120 горизонт карьера “Медвежий ручей”).

ленная повышенными содержаниями титаномагнетита, что отмечалось выше. Напротив, породы центральных и нижних частей интрузива, характеризуются небольшой отрицательной титановой аномалией. Такие особенности распределения редких элементов в целом типичны для массивов Норильского комплекса, хотя стронциевая аномалия в них проявлена не так ярко, а иногда почти отсутствует. Это продемонстрировано на примере разреза пород Талнахского массива, в котором в данном случае (рис. 9г, скв. ОУГ-2) верхней части отмечается мощный горизонт габбро-диоритов (Криволицкая и др., 2001). Sr аномалия подчеркивает специфический петрохимический состав Черногорского интрузива, в котором породы центральной его части обогащены плагиоклазом.

Топология спектров распределения редких элементов более наглядно отображается характерными отношениями ряда элементов, которые отражают особенности их накопления в породах: (La/Yb)*n* отношение несет информацию о наклоне спектра относительно горизонтальной оси и об

обогащенности легкими редкими землями относительно тяжелых, а (La/Sm)*n* – средними редкими землями. Отношение (Gd/Yb)*n* характеризует наклон правой части спектра, свидетельствующий о присутствии или отсутствии граната в источнике образования магм, в то время как (Th/Nb)*n* отношение характеризует величину Ta-Nb аномалии, отражающей коровую составляющую в исходной магме. На диаграмме (La/Sm)*n*–(Gd/Yb)*n* точки составов пород всех интрузивов (рис. 10а) образуют единое поле, ограниченное значениями 2.0 и 1.3 соответствующих отношений элементов. Некоторые образцы характеризуются немного повышенными значениями указанных отношений (до 2.5 и 1.5), а один образец Талнахского массива (ОУГ-2/1259) обладает очень высоким отношением (La/Sm)*n* = 4.6. Образцы, характеризующиеся указанными особенностями, располагаются в области нижнего эндоконтакта интрузивов, где проявлены процессы ассимиляции расплавами осадочных пород (составы пород Тунгусской серии и карбонатно-терригенных пород приведены нами в статье Krivolutskaia et al, 2020). Диаграм-

Таблица 3. Химический состав пород интрузивов Норильского района

Компонент	Номер по порядку									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Скважина Ч-55									
	63.6*	68	77.8	82.6	86.6	92.6	103.6	107.1	112.7	116.5*
	Породы									
Г-д	Г	Г	Г	Г	Г	Г	Гос	Гос	Гос	Гос
SiO ₂	49.80	49.83	50.01	49.81	49.37	49.49	49.28	49.68	49.22	49.36
TiO ₂	0.69	0.64	0.79	0.85	0.79	0.69	0.63	0.58	0.57	0.53
Al ₂ O ₃	16.20	15.81	16.63	15.92	16.29	18.82	16.59	16.00	19.08	19.04
FeO	9.00	8.87	9.09	10.12	9.22	8.11	8.63	7.76	7.40	7.21
MnO	0.16	0.15	0.17	0.16	0.11	0.19	0.18	0.12	0.18	0.12
MgO	7.94	8.48	7.39	7.70	7.68	6.80	8.68	9.68	7.60	7.75
CaO	13.35	13.65	12.94	12.79	13.31	13.51	14.12	14.11	14.11	13.94
Na ₂ O	2.05	1.93	2.02	1.95	1.82	1.89	1.56	1.49	1.79	1.72
K ₂ O	0.76	0.41	0.60	0.58	0.53	0.40	0.41	0.48	0.40	0.44
P ₂ O ₅	0.06	0.10	0.10	0.07	0.08	0.09	0.06	0.05	0.06	0.06
Rb	21.3	10.9	15.5	14.6	15.1	10.0	8.62	12.1	8.15	11.0
Ba	128	88.6	115	125	106	124	144	130	126	116
Th	0.41	0.55	0.66	1.42	0.58	0.65	0.42	0.43	0.48	0.47
U	0.16	0.22	0.27	0.47	0.25	0.24	0.17	0.17	0.20	0.19
Nb	2.04	1.99	2.76	2.85	2.84	2.68	1.99	1.73	1.88	1.80
Ta	0.11	0.15	0.16	0.18	0.15	0.15	0.12	0.10	0.12	0.11
La	3.49	3.82	4.78	5.92	4.06	6.04	3.54	3.08	4.78	3.59
Ce	8.45	8.57	11.31	13.02	9.80	13.19	8.45	7.25	9.64	8.12
Pb	2.50	2.49	2.21	2.12	1.86	6.01	3.88	2.18	2.98	1.80
Pr	1.17	1.23	1.55	1.79	1.43	1.68	1.18	1.07	1.22	1.13
Nd	5.63	5.91	7.53	8.37	7.09	7.46	5.71	5.23	5.50	5.40
Sr	448	293	280	267	286	275	312	282	341	293
Sm	1.64	1.70	2.09	2.24	2.05	1.94	1.64	1.57	1.52	1.52
Zr	34.8	40.8	46.0	59.3	44.7	40.0	32.4	40.2	37.1	36.8
Hf	0.99	1.15	1.21	1.57	1.19	1.07	0.86	1.06	1.05	0.97
Eu	0.65	0.65	0.81	0.85	0.75	0.73	0.63	0.57	0.63	0.59
Ti	4061	3753	4614	4949	4832	4197	3740	3530	3468	3250
Gd	2.13	2.18	2.54	2.80	2.49	2.19	1.96	2.00	1.93	1.88
Tb	0.34	0.37	0.43	0.47	0.44	0.37	0.35	0.33	0.33	0.31
Dy	2.35	2.54	2.81	3.16	2.85	2.51	2.31	2.30	2.15	2.09
Ho	0.48	0.52	0.59	0.67	0.59	0.50	0.46	0.47	0.45	0.43
Y	13.4	13.8	15.3	17.6	15.7	13.6	12.4	12.7	11.8	11.5
Er	1.39	1.52	1.70	1.93	1.72	1.47	1.28	1.40	1.24	1.25
Yb	1.34	1.46	1.60	1.98	1.72	1.42	1.23	1.28	1.22	1.23
Tm	0.20	0.22	0.24	0.28	0.24	0.20	0.19	0.19	0.18	0.18
Lu	0.20	0.22	0.23	0.29	0.24	0.20	0.19	0.20	0.19	0.17
Ni	839	169	106	109	168	110	169	178	118	127
Cu	821	234	141	135	174	144	141	108	111	95
Zn	96	83	79	95	65	117	85	64	107	83
Co	66	47	42	46	42	38	43	46	36	37
V	253	233	242	253	253	208	233	223	185	182
Cr	200	н/а	900							
S	5900	н/а	700							

Таблица 3. Продолжение

Компонент	Номер по порядку									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	Скважина Ч-55									
	121.4	127.6	131.2	136.5	140.3	143.9	147	151.1	155.9	161.2
	Породы									
Гос	Го	Го	Го	Го	Го	Го	Го	Го	Го	Го
SiO ₂	49.09	49.03	48.68	48.39	47.98	47.55	46.30	46.83	45.68	46.35
TiO ₂	0.57	0.52	0.51	0.51	0.53	0.46	0.41	0.41	0.40	0.49
Al ₂ O ₃	19.75	18.55	17.00	18.70	21.02	16.78	20.52	19.25	17.13	17.20
FeO	7.26	7.27	8.09	7.89	6.80	8.64	8.07	8.70	10.26	10.10
MnO	0.18	0.19	0.12	0.18	0.13	0.18	0.14	0.18	0.16	0.18
MgO	7.50	8.37	10.02	9.10	7.85	11.59	10.80	12.02	14.53	13.82
CaO	14.01	14.46	13.15	13.46	13.15	12.84	11.68	11.12	10.22	9.75
Na ₂ O	1.67	1.55	1.98	1.56	2.07	1.50	1.41	1.51	1.42	1.58
K ₂ O	0.30	0.35	0.43	0.34	0.42	0.38	0.45	0.30	0.33	0.34
P ₂ O ₅	0.07	0.06	0.07	0.06	0.07	0.03	0.04	0.06	0.06	0.05
Rb	6.88	7.37	11.06	7.53	9.19	9.27	10.16	7.75	8.74	9.15
Ba	80.1	126	93.5	102	126	106	109	72.7	117	107
Th	0.52	0.38	0.37	0.37	0.58	0.41	0.44	0.34	0.33	0.40
U	0.21	0.16	0.16	0.15	0.32	0.15	0.13	0.15	0.14	0.15
Nb	1.94	1.71	1.50	1.57	2.14	1.62	1.49	1.33	1.36	1.70
Ta	0.11	0.11	0.09	0.11	0.13	0.11	0.10	0.09	0.08	0.10
La	3.32	3.43	3.29	3.65	4.09	3.20	2.85	2.90	2.77	3.14
Ce	7.84	7.77	7.23	7.55	9.30	7.34	6.25	6.41	6.54	7.25
Pb	3.06	1.73	2.70	2.20	4.76	4.04	4.86	1.31	3.43	3.13
Pr	1.09	1.06	1.00	1.04	1.24	1.01	0.88	0.88	0.88	0.96
Nd	5.07	5.10	4.78	4.89	5.35	4.66	4.12	4.22	4.02	4.49
Sr	256	371	291	277	323	280	381	293	324	319
Sm	1.41	1.44	1.38	1.39	1.42	1.25	1.14	1.22	1.07	1.24
Zr	36.5	30.7	31.9	30.3	45.1	29.4	27.7	26.5	22.5	27.5
Hf	0.94	0.84	0.89	0.83	1.14	0.80	0.72	0.73	0.62	0.74
Eu	0.60	0.59	0.53	0.56	0.62	0.53	0.50	0.51	0.48	0.49
Ti	3433	3190	2961	2966	3253	2933	2605	2505	2444	2976
Gd	1.68	1.69	1.76	1.70	1.65	1.57	1.34	1.41	1.25	1.38
Tb	0.28	0.29	0.30	0.29	0.28	0.26	0.22	0.23	0.21	0.23
Dy	1.95	1.92	1.96	1.90	1.86	1.76	1.41	1.60	1.41	1.50
Ho	0.40	0.40	0.41	0.39	0.38	0.36	0.29	0.32	0.29	0.31
Y	10.7	10.3	10.9	10.2	10.8	9.50	8.12	8.83	7.79	8.47
Er	1.17	1.09	1.18	1.09	1.10	1.08	0.87	0.91	0.86	0.91
Yb	1.14	1.11	1.16	1.09	1.12	1.03	0.85	0.95	0.87	0.92
Tm	0.15	0.16	0.17	0.16	0.16	0.14	0.13	0.13	0.12	0.13
Lu	0.17	0.16	0.17	0.17	0.17	0.15	0.13	0.13	0.12	0.13
Ni	156	167	205	193	165.	256	261	304	349	350
Cu	125.	195.	125	129	111	107	45	82	69	68
Zn	89	69	81	63	86	88	80	60	66	90
Co	38	40	47	47	40	55	54	65	72	73
V	182	194	187	170	157	175	123	124	124	132
Cr	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а
S	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а

Таблица 3. Продолжение

Компонент	Номер по порядку									
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	Скважина Ч-55									
	168.2	173.7	178.1	181.6	185.7	189.5	194.3*	197.6	210.9	219.3*
	Породы									
Го	Го	Го	Го	Го	Го	Го	Го	Гос	Го	
SiO ₂	46.83	45.86	45.78	46.85	47.41	47.72	45.68	47.40	47.69	45.32
TiO ₂	0.49	0.52	0.43	0.49	0.60	0.52	0.60	0.59	0.65	0.62
Al ₂ O ₃	19.17	17.06	16.98	18.71	19.73	18.58	18.54	19.97	19.79	16.36
FeO	9.15	10.50	10.63	8.34	8.96	8.95	9.67	9.00	8.81	11.19
MnO	0.16	0.15	0.12	0.15	0.08	0.11	0.14	0.19	0.18	0.15
MgO	11.61	14.07	14.10	11.46	9.85	10.97	9.65	9.11	9.00	11.23
CaO	11.02	10.23	9.97	11.85	11.36	11.05	11.60	11.50	11.67	10.71
Na ₂ O	1.63	1.23	1.41	1.32	1.68	1.57	1.74	1.83	1.86	1.73
K ₂ O	0.37	0.43	0.34	0.46	0.39	0.69	0.49	0.53	0.50	0.54
P ₂ O ₅	0.06	0.07	0.04	0.07	0.10	0.05	0.07	0.06	0.06	0.07
Rb	8.35	11.1	9.03	10.2	8.41	17.8	н/а	11.8	11.45	н/а
Ba	110	85.2	88.9	88.6	129	101	н/а	127	138	н/а
Th	0.65	0.38	0.42	0.41	0.56	0.83	н/а	0.46	0.45	н/а
U	0.18	0.16	0.21	0.12	0.24	0.15	н/а	0.17	0.25	н/а
Nb	1.89	1.82	1.44	1.84	2.40	2.46	н/а	1.87	2.16	н/а
Ta	0.11	0.11	0.09	0.10	0.15	0.13	н/а	0.12	0.14	н/а
La	3.46	3.15	3.30	2.59	3.95	3.23	н/а	4.03	4.64	н/а
Ce	8.24	7.46	7.31	6.47	9.26	7.36	н/а	8.80	10.09	н/а
Pb	1.28	1.56	2.73	2.15	4.75	1.21	н/а	1.97	4.53	н/а
Pr	1.10	1.01	0.96	0.90	1.28	1.05	н/а	1.19	1.34	н/а
Nd	4.99	4.57	4.46	4.30	6.17	4.96	н/а	5.60	6.17	н/а
Sr	312	306	255	357	386	354	н/а	317	364	н/а
Sm	1.38	1.25	1.22	1.23	1.68	1.45	н/а	1.56	1.63	н/а
Zr	47.8	28.4	28.2	29.0	40.2	47.3	н/а	30.4	40.9	н/а
Hf	1.20	0.74	0.73	0.79	1.05	1.27	н/а	0.87	1.08	н/а
Eu	0.57	0.51	0.52	0.51	0.61	0.54	н/а	0.64	0.67	н/а
Ti	3106	3050	2619	3113	3596	3011	н/а	3570	3864	н/а
Gd	1.54	1.47	1.50	1.45	1.90	1.88	н/а	1.89	1.96	н/а
Tb	0.26	0.25	0.25	0.25	0.31	0.32	н/а	0.32	0.33	н/а
Dy	1.68	1.67	1.62	1.66	2.00	2.22	н/а	2.15	2.18	н/а
Ho	0.34	0.34	0.34	0.34	0.41	0.48	н/а	0.42	0.46	н/а
Y	9.28	9.10	8.90	9.07	11.2	12.8	н/а	11.6	12.14	н/а
Er	1.00	0.97	0.98	1.00	1.23	1.40	н/а	1.28	1.32	н/а
Yb	0.98	0.99	0.99	0.98	1.22	1.43	н/а	1.23	1.26	н/а
Tm	0.14	0.14	0.14	0.15	0.17	0.21	н/а	0.18	0.19	н/а
Lu	0.15	0.14	0.15	0.15	0.18	0.21	н/а	0.18	0.19	н/а
Ni	312	374	376	329	265	357	н/а	245	245	н/а
Cu	67	82	114	91	208	81	н/а	92	142	н/а
Zn	51	87	100	71	118	58	н/а	82	104	н/а
Co	62	73	75	59	55	55	н/а	51	51	н/а
V	137	136	126	145	149	157	н/а	165	164	н/а
Cr	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	300	н/а	н/а	300
S	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	1200	н/а	н/а	2200

Таблица 3. Продолжение

Компонент	Номер по порядку									
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
	Скважина Ч-55									
	249.9	250.5	251.8	253.8	260.3	262.3	264.4*	266.9	269.5*	271.8
	Породы									
Гп	Гп	Гп	Гп	Гп	Гп	Гт	Гт	Гт	Гт	Гт
SiO ₂	41.09	44.41	44.02	41.91	43.42	45.54	47.20	46.19	44.38	45.49
TiO ₂	0.66	0.63	0.70	0.59	0.46	0.49	0.93	0.60	0.82	0.71
Al ₂ O ₃	9.88	10.12	9.65	8.47	7.85	15.35	15.29	17.38	11.30	13.38
FeO	16.40	13.73	14.33	16.98	15.93	13.93	11.18	11.41	9.68	14.30
MnO	0.22	0.23	0.28	0.26	0.25	0.25	0.17	0.18	0.32	0.26
MgO	21.48	21.02	21.9	22.2	25.4	12.1	13.4	10.9	12.90	14.5
CaO	6.05	7.04	6.62	6.10	5.83	9.51	9.16	9.73	14.91	9.09
Na ₂ O	1.01	1.18	1.03	0.82	0.43	1.27	1.28	1.44	0.50	1.20
K ₂ O	0.24	0.35	0.40	0.35	0.23	0.72	0.71	0.80	0.64	0.78
P ₂ O ₅	0.09	0.08	0.09	0.09	0.08	0.04	0.13	0.10	0.08	0.15
Rb	5.52	9.27	9.51	10.6	7.63	18.8	16.3	16.0	н/а	20.9
Ba	375	140	164	150	108	168	150	227	н/а	180
Th	0.43	0.68	0.48	0.51	0.45	0.40	1.33	0.67	н/а	0.99
U	0.22	0.28	0.23	0.26	0.20	0.21	0.44	0.36	н/а	0.47
Nb	1.78	2.50	2.09	2.19	2.01	1.61	3.60	2.53	н/а	3.13
Ta	0.11	0.16	0.12	0.13	0.11	0.11	0.23	0.14	н/а	0.18
La	3.28	4.67	4.33	4.02	3.26	3.09	6.01	5.83	н/а	6.76
Ce	7.23	9.95	9.79	9.56	7.81	7.57	14.6	12.7	н/а	15.6
Pb	9.72	34.3	30.9	14.6	1.50	8.54	17.9	34.9	н/а	16.2
Pr	0.96	1.35	1.27	1.22	0.98	1.07	2.06	1.67	н/а	2.02
Nd	4.54	6.44	5.87	5.63	4.59	5.30	9.54	7.41	н/а	8.73
Sr	122	161	159	176	160	316	377	727	н/а	370
Sm	1.32	1.77	1.54	1.52	1.26	1.48	2.62	1.89	н/а	2.20
Zr	32.3	60.6	36.4	41.3	33.7	31.8	81.1	39.1	н/а	52.0
Hf	0.87	1.54	0.96	1.10	0.85	0.83	2.09	1.06	н/а	1.27
Eu	0.49	0.65	0.62	0.55	0.45	0.59	0.73	0.75	н/а	0.79
Ti	3506	3876	4051	3537	2872	3196	5571	3602	н/а	4236
Gd	1.62	2.20	1.93	1.82	1.36	1.77	2.90	2.17	н/а	2.59
Tb	0.25	0.36	0.32	0.30	0.24	0.30	0.49	0.37	н/а	0.43
Dy	1.66	2.51	2.09	2.02	1.57	2.00	3.19	2.30	н/а	2.84
Ho	0.36	0.53	0.43	0.41	0.30	0.39	0.66	0.47	н/а	0.55
Y	9.53	14.2	11.8	11.5	8.75	10.6	17.7	12.6	н/а	16.0
Er	1.13	1.49	1.29	1.22	0.91	1.18	1.91	1.40	н/а	1.72
Yb	1.02	1.48	1.33	1.24	0.97	1.16	1.91	1.26	н/а	1.57
Tm	0.16	0.21	0.18	0.18	0.13	0.16	0.26	0.18	н/а	0.23
Lu	0.17	0.22	0.20	0.18	0.12	0.16	0.28	0.19	н/а	0.24
Ni	1838	1569	1127	4226	1812	2340	1096	1682	н/а	1042
Cu	3269	1659	1691	5374	1163	3845	1530	3407	н/а	1662
Zn	1184	1146	1209	843	108	328	654	1012	н/а	727
Co	119	119	118	174	142	129	83	97	н/а	108
V	209	200	239	191	130	165	202	155	н/а	175
Cr	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	300	н/а
S	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	1200	н/а	1200	н/а

Таблица 3. Окончание

Компонент	Номер по порядку											
	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
	Скважина Ч-55				Скважина МП-18							
	273.1	274.4	275.1 *	Ч-1*	139	143	160	187.7	264.7*	279	273.1	274.4
	Породы											
Гп	Гт	Гт	Гп	Гос	Гос	Гос	Гос	Гос	Го	Го	Гос	
SiO ₂	41.09	44.93	45.01	40.79	47.64	49.43	49.51	48.13	50.26	48.46	46.45	46.08
TiO ₂	0.66	0.69	0.73	0.58	0.69	0.88	0.74	0.84	1.42	0.68	0.85	0.67
Al ₂ O ₃	9.88	21.12	10.36	7.75	17.45	15.04	17.39	16.35	13.76	16.52	14.70	14.36
FeO	16.40	9.32	5.70	15.66	10.88	11.21	9.69	10.72	12.62	12.27	12.72	16.86
MnO	0.22	0.14	0.10	0.23	0.21	0.24	0.18	0.27	0.31	0.26	0.54	0.24
MgO	21.48	12.80	14.04	23.74	8.62	7.81	7.79	9.49	6.55	8.95	13.33	8.02
CaO	6.05	14.5	20.84	5.87	11.55	12.59	13.02	11.39	11.40	10.62	9.14	11.59
Na ₂ O	1.01	1.30	0.26	0.71	1.91	2.13	1.96	1.91	2.50	2.21	1.21	1.84
K ₂ O	0.24	0.94	0.22	0.40	0.44	0.23	0.20	0.33	0.59	0.47	0.26	0.34
P ₂ O ₅	0.09	0.12	0.11	0.06	0.09	0.09	0.07	0.09	0.15	0.07	0.14	0.07
Rb	5.52	28.5	н/а	н/а	14.0	5.02	3.86	8.67	14.6	14.9	10.2	9.98
Ba	375	224	н/а	н/а	87.5	95.4	75.7	129	190	145	217	96.7
Th	0.43	0.76	н/а	н/а	0.75	0.80	0.51	0.95	1.25	0.85	0.71	0.92
U	0.22	0.27	н/а	н/а	0.36	0.41	0.26	0.50	0.51	0.36	0.37	0.41
Nb	1.78	2.89	н/а	н/а	2.46	2.86	2.38	2.98	5.24	2.24	1.92	2.38
Ta	0.11	0.16	н/а	н/а	0.15	0.18	0.14	0.17	0.33	0.15	0.13	0.17
La	3.28	5.99	н/а	н/а	4.54	5.14	4.39	5.54	8.65	5.02	4.32	5.22
Ce	7.23	14.3	н/а	н/а	10.2	11.9	9.58	12.3	19.7	10.9	11.2	11.7
Pb	9.72	2.21	н/а	н/а	419	217	408	239	148	84.2	523	178
Pr	0.96	1.95	н/а	н/а	1.43	1.66	1.32	1.70	2.67	1.53	1.32	1.63
Nd	4.54	8.94	н/а	н/а	6.77	8.09	6.36	8.11	12.80	7.31	6.14	7.82
Sr	122	606	н/а	н/а	243	263	216	236	212	259	247	216
Sm	1.32	2.25	н/а	н/а	1.88	2.28	1.82	2.23	3.54	2.13	1.64	2.23
Zr	32.3	44.1	н/а	н/а	47.1	54.5	43.0	61.0	93.8	51.4	50.1	63.8
Hf	0.87	1.16	н/а	н/а	1.26	1.57	1.21	1.51	2.58	1.42	1.40	1.75
Eu	0.49	0.84	н/а	н/а	0.72	0.88	0.76	0.83	1.26	0.86	0.60	0.82
Ti	3506	3967	н/а	н/а	4197	5265	4533	4959	8926	4217	4467	4018
Gd	1.62	2.57	н/а	н/а	2.31	2.85	2.28	2.72	4.30	2.53	2.06	2.73
Tb	0.25	0.41	н/а	н/а	0.40	0.50	0.38	0.49	0.73	0.43	0.34	0.46
Dy	1.66	2.73	н/а	н/а	2.48	3.26	2.48	3.05	4.71	2.80	2.23	3.04
Ho	0.36	0.55	н/а	н/а	0.52	0.70	0.54	0.64	1.00	0.59	0.48	0.63
Y	9.53	15.5	н/а	н/а	13.2	17.7	13.4	15.9	24.4	14.5	11.5	15.7
Er	1.13	1.59	н/а	н/а	1.49	2.02	1.50	1.80	2.75	1.65	1.31	1.82
Yb	1.02	1.50	н/а	н/а	1.53	2.07	1.53	1.84	2.68	1.67	1.40	1.76
Tm	0.16	0.21	н/а	н/а	0.21	0.28	0.21	0.25	0.39	0.24	0.19	0.25
Lu	0.17	0.23	н/а	н/а	0.23	0.32	0.22	0.27	0.42	0.25	0.21	0.26
Ni	1838	2994	н/а	н/а	789	114	143	550	89.5	277	709	1933
Cu	3269	4832	н/а	н/а	1963	316	399	1211	744	340	1690	3269
Zn	1184	65	н/а	н/а	519	198	347	908	234	142	624	405
Co	119	86	н/а	н/а	94.8	56.9	51.8	97.5	60.9	64.8	129	172
V	209	149	н/а	н/а	182	270	214	218	370	196	325	226
Cr	н/а	н/а	100	6900	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а
S	н/а	н/а	8100	4400	н/а	н/а	н/а	н/а	1200	н/а	н/а	н/а

Примечания. 1) Породы, габбро-долериты: Гп – пикритовые, Гт – такситовые, Го- оливиновые, Гос – оливинсодержащие, Гк – контактовые; г-д – габбро-диориты; 2) н/а – элемент не анализировался. 63.6 * анализ выполнен XRF методом; 3) содержания оксидов даны в мас. %, элементов – в ppm.

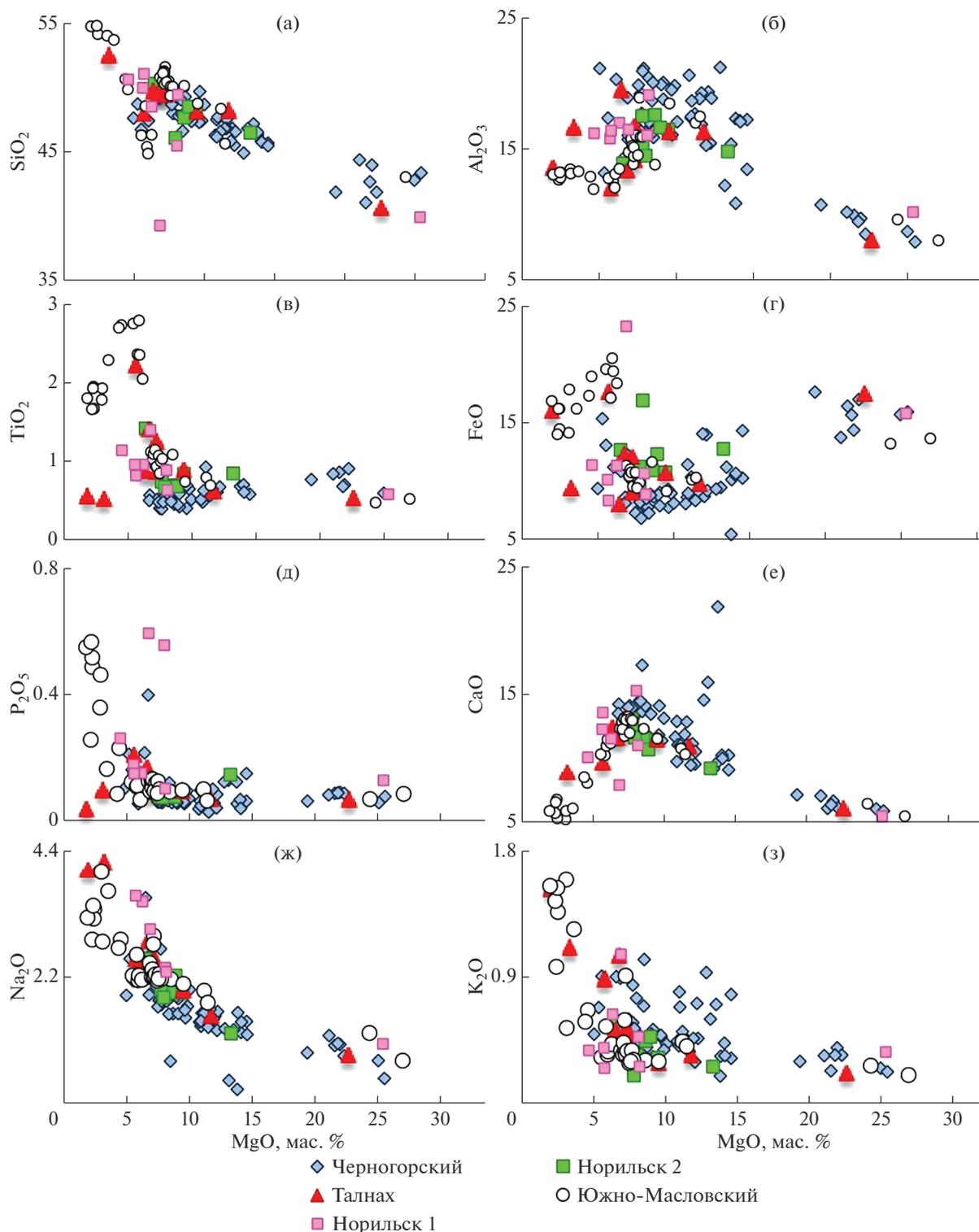


Рис. 8. Диаграммы MgO–SiO₂ (а), Al₂O₃ (б), TiO₂ (в), FeO (г), P₂O₅ (д), CaO (е), Na₂O (ж), K₂O (з) для интрузивов Норильского района, мас. %.

катной и сульфидной форме в породах. Наиболее высокие концентрации его установлены в оливинах (рис. 5, табл. 1), хотя в значительно меньшем количестве он присутствует и в пироксенах, и в хромшпинелидах. Главным носителем его в суль-

фидах является пентландит. Медь практически вся сосредоточена в халькопирите. Рядовые содержания никеля в безоливиновых, оливинсодержащих и в оливиновых габбро-диоритах зависят от содержания оливина в породах и колеблют-

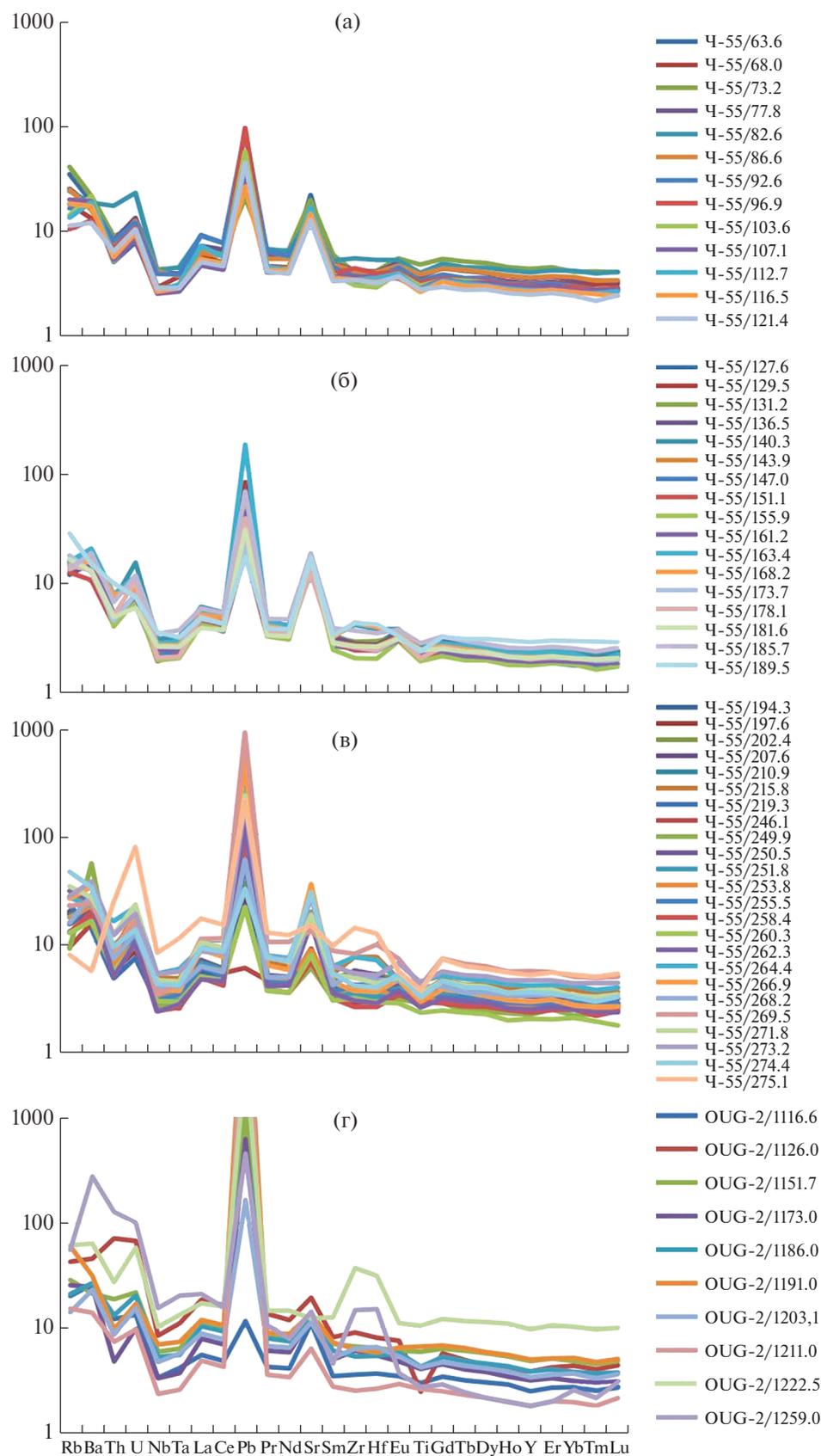


Рис. 9. Спайдер-диаграммы для пород Черногорского (а – верхняя часть, б – средняя часть, в – нижняя часть) и Талнахского (г) интрузивов.

Здесь и на рис. 10, 13 нормировано к примитивной мантии (Hofmann, 1988).

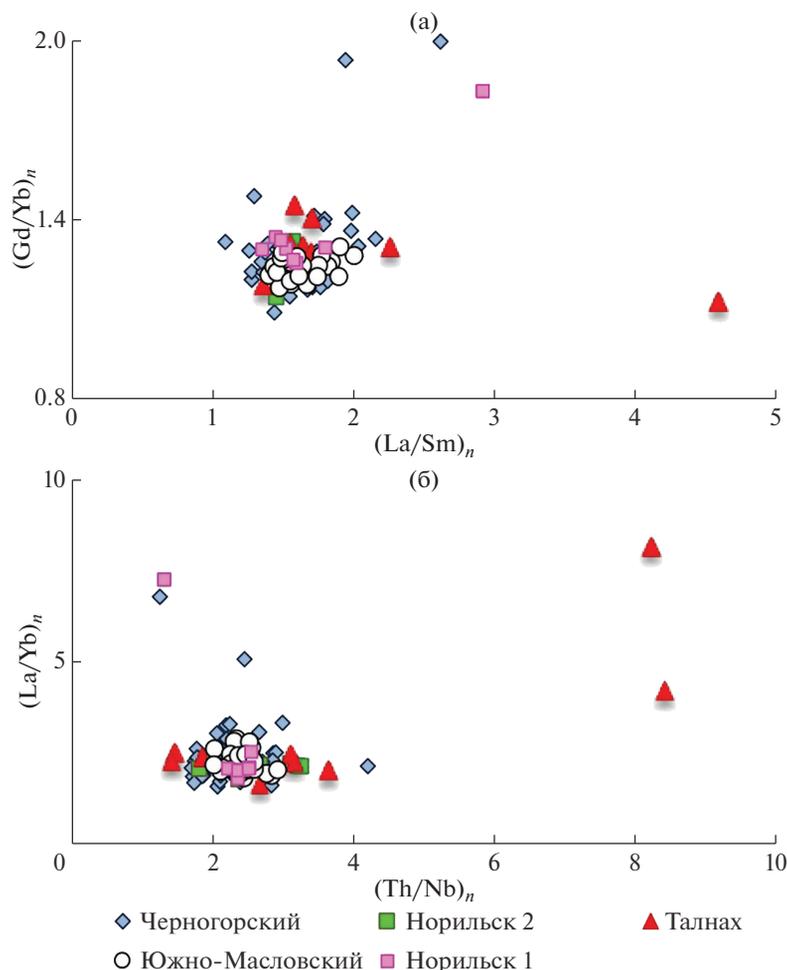


Рис. 10. Диаграммы $(La/Sm)_n$ (а) и $(Gd/Yb)_n$; (б) для интрузивов Норильского района.

ся от 100–110 до 340–360 ppm соответственно (табл. 3). Концентрации никеля резко возрастают в пикритовых габбро-долеритах, где появляется сульфидная вкрапленность; и колеблются в пределах 1000–3000 ppm. Также повышенные содержания этого металла характерны для такситовых и контактовых габбро-долеритов (табл. 3). В низезалегающих безоливиновых габбро-долеритах их концентрации не превышающие 0.1 мас. % Содержания меди в породах прямо пропорционально увеличиваются с повышением количества сульфидов. В безрудных породах они колеблются от 60 до 170 ppm, а в рудоносных горизонтах возрастают до 5000 ppm.

Отношение концентраций Ni/Cu при низких содержаниях металлов варьирует, а при высоких — практически постоянно (рис. 11а). Наблюдается отчетливая корреляция их содержаний между собой ($R^2 = 0.81$). В верхней части разреза Ni/Cu отношение колеблется около 1, в то время как в рудных горизонтах оно близко к 0.7, т.е. медь начинает доминировать над никелем, а в интервале 155–190 м никель резко преобладает: Ni/Cu отношение варьирует от 4 до 5. Это объясняется повышенным

содержанием оливина в породах и незначительным количеством в них сульфидов. Сопоставление этих данных с распределением этих металлов в Талнахском интрузиве (на примере скв. ОУГ-2) свидетельствует о значительной обогащенности последнего медью (рис. 11а) и о более тесной связи между этими металлами ($R^2 = 0.96$).

Концентрации еще одного важного металла — кобальта — варьируют от 36 до 174 ppm (рис. 11б) и в целом близки к его содержаниям в других массивах, за исключением Южно-Масловского. В последнем наблюдается корреляция этого металла с ванадием, содержания которого намного выше, чем в породах аналогичных массивов, поскольку они, как отмечалось выше, обогащены титаномагнетитом, содержащим кобальт.

СУЛЬФИДНЫЕ РУДЫ

Сульфидная вкрапленность отмечается практически во всех породах в очень ограниченном количестве (<0.3 об. %, содержания серы при этом составляет 0.07–0.09 мас. %). Но в нижней части массива содержание сульфидов увеличива-

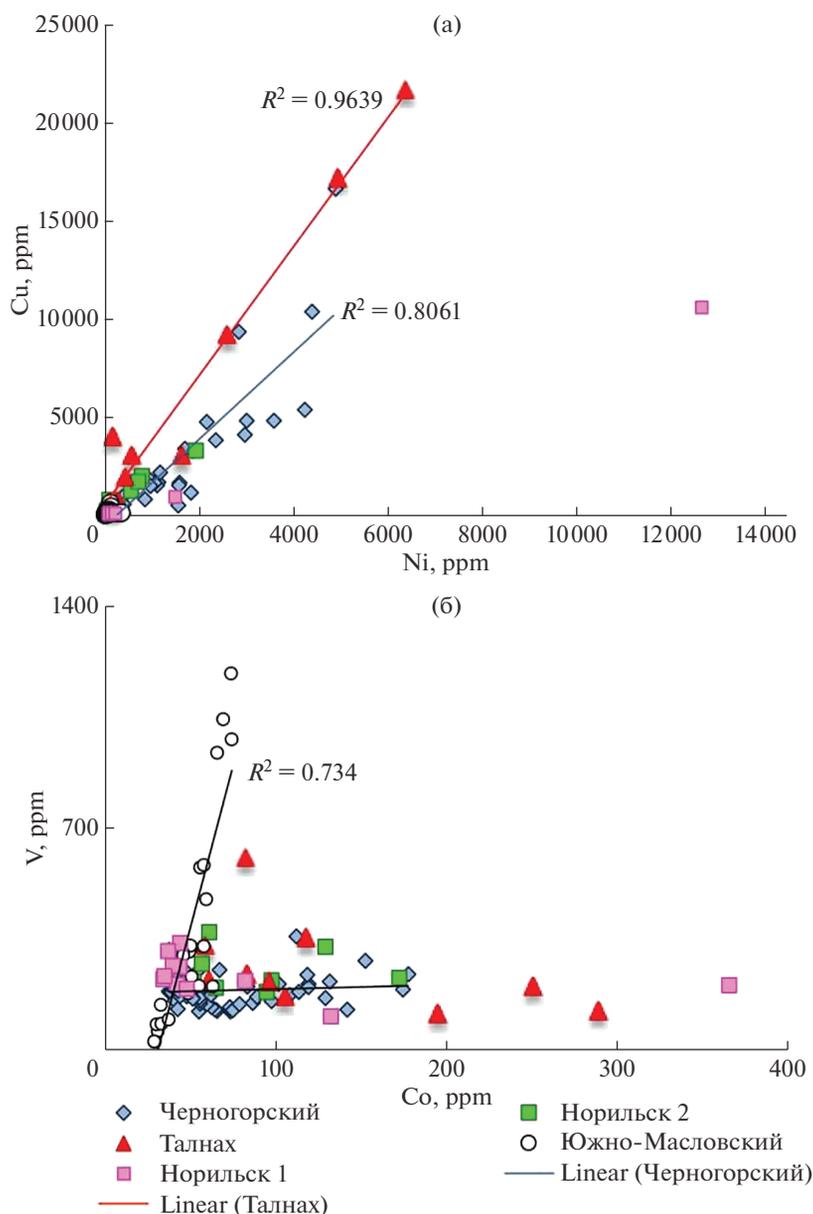


Рис. 11. Диаграммы Ni–Cu и Co–V для интрузивов Норильского района.

ется, образуя промышленные вкрапленные руды. Они приурочены к пикритовым, такситовым, контактовым габбро-долеритам и части пород, подстилающих Черногорский интрузив. Иногда сульфиды появляются и в маломощном горизонте оливин-биотитовых габбро-долеритов, лежащих непосредственно над пикритовыми габбро-долеритами. Мощность руд колеблется: она максимальна в северной части массива (до 100 м) и снижается до 10–15 м в его южной части. Преобладает тонкая дисперсная вкрапленность сульфидов в пикритовых габбро-долеритах, хотя иногда отмечаются и небольшие вкрапленники до 1–1.5 см в поперечнике. В такситовых разновидностях пород появляются более крупные (до 3–4 см) скоп-

ления сульфидов. Минеральный состав руд в пикритовых и такситовых габбро-долеритах близок, главными рудными минералами являются пирротин, халькопирит и пентландит. Среди второстепенных и редких минералов отмечены кубанит, вилларит, сфалерит, пирит, интерметаллиды платины и палладия. В области нижнего контакта интрузива с вмещающими породами (как в интрузивных, так и в осадочных породах) были зафиксированы тонкие прожилки сульфидов (2–3 см), обогащенные халькопиритом.

В среднем содержания металлов во вкрапленных рудах составляют: Ni – 0.2–0.3 мас. %, Cu – 0.3–0.4 мас. %, PGE-5–6 ppm. Пластообразное рудное тело полого падает на запад под углом

Таблица 4. Химический состав вкрапленных руд Черногорского массива, ppm

Компонент	Номер по порядку										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	Обр.	Скважина Ч-55									
		Глубина, м									
Ч-1	249.9	251.8	253.8	255.5	255.5	258.4	260.3	266.9	274.4		
Ni	1570	2010	1050	4150	2930	2930	4950	1740	1810	2700	
Cu	956	5550	1550	4970	3830	3790	5900	1670	3490	8230	
Co	131	134	113	191	156	161	210	147	107	96.6	
Pt	1.25	0.83	1.85	0.32	1.28	1.13	2.85	0.81	0.75	2.77	
Pd	5.11	3.87	6.37	5.43	8.67	8.3	8.95	1.48	3.32	8.59	
Rh	0.22	0.10	0.20	0.15	0.10	0.09	0.32	0.27	0.18	0.33	
Ag	0.18	3.94	1.49	1.89	2.30	2.10	2.29	0.87	1.64	1.07	
Au	0.16	0.18	0.43	0.34	0.20	0.28	0.56	0.15	0.26	0.11	
S	3000	5800	2800	13600	8700	8900	20700	5500	9100	15000	
As	25.1	23	4.5	26.9	22.3	16	18.9	10.1	6.1	22.5	
Te	81	76	14	142	62	70	687	94	153	438	
Se	211	143	85	464	80	<30	246	42	129	435	
Cr	5560	6410	5310	3750	5660	5440	4970	769	208	112	

около 10° и погружается до глубины 600 м. В верхней части интрузива концентрации меди и никеля составляют всего лишь сотые доли процентов. Сульфидные прожилки и агрегаты, сложенные халькопиритом, обогащены платиновыми металлами и медью до 4–6 мас. %.

В проанализированных нами вкрапленных рудах по скважине Ч-55 (табл. 4) концентрации цветных металлов близки к средним по рудному горизонту. Содержания меди колеблются от 0.1 до 0.8 мас. %, никеля – от 0.2 до 0.5 мас. %, при этом отношение Cu/Ni большое 1. Минимальное значение 0.6 характерно только для пикритовых габбро-долеритов, отобранных в северной части массива и характеризующихся максимальным содержанием оливина, за счет чего увеличивается содержание никеля в образце Ч-1. В образцах, отобранных из скв. Ч-55, Cu/Ni отношение в среднем составляет 1.6, максимальное его значение равно 3 (обр. Ч-55/274.4). Содержания кобальта меняются незначительно – от 97 до 210 ppm. Концентрации платины в среднем составляют 1 ppm, а палладия – около 5 ppm; причем отношение Pd/Pt варьирует от 3.5 до 16. Для вкрапленных руд Черногорского массива характерны повышенные содержания серебра, которые меняются от 0.18 до 4 ppm, причем повышенные его содержания типичны для обогащенных медью образцов. Концентрации золота низкие и составляют десятки доли граммов на тонну (табл. 4). Для руд типичны примеси селена, теллура и мышьяка (табл. 4). Концентрации олова оказались ниже предела его обнаружения в рудах. Присутствие хрома обусловлено присутствием хромшпинелидов в породах массива.

Сопоставление трендов накопления платиновых металлов (Pt и Pd) во вкрапленных рудах Чер-

ногорского интрузива с другими массивами свидетельствует о более быстром их накоплении при повышении содержаний цветных металлов (Cu и Ni), чем в рудах Хараелахского интрузива (рис. 12), проанализированных по ряду скважин (ТГ-21, КЗ-868 и КЗ-1879). Такое поведение платиновых металлов очень близко к поведению во вкрапленных рудах Норильска 1, но отличается от него еще более высокими содержаниями PGE относительно Ni + Cu (рис. 12).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вопрос о составе исходной магмы для рудоносных интрузивов Сибирской трапповой провинции рассматривается на протяжении нескольких десятилетий. Одним из первых состав расплава оценил М.Н. Годлевский (Годлевский, 1959) на основании подсчета средневзвешенного состава интрузива Норильск 1, базирясь на данных исследования многочисленных скважин (54, табл. 5). Он оказался более магнезиальным (11 мас. % MgO), чем состав типичных платформенных базальтов, или “среднего траппа” (Кутолин, 1972), характеризующихся содержаниями 6–7 мас. % MgO. На протяжении многих лет такой состав расплава рассматривался в качестве исходного для всего разнообразия пород трапповой провинции нормальной щелочности (Золотухин и др., 1978). Ряд геологов объединял рудоносные интрузивы с лавами в вулcano-плутонические комплексы (Иванов и др., 1974), в частности их коррелировали с породами гудчихинской свиты на основании повышенной магнезиальности последней (Дюжиков и др., 1988; Геологическая карта..., 1994). Геохимические исследования с помощью современных методов этих интрузивных

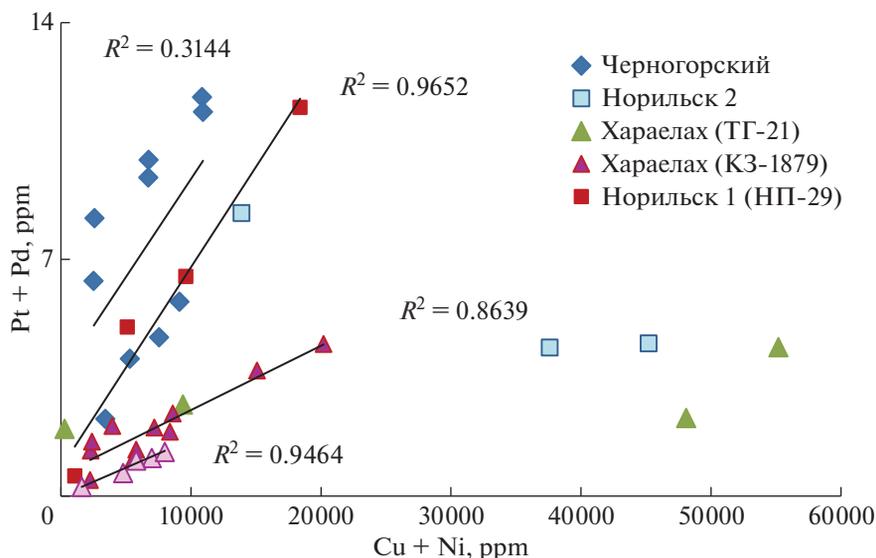


Рис. 12. Диаграмма Ni + Cu – PGE для массивов Норильского района. Данные из работ, интрузивы: Черногорский – табл. 4; Норильск 1 – скв. НП-29 (Czamanske et al., 1994); Хараелахский – скв. 868 (Zientek et al., 1994), Хараелахский – скв. КЗ-1879 (Likhachev, 1994); Хараелахский – скв. ТГ-21 (Krivolutskaya et al., 2019).

и эффузивных пород показали отсутствие связи между ними (Lightfoot et al., 1990; Соболев и др., 2009). По составу рудоносные интрузивы ближе всего к породам моронговской и мокулаевской свит, с которыми они рассматриваются в виде единой магматической системы (Радько, 1991, 2017). Однако, как и было предположено М.Н. Годлевским, рудоносные интрузивы образовались в результате самостоятельного магматического импульса и с вулканитами не связаны непосредственно (Krivolutskaya et al., 2019).

Присутствие высокомагнезиальных горизонтов пород было отмечено для всех сульфидоносных интрузивов, на основании чего они выделены в самостоятельный норильский комплекс (Геологическая карта..., 1994). Массивы этого комплекса, в свою очередь, были подразделены на типы – лейкогаббровый круглогорский, среднемагнезиальный дифференцированный норильский и менее дифференцированный зубовский, а также высокомагнезиальный нижнеталнахский (14–16 мас. % MgO). Как было показано ранее (Криволицкая, 2014) последний тип должен быть выделен в самостоятельный комплекс, т.к. его геохимические особенности резко отличаются от остальных пород норильского комплекса.

Норильский тип интрузивов характеризуется присутствием промышленно значимых скоплений сульфидов. Его особенностями являются повышенная магнезиальность, низкое содержание титана и повышенное – хрома. Объединенные в этот комплекс массивы образованы из однотипных магм (Изотопная геология..., 2017) и характеризуются близкими условиями кристаллизации. Однако очень похожие по составу массивы характеризуются присутствием очень разных по мас-

штабам месторождений – от уникальных Октябрьского, Талнахского – до крупных Норильск 1, Масловское и более мелких – Черногорского, Норильска 2, Имангдинского, а также включают сладорудоносные и безрудные массивы (Фокинская, Микчангдинская площади) Это позволяет рассмотреть возможные корреляции между составом пород и руд, либо убедиться в их отсутствии.

Для изученных в этой работе массивов по опорным скважинам были рассчитаны средневзвешенные составы интрузивов (табл. 5) и сопоставлены с аналогичными расчетами для Талнахского массива и Норильска 1, полученными ранее. Как отмечалось выше, разрез по скважине Ч-55 является представительным для Черногорского интрузива, в котором отсутствуют существенные вариации мощностей основных горизонтов пород. Поэтому полученные средневзвешенные содержания оксидов для этого массива, выполненные на основании результатов анализов по скв. Ч-55, можно считать отвечающими его составу. Как видно из табл. 5, состав Черногорского интрузива типичен для интрузивов норильского типа: он характеризуется повышенной магнезиальностью (11.7 мас. % MgO), пониженным содержанием TiO_2 (0.61 мас. %) и повышенными содержаниями хрома и хорошо сопоставляется с составом интрузива Норильск 1, полученный М.Н. Годлевским (табл. 5, № 9), а также близок к средневзвешенному составу Талнахского интрузива, рассчитанному М.Д. Днепровской по 29 скважинам (табл. 5, № 8). Сравнение же состава Черногорского интрузива с отдельными средневзвешенными значениями оксидов, полученными по выборочным скважинами для этих массивов (ДМ-27 для Норильска 1 и ОУГ-2 для Талнаха, ТГ-21 для Хараелахского массива) выяв-

Таблица 5. Средневзвешенный состав интрузивов Норильского района, мас. %

Компонент	Номер по порядку								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Скважина/Массив								
Черногорский Ч-55	Черногорский (17)	Норильск 2 МП-18	Норильск 1 ДМ-27	Южно-Масловский ОМ-24	Харелахский ТГ-21	Талнах ОУГ-2	Талнах (29 скв.)	Норильск 1 (54 скв.)	
SiO ₂	47.2	46.23	48.2	46.7	49.7	47.41	46.57	48.3	46.1
TiO ₂	0.61	0.90	0.97	0.91	1.43	0.85	1.05	0.85	0.74
Al ₂ O ₃	16.7	16.82	15.5	15.6	14.1	15.50	13.32	15.33	15.5
FeO	9.94	10.72	11.6	11.1	13.3	10.65	8.50	12.3	13.4
MnO	0.16	0.15	0.28	0.15	0.22	0.16	0.18	0.19	0.15
MgO	11.7	9.19	8.51	9.43	8.06	7.62	8.06	10.0	11.3
CaO	11.4	10.67	11.4	10.7	10.1	9.28	8.16	10.4	10.3
Na ₂ O	1.53	1.91	2.06	3.16	2.33	1.69	1.86	1.86	1.32
K ₂ O	0.46	0.67	0.38	0.46	0.53	0.74	0.47	0.58	0.69
P ₂ O ₅	0.07	0.12	0.11	0.26	0.16	0.24	0.08	0.20	0.25
Cr ₂ O ₃	0.18			0.19		0.12		0.10	
Прогнозные ресурсы (Cu+Ni, млн т; – PGE, тыс. т	0.82–0.5	–	–	–	–	Харелах в целом* 113–17.5	Талнах в целом* 40–8.3	–	–

Примечание. № 1–7 по данным: 1, 3 – табл. 3; 2 – Коровяков и др., 1963; 4 – Krivolutskaya et al., 2020; 5 – Krivolutskaya et al., 2012; 6, 7 – Krivolutskaya, 2016; 8 – Днепровская и др., 1987; 9 – Годлевский, 1959. * – данные из работы (Радько, 2017), – нет данных.

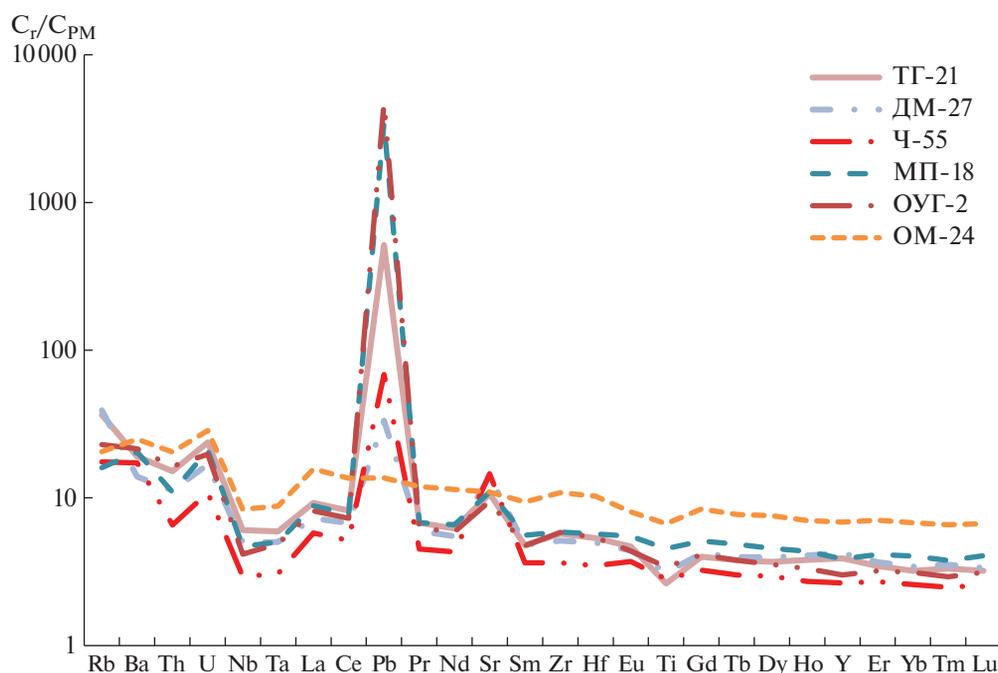


Рис. 13. Спектры распределения редких элементов для средневзвешенных составов интрузивов Норильского района. Скважина, массив, данные из работ: скв. ТГ-21, Хараелахский, ОУГ-2, Талнахский МП-18, и Норильск 2; (Krivolutskaya, 2016); ОМ-24, Южно-Масловский (Krivolutskaya et al., 2012); Ч-55, Черногорский, табл.1; ДМ-27, Норильск 1 (Krivolutskaya et al., 2020).

ляет их отличия, в первую очередь, в магнезиальности пород. Это обусловлено существенными вариациями мощностей пикритовых габбро-долеритов в указанных массивах (Туровцев, 2002). Также он несколько отличается от состава, полученного простым суммированием анализов для этого интрузива, не учитывающего мощность горизонтов (табл. 5, № 2). Полученные результаты еще раз подтверждают, что составы интрузивов могут быть оценены для массивов сложного строения только на основании использования данных по многочисленным разрезам. Существенно отличается от изученных массивов Южно-Масловский интрузив (табл. 5, № 5) за счет повышенных содержаний титана (1.43 мас. %). Это еще раз подтверждает его отличие от Северо-Масловского интрузива и Норильска 1 (Krivolutskaya et al., 2012), продолжением которого он считается.

Более достоверную информацию о составе расплава дают содержания редких элементов. Особенно показательными являются отношения ряда элементов – La/Sm, Gd/Yb, Th/U и других, что продемонстрировано выше (рис. 10). Сравнение же спектров распределения редких элементов по средневзвешенным их содержаниям в породах изученных нами скважин демонстрирует идентичность их топологии (рис. 13), варьируют лишь суммарные содержания элементов, что обусловлено различной разницей средневзвешенной магнезиальностью пород. Самыми низкими концентрациями характеризуется Черногорский массив с повышенным содержанием MgO, а самыми высокими –

Южно-Масловский; спектры остальных интрузивов близки между собой. К сожалению, для наиболее представительных подсчетов (табл. 5, № 7, 8) отсутствуют данные по редким элементам.

Для характеристики рудоносности массивов норильского комплекса нами были подсчитаны приблизительные запасы металлов для рудного тела пластовой формы мощностью 12 м при содержаниях Ni + Cu = 0.5 мас. % и Pt + Pd = 5 ppm. Они сопоставлены с ресурсами, приведенными для Талнахского и Хараелахского интрузивов (Радько, 2017). Как видно из табл. 5, эти значения отличаются очень существенно. Для Черногорского интрузива суммарные ресурсы цветных металлов (Cu + Ni) составляют 800 тыс. т, в то время как для Хараелахского массива и Талнахского они равны 113 и 40 млн т, т.е. в соответственно в 140 и 50 раз больше. Несколько другая картина наблюдается для платиновых металлов, которых в Черногорском массиве 500 т, а в Хараелахском и Талнахском массивах 17.5 и 8.3 тыс. т, т.е. в 35 и 16.5 раз больше. Это еще раз подтверждает обогащенность руд Черногорского интрузива платиновыми металлами по сравнению с медью и никелем.

Сопоставление составов интрузивов с их рудоносностью показывает отсутствие каких-либо корреляций между силикатной составляющей и объемом и составом сульфидного расплава. Таким образом, поиски перспективных объектов в районе не могут основываться на данных о составе пород интрузивов.

ВЫВОДЫ

1. Черногорский интрузив характеризуется повышенными содержаниями (мас. %) $MgO = 11.7$ и $Cr_2O_3 = 0.12$ и пониженными — $TiO_2 = 0.62$, что типично для массивов норильского типа норильского комплекса. Топология спектров распределения редких элементов в слагающих его породах идентична таковой других рудоносных массивов, включая интрузивы с уникальными месторождениями — Хараелахского (Октябрьское месторождение) и Талнахского массивов (Талнахское месторождение).

2. Отношение Cu/Ni в рудах Черногорского массива немного превышает 1, а сумма $Pt + Pd$ в среднем равна 5–6 ppm. Однако прогнозные ресурсы руд в Черногорском интрузиве (0.8 млн т $Cu + Ni$, 0.5 тыс. т $Pt + Pd$) в 140 раз меньше, чем в Хараелахском интрузиве (113 млн т $Cu + Ni$, 17.5 тыс. т $Pt + Pd$), и 50 раз меньше, чем в Талнахском (40 млн т $Cu + Ni$, 8.3 тыс. т $Pt + Pd$).

3. Несмотря на близкий состав пород массивов норильского комплекса, состав руд и их количество сильно варьируют. Руды Черногорского интрузива обогащены платиновыми металлами относительно цветных металлов по сравнению с рудами других интрузивов, — главным образом, Талнахского и Хараелахского, и в меньшей степени — Норильска I. Таким образом, рудоносность массивов норильского комплекса существенно варьирует не связана напрямую с силикатным составом вмещающих их пород.

Авторы признательны геологам ООО “Норильскгеология” за содействие в проведении полевых работ, особенно И.А. Матвееву, В.И. Тетерюку, И.Н. Тушенцовой. Авторы выражают благодарность академику А.В. Соболеву за предоставленную возможность проведения аналитических работ в лабораториях Института Химии им. Макса Планка, Германия. В.И. Таскаевым (ИГЕМ РАН) выполнен анализ плагиоклазов на микрозонде и фотографии пород в обратно рассеянных электронах, за что авторы ему признательны.

Исследование силикатного состава пород выполнено при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России № 075-15-2020-802, изучение руд — при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-05-70094) и Российского научного фонда (проект 19-17-00121).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Виленский А.М., Кавардин Г.И., Кравцова Л.И., Старицына Г.Н. (1963) *Значение петрохимических особенностей дифференцированных трапповых интрузивов для оценки перспектив их рудоносности*. В кн.: *Геология северо-запада Сибирской платформы*. М.: Госгеолиздат, 112–126.

Виленский А.М., Кавардин Г.И., Кравцова Л.И., Старицына Г.Н. (1964) *Петрология трапповых интрузивов правобережья нижнего течения р. Енисей*. М.: Наука, 237 с.

Геологическая карта Норильского рудного района масштаба 1 : 200000. (1994). Объяснительная записка. М., АО “Геоинформмарк”, Под ред. Б.М. Струнина, 118 с.

Государственная геологическая карта Российской Федерации (2000) Масштаб 1 : 1000000 (новая версия). Лист R-(45)-47 — Норильск. Объяснительная записка. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 479 с.

Годлевский М.Н. (1959) *Траппы и рудоносные интрузии Норильского района*. М.: Госгеолтехиздат. 68 с.

Днепровская М.Б., Френкель М.Я., Ярошевский А.А. 1987. *Количественная модель формирования расслоенности Талнахского интрузива. Построение моделей рудообразующих систем*. Новосибирск: Наука, 96–106.

Дюжиков О.А., Дистлер В.В., Струнин Б.М. и др. 1988. *Геология и рудоносность Норильского района*. М.: Недра, 279 с.

Золотухин В.В. (1971) Трапповый магматизм и условия формирования рудоносных дифференцированных интрузивов на Сибирской платформе. В: *Траппы Сибирской платформы и их металлогения*. Иркутск, 53–59.

Золотухин В.В., Васильев Ю.Р., Дюжиков О.А. (1978) *Многообразие траппов и исходные магмы (на примере Сибирской платформы)*. Новосибирск: Наука, 248 с.

Золотухин В.В., Виленский А.М., Васильев Ю.Р. Межвилк А.А., Рябов В.В., Щербакова З.В. (1984) *Магнезитовые базиты запада Сибирской платформы и вопросы никеленосности*. Новосибирск: Наука, 208 с.

Иванов М.К., Иванова Т.К., Ленкин Е.Н., Митрошин М.Н., Нагайцева Н.Н. (1974) Палеовулканизм и оруденение северо-запада Сибирской платформы. В кн.: *Магматические и метаморфические комплексы Восточной Сибири*. Иркутск, 84–85.

Иванов М.К., Иванова Т.К., Тарасов А.В., Шатков В.А. (1971) Особенности петрологии и оруденения дифференцированных интрузивов Норильского рудного узла (месторождения Норильск I, Норильск II, горы Черной). В кн.: *Петрология и рудоносность талнахских и норильских дифференцированных интрузивов*. Ленинград: изд-во НИИГА, 197–305.

Изотопная геология норильских месторождений (2017) Ред. Петров О.А., Санкт-Петербург, Изд-во ВСЕГЕИ, 348 с.

Коровяков И.А., Нелюбин А.Е., Райкова З.А., Хортова Л.К. (1963) Происхождение норильских трапповых интрузивов, несущих сульфидные медно-никелевые руды. Труды ВНИИМС, новая серия, 9, 102 с.

Криволицкая Н.А. (2014) *Эволюция траппового магматизма и платино-медно-никелевое рудообразование в Норильском районе*. М.: МГК, 321 с.

Криволицкая Н.А., Арискин А.А., Служеникин С.Ф., Туровцев Д.М. (2001) Геохимическая термометрия пород Талнахского интрузива: оценка состава расплава и степени раскристаллизованности исходной магмы *Петрология*. 9(5), 451–479.

Криволицкая Н.А., Рудакова А.В. (2009) Строение и геохимические особенности пород трапповой формации Норильской мульды (СЗ Сибирской платформы). *Геохимия*. 7, 675–698.

Krivolutskaya N.A., Rudakova A.V. (2009) Structure and Geochemical characteristics of trap rocks from the Norilsk trough, Northwestern Siberian craton. *Geochem. Int.* 47(7), 675–698.

Кутолин В.А. (1972). *Проблемы петрохимии и петрологии базальтов*. М.: Наука, 216 с.

Лихачев А.П. (2006) *Платино-медно-никелевые и платиновые месторождения*. М.: Эслан. 496 с.

- Лихачев А.П. (2019) Возможность самообогащения рудным веществом и тяжелым изотопом серы (^{34}S), мантийных магм, формирующих Cu-Ni месторождения и перспективное место для локализации руд в Норильском районе. *Отечественная геология*. (3), 1-18.
- Малич К.Н., Баданина И.Ю., Туганова Е.В. (2018) *Рудоносные ультрамафит-мафитовые интрузивы Полярной Сибири*. Екатеринбург, Институт геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого, 287 с.
- Радько В.А. (1991) Модель динамической дифференциации интрузивных траппов северо-запада Сибирской платформы. *Геология и геофизика*. (11), 19-27.
- Радько В.А. (2017) *Фации интрузивного и эффузивного магматизма Норильского района*. Санкт-Петербург, Изд-во ВСЕГЕИ, 226 с.
- Рябов В.В. (1992) *Оливины норильских интрузий как показатели петрогенезиса и рудообразования*. Новосибирск: Наука, 102 с.
- Рябов В.В., Цимбалист В.Г., Якоби Н.Я. (1982) О концентрации хрома и платиноидов в кровле расслоенных интрузий норильского типа. *ДАН СССР*, **266**(2), 466-470.
- Служеникин С.Ф., Дистлер В.В., Дюжиков О.А., Кравцов В.Ф., Кунилов В.Е., Лапутина И.П. (1994) Малосульфидная платиновая минерализация в норильских интрузиях. *Геология рудных месторождений*, **36**(3), 195-217.
- Соболев А.В., Криволицкая Н.А., Кузьмин Д.В. (2009). Петрология родоначальных расплавов и мантийных источников магм Сибирской трапповой провинции. *Петрология*. **17**(3), 276-310.
- Туровцев Д.М. (2002). *Контактный метаморфизм норильских интрузий*. М.: Научный мир. 318 с.
- Урванцев Н.Н. (1973) Северо-Сибирская никеленосная область. В кн.: *Северо-Сибирский никеленосный регион и его промышленные перспективы*. Ленинград: изд-во НИИГА, 5-15.
- Czamanske G.K., Wooden J.L., Zientek M.L., Fedorenko V.A., Zen'ko T.E., Kent J., King B.-S.W., Knight R.J., Siems D.F. (1994) Chemical and isotopic constraints on the petrogenesis of the Noril'sk-Talnakh ore-forming system. *Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium*. Ontario: Geological Survey, **5**, 313-341.
- Distler V.V. (1994) Platinum mineralization of the Noril'sk deposits. *Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium*. Ontario: Geological Survey, **5**, 243-262.
- Jarosewich, E.J., Nelen, J.A., Norberg, J.A. (1980) Reference samples for electron microprobe analyses. *Geostandards Newsletter, J. Geostandards Geoanalysis*. **4**, 43-47.
- Jochum K.P., Dingwell D.B., Rochol A., Stoll B., Hofmann A.W., Becker S., Besmehn A., Bessette D., Dietze H.-J., Dulski P., Erzinger J., Hellebrand E., Hoppe P., Horn I., Janssens K., Jenner G.A., Klein M., McDonough W.F., Maetz M., Mezger K., Münker C., Nikogolian, I.K., Pickhardt C., Raczek I., Rhede D., Seufert H.M., Simakin S.G., Sobolev A.V., Spettle B., Straub S., Vincze L., Wallianos A., Weckwerth G., Weyer S., Wolf D., Zimmer M. (2000) The Preparation and Preliminary Characterisation of Eight Geological MPI-DING Reference Glasses for In-Situ Microanalysis. *Geostandards Newsletters – J. geostandards and geoanalysis*. **24**, 87-133.
- Jochum K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A., Günther D., Enzweiler J. (2011) Determination of Reference Values for NIST SRM 610–617 Glasses Following ISO Guidelines. *Geostandards Geoanalytical Research*. **35**(4), 397-429.
- Jochum K.P., Stoll B., Herwig K., Willbold M. (2007) Validation of LA-ICP-MS trace element analysis of geological glasses using a new solid-state 193 nm Nd: YAG laser and matrix-matched calibration. *J. Anal. At. Spectrom.* **22**, 112-121.
- Hofmann A.W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 297-314.
- Krivolutskaya N.A. *Siberian traps and Pt-Cu-Ni Deposits in the Noril'sk Area* (2016). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht. London, 364 p.
- Krivolutskaya N.A., Sobolev A.V., Snisar S.G., Gongalskiy B.I. et al. (2012) Mineralogy, geochemistry and stratigraphy of the Maslovsky Pt–Cu–Ni sulfide deposit, Noril'sk Region, Russia. *Mineralium Deposita*. **47**, 69–88.
- Krivolutskaya N., Gongalskiy B., Kedrovskaya T., Kubrakov I., Tyutyunnik O., Chikatueva V., Bychkova Ya., Kovalchuk E., Yakushev A., Kononkova N. (2019) Geology of the Western Flanks of the Oktyabr'skoe Deposit, Noril'sk District, Russia: Evidence of a Closed Magmatic System. *Mineralium Deposita*. **54**(4), 611-630.
- Krivolutskaya N., Belyatsky B., Gongalskiy B., Dolgal A., Lapkovskiy A., Bayanova T. (2020) Petrographical and Geochemical Characteristics of Magmatic Rocks in the Northwestern Siberian Traps Province, Kulyumber River Valley. Part I: Rocks of the Kulyumber Sites. *Minerals*. **10**(415), 1-39.
- Lightfoot P.C., Naldrett A.J., Gorbachev N.S. (1990). Geochemistry of the Siberian trap of the Noril'sk area, USSR, with application for the relative contributions of crust and mantle to flood basalt magmatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **104**, 631-644.
- Likhachev A.P. (1994) Ore-bearing intrusions of the Noril'sk region. *Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium*. Ontario: Geological Survey, **5**, 185-201.
- Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Anderson A.T., Arndt N.T., Chung S-L, Garcia M.O., Gurenko A.A., Danyushevsky L.V., Elliott T., Frey F.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutsкая N.A., Matvienkov V.V., Nikogolian I.K., Rocholl A, Suschevskaya N.M., Teklay M. (2007) Estimating the amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science*. **316**, 412-417.
- Stoll B., Jochum K.P., Herwig K., Amini M., Flanz M., Kreuzburg B., Kuzmin D., Willbold M., Enzweiler J. (2008) An automated Iridium-strip-heater for LA-ICP-MS bulk analysis of geological samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*. **32**, 5-26.
- Tolstykh N. Zhitova L., Shapovalova M., Chayka I. (2019) Evolution of the lore-forming system in low-sulfide horizon of the Noril'sk 1 intrusion, Russia. *Mineralogical Magazine*. **115**(6), 1-22.
- Zientek M.L., Likhachev A.P., Kunilov V.E., Barnes S.-J., Meier A.I., Carlson R.R., Brigg P.H., Fries T.L., Adrian B.M. (1994) Cumulus processes and the composition of magmatic ore deposits: example from the Talnakh district, Russia. *Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium*. Ontario: Geological Survey, **5**, 373-392.

ФИЗИКО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ РАСПЛАВОВ СУПЕРПЛЮМОВ ПРИ ПОДЪЕМЕ ИЗ НИЖНЕЙ МАНТИИ В ПЕРЕХОДНУЮ ЗОНУ ЗЕМЛИ (ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 26 И 20 ГПа)

© 2021 г. Ю. А. Литвин^{а, *}, А. В. Спивак^а, А. В. Кузюра^а

^аИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,
ул. Акад. Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: litvin@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 18.04.2020 г.

После доработки 08.10.2020 г.

Принята к публикации 11.10.2020 г.

Экспериментально при 26 и 20 ГПа и теоретически определено радикальное преобразование ликвидусной структуры системы $MgO-FeO-CaO-SiO_2$ термохимических суперплюмов, зарождающихся в $Mg-Fe$ -постперовскит-содержащем слое D'' на границе с ядром Земли, при их восхождении во вмещающем веществе $Mg-Fe$ -бриджменит-содержащей нижней мантии до $Mg-Fe$ -рингвудит-содержащей переходной зоны с пересечением 670-км сейсмической границы. При этом перитектические реакции как ниже-мантийного $Mg-Fe$ -бриджменита с образованием вюстита и стишовита, так и сопряженных в условиях переходной зоны реакций $Mg-Fe$ -рингвудита и $Mg-Fe$ -акимотоита также с образованием вюстита и стишовита контролируют фракционную ультрабазит-базитовую эволюцию расплавов суперплюмов в термобарогradientных полях на соответствующих глубинах мантии. Обсуждены также эволюционные физико-геохимические превращения магматических систем суперплюмов на глубинах верхней мантии и земной коры с их преобразованием в “горячие поля” с очагами оливин-базальтовых расплавов, перемещаемых “малыми плюмами” в литосферу. Показано, что физико-химические механизмы и закономерности ультрабазит-базитовой эволюции вещества суперплюмов, как и мантии Земли, обеспечиваются ликвидусной структурой системы $MgO-FeO-CaO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$. При этом для условий нижней мантии и переходной зоны важна роль ее граничной системы $MgO-FeO-CaO-SiO_2$. Режим фракционной кристаллизации способствует возрастанию в остаточных расплавах концентраций Na_2O и Al_2O_3 и их физико-химического значения на меньших глубинах. Эти же системы и механизмы приложимы к эволюции глобального магматического океана и локальных мантийных очагов магматизма и алмазообразования.

Ключевые слова: мантия, литосфера, магматизм, термохимические суперплюмы, система $MgO-FeO-CaO-SiO_2$, физико-химический эксперимент, структура ликвидуса, перитектические реакции бриджменита, рингвудита и акимотоита, фракционная ультрабазит-базитовая эволюция, горячие точки, малые плюмы, базальтовые океанические острова и плато

DOI: 10.31857/S0016752521070049

ВВЕДЕНИЕ

Ареной физико-геохимических процессов в PT -условиях мантии Земли является глобальная геотектоническая динамическая структура. Их пространственная взаимосвязь и взаимное влияние определяют эволюцию глубинного вещества от мантийных оболочек до литосферы. Сейсмографическими измерениями и геотектоническими исследованиями литосферы и астеносферы раскрыты не только горизонтальные перемещения литосферных плит (Dietz, 1961; Hess, 1962), но и их погружение в мантию с достижением их фрагментами ниже-мантийного слоя D'' (Morgan, 1971; Dziewonski, 1984; Olson et al., 1987), граничащего с жидкой $Fe-Ni$ -оболочкой ядра на глубине 2900 км. В слое D'' формируются термо-

химические $(Mg,Fe)SiO_3$ -постперовскит-содержащие частично расплавленные суперплюмы (Maquyama, 1994; Maquyama et al., 2007), которые в течение многих миллионов лет продавливаются со скоростью около 1 см/год в веществе $(Mg,Fe)SiO_3$ -бриджменит-содержащей нижней мантии с достижением глубин $(Mg,Fe)_2SiO_4$ -рингвудит-содержащей переходной зоны, а также, возможно, $(Mg,Fe)_2SiO_4$ -оливин-содержащей верхней мантии. На глубинах верхней мантии и земной коры расплавленное оливин-базальтовое вещество головных частей суперплюмов распространяется в стороны, преобразуясь в “горячие поля” (Зоненшайн и Кузьмин, 1983) как совокупности очагов расплавов в “горячих точках” (Wilson, 1963; Morgan, 1971). Дальнейший подъем

оливин-базальтовых расплавов “горячих точек” в литосферу осуществляется малыми плюмами с формированием в итоге океанических базальтовых островов и плато (Campbell, Griffiths, 1992). При надвигах и перемещениях плит над неподвижными плюмовыми источниками образуются внутриплитовые вулканические цепи (Wilson, 1958; Morgan, 1971). Погружение в зонах субдукции литосферных плит и достижение их фрагментами (“слэбами”) слоя D" у границы с жидким ядром Земли, с одной стороны, и возникновение в этом слое термохимических суперплюмов, восходящих до земной коры, с другой, объединены в модели глобальной мантийной конвекции (Fukao et al., 1994; Maruyama, 1994; O’Nions et al., 1980; Dobretsov et al., 2001; Кузьмин, Ярмолюк, 2016).

Закономерности магматической эволюции многокомпонентного многофазового вещества термохимических суперплюмов могут быть раскрыты на основе данных экспериментальных и теоретических исследований физико-геохимических систем, которыми обусловлено образование и развитие плюмов, при реалистических *PT*-параметрах.

Расплавы в слое D" нижней мантии и восходящие термохимические суперплюмы. На глубине 2900 км (рис. 1) Fe–Ni-расплавы внешней оболочки ядра Земли граничат со слоем D" нижней мантии. Мощность слоя D" ~ 200–300 км, и его индикаторной минеральной фазой является “Mg–Fe-постперовскит” $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ со структурой типа CaIrO_3 (Oganov, Ono, 2004; Murakami et al., 2004). Mg–Fe-постперовскит – это более плотная (на 1.2%) полиморфная модификация главного минерала нижней мантии Mg–Fe-бриджменита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, прежнее название которого “перовскит” (Tschäuner et al., 2014). Допускается (Hirose, Lay, 2008), что в общем составе слоя D" соотношение главных минералов такое же, как в нижней мантии (мас. %): Mg–Fe-постперовскит – 72, Fe-периклаз $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ – 21, Ca-перовскит CaSiO_3 – 7, если основываться на пиrolитовой модели химического состава мантии на всех ее глубинах (состав пиrolита определяется смесью ~65–75% дунита и 25–35% базальта) (Ringwood, 1962, 1975). Возможно, ультрабазитовый состав слоя D" изменчив в определенной степени из-за поглощения им фрагментов литосферных плит, погруженных на такие глубины мантии.

Для вещества слоя D" предполагается повышенное общее содержание железа, поступление восстановленных H–C–S–Si-летучих из жидкого Fe–Ni-ядра и их окисление до H_2O , CO_2 , SO_2 , SiO_2 с возрастанием степени его плавления (Добрецов и др., 2001). В слое D" сейсмографически по скоростям P- и S-волн показано преобладание расплава в зонах повышенных, а постперовскита – пониженных температур (Hirose, Lay, 2008).

Суперплюмы формируются в расплавах линзообразных очагов (до 100–150 км диаметром) в

слое D" и восходят, продавливаясь в $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ -бриджменит-содержащем веществе нижней мантии. Предложен механизм восхождения их ультрабазитовых полных или частичных расплавов, более высокотемпературных и менее плотных, чем коренное вещество мантии, в форме цепочки последовательных конвективных ячеек (Кирдяшкин и др., 2016). Сферическая головная часть суперплюмов подпитывается веществом и теплом из слоя D" через хвостовые суженные каналы и как бы “канализирует” вещество нижней мантии, при этом реагируя с ним в диффузионном и конвективном режимах в фронтальных головных и хвостовых термоградиентных зонах. Этим реакциям могут способствовать термоградиентные слои, возникающие из-за разницы температур между суперплюмами и вмещающей мантией. Немаловажно, что в гравитационном поле в маловязких ультрабазитовых частичных расплавах суперплюмов возможно фракционирование не только кристаллизующихся минералов, но и поступающих из нижней мантии в фронтальной и хвостовой зонах. При медленном подъеме к 670-км сейсмическому разделу с переходной зоной на расстояние более, чем 2000 км в продолжение по различным оценкам от 3–5 млн лет с расчетной скоростью 0.6–1.1 м/год (Добрецов, 2010) до 100 млн лет для Вилюйского и 140 млн лет для Алтае-Саянского суперплюмов (Коваленко и др., 2006) они постоянно реагируют с вмещающим мантийным веществом, сближаясь с ним по составу. По мере восхождения давление и температура в суперплюмах и вмещающей нижней мантии согласованно понижаются, поскольку их подъем осуществляется вдоль глобально совмещенных бароградиентных (от 130 до 23–20 ГПа) и термоградиентных (от ~2900 до 1500°C) полей мантии Земли (рис. 2). В итоге на меньших глубинах мантии и земной коры для головных структур суперплюмов могут создаваться геотектонические и физико-геохимические условия, когда выплавленные из перидотитов маловязкие расплавы ультрабазитовых базальтов проникают во вмещающие породы, создавая обширные “горячие поля” на основе расплавов “горячих точек”. По различным представлениям, такие процессы вероятны в разные эпохи внутриплитового магматизма на различных глубинах от переходной зоны (Коваленко и др., 1999; Ярмолюк и др., 2002; Кузьмин, Ярмолюк, 2014) до тугоплавкой подошвы литосферы (Кирдяшкин и др., 2008; Добрецов, 2010). “Горячие поля” обнаруживаются сейсмографически как низкоскоростные мантийные провинции (Dziewonski, 1984; Fukao et al., 1994; Zhao, 2007), сопряженные с зонами восхождения суперплюмов, начиная от слоя D". К молодым горячим областям с возрастом до 15 млн лет отнесены большие Тихоокеанская и Африканская (до 10 тыс. км в поперечнике) и малые Центрально-Азиатская и Тасманская (Зоненшайн,

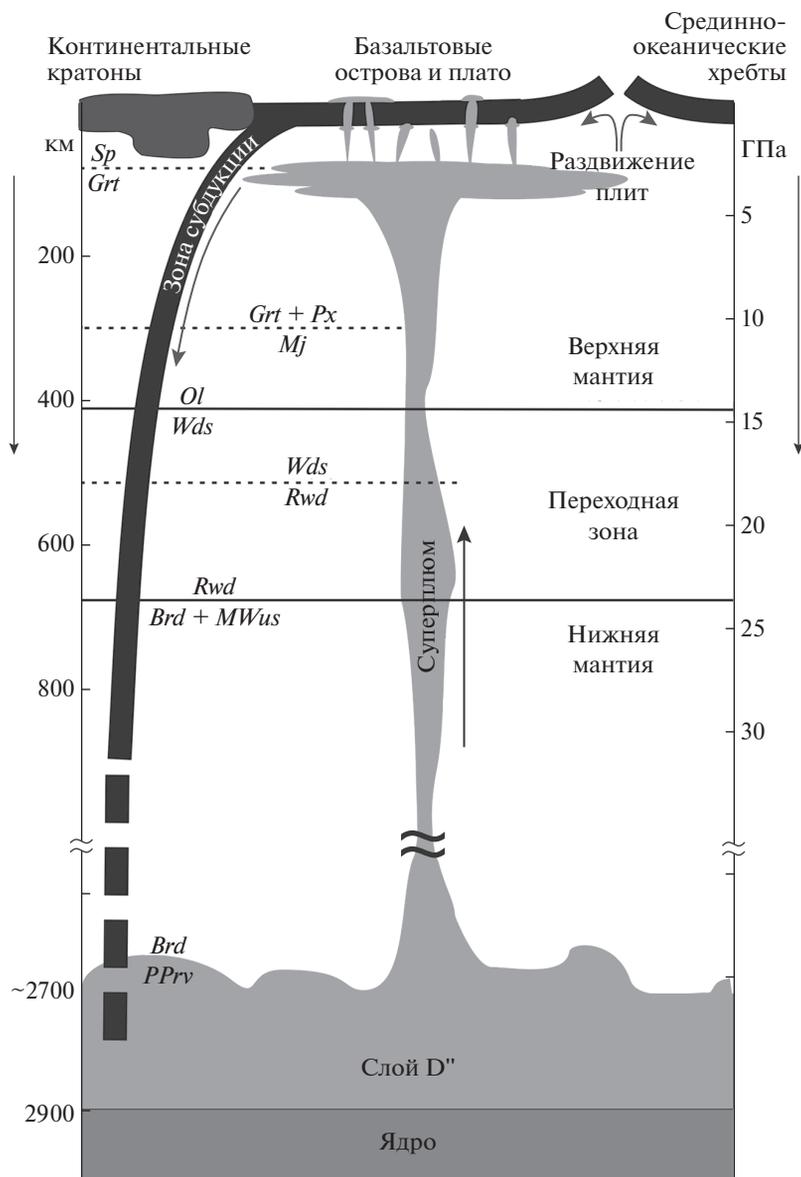


Рис. 1. Схематизация подъема суперплюмов из слоя D'' с “продавливанием” мантии и перерождением в поля горячих точек, расплавы которых перемещаются малыми плюмами в океаническую литосферу, формируя базальтовые острова и плато. Также обозначены зоны субдукции, зоны раздвижения срединно-океанических плит (подпитываемых из астеносферы верхней мантии) и континентальные кратоны.

Кузьмин, 1983; Zonenshain et al., 1991). Малые плюмы, источником расплавов которых являются “горячие точки”, продолжают перемещать оливин-базальтовое вещество горячих полей в литосферу, создавая базальтовые океанические острова и плато, а также участвуя в формировании континентальных внутриплитовых комплексов. Таким образом, вещество горячих точек, физико-геохимически измененное по отношению к родоначальному веществу суперплюмов, в литосфере становится доступным для исследований. К наименее измененным отнесены высоко-Ti базальты океанических островов и базальтовых плато как ранние продукты плюмового магматиз-

ма (Коваленко и др., 2006). Надвиг континентальных плит на жерла малых плюмов сопряжен с реакционным взаимодействием их базальтовых расплавов с твердофазовым веществом плит.

Пиролитовые химические составы вещества термохимических суперплюмов. Механизмы и закономерности эволюции вещества термохимических суперплюмов раскрываются в физико-химическом эксперименте при высоких давлениях и температурах при условии соответствия составов экспериментальных систем и многокомпонентного вещества суперплюмов, не доступных для *in situ* аналитических исследований. Представление о пиролитовом химическом составе

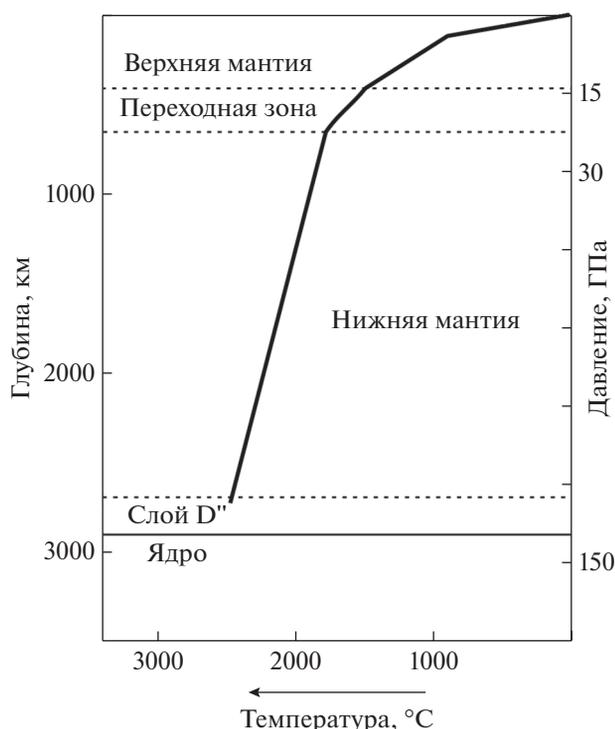


Рис. 2. Совмещенные распределения давления и температуры для мантии Земли по усредненным данным (Dziewonski, Anderson, 1989; Katsura et al., 2010).

мантии возможно распространить на составы суперплюмов от слоя D" до их превращения в совокупность горячих точек.

Только в случае верхней мантии ее коренные породы доступны для аналитического изучения как ксенолиты в кимберлитах, вынесенных с глубин до 250 км в течение нескольких часов потоками кимберлитовых магм в кумулятивные очаги со взрывными выбросами в кимберлитовые трубки (Литвин и др., 2020). Породы верхней мантии дифференцированы от оливин-нормативных ультрабазитовых перидотитов и пироксенитов до кремнезем-нормативных базитовых эклогитов (Yoder, Tilly, 1962; O'Hara, 1968; Ringwood, 1975; Соболев, 1974; Taylor, Anand, 2004). Однако среди них практически отсутствуют аналоги "пиролитов" — искусственных пироксен-оливиновых пород, хотя "до начала необратимой дифференциации пиролитовый состав был представителем для всей мантии" (Ringwood, 1975). Показательно, что ультрабазитовые минералы герметических парагенных включений в верхне-мантийных алмазах являются модальными аналогами главных минералов коренных пород верхней мантии (Соболев, 1974; Spetsius, Taylor, 2008; Литвин и др., 2020). Соответственно, парагенные включения в алмазах переходной зоны и нижней мантии также должны рассматриваться не как коренные минералы мантии, а как их модальные аналоги. Пиролитовая модель общего химического и минераль-

ного состава мантии подтверждена субсолидными превращениями пиролитового образца в эксперименте до 50 ГПа. При этом для *PT*-условий верхней мантии образуется Mg–Fe-оливин с пироксенами и гранатом, переходной зоны — полиморфы оливина Mg–Fe-вадслеит и Mg–Fe-рингвудит с мейджоритовым гранатом, а нижней мантии — Mg–Fe-бриджменит с Mg–Fe-периклазом и Ca-перовскитом (Nishiyama, Yagi, 2003; Akaogi, 2007). Однако, природные процессы как магматического генезиса дифференцированных пород верхней мантии, так и парагенной кристаллизации из расплавов-растворов углерода алмазов и их включений являются более предпочтительными генетическими механизмами, чем твердофазовые превращения пиролита.

Парагенные включения ниже-мантийных минералов, обнаруженные в алмазах из кимберлитов Бразилии (Kaminsky et al., 2009; Зедгенизов и др., 2016) могут рассматриваться не только как модальные аналоги недоступных *in situ* минералов коренных пород мантии, но и как свидетельство "сверхглубинности" транспортирующих эти алмазы кимберлитовых магм.

Парагенные включения минералов мантии в алмазах как модальные аналоги коренных минералов мантии. Такого рода модальная аналогия заложена физико-химическими процессами происхождения материнских оксид-силикат-карбонат-углеродных сред, общих для алмазов и их парагенных включений (Litvin, 2017). Ранние стадии образования первичных карбонатных расплавов могут быть обусловлены метасоматическими воздействиями углерод-содержащих летучих компонентов на коренное оксид-силикатное вещество мантии на разных глубинах (Литвин, 1998; Gasparik, Litvin, 2002). Оксидные и силикатные минералы мантии, растворяясь в карбонатных расплавах, превращают их в полностью смешимые оксид-силикат-карбонатные "пред-материнские" расплавы, в которых достаточно высока растворимость алмаза (порядка 22–25 мас. %), а также других форм элементарного углерода мантийных источников. "Пред-материнские" расплавы-растворы углерода объединяются в очаги, локализованные во вмещающих коренных оксид-силикатных породах мантии (Литвин и др., 2020). Понижение температуры в медленно остывающих алмазообразующих очагах автоматически создает насыщенные и затем пересыщенные к алмазу ростовые среды алмазов и парагенных включений, обеспечивая нуклеацию и множественную кристаллизацию алмазов совместно с парагенными минералами, что неоднократно воспроизведено экспериментально (Bobrov, Litvin, 2011; Litvin, 2017; Spivak, Litvin, 2019), начиная с работы (Литвин, Жариков, 2000). Одновременное образование алмазов и их парагенных включений в общей материнской среде обосновано как "критерий сингенезиса" (Litvin, 2007) и, по существу, этот критерий

является главной основой мантийно-карбонатной теории генезиса алмазов и ассоциированных фаз (Литвин и др., 2016; Litvin, 2017). Таким образом, выясняется, что парагенные с алмазами минералы герметических включений могли кристаллизоваться за счет компонентов коренных минералов мантии, растворенных в материнских расплавах, и поэтому являются их модальными аналогами. На этой физико-химически главной стадии генезиса алмазов и включений осуществлялись обрастание и герметизация (“захват”) растущими алмазами со-кристаллизующихся минералов как парагенных включений. При этом химические составы коренных и включенных минералов, представляя собой твердые растворы нескольких компонентов, могут не совпадать из-за кардинальных различий физико-химических условий их генезиса. Это выясняется по составам минералов ксенолитов коренных пород и парагенных включений в алмазах верхней мантии (Соболев, 1974; Taylor, Anand, 2004; Литвин и др., 2020).

Частично расплавленное вещество суперплюмов в слое D” – ультрабазитовое с преобладанием постперовскита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, возможно, с примесью Al_2O_3 (Oganov, Ono, 2005), Fe-периклаза $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ и Са-перовскита CaSiO_3 . Высокая железистость постперовскита (до 40 мол. % FeSiO_3) сближает при 130 ГПа/3000 К сейсмические скорости V_p/V_s в нем (11.91/4.05) и в веществе слоя D” (12.35/5.08) до равенства их отношения v (0.41), что связывается с формированием этого слоя при химическом взаимодействии ядро–мантия (Мао et al., 2006). Очевидно, относительно небольшие объемы эпизодически ассимилированного в слое D” вещества слэбов литосферных плит не могут вносить радикальные изменения в составы расплавов слоя D”, которые остаются постперовскит-нормативными. По определяющим компонентам состав суперплюмов должен соответствовать системе $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, как и составы нижней мантии и переходной зоны, определяемые по индикаторным минералам включений в “сверхглубинных” алмазах. Составы суперплюмов и вмещающей мантии могут сближаться при длительном по времени восхождении от 2900–2600-км глубин к 670-км сейсмической границе и выше, поскольку это сопровождается их диффузионными и конвективными взаимодействиями.

Однозначным свидетельством реальности ультрабазит-базитовой эволюции не только алмазообразующих расплавов, но и коренных мантийных магм на соответствующих глубинах мантии являются базитовые минералы магнезиовюстит $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ и стишовит SiO_2 во включениях в “сверхглубинных” алмазах (как модальные аналоги коренных минералов нижней мантии и переходной зоны), о чем свидетельствуют также данные при 20–40 ГПа и ~1800°C рентгенодифракционных *in situ* экспериментов в алмазной

ячейке с лазерным нагревом (Ismailova et al., 2016). В случае верхней мантии ультрабазитовые и базитовые минералы присутствуют не только во включениях в алмазах, но и в алмазоносных перидотитах и эклогитах, а также их аналогах – коренных безалмазных породах из ксенолитов в кимберлитах. По данным физико-химического эксперимента ультрабазит-базитовая эволюция магматических и алмазообразующих процессов верхней мантии контролируется перитектическими реакциями ортопироксена MgSiO_3 (Литвин, 1991) и оливина Mg_2SiO_4 (Литвин и др., 2019). Соответственно, для нижней мантии – перитектической реакцией бриджменита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ (Литвин, Спивак, 2019), а для переходной зоны – сопряженными перитектическими реакциями феррорингвудита $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ и ферроакимотоита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ (Litvin et al., 2020). В условиях нижней мантии перитектические взаимодействия минералов и расплавов ассоциированы с существованием ограниченных твердых растворов, соответственно, системы ферробриджменита $\text{MgSiO}_3-(\text{FeO} + \text{SiO}_2)$, поскольку компонент FeSiO_3 неустойчив. В условиях переходной зоны для системы феррорингвудита $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-(2\text{FeO} + \text{SiO}_2)$ также характерны ограниченные твердые растворы, однако с перитектической реакцией феррорингвудита $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4 + L \rightarrow$ ферроакимотоит $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 +$ ферропериклаз $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ сопряжена перитектическая реакция ферроакимотоита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 + L \rightarrow$ магнезиовюстит $(\text{Fe,Mg})\text{O} +$ стишовит, поскольку компонент FeSiO_3 неустойчив.

Цели работы. Настоящее исследование направлено на определение физико-химических механизмов, контролирующих эволюцию расплавленного вещества термохимических суперплюмов на завершающих этапах их подъема из слоя D” у 2900-км границы с внешним расплавленным ядром до глубин в окрестности 670-км границы нижней мантии и переходной зоны (на основании экспериментальных данных и теоретического физико-химического анализа):

1) определить структуру ликвидуса системы $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, представительной для бриджменит-содержащего ультрабазитового вещества как термохимических суперплюмов, так и вмещающих их пород нижней мантии при 26 ГПа вблизи ее 670-км границы с переходной зоной; при этом раскрыть те элементы ликвидусной структуры суперплюмов, которые контролируют их фракционную ультрабазит-базитовую магматическую эволюцию на глубинах нижней мантии;

2) определить структуру ликвидуса системы $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, представительной для рингвудит-содержащего ультрабазитового вещества термохимических суперплюмов и вмещающих их пород переходной зоны при 20 ГПа вблизи ее 670-км границы с нижней мантией; при

этом раскрыть те элементы ликвидусной структуры суперплюмов, которые контролируют их фракционную ультрабазит-базитовую магматическую эволюцию на глубинах переходной зоны;

3) определить ключевые особенности топологического преобразования структуры ликвидуса вещества термохимических суперплюмов при пересечении ими 670-км сейсмической границы между нижней мантией и переходной зоной (при ~23 ГПа);

4) рассмотреть физико-геохимические условия эволюции расплавов термохимических суперплюмов на завершающем этапе их восхождения в веществе верхней мантии и земной коры и преобразования в “горячие поля” с очагами оливин-базальтовых расплавов, перемещаемых малыми плюмами на поверхность литосферы.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТРОЕНИЯ ЛИКВИДУСА СУПЕРПЛУМОВ

Вещественные составы глубинных оболочек нижней мантии и переходной зоны являются многокомпонентными. На основе аналитических данных о составах минералов парагенных включений в “сверхглубинных” алмазах как модальных аналогов коренных минералов мантии на глубинах 420–800 км составы этих оболочек достаточно представительно характеризуются системой $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. В качестве объекта эксперимента при высоких давлениях и температурах наиболее интересна ее граничная система $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ для исследований в условиях нижней мантии при 26 ГПа и переходной зоны при 20 ГПа. Выбор данной системы обусловлен тем, что к ней принадлежат главные породообразующие минералы ультрабазитовых пород как нижней мантии – $\text{Mg}-\text{Fe}$ -бриджменит $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$, $\text{Mg}-\text{Fe}$ -периклаз $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$, Ca -перовскит CaSiO_3 , так и переходной зоны – $\text{Mg}-\text{Fe}$ -рингвудит $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$, $\text{Mg}-\text{Fe}$ -энстатит и его высокотемпературный полиморф $\text{Mg}-\text{Fe}$ -акимотоит $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$, а также Ca -перовскит CaSiO_3 . Немаловажно, что для обеих оболочек мантии к этой же граничной системе относятся также главные индикаторные минералы кремнезем-нормативных базитовых пород – $\text{Fe}-\text{Mg}$ -вюстит $(\text{Fe},\text{Mg})\text{O}$ и стишовит SiO_2 . Ксенолиты пород с этих глубин не обнаружены, и источником геохимической информации служат минералы парагенных включений в “сверхглубинных” алмазах (Kaminsky, 2017) как модальные аналоги коренных минералов мантии.

Исследования фазовых отношений при плавлении системы $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ выполнены в физико-химическом эксперименте при 26 и 20 ГПа в интервале 1600–2500°C методом закалки с использованием методологии политермических

сечений. Стартовыми веществами служили однородные смеси порошков оксидов MgO , FeO , CaO и SiO_2 . В опытах при 20 ГПа к ним добавлялись карбонаты Ca , K и Na . Высокие статические давления и температуры эксперимента создавались в многопуансонном кубическом аппарате с резистивным LaCrO_3 -нагревателем (Frost et al., 2004) в Баварском институте экспериментальной геохимии и геофизики (БГИ). Погрешности измерений давления – в пределах 0.5–1.0 ГПа, температуры – $\pm 50^\circ\text{C}$.

Локальный микроанализ с погрешностью ± 0.2 мас. % (ускоряющее напряжение 20 кВ) выполнен на сканирующем электронном микроскопе CamScanMV2300 (VEGA TS 5130MM) с электронным энергодисперсионным микроанализатором Link INCA Energy-350 в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН. Использованные размер электронного зонда 115–140 нм (при сканировании до 60 нм) и диаметр области возбуждения до 5 мкм. В качестве стандартов служили кварц, альбит, MgO , Al_2O_3 , волластонит, металлические Mn , Cr , Ti и Fe .

В физико-химическом эксперименте по фазовым отношениям при плавлении сложных по составам систем суперплюмов, как и определение ликвидусных структур расплавленных веществ суперплюмов в окрестности 670-км границы между нижней мантией и переходной зоной использованы методы политермических сечений многокомпонентных многофазовых систем.

Мантийные геохимические и петрологические процессы осуществляются от границы с жидким ядром до поверхности литосферы в природных системах из многих компонентов при большом разнообразии химического взаимодействия с участием как индивидуальных минеральных фаз (например, стишовит) и твердых растворов (ограниченных как ферробриджменит или неограниченных, как периклаз-вюстит), так и промежуточных соединений (например, рингвудит как соединение периклаза и энстатита/акимотоита), а также многокомпонентных расплавов и расплавно-флюидных расплавов-растворов. Исследование механизмов реакций и закономерностей эволюции природных систем со сложными химическими и минеральными составами становится возможным с использованием методологии физической химии многокомпонентных многофазовых систем (Rhines, 1956; Палатник, Ландау, 1961; Посыпайко и др., 1984; Захаров, 1990).

Закономерности кристаллизации минеральных фаз в расплавах многофазовой многокомпонентной системы определяются ее фазовым комплексом, объединяющим координаты состава (координатный остов) и структуру ликвидуса как совокупность полей кристаллизации индивидуальных компонентов, моновариантных котектических кривых и невариантных эвтектических и

перитектических точек. Фазовые диаграммы многокомпонентных систем достаточно сложны, так как их фазовые комплексы могут содержать многие граничные и промежуточные индивидуальные и твердо-растворные фазы. Поэтому необходимой операцией является определение в фазовых диаграммах-комплексах их неделимых элементарных составляющих, т.е. симплексов. Эта операция представляет собой триангуляционное разбиение диаграммы-комплекса на элементарные диаграммы-симплексы. При этом каждый симплекс является носителем единственной нонвариантной точки – эвтектической или перитектической. Важным ограничением образующегося комплекса симплексов для равновесных процессов является то, что стартовый состав системы в пределах любого симплекса должен оставаться постоянным от начала до конца ее кристаллизации (в эвтектической или перитектической точке), т.е. фигуративные точки составов вещества определенного симплекса, которое вовлечено в процессы плавления-кристаллизации, не могут перемещаться за его пределы в смежные симплексы данной диаграммы-комплекса.

Несмотря на то, что экспериментальные фазовые отношения при плавлении должны обрабатываться в равновесном приближении, их прямое приложение к объяснению природных процессов не всегда является эффективным. Это обусловлено тем, что эволюция природных систем, особенно магматических, может находиться под влиянием режима фракционной кристаллизации (Maaloe, 1985) – вплоть до того, что перитектические реакции могут состояться только в сочетании с режимом фракционирования. Этот режим, естественный в мантийных условиях, подчиняясь элементам равновесной ликвидусной структуры и развивая ее, может кардинально изменять ход и завершающие сценарии эволюции многокомпонентной многофазовой системы (особенно эффективно перитектической). Это связано с тем, что стартовый состав системы в режиме фракционной кристаллизации с понижением температуры синхронно изменяется, приравниваясь к непрерывно изменяющимся составам кристаллизующихся расплавов (остаточных), из которых постоянно выводятся образующиеся минералы, в предельном теоретическом случае – мгновенно. Фракционная кристаллизация в эвтектическом симплексе завершается на солидусе в нонвариантной эвтектике, т.е. в пределах симплекса. Это ограничение не действует в перитектическом симплексе, поскольку фракционная кристаллизация может продолжаться, используя сопряженную регрессивную моновариантную котектику. Такая котектика не имеет температурного максимума в “точке протыкания” пограничной плоскости со смежным эвтектическим симплексом и поэтому может завершаться в его нонвариантной эвтектике. Эти возможности реализуются в при-

родных магматических и алмазообразующих системах и могут быть раскрыты в физико-химическом эксперименте (Литвин, 1991; Litvin, 2017; Spivak, Litvin, 2019; Литвин и др., 2019, 2020).

Особенно эффективным инструментом физико-химического изучения многокомпонентных систем любой сложности является экспериментальное исследование двухмерных политермических сечений как их граничных тройных диаграмм, так и внутренних изотермических сечений. Разработана методика выбора рациональных политермических сечений через все симплексы фазового комплекса многокомпонентной системы (Посыпайко и др., 1984), что эффективно в физико-химическом экспериментальном исследовании многокомпонентных многофазовых систем. Использование этого метода позволяет минимизировать количество как экспериментальных точек, так и политермических сечений, обеспечивающих построение диаграммы состояния многокомпонентной системы. Топологическая достоверность при построении фазовых диаграмм плавления многокомпонентных многофазовых систем контролируется правилом фаз Райнза по равенству числа фаз в противоположно расположенных полях, возникающих при взаимном крестообразном пересечении фазовых границ 4-х смежных полей (Rhines, 1956).

ЭВОЛЮЦИЯ ВЕЩЕСТВА СУПЕРПЛЮМОВ ПО ДАННЫМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И ТЕОРЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Особое значение строения ликвидуса многокомпонентной системы $MgO-FeO-CaO-SiO_2$ заключается в том, что в нем заложены физико-химические механизмы, которыми контролируются фундаментальные физико-геохимические закономерности эволюции расплавленных термохимических суперплюмов при их восхождении от слоя D'' во вмещающих породах нижней мантии, переходной зоны и верхней мантии. Естественно, что эти же физико-химические механизмы проявлены также в структуре ликвидуса системы $MgO-FeO-CaO-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2$, наиболее представительной по составу как для суперплюмов, так и мантии, что важно при изучении механизмов генетического плана, контролирующих глубинные геохимические и петрологические процессы.

Структура ликвидуса системы $MgO-FeO-CaO-SiO_2$ суперплюмов при 26 ГПа на глубинах нижней мантии

В системе $MgO-FeO-CaO-SiO_2$ термохимических суперплюмов и вещества нижней мантии определяющими минеральными фазами ультрабазитовой ассоциации являются $Mg-Fe$ -постперовскит ($(Mg,Fe)SiO_3(PPrv)$) и его полиморф $Mg-Fe$ -бриджменит (Brd), высокомагнезиальные ферропе-

риклазовые фазы (Mg,Fe)O (*FPer*) неограниченных Mg–Fe-периклаз-вюститовых твердых растворов (*Per · Wus*), а также Ca-перовскит CaSiO₃ (*CaPrv*). К этой же системе относятся индикаторные минеральные фазы базитовой ассоциации – стишовит SiO₂ (*Sti*) и высокожелезистые магнезиовюститовые составы (Fe,Mg)O (*MWus*) неограниченных Mg–Fe-периклаз-вюститовых твердых растворов. При этом Ca-перовскит проявляет себя как физико-химически устойчивый минерал, общий для обеих ассоциаций, который обнаруживается во всех субсолидусных составах. Стишовит и магнезиовюстит во включениях в алмазах нижней мантии позволяет прогнозировать перитектическую реакцию ферробриджменита. Этот прогноз поддерживается тем, что, в отличие от конгруэнтного плавления магнезиальных граничного бриджменита MgSiO₃, плавление его железистого аналога FeSiO₃ на основе термодинамических расчетов и экспериментов показано как инконгруэнтное с образованием FeO (вюстита) и SiO₂ (стишовита) (Ito, Takahashi, 1989; Fabrichnaya, 1995; Irifune, Tsuchiya, 2007). Поэтому наибольший интерес для физико-химического эксперимента представляет изотермическое сечение системы (*Per + CaPrv*)–(*Wus + CaPrv*)–(*Sti + CaPrv*), строение субсолидуса которой представлено на рис. 3, а структура ликвидуса исследована при 26 ГПа в политермическом сечении (MgO)₄₉(FeO)₂₁CaPrv₃₀–(SiO₂)₄₉(FeO)₂₁CaPrv₃₀ (рис. 4 и 5).

Вероятные ультрабазитовые составы термодинамических плюмов при 26 ГПа (глубина нижней мантии ~700–750 км) показаны крестиками на рис. 3 и 9. Они принадлежат изотермическому сечению (*Per + CaPrv*)–(*Wus + CaPrv*)–(*Sti + CaPrv*) триангуляционного объема *1 Per – Brd (FBrd_{ss}) – (Per · Wus)_{ss} – CaPrv*, и их ультрабазит-базитовая магматическая эволюция с понижением температуры (рис. 9) контролируется цепочкой ликвидусных и солидусных элементов в последовательности: моновариантная котектика (*L + FBrd_{ss} + FPer_{ss} + CaPrv*) → (квази)-нонвариантная перитектика (*L + FBrd_{ss} + (FPer/MWus)_{ss} + Sti + CaPrv*) → моновариантная котектика (*L + MWus_{ss} + Sti + CaPrv*). Показательно, что физико-химические механизмы, заложенные в структуре ликвидуса оксид-силикатной системы MgO–FeO–CaO–SiO₂ нижней мантии, функциональны и для алмазообразующей оксид-силикат-карбонат-углеродной системы MgO–FeO–CaO–SiO₂–Carb*–C (где Carb* соответствует карбонатной составляющей MgCO₃–FeCO₃–CaCO₃–Na₂CO₃). Они обеспечивают ультрабазит-базитовую эволюцию полностью смешимых алмазообразующих оксид-силикат-карбонат-углеродных расплавов-растворов в режиме фракционной кристаллизации (Литвин, Спивак, 2019).

*Структура ликвидуса системы
MgO–FeO–CaO–SiO₂ суперплюмов при 20 ГПа
на глубинах переходной зоны мантии*

Парагенные включения в “сверхглубинных” алмазах переходной зоны изучены менее подробно, чем ниже-мантийные. Тем не менее, установлено, что к системе термодинамических суперплюмов и вещества переходной зоны MgO–FeO–CaO–SiO₂ принадлежат ультрабазитовые минералы Mg–Fe-рингвудит (Mg,Fe)₂SiO₄ (*Rwd*) и его полиморф Mg–Fe-вадслеит (менее плотный на 2%, этим полиморфным превращением создается 520-км сейсмочувствительная граница), Ca-перовскит CaSiO₃ (*CaPrv*) и мэйджоритовый компонент граната M₃(MSi)Si₃O₁₂, где M = Mg, Fe, Ca (Ringwood, 1975). К этой же системе относятся также базитовые высокожелезистые магнезиовюститовые фазы (Fe,Mg)O (*MWus*) неограниченных Mg–Fe-периклаз-вюститовых твердых растворов и стишовит SiO₂ (*Sti*). Как “ретроградные” фазы во включениях обнаружены парагенные с алмазами фазы на основе MgSiO₃, которые могут быть обеднены Ca (Stachel et al., 2005) или Fe (Каминский, 2011). Высокотемпературным полиморфом энстатита является акимотоит MgSiO₃ (*Aki*) (Tomioka, Fujino, 1999; Takayuki et al., 2011). Присутствие стишовита и магнезиовюстита в ассоциациях включений в алмазах переходной зоны позволяет прогнозировать перитектические реакции как феррорингвудита, так и ферроакимотоита. Этот прогноз поддерживается тем, что, в отличие от конгруэнтного плавления магнезиальных граничных рингвудита Mg₂SiO₄ и энстатита/акимотоита (MgSiO₃), плавление в *PT*-условиях переходной зоны их железистых аналогов Fe₂SiO₄ и FeSiO₃ на основе термодинамических расчетов и экспериментов показано как инконгруэнтное с образованием в обоих случаях FeO (вюстита) и SiO₂ (стишовита) (Ito, Takahashi, 1989; Fabrichnaya, 1995; Irifune, Tsuchiya, 2007).

В качестве объекта изучения структуры ликвидуса в условиях переходной зоны как вещества суперплюмов, так и ростовых сред алмазов и парагенных включений представляет интерес система MgO–FeO–CaO–SiO₂ и ее изотермическое сечение (*Per + CaPrv*)–(*Wus + CaPrv*)–(*Sti + CaPrv*), строение субсолидуса которого представлено на рис. 6. Ликвидусные фазовые отношения раскрываются в политермическом сечении (*Per + CaPrv*)₇₀(*Wus + CaPrv*)₃₀–(*Sti + CaPrv*)₇₀(*Wus + CaPrv*)₃₀ (рис. 7). Экспериментальные данные при 20 ГПа по фазовым отношениям при плавлении модельной системы MgO–FeO–CaO–SiO₂–Carb*, где Carb* соответствует (Na,Ca,K)-карбонатной составляющей, в ее политермическом сечении (*Rwd + CaPrv + Carb**)–(*2Wus · Sti*) + *CaPrv + Carb**) при соотношении указанных граничных компонентов 10/90 мас. % свидетельствуют об устойчиво-

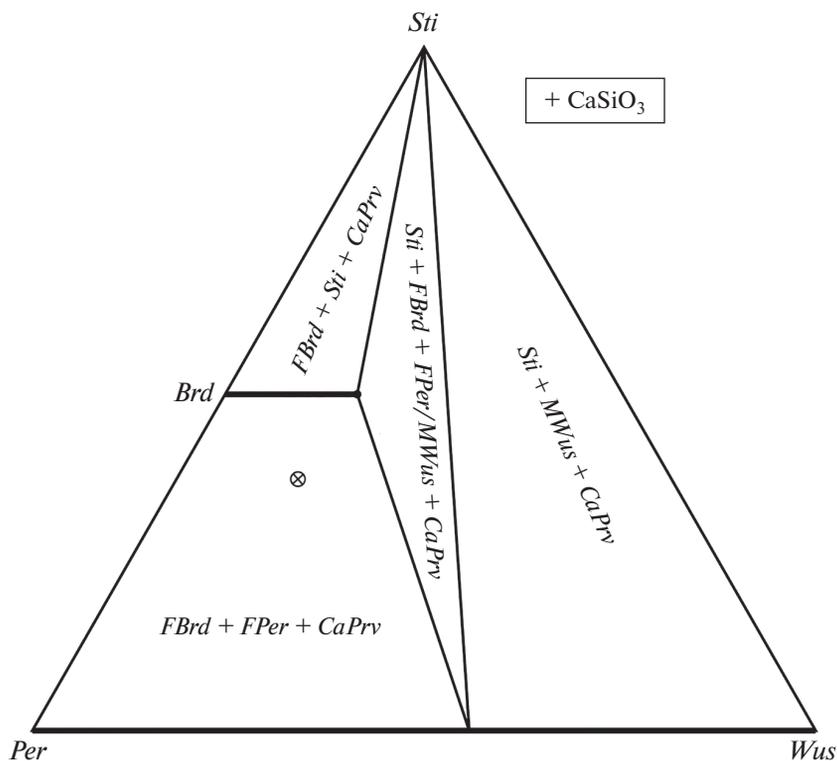


Рис. 3. Триангуляционное разбиение системы $MgO-FeO-CaSiO_3-SiO_2$ при 26 ГПа в изотермическом сечении $(MgO + CaSiO_3)-(FeO + CaSiO_3)-(SiO_2 + CaSiO_3)$. Границы субсолидусных полей обозначены тонкими линиями, а также толстыми, совпадающими с областями ограниченных ($Brd - FBrd$) и неограниченных ($Per - Wus$) твердых растворов. Условные обозначения: периклаз $MgO - Per$, ферропериклаз $(Mg, Fe)O_{ss} - FPer$, вюстит $FeO - Wus$, магнезиовюстит $(Fe, Mg)O_{ss} - MWus$, неограниченные твердые растворы Per и $Wus - (Per \cdot Wus)_{ss}$, бриджменит $MgSiO_3 - Brd$, ферробриджменит $(Mg, Fe)SiO_3$ (ограниченный твердый раствор $MgSiO_3$ и $FeSiO_3$) $- FBrd$, стишовит $SiO_2 - Sti$, Каперовскит $CaSiO_3 - CaPrv$. $CaSiO_3$ как общий граничный член вынесен за пределы диаграммы. Крестиком обозначен общий ультрабазитовый состав вещества суперплюма (в проекции).

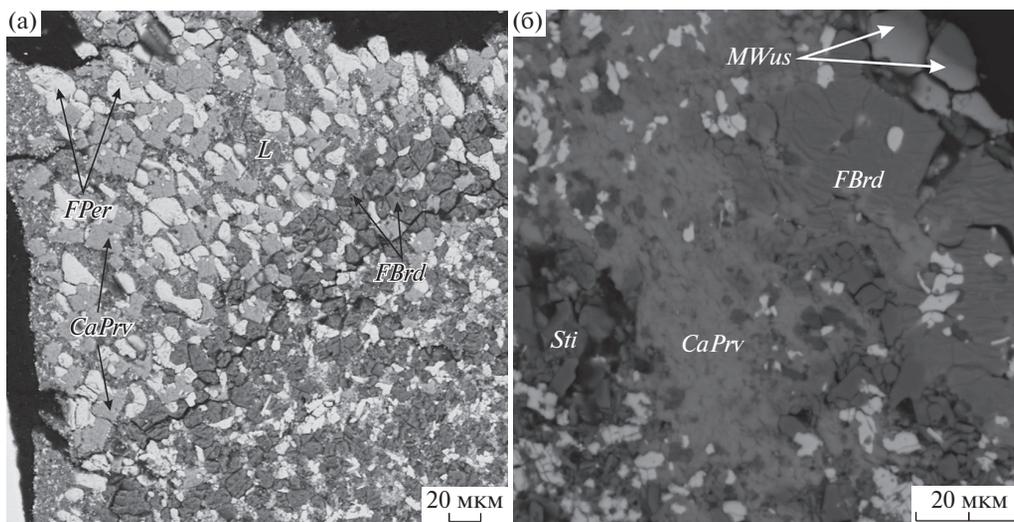


Рис. 4. СЭМ снимки образцов, полученных в эксперименте при 26 ГПа по фазовым отношениям при плавлении системы $MgO-FeO-CaSiO_3-SiO_2$ (Spivak, Litvin, 2019): а – при 2000°C (ультрабазитовая ассоциация), б – при 1650°C (базитовая ассоциация). Условные обозначения: L – расплав, также к рис. 3.

сти ликвидусной ассоциации $MWus + Sti + L$ при 1200–1400°C (рис. 8). При этом обнаруживается, что роль карбонатов в оксид-силикат-карбонат-

ных системах практически нейтральна в отношении физико-химических механизмов в граничных оксид-силикатных системах.

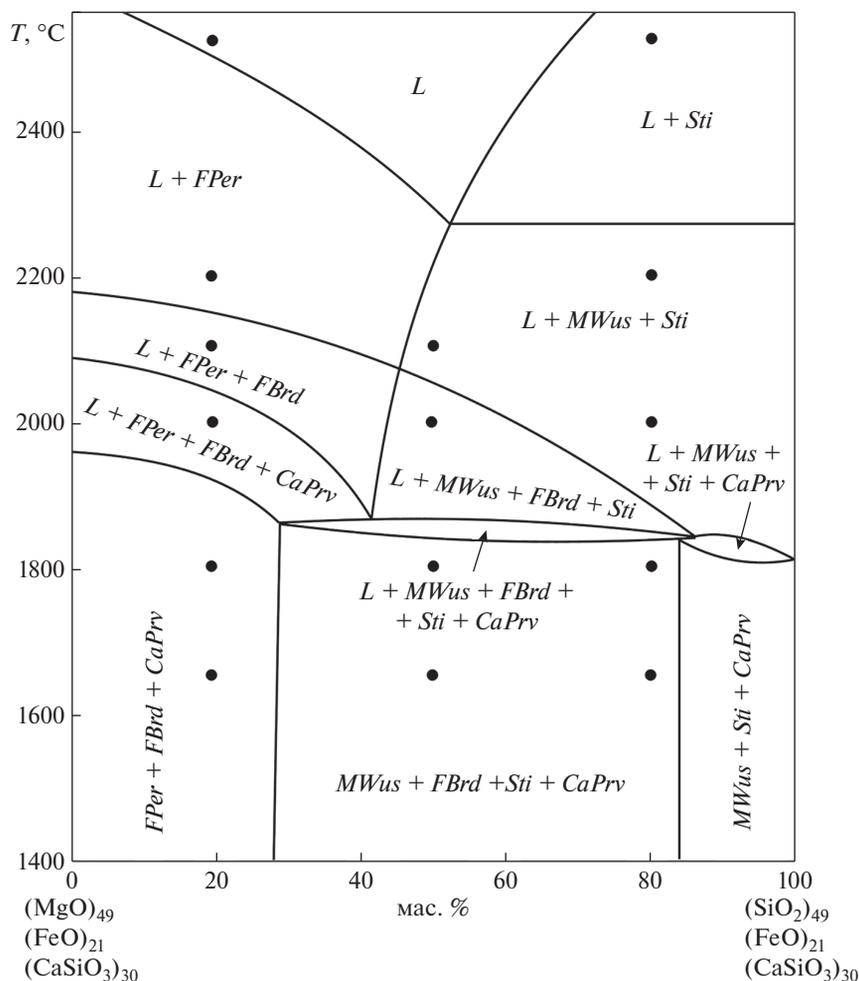


Рис. 5. Диаграмма фазовых отношений при плавлении в политермическом сечении $(\text{MgO})_{49}(\text{FeO})_{21}\text{CaPrv}_{30}-(\text{SiO}_2)_{49}(\text{FeO})_{21}\text{CaPrv}_{30}$ системы $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{CaSiO}_3-\text{SiO}$ (соответственно, $\text{Per}-\text{Wus}-\text{CaPrv}-\text{Sti}$). Перитектическая реакция P ферробриджмита определяет ультрабазит-базитовую эволюцию остаточных расплавов (и общего состава системы) в условиях фракционной кристаллизации. Условные обозначения: L – расплав, также к рис. 3.

Граничный состав MgSiO_3 представлен акимитоитом Aki , высокотемпературным полиморфом энстатита со структурой ильменита (Томиока, Fujino, 1999), его железистая фаза $FAki$ по данным физико-химического анализа и предварительным экспериментам участвует в перитектической реакции феррорингвудита P_1 ($L + FRwd + FAki + (Per \cdot Wus)_{ss}$), затем исчезает в перитектической реакции P_2 ($L + FAki + (Per \cdot Wus)_{ss} + Sti$) и, соответственно, не представлена в моновариантной котектике $L + (Per \cdot Wus)_{ss} + Sti$.

Вероятные ультрабазитовые составы термохимических плюмов при 20 ГПа (глубина рингвудит-содержащей переходной зоны ~670–520 км) показаны крестиком на рис. 6 и 9. Они принадлежат изотермическому сечению $(Per + CaPrv)-(Wus + CaPrv)-(Sti + CaPrv)$ триангуляционного объема Rwd ($Frwd_{ss}$)– Aki ($FAki_{ss}$)– $(Per \cdot Wus)_{ss}-CaPrv$ поэтому их ультрабазит-базит магматическая эволюция контролируется цепочкой ликви-

дусных и солидусных элементов: моновариантная котектика (3) $L + FRwd_{ss} + FAki_{ss} + CaPrv \rightarrow$ (квази)-нонвариантная перитектика P_1 [$L + FRwd_{ss} + (FPer/MWus)_{ss} + FAki_{ss} + CaPrv$] \rightarrow моновариантная котектика (4) [$L + (FPer/MWus)_{ss} + FAki_{ss} + CaPrv$] \rightarrow (квази)-нонвариантная перитектика P_2 [$L + FAki_{ss} + (FPer/MWus)_{ss} + Sti + CaPrv$] \rightarrow моновариантная котектика (5) ($L + MWus_{ss} + Sti + CaPrv$).

Преобразование структуры ликвидуса суперплюмов при пересечении 670-км границы между нижней мантией и переходной зоной

Исследования структуры ликвидуса системы $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ для условий нижней мантии (при 26 ГПа) и переходной зоны (при 20 ГПа) позволили раскрыть физико-геохимические факторы, контролирующие закономерности ультрабазитовой эволюции магматических систем восходя-

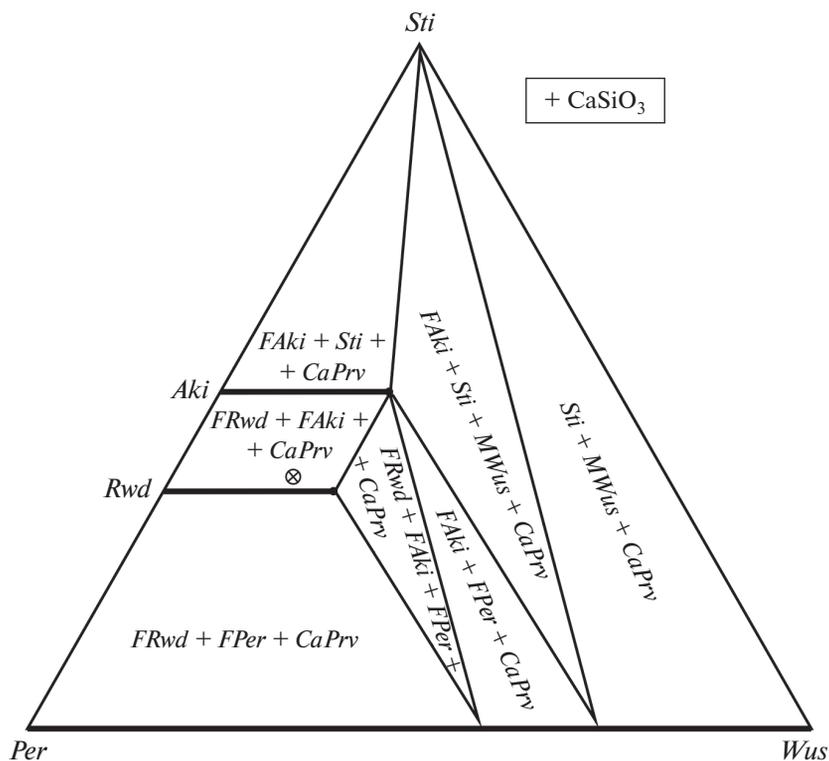


Рис. 6. Триангуляционное разбиение системы $MgO-FeO-CaSiO_3-SiO_2$ при 20 ГПа в изотермическом сечении $(MgO + CaSiO_3)-(FeO + CaSiO_3)-(SiO_2 + CaSiO_3)$. Границы субсолидусных полей обозначены тонкими линиями, а также толстыми, совпадающими с областями ограниченных ($Rwd-FRwd$ и $Aki-FAki$) и неограниченных ($Per-Wus$) твердых растворов. Условные обозначения: периклаз $MgO - Per$, ферропериклаз $(Mg,Fe)O_{ss} - FPer$, вюстит $FeO - Wus$, магнезиовюстит $(Fe,Mg)O_{ss} - MWus$, неограниченные твердые растворы Per и $Wus - (Per-Wus)_{ss}$, рингвудит $Mg_2SiO_4 - Rwd$, феррорингвудит $(Mg,Fe)_2SiO_4$ (ограниченный твердый раствор Mg_2SiO_4 и Fe_2SiO_4) $- FRwd$, акимотоит $MgSiO_3 - Aki$, ферроакимотоит $(Mg,Fe)SiO_3$ (ограниченный твердый раствор $MgSiO_3$ и $FeSiO_3$) $- FAKi$, стишовит $SiO_2 - Sti$, Са-перовскит $CaSiO_3 - CaPrv$. Крестиком обозначен общий ультрабазитовый состав вещества суперплюма (в проекции).

щих суперплюмов нижней мантии при пересечении ими сейсмической границы с переходной зоной на глубине 670 км (около 23 ГПа). Эти же факторы функциональны и для частичных расплавов пород нижней мантии и переходной зоны, вмещающих вещество суперплюмов. Это обусловлено близкими ультрабазитовыми составами вещества мантии и суперплюмов, что определено особенностями их происхождения, сближающими их составы в продолжение длительных диффузионных и конвективных взаимодействий при восхождении суперплюмов.

Хотя общий состав коренных дифференцированных пород мантии может быть пиrolитовым по ряду как геохимических, петрографических и минералогических, так и экспериментальных признаков, однако существование самостоятельной “родоначальной” породы пиrolитового состава маловероятно. К тому же не вероятны и твердофазовые реакции дифференциации пиrolита с образованием серий ультрабазит-базитовых пород магматического облика и происхождения, как, например, в случае ксенолитов верхней мантии в кимберлитах. Приемлемой представляется концепция глобального магматического океана,

согласующаяся с оценками температур более $1500^\circ C$ на поверхности Земли на последней стадии аккреции и более $2500^\circ C$ для большей части мантии (Urey, 1952) и возможностями приобретения ультрабазитового пиrolитового состава полным расплавом “магматического океана”. В этом случае в зависимости от глубин, на которых происходит кристаллизация магматического океана, формируются главные оболочки мантии с общими пиrolитовыми составами, а между ними возникают сейсмически чувствительные границы на основе полиморфных переходов кристаллизующихся минералов или реакций их диспропорционирования. Концепция магматического океана исключает необходимость твердофазового перемешивания аккрецированных веществ, чтобы усреднить составы оболочек, а также продавливания достаточно крупных обособленных масс расплавленного железа сквозь сильно сжатое твердое вещество всей мантии с образованием ядра Земли по сценарию, предложенному в работе (Ringwood, 1975). В условиях магматического океана эти проблемы находят естественные физико-химические решения — достаточно однородное конвективное перемешивание с участием расплавных

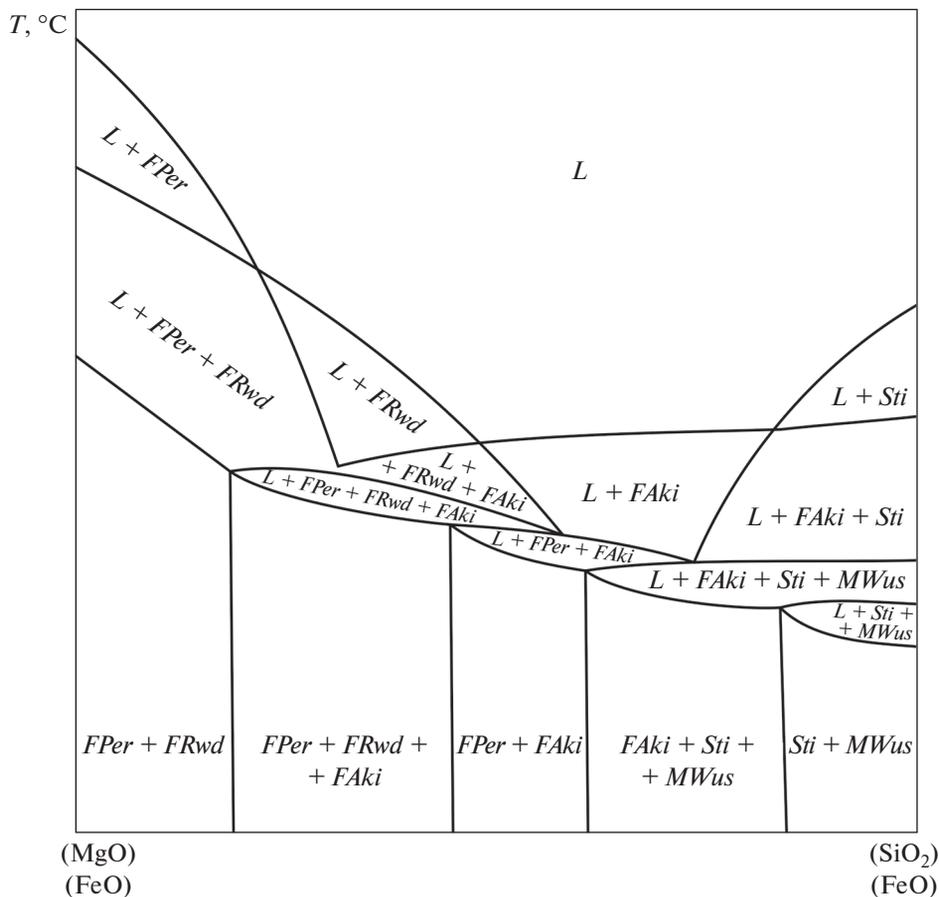


Рис. 7. Диаграмма фазовых отношений при плавлении в политермическом сечении $(Per + CaPrv)_{70}(Wus + CaPrv)_{30} - (Sti + CaPrv)_{70}(Wus + CaPrv)_{30}$ системы $Per - Wus - CaPrv - Sti$. Перитектические реакции феррорингвудита P_1 и ферроакимотоита P_2 определяют ультрабазит-базитовую эволюцию остаточных расплавов (и общего состава системы) в режиме фракционной кристаллизации. Условные обозначения: L – расплав, также к рис. 6.

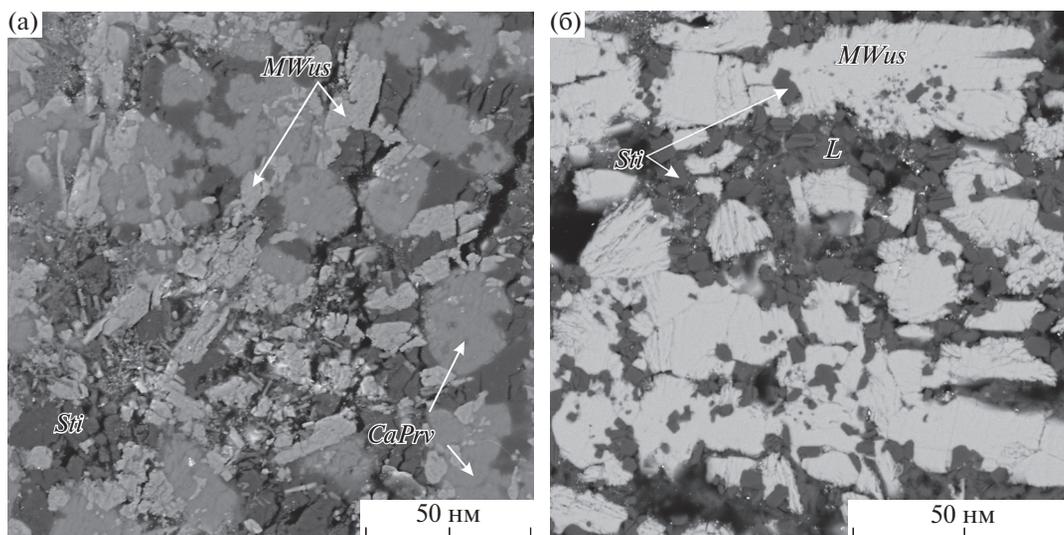


Рис. 8. СЭМ снимки образцов, полученных в эксперименте при 20 ГПа по фазовым отношениям при плавлении системы $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{CaSiO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Carb}^*$ (Spivak et al., 2019): а – при 1200°C (ультрабазитовая ассоциация), б – при 1400°C (базитовая ассоциация). Условные обозначения: L – расплав, также к рис. 6

фаз и гравитационное опускание более плотных металлических расплавов к центру планеты из полностью несмесимой силикат-металлической жидкой среды.

Данные физико-химического эксперимента и теоретического анализа позволяют раскрыть фундаментальные детали радикального топологического преобразования как структуры ниже-мантийного ликвидуса системы $MgO-FeO-CaO-SiO_2$ термохимических суперплюмов, так и их минерального состава при перемещении к *PT*-условиям переходной зоны через 670-км сейсмическую границу (рис. 9). В результате бриджмент-содержащая структура ликвидуса вещества суперплюма в условиях нижней мантии преобразуется в рингвудит-содержащую на глубинах переходной зоны.

В этих условиях контроль фракционной эволюции суперплюмового магматизма со стороны ниже-мантийной моновариантной котектики расплав + ферробриджмент + периклаз-вюститовый твердый раствор прекращается, но продолжается в условиях переходной зоны со стороны моновариантной котектики расплав + феррорингвудит + ферроакимотоит + периклаз-вюститовый твердый раствор и (квази)-нонвариантной перитектики расплав + феррорингвудит + ферроакимотоит + периклаз-вюститовый твердый раствор + стишовит с реакционной потерей феррорингвудита. Далее моновариантная котектика расплав + периклаз-вюститовый твердый раствор + ферроакимотоит + стишовит продолжает контролировать эволюцию расплава к нонвариантной перитектике расплав + ферроакимотоит + периклаз-вюститовый твердый раствор + стишовит с реакционной потерей ферроакимотоита, после чего ультрабазит-базитовая эволюция завершается базитовыми составами на моновариантной котектике расплав + магнезиовюстит + стишовит.

Рассмотренные изменения ликвидусных структур вещества восходящих суперплюмов нижней мантии при пересечении ими сейсмической границы с переходной зоной стали возможным в результате экспериментального и физико-химического обоснования перитектической реакции ферробриджмента $(Mg, Fe)SiO_3$ нижней мантии с образованием стишовита (Литвин, Спивак, 2019). В условиях переходной зоны ликвидусная структура суперплюмов характеризуется сопряженными перитектическими реакциями феррорингвудита $(Mg, Fe)_2SiO_4$ с образованиями ферропериклаза $(Mg, Fe)O_{ss}$ и ферроакимотоита $(Mg, Fe)SiO_3$, который в свою очередь испытывает перитектическое разложение с образованием магнезиовюстита $(Fe, Mg)O_{ss}$ и стишовита SiO_2 . Необходимо отметить, что нонвариантные точки перитектических систем не препятствуют фракционной эволюции магматических систем в отличие от нонвариантных эвтектических точек, которые как наиболее

низкотемпературные элементы являются термальными барьерами для магматической эволюции.

Следует обратить внимание на то, что в сложных термобарогradientных условиях восхождения суперплюмов в области границы нижняя мантия – переходная зона определяющими являются радикальные закономерные преобразования ликвидусной структуры их определяющего ультрабазитового вещества центральных зон. Такие преобразования могут сопровождаться развитием процессов ультрабазит-базитовой эволюции расплавов суперплюмов, особенно, в термоgradientных периферийных зонах их контактов с веществом вмещающей мантии. Интересно, что подобные физико-геохимические факторы определяют ультрабазит-базитовую эволюцию ростовых расплавов “сверхглубинных” алмазов, которая сопровождается формированием индикаторных парагенных включений от ниже-мантийной ассоциации ферробриджмент + ферропериклаз (Litvin, Spivak, 2019; Spivak, Litvin, 2019) и феррорингвудит + ферроакимотоит переходной зоны до ассоциации магнезиовюстита и стишовита в обоих случаях.

Таким образом, физико-химические механизмы, заложенные в структурах ликвидуса, обеспечивают ультрабазит-базитовую эволюцию частично расплавленных суперплюмов в режиме фракционной кристаллизации в термоgradientных условиях нижней мантии и переходной зоны. Эти сценарии можно распространить на вещество магматических и алмазообразующих очагов на подобных глубинах.

Структура ликвидуса суперплюма и вещества гранат-перидотитовой фации верхней мантии

В интервале глубин 410–150 км и, соответственно, давлений 12–5 ГПа определяющими становятся минералы гранат-перидотитовой фации верхней мантии – оливин Ol $(Mg, Fe)_2SiO_4$, ортопироксен Opx $(Mg, Fe)SiO_3$, жадеит-содержащий клинопироксен Cpx $[Ca(Mg, Fe)Si_2O_6 \cdot NaAlSi_2O_6]_{ss}$, гранат Grt $(Mg, Fe, Ca)_3Al_2Si_3O_{12}$, коэсит Coe SiO_2 , которые принадлежат к системе $MgO-FeO-CaO-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2$. При проникновении суперплюмов на эти глубины, их равновесной ликвидусной структуре должна соответствовать конфигурация, сопоставимая с верхне-мантийной в диаграмме-комплексе оливин Ol – коэсит Coe – корунд Crn – клинопироксен/омфациит $Cpx/Omph$ (Литвин и др., 2016; Litvin, 2017). Строение данной ликвидусной структуры представлено на рис. 10 в проекции на изотермическое сечение $Ol, Cpx-Crn, Cpx-Coe, Omph$ с элементами развертки ее тетраэдрической диаграммы-комплекса для наглядности. Эта диаграмма разделена внутренней плоскостью системы ортопироксен Opx – клинопироксен $Cpx/Omph$ – корунд Crn на ультрабазитовую часть, состоящую из 2-х сим-

плексов – перитектического перидотит-пироксенитового $Ol-Opx-Cpx-Crn$ (с P_1) и эвтектического оливин-эклогитового $Ol-Cpx-Grt-Crn$ (с E_1), а также базитовую, состоящую из 3-х симплексов – перитектического коэсит-ортопироксенового $Coe-Opx-Omph-Grt$ (с P_2), эвтектического коэсит-кианитового $Coe-Ky-Omph-Grt$ (с E_2) и эвтектического кианит-корундового $Ky-Crn-Omph-Grt$ (с E_3).

Наиболее существенным ограничением равновесной структуры ликвидуса ультрабазит-базитовой системы-комплекса $Ol - (Cpx/Omph) - Coe - Crn$ (рис. 10) является существование термального барьера в плоскости $Opx - (Cpx/Omph) - Crn$, непродолимого для равновесной ультрабазит-базитовой эволюции расплавов, что определяется термальными максимумами на моновариантных котектиках $L + Opx + (Cpx/Omph)$ и $L + (Cpx/Omph) + Grt$ (общих для смежных симплексов). Это обусловлено тем, что в плоскости составов пограничной системы как ультрабазитовая моновариантная котектика $L + Opx + Cpx + Grt$ и сочлененная с нею базитовая $L + Opx + Omph + Grt$, так и ультрабазитовая моновариантная котектика $L + Cpx + Grt + Crn$ и сочлененная с нею базитовая $L + Omph + Grt + Crn$ имеют в “точках протыкания” ими плоскости составов системы $Opx - Cpx/Omph - Crn$ температурные максимумы (т.е., “термальные барьеры”).

Таким образом, получается, что перитектические реакции ортопироксена и расплава (Литвин, 1991; Litvin et al., 2016) с образованием клинопироксена (кальциевого пироксена) (P_1) или омфациита (P_2) обеспечивают возможность эволюции расплавов только в пределах ультрабазитовых составов от оливин-ортопироксен-перидотитовой перитектики P_1 к оливин-эклогитовой эвтектике E_1 , а в пределах базитовых составов от коэсит-ортопироксен-эклогитовой перитектики P_2 к коэсит-кианитовой эвтектике E_2 . Однако эти переходы между симплексами невозможны в равновесных условиях из-за требования постоянства любого состава системы, испытывающей фазовые превращения, в пределах ее симплекса. Показательно, что в условиях фракционной кристаллизации для перитектических симплексов с реакциями P_1 и P_2 “меж-симплексные барьеры” исчезают, чем создаются условия для изменения общих составов системы (совпадающих с составами остаточных расплавов) в сопряженные эвтектические симплексы с реакциями E_1 и E_2 , соответственно.

Таким образом, перитектические реакции способны в условиях фракционной кристаллизации расширить границы эволюции ультрабазитовых магм, когда фракционная эволюция ультрабазитовых остаточных расплавов должна контролироваться следующей цепочкой ликвидусных и солидусных элементов: моновариантная котектика расплав $L +$ оливин $Ol +$ ортопироксен $Opx +$

$+$ гранат $Grt \rightarrow$ (псевдо)-нонвариантная перитектика P_1 расплав $L +$ оливин $Ol +$ ортопироксен $Opx +$ клинопироксен $Cpx +$ гранат $Grt \rightarrow$ моновариантная котектика расплав $L +$ оливин $Ol +$ клинопироксен $Cpx +$ гранат Grt (общая для сопряженных ультрабазитовых симплексов) \rightarrow нонвариантная эвтектика E_1 расплав $L +$ оливин $Ol +$ клинопироксен $Cpx +$ корунд Crn .

Однако в природных условиях возникает парадоксальная ситуация с реализацией этого сценария. Несмотря на открытый путь для ультрабазитовой эволюции по физико-химическому маршруту $P_1 \rightarrow E_1$ в режиме фракционной кристаллизации, среди ксенолитов дифференцированных коренных пород верхней мантии наряду с ультрабазитовыми перидотитами встречаются не ультрабазитовые, а базитовые эклогиты, включая алмазоносные, а среди парагенных включений в алмазах – минералы ультрабазит-перидотитовой и базит-эклогитовой ассоциаций (MacGregor, Carter, 1970; Соболев, 1974), что проявляется даже в изотопно-геохимических данных (Galimov, 1991).

Это значит, что в природных условиях физико-химически преодолевается “меж-симплексный” термальный барьер в плоскости системы $Opx - Cpx/Omph - Crn$, разделительной между ультрабазитовыми и базитовыми симплексами (рис. 10). Это учтено при обосновании экспериментальной задачи, обсуждаемой ниже.

Исследованием в физико-химическом эксперименте при 6 ГПа ликвидусной структуры системы оливин Ol –жадеит Jd –диопсид Di –гранат Grt (Литвин и др., 2019) раскрыта перитектическая реакция оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната (рис. 11 и 12). Потеря оливина в этой реакции расширяет границы фракционной эволюции, обеспечивая переход от ультрабазитовых составов магм к базитовым, поскольку контроль эволюции остаточных расплавов завершает цепочка ликвидусных и солидусных элементов: моновариантной кривой расплав $L +$ оливин $Ol + Di - Jd$ –клинопироксен (Cpx) \rightarrow (квази)-нонвариантной перитектикой расплав $Jd - Di - L +$ оливин $Ol + Di - Jd$ –клинопироксен ($Cpx \leftrightarrow Omph$) $+$ гранат $Grt \rightarrow$ расплав $Jd - L + Jd - Di$ –клинопироксен ($Omph$) $+$ гранат Grt (рис. 13). Ключевым моментом является то, что в условиях фракционной кристаллизации ультрабазитовых расплавов в них повышается концентрация жадеитового компонента, который, реагируя с оливинными компонентами с образованием граната (Gasparik, Litvin, 1997), понижает их концентрацию в остаточных расплавах, чем эффективно дополняется фракционное удаление оливина. Фракционное повышение концентрации жадеитового компонента в остаточных расплавах (и, соответственно, в общем составе системы) сопоставимо со статистическими содержаниями жадеитового компонента в пределах от 10 до 35 мас. % в

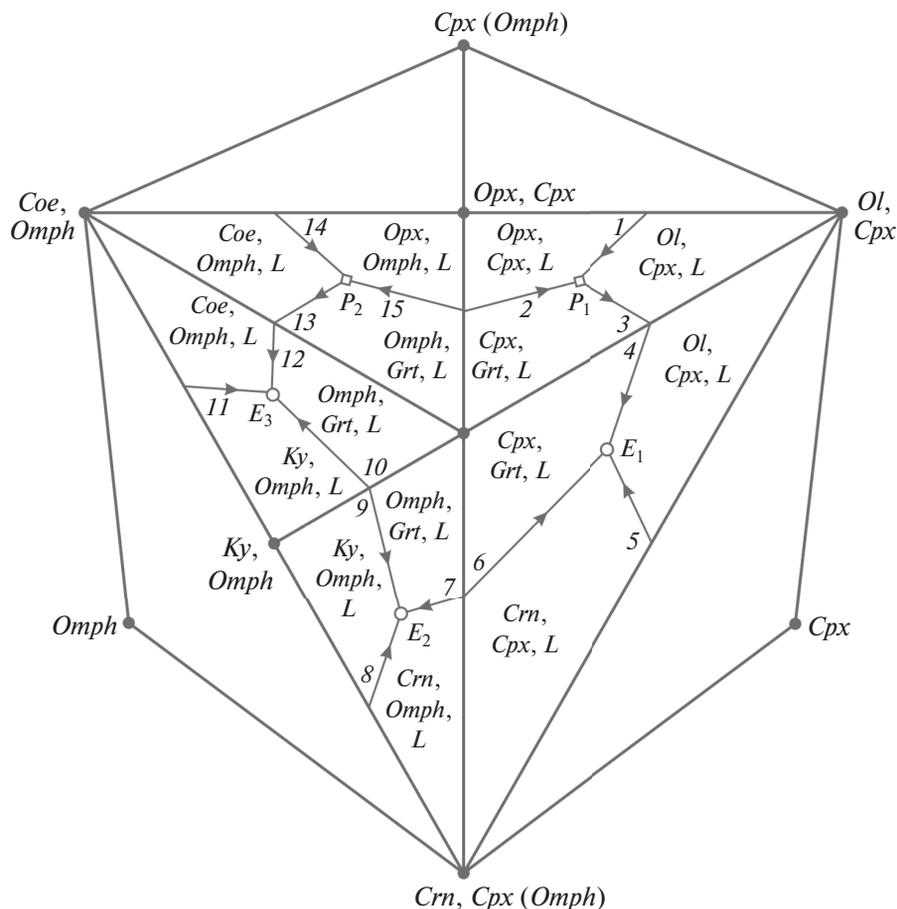


Рис. 10. Равновесная структура ликвидуса многокомпонентной многофазовой системы оливин *Ol* – коэзит *Coe* – корунд *Crn* – клинопироксен/омфациит *Cpx/Omph* в проекции на ее изотермическое сечение гранат-перидотитовой фации верхней мантии по экспериментальным и минералогическим данным (Литвин и др., 2016). Описание и условные обозначения в тексте.

клинопироксенах ультрабазитовых перидотитов (при Na_2O около $\sim 1.2\text{--}4.2$ мас. %) и от 15 до 60 мас. % в омфацитах базитовых эклогитов (при Na_2O около $\sim 2.6\text{--}6.6$ мас. %) (Соболев, 1974).

Ожидается, что эти физико-химические механизмы проявляются в ультрабазит-базитовом частично расплавленном веществе суперплюмов на глубинах верхней мантии.

О ФИЗИКО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПЛЮМОВ В МАЛОГЛУБИННЫХ ФАЦИЯХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ И ЛИТОСФЕРЕ

Происхождение и эволюция термохимических суперплюмов тесно связаны с вмещающим мантийным веществом, прежде всего, благодаря их совместной принадлежности по компонентам определяющего значения к физико-геохимической системе $\text{MgO}\text{--}\text{FeO}\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$. Данная система сформировалась при аккреционном накоплении массы Земли и сохранялась в главных геотектонических событиях глобального зна-

чения в истории Земли, известных к настоящему времени (Urey, 1952, 1962; Виноградов, 1961; Wood, 19; Wilson, 1963; Хаин, 1970; Ringwood, 1975; Зоненштайн, Кузьмин, 1983; Anderson, 1989; Fiquet et al., 2008; Добрецов, 2010; Кузьмин, Ярмолук, 2016). К этим событиям принадлежат:

1) метеоритно-аккреционное накопление массы оксид-силикат-металлического минерального вещества с сопутствующим повышением глубинного давления и температуры, частичное плавление и начало формирования “глобального магматического океана”, его глубинная конвекция, начало расслоения вещества на жидкое металлическое ядро и расплавленную оксид-силикатную оболочку – в первые 50 млн лет;

2) завершение формирования магматического океана (пиролитового состава при полном плавлении), продолжение разделения полностью несмешиваемых металлических и оксид-силикатных компонентов, постепенное охлаждение и затвердевание магматического океана с поверхности, образование первой коры, продолжающиеся атаки астероидов, разрушавших ее, – в последующие 500 млн лет;

3) полное обособление и разделение ядра на твердую центральную часть и жидкую оболочку – к рубежу 2.7 млрд лет, постепенная кристаллизация магматического океана, согласованная с изменением *PT*-параметров с глубиной, завершение глобальной твердофазовой стратификации мантии, включая слой *D''*, с полиморфными превращениями и диспропорционированием минералов, чем создаются сейсмические границы между верхней мантией, переходной зоной и нижней мантией – к 2.0 млрд лет;

4) становление режима глобальной тектоники – эндогенная тектоническая активность в сформированных оболочках планеты в форме мобильных литосферных плит и их прогретых фрагментов-слэбов, погружающихся в мантию до границы ядро-мантия, а также мантийных термохимических суперплюмов, зарождающихся в слое *D''*; поверхностное перемещение литосферных плит на ранних глобально-тектонических стадиях с образованием суперконтинентов и их разрушение суперплюмами, восхождение суперплюмов до переходной зоны и верхней мантии, где они перерождаются в поля горячих точек, источников вещества малых плюмов, которые не только создают базальтовые океанические острова и плато, но и участвуют как активные факторы геохимических и петрологических взаимодействий с веществом литосферы, – от 2.0 млрд лет до настоящего времени.

О коренном веществе мантии Земли и ее глобальном магматическом океане

Общий состав мантии Земли на всех ее глубинах от ~50 до 2900 км по составам породообразующих минералов принадлежит к системе $MgO-FeO-CaO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ и отождествляем с химическим составом модельного ультрабазитового пиролита (Ringwood, 1975). Фазовые отношения на солидусе коренного вещества гранат-перидотитовой фации верхней мантии определяются перитектическими реакциями ортопироксена и расплава с образованием клинопироксена (в границах ультрабазитовых составов), а также оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната (с ультрабазит-базитовым изменением составов). При этом реализация эволюционного изменения как ультрабазитовых, так и ультрабазит-базитовых общих составов систем возможна только в условиях фракционной кристаллизации, когда составы остаточных расплавов и вместе с ними общий состав системы непрерывно изменяются по мере фракционного удаления кристаллизующихся минералов (Литвин и др., 2019). Фракционная ультрабазит-базитовая эволюция обеспечивается также в условиях переходной зоны и нижней мантии перитектическими реакциями, соответственно, рингвудита и акимотоита, а также бриджменита с FeO -обогаченными расплавами и образованием в обоих случаях базитовых ассоциаций

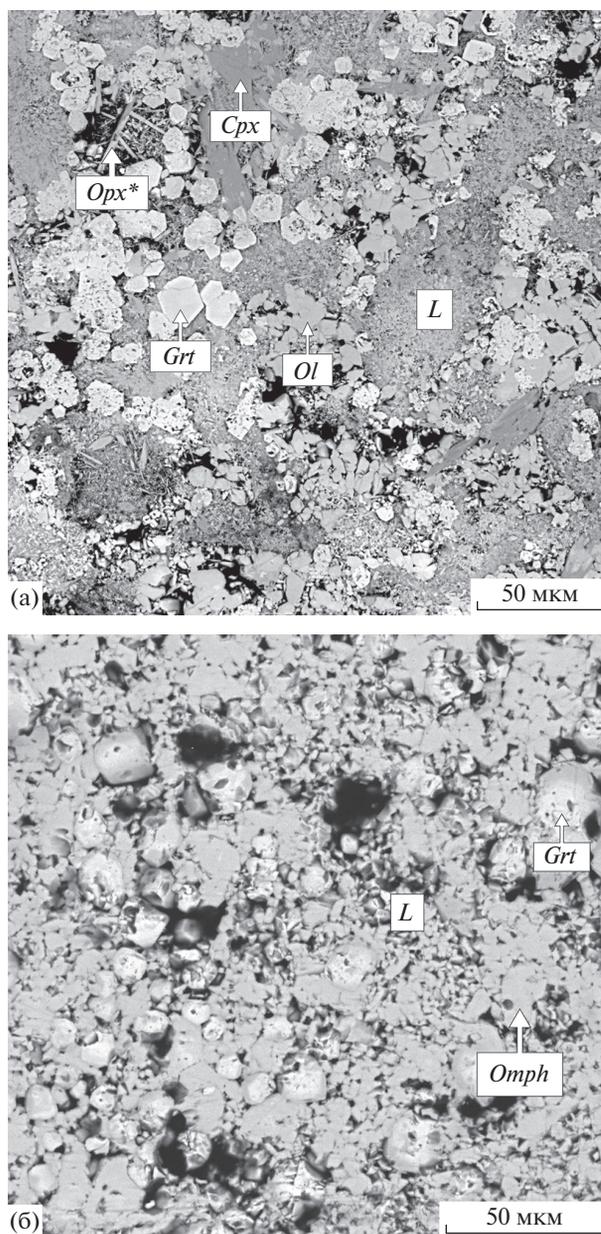


Рис. 11. СЭМ снимки образцов, полученных в эксперименте при 6 ГПа по фазовым отношениям при плавлении системы *Ol–Di–Jd–Grt* (Литвин и др., 2019): а – при 1400°C (ультрабазитовая перидотитовая ассоциация *L + Ol + Cpx + Grt*), б – при 1380°C (базитовая эклогитовая ассоциация *L + Omph + Grt*). Условные обозначения: *L* – расплав, *Ol* – оливин, *Cpx* – клинопироксен, *Omph* – омфациит, *Grt* – гранат, *Opx** – закалочный метастабильный ортопироксен.

магнезиовюстита и стишовита. В ниже-мантийном слое *D''* на границе с жидким ядром Земли можно предположить возможность подобного перитектического превращения постперовскита.

Процессы фракционной ультрабазит-базитовой магматической эволюции мантийного вещества на основе перитектических реакций главных породообразующих минералов могут проявлять-

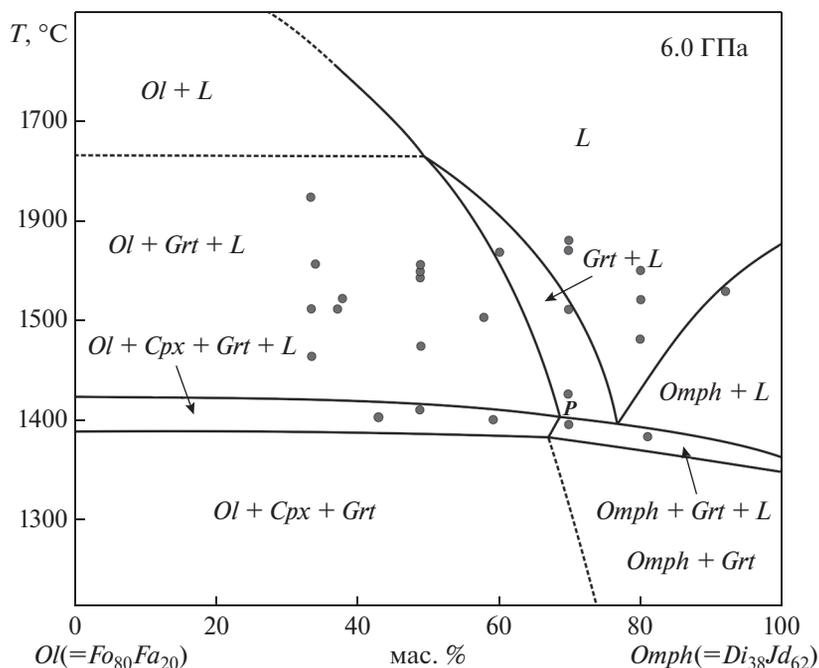


Рис. 12. Диаграмма фазовых отношений при плавлении ультрабазит-базитовой системы $Ol-Di-Jd-Grt$ в ее политермическом сечении $Ol (=Fo_{80}Fa_{20})-Omph (=Di_{38}Jd_{62})$ (Литвин и др., 2019). Условные обозначения: см. рис. 11.

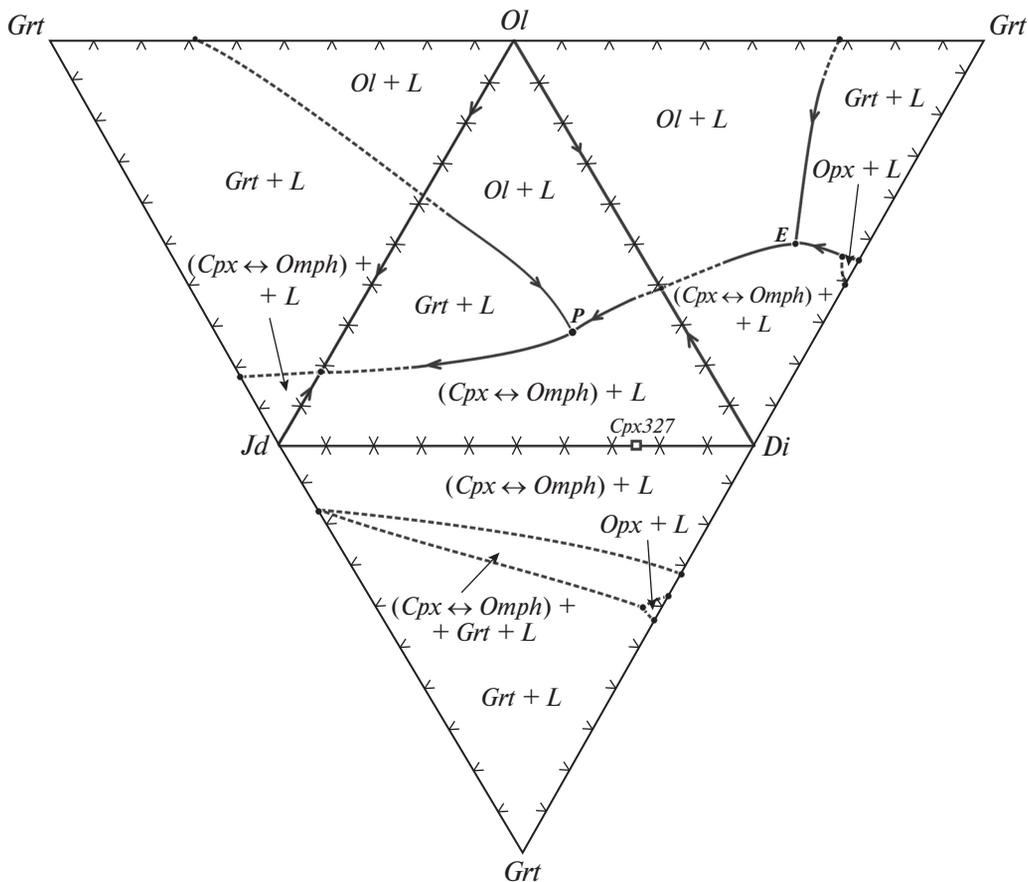


Рис. 13. Диаграмма-развертка ликвидусных фазовых отношений тройных граничных систем ультрабазит-базитовой системы $Ol-Di-Jd-Grt$ по экспериментальным и литературным данным.

ся в различных геотектонических условиях. Коренное вещество как глубинных горизонтов мантии, так и суперплюмов отличается высоким содержанием ультрабазитовых минералов, физические условия для перитектических реакций минимизированы. При этом масштабы влияния примесных смесимых (растворимых) компонентов, включая летучие, на *PT*-условия и фазовые отношения зависят от их концентраций и, вероятно, ограничены на глубинных горизонтах мантии. Однако их значение в отношении температурных режимов и степеней плавления многокомпонентных систем может заметно возрасти в малоглубинных шпинель-перидотитовой и плагиоклаз-перидотитовой фациях верхней мантии и литосфере.

Для представления о химическом составе глобального магматического океана (Anderson, 1989) показательны результаты субсолидусных экспериментов с пиrolитовыми стартовыми составами до 50 ГПа (Akaogi, 2007). Они демонстрируют образование при соответствующих давлениях минеральных фаз и их ассоциаций, аналогичных минералам и дифференцированным ультрабазитовым породам верхней мантии, которые доступны для прямых аналитических исследований не только как герметические включения в алмазах, но и как ксенолиты в кимберлитах (Mathias et al., 1970; Соболев, 1974). Подобным образом экспериментальные фазы при давлениях, соответствующих глубинам переходной зоны и нижней мантии, аналогичны главным минералам герметических включений в сверхглубинных алмазах для этих мантийных оболочек (в отсутствие пород-ксенолитов). Таким образом, согласование минералогических, петрологических и экспериментальных результатов поддерживается представление, что при полном плавлении ультрабазитового вещества мантии Земли образуются расплавы, сопоставимые по составу с пиrolитовыми (Ringwood, 1975; Fiquet et al., 2008). В результате в условиях глобальной кристаллизации магматического океана становится возможным формирование глубинных мантийных оболочек из дифференцированных пород, в основной массе — ультрабазитовых.

О ФИЗИКО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ ВЕЩЕСТВА СУПЕРПЛЮМОВ ПРИ ВОСХОЖДЕНИИ ИЗ СЛОЯ D" НА ГЛУБИНЫ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ И ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Физико-геохимические условия, близкие к равновесным, могут выдерживаться продолжительное время в центральных областях восходящих суперплюмов. При этом диффузионный и конвективный обмен с вмещающей нижней мантией ограничен, повидимому, термоградиентным пограничным слоем между суперплюмом и мантией как в его головной, так и хвостовой частях.

С уменьшением глубины в режиме понижения и давления и температуры могут активизироваться перитектические реакции и, соответственно, процессы ультрабазит-базитовой эволюции в краевых зонах суперплюмов с температурными градиентами, пространство для режимов фракционной кристаллизации при этом расширяется. В этих условиях возможно относительное обогащение вещества суперплюмов легкоплавкими железистыми и щелочными компонентами по отношению к вмещающему веществу мантии, что ведет к возрастанию степени плавления ультрабазитового вещества суперплюмов и, соответственно, массы оливин-нормативных коматиитовых и бальтовых магм. Эти эффекты могут усиливаться при повышении концентрации легкоплавких Na- и Fe-компонентов, а также летучих системы C—O—H.

О физико-геохимических превращениях вещества суперплюмов при формировании полей горячих точек

По сейсмографическим оценкам (Кузьмин и др., 2016) критический момент в эволюции суперплюмов может наступать, вероятно, на глубинах от переходной зоны до малоглубинных фаций верхней мантии при совпадении определенных факторов физико-геохимического и физико-тектонического контроля. В экспериментах при 3–7 ГПа показано первичное выплавление из гранатового перидотита с пиrolитовым составом коматиитовых магм, при этом реститы подобны океаническим перидотитам (Walter, 1998). К главным физико-химическим факторам можно отнести способность к выплавлению больших объемов мало вязких оливин-базальтовых расплавов в ультрабазитовом веществе суперплюмов и их фракционная эволюция, рассмотренная на примере Гавайских толеитов (Clague et al., 1995; Presnal, 1999) (степень плавления возрастает с понижением давления, с повышением содержания летучих компонентов, с активизацией ультрабазит-базитовой магматической эволюции, вплоть до образования кварц-нормативных толеитовых базальтов из оливин-толеитовых).

С процессами плюмовой тектоники связывается образование горячих полей мантии, которые были определены благодаря тому, что вулканически активный очаг магмы (“горячая точка”) может достаточно долго находиться в фиксированной позиции под перемещающейся над ним литосферной плитой, в результате формируются линейные цепочки плюмовых вулканов внутри литосферных плит (Wilson, 1963), как, например, в случае Гавайско-Императорского хребта в Тихом океане (Morgan, 1972). В комплексе главных физико-тектонических факторов необходимо выделить те, которые способствуют распределению больших объемов расплавов из головных частей суперплюмов (Campbell, 2005) в “горячих полях” как совокупности локализованных магма-

тических очагов, способных осуществить подъем больших масс оливин-базальтовых расплавов на поверхность как океанической, так и континентальной литосферы. Среди таких факторов — отностительное возрастание внутреннего давления в головной части суперплюма на определенной глубине, ослабление боковой поддержки расплавленными базальтовыми массами со стороны вмещающих пород, противодействие прочных пород кровли и способность малых плюмов формировать локальные магматические очаги у подошвы литосферы и преодолевать ее при совместном воздействии ба-ротермических и химических факторов.

Участие вещества плюмов в генезисе пород литосферы раскрываются различными методами, включая сейсмотомографические (Condie, 2001). В итоге на поверхности океанической литосферы маловязкие оливин-базальтовые расплавы формируют острова и масштабные океанические плато, составы базальтов которых наименее затронуты вторичными изменениями и в наибольшей степени приближены к материнским расплавам горячих точек и малых плюмов. Сейсмотомографически в истории Земли выявлено 47 горячих точек в пределах 4 “горячих полей мантии”, связанных с активностью Африканского, Тихоокеанского, Центрально-Азиатского и Тасманского суперплюмов, при этом обоснована их связь с современным вулканизмом. Более сложные физико-геохимические взаимодействия установлены для континентальной литосферы.

Таким образом, составы первичных расплавов, производных вещества суперплюмов в условиях верхней мантии, соответствуют оливин-нормативным коматиитам и оливиновым базальтам, которыми сложены океанические острова и лавовые плато. Условия и механизмы первичного выплавления оливиновых базальтов в ультрабазитовом веществе верхней мантии, возможные вариации их составов, а также их ультрабазит-базитовая эволюция с образованием кварцевых толеитов могут быть раскрыты в физико-химическом эксперименте.

О физико-геохимических процессах в базальтовых расплавах малых плюмов при формировании океанических островов и плато

Составы магм “горячих точек” раскрываются высоко-магнезиальными коматиитами и базальтами океанических островов и плато, так как они относительно слабо изменены процессами взаимодействия с коренным веществом океанической литосферы в отличие от их внутриплитовых извержений. Предполагалось, что формирование океанических базальтовых плато (Северно-Атлантическая провинция, Гавайский архипелаг и др.) связано с извержениями головной части суперплюмов, тогда как за образование океанических островов может быть ответственна хвостовая часть плюма при отсутствии головной (Campbell, 2005). Однако ультрабазитовые расплавы

“горячих точек” могли испытывать фракционную ультрабазит-базитовую эволюцию их составов с образованием кварцевых толеитовых базальтов на любом участке их перемещения на поверхность океанической литосферы или континентальных плит. Диаграмма-комплекс составов базальтовой системы оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$ (*Ol*)–нефелин $NaAlSi_3O_8$ (*Ne*)–кварц SiO_2 (*Qtz*)–клинопироксен $[Ca(Mg, Fe)Si_2O_6 \cdot NaAlSi_2O_6]_{ss}$ (*Cpx*) (рис. 14), построенная с использованием обобщенной диаграммы упрощенной базальтовой системы при 1 атм. (Yoder, Tilley, 1962), представляет собой совокупность элементарных диаграмм-симплексов: оливин-нефелиновых базальтов *Ol–Ne*–плагиоклаз $(NaAlSi_3O_8 \cdot CaAl_2Si_2O_8)_{ss}$ (*Pl*)–*Cpx*, оливин-толеитовых базальтов *Ol–Pl–Opx* $(Mg, Fe)SiO_3$ –*Cpx* и кварц-толеитовых базальтов *Opx–Pl–Qtz–Cpx* (каждый симплекс может быть носителем лишь одной неинвариантной 5-фазовой точки — эвтектической или перитектической). Внутренние пограничные системы *Ol–Pl–Cpx* и *Opx–Pl–Cpx* являются барьерами между смежными симплексами для эволюционных изменений составов системы в условиях равновесной кристаллизации за пределы исходного симплекса; однако такие изменения общего состава системы возможны для перитектического симплекса только в режиме фракционной кристаллизации. Ликвидусные фазовые отношения базальтовой системы как многокомпонентной многофазовой системы не исследованы в физико-химическом эксперименте. На основе предварительных оценок упрощенных базальтовых систем в работе (Yoder, 1976) обсуждалась возможность при 1 атм. реакции форстерита и альбит-содержащего расплава в неинвариантной перитектической точке $L + Fo + En + Di + Ab$ (ультрабазитового симплекса *Fo–En–Di–Ab*) с выходом к моноинвариантной ко-текстике $L + En + Di + Ab$ и достижением неинвариантной эвтектики $L + Qtz + En + Di + Ab$ (базитового симплекса *Qtz–En–Di–Ab*). Можно ожидать, что в многокомпонентной базальтовой системе на основе данной реакции становится возможным преодоление межсимплексного барьера в пограничной системе *Opx–Pl–Cpx* с реализацией в режиме фракционной кристаллизации ультрабазит-базитовой эволюции базальтового магматизма малых плюмов. О реальности такого рода процессов однозначно свидетельствуют дифференцированность и сосуществование щелочно-оливиновых и оливиновых базальтов с базитовыми кварцевыми толеитами океанических островов (Коваленко и др., 2006).

Перитектические реакции ультрабазитовых минералов в условиях фракционной кристаллизации обеспечивают полное исчезновение определяющего ультрабазитового минерала и появление базитового.

Об активности горячих точек и малых плюмов в континентальной литосфере свидетельствуют

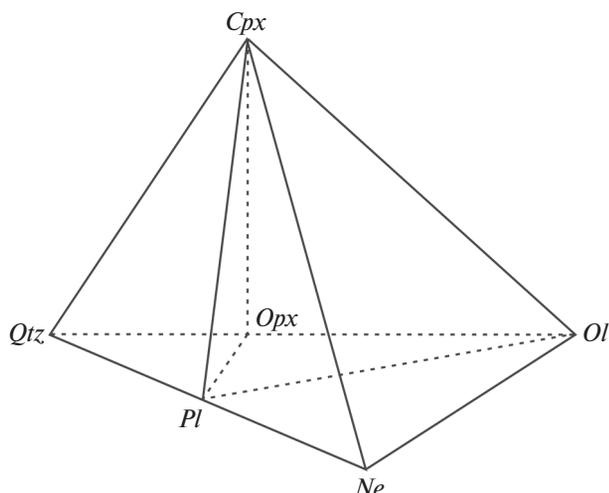


Рис. 14. Схематическая диаграмма-комплекс составов базальтовой системы *Ol-Ne-Cpx-Qtz* как совокупность симплексов – ультрабазитовых щелочно-базальтового *Ol-Ne-Cpx-Pl* и оливин-толеитового *Ol-Pl-Cpx-Opx*, а также базитового *Opx-Pl-Cpx-Qtz*. Символы минералов: *Ol* – оливин, *Opx* – ортопироксен, *Cpx* – клинопироксен, *Ne* – нефелин, *Pl* – плагиоклаз, *Qtz* – кварц.

рифты, протяженные пояса даек, области траппов, магматических плато (Джос, Нигерия); на окраинах континентов и в зонах коллизии – горячая точка Йеллоустона, платобазальты Тибета. В этих случаях характерным является высоко-Мг и высоко-Тi субщелочной и щелочно базальтовый магматизм. К геологическим критериям связи пород литосферы с горячими точками мантии отнесена устойчивая согласованность составов пород с мантийными источниками не только пространственная, так и в геологическом времени (Коваленко и др., 2006). С плюмами связано формирование ультрабазит-базитовых комплексов с благороднометаллической минерализацией.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Многокомпонентная многофазовая система $MgO-FeO-CaO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ мантии Земли является универсальной в главных эпизодах ее физико-геохимической и геотектонической истории. Это заложено первоначально в метеоритно-аккреционных процессах формирования ее оксид-силикат-металлического вещества. Плавление исходно неоднородного вещества планеты сопровождалось как физико-химическим разделением металлических и оксид-силикатных расплавов в силу их полной жидкостной несмесимости, так и гравитационным стягиванием металлических тел к центру планеты с их объединением в ядро. При этом оксид-силикатные расплавы конвективно перемешивались с усреднением их общего пиролитового химического состава на основе системы $MgO-FeO-CaO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$,

создавая глобальный магматический океан. В результате его кристаллизации сложилась мантия Земли с общим пиролитовым химическим составом на всех глубинах, но разделенная на оболочки в соответствии с *PT*-зависимостью физико-химических и физико-химических свойств ее минеральных фаз в широких диапазонах взаимосвязанных давлений и температур (до 130 ГПа и 2600°C на 2900-км границе с ядром). Структура ликвидуса системы системы $MgO-FeO-CaO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$, которая зависит от минерального состава мантийных оболочек, определяет закономерности кристаллизации и ультрабазит-базитовой эволюции магматических оксид-силикатных и алмазообразующих оксид-силикат-карбонатных расплавов локальных мантийных очагов различной глубинности (Litvin, 2017; Spivak, Litvin, 2019).

“Давно признано ... значение физико-химических превращений в недрах Земли, но они неразрывно связаны с изучением геодинамических процессов. Поэтому геохимическая модель может быть построена только на основе геодинамики...” (Добрецов, 2010).

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН 1.08.П “Физика конденсированных сред и материалы нового поколения”, а также тематических проектов ИЭМ РАН АААА-А13-118020590140-7 и АААА-А18-118021990093-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Виноградов А.П. (1961) Происхождение вещества земной коры. *Геохимия*. (1), 3-29.
 Vinogradov A.P. (1961) The origin of the material of the Earth’s crust. *Geochemistry*. (1), 1-32.
 Добрецов Н.Л. (2010). Глобальная геодинамическая эволюция Земли и глобальные геодинамические модели. *Геология и геофизика*. **51**(6), 761-784.
 Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин А.А. (2001) *Глубинная геодинамика*. Новосибирск, ГЕО. 409 с.
 Захаров А.М. (1990) *Диаграммы состояния двойных и тройных систем*. М., Металлургия, 240 с.
 Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Калинина В.В., Каги Х. (2016) Особенности минералогии кальциевых включений в сублитосферных алмазах. *Геохимия*. (10), 919-930.
 Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Kalinina A.L., Kagi H. (2016) The mineralogy of Ca-rich inclusions in sublithospheric diamonds. *Geochemistry Int.* **54**(10), 890-900.
 Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И. (1983) Внутриплитовый магматизм и его значение для понимания процессов в мантии Земли. *Геотектоника*. (1), 28-45.
 Зоненшайн Л.П., Ковалев А.А. (Ред.) (1974). Новая глобальная тектоника. М., Мир, 182 с.
 Каминский Ф.В. *Минералогия и геохимия нижней мантии*. М., ГЕОХИ, 2011, 68 с.
 Кирдяшкин А.А., Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г. (2008) Тепло- и массообмен в термохимическом плюме, расположенном под океанической плитой вдали от оси СОХ. *Физика Земли*. (6), 17-30.
 Кирдяшкин А.А., Кирдяшкин А.Г., Дистанов В.Э., Гладков И.Н. (2016) Геодинамические режимы мантийных термохимических плюмов. *Геология и геофизика*. **57**(6), 1092-1105.

- Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Ковач В.П. (1999) Кораобразующие процессы и структура коры и мантии при формировании Центрально-Азиатского складчатого пояса: изотопные данные. *Геотектоника*. (3), 21-24.
- Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Андреева И.А., Ашихмина Н.А., Козловский А.М., Кудряшова Е.А., Кузнецов В.А., Листратова Е.Н., Лыхин Д.А., Никифоров А.В. (2006) Типы магм и их источники в истории Земли. Ч. 2. М., ИГЕМ РАН. 280 с.
- Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В. (2014) Мантийные плюмы Северо-Восточной Азии и их роль в формировании эндогенных месторождений. *Геология и геофизика*. 55(2), 153-184.
- Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В. (2016) Тектоника плит и мантийные плюмы – основа эндогенной тектонической активности Земли последние 2 млрд лет. *Геология и геофизика*. 57(1), 11-30.
- Кузьмин М., Ярмолюк В., Кравчинский В. (2013) Глубинная геодинамика – основной механизм развития Земли. *Наука в России*. (6), 10-19.
- Литвин Ю.А. (1991) *Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли*. М., Наука. 312 с.
- Литвин Ю.А. (1998) Горячие точки мантии и эксперимент до 10 ГПа: щелочные реакции, карбонатизация литосферы, новые алмазообразующие системы. *Геология и геофизика*. 39(12), 1772-1779.
- 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°C. *ДАН*. 372(6), 808-811
- Литвин Ю.А., Спивак А.В. (2019) Генезис алмазов и парагенетических включений в условиях нижней мантии: строение ликвидуса материнской системы при 26 ГПа. *Геохимия*. 64(2), 128–144.
- Litvin Yu.A., Spivak A.V. (2019) Genesis of diamonds and paragenetic inclusions under lower mantle conditions: the liquidus structure of the parental system at 26 GPa. *Geochem. Int.* 57(2), 134-150.
- 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) Fundamental of mantle carbonatite concept of diamond genesis. *Geochem. Int.* 54(10), 839-857.
- Литвин Ю.А., Кузюра Ю.А., Лиманов Е. (2019) Гранатизация оливины в системе оливин-диопсид-жадеит: роль в ультрабазит-базитовой 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 А.В., Лиманов Е.В., Гаранин В.К. (2020) Генезис алмазонасных 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.
- Палатник Л.С., Ландау А.И. (1961) *Фазовые равновесия в многокомпонентных системах*. Харьков, Изд. ХГУ. 406 с.
- Посыпайко С.А., Тарасевич Е.А., Алексева Е.А., Васина Н.А., Грызлова Е.С., Трунин А.С., Штер Г.Е., Космынин А.С., Васильченко Л.М. (1984) *Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов*. М., Наука. 216 с.
- Соболев Н.В. (1974) *Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии*. Новосибирск, Наука. 264 с.
- Хаин В.Е. (2010). Об основных принципах построения подлинно глобальной модели динамики Земли. *Геология и геофизика*. 51(6), 753-760.
- Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Ковач В.П., Козаков И.К., Котов А.Б., Сальникова Е.Б. (2002) Изотопный состав, источники корового магматизма и строение коры каледонид Озерной зоны Центрально-Азиатского складчатого пояса. *ДАН*. 387(3). 387-392.
- Akaogi M. (2007) Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. *Advances in high-pressure mineralogy* (E. Ontani, Ed.). The Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 421, p. 1-13.
- Anderson D.L. (1989) *The Theory of the Earth*. Cambridge. Boston, Blackwell Sci. Publ., 361 p.
- Bobrov A.V., Litvin Yu.A. (2011). Mineral equilibria of diamond-forming carbonate-silicate systems. *Geochem. Int.* 49(13), 1267-1363.
- Campbell I.H. (2005) Large igneous provinces and the mantle plume hypothesis. *Elements*. 1(5), 265-269.
- Campbell I.A., Griffiths R.W. (1992) The changing nature of mantle hotspots through time: implication to chemical evolution of the mantle. *J. Geol.* 92, 497-523.
- Campbell I.A., Griffiths R.W. (2014) Did the formation of D" cause the Archean-Proterozoic transition? *Earth Planet. Sci. Lett.* 388, 1-8.
- Clague D.A., Moore J.G., Dixon J.E., Friesen W.B. (1995) Petrology of subarctic lavas from Kilauea's Puna Ridge, Hawaii. *J. Petrol.* 36, 299-349.
- Condie K.C. (2001) *Mantle plumes and their record in Earth history*. Cambridge University Press. 305 p.
- Dietz R.S. (1961) Continent and ocean basin evolution by spreading of the sea floor. *Nature*. 190(4779), 854-857.
- Dobretsov N.L., Kirdyashkin A.A., Kirdyashkin A.G., Vernikovskii V.A., Gladkov I.N. (2008) Modelling of thermochemical plumes and implications for the origin of the Siberian traps. *Lithos*. 100, 66-92.
- Dziewonski A.M. (1984) Mapping the lower mantle, determination of lateral heterogeneity up to degree and order 6. *J. Geophys. Res.* B89, 5929-5952.
- Dziewonski A.M., Anderson D.L. (1981) Preliminary reference Earth model. *Phys. Earth Planet. Inter.* 25, 297-356.
- Fabrichnaya O.B. (1995) Thermodynamic data for phase in the FeO–MgO–SiO₂ system and phase relations in the mantle transition zone. *Phys. Chem. Minerals*. 22, 323-332.
- Fiquet G., Guyot F., Badro J. (2008) The Earth's lower mantle and core. *Elements*. 4, 177-182.
- Frost D.J., Poe B.T., Tronnes R.G., Libscke C., Duba F., Rubie D.C. (2004) A new large-volume multianvil system. *Phys. Earth Planet. Inter.* 143, 507-514.
- Fucao Y., Maruyama S., Obayashi S., Inoue H. (1994) Geological implication of the whole mantle P-wave tomography. *J. Geol. Soc. Japan*. 100, 4-23.
- Galimov E.M. (1991) Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 55, 1697-1708.
- Gasparik T., Litvin Yu.A. (2002). Experimental investigation of the effect of metasomatism by carbonatic melt on the composition and structure of the deep mantle. *Lithos*. 60(3-4), 129-143.

- Hess H.H. (1962) History of ocean basins. (A.E.J. Engel; Harold L. James; B.F. Leonard, eds.). Petrologic studies: a volume in honor of A.F. Buddington (PDF). Boulder, CO: Geol. Soc. Amer., p. 599-620.
- Irifune T., Tsuchia T. (2007) Mineralogy of the Earth – phase transitions and mineralogy of the lower mantle. In *Treatise on Geophysics*, Elsevier, p. 33-62.
- Ismailova L., Bykova E., Bykov M. et al. (2016) Stability of Fe-Al-bearing bridgmanite in the lower mantle and synthesis of pure Fe-bridgmanite. *Sci. Adv.* (2), e1600427.
- Ito E., Takahashi E. (1989) Postspinel transformation of the system Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 and some geophysical implications. *J. Geophys. Res.* **94**, 10637-10646.
- Kaminsky F. (2012) Mineralogy of the lower mantle: a review of “super-deep” mineral inclusions in diamond. *Earth, Sci. Rev.* **110**, 127-147.
- Kaminsky F.V. (2017) *The Earth's Lower Mantle. Composition and Structure*. Springer Geology. 331 p.
- Kaminsky F.V., Khachatryan G.K., Andreatza P., Araujo D., Griffin W.I. (2009) Super-deep diamonds from kimberlites in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Lithos.* **112S**(2), 833-842.
- Katsura T., Yoneda A., Yamazaki D., Yoshino T., Ito E. (2010) Adiabatic temperature profile in the mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **183**, 212-218.
- Litvin Yu.A. (2017) *Genesis of Diamonds and Associated Phases*. Springer, 137 p.
- Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Spivak A.V. (2020) Evolution of the mantle magmatism and formation of ultrabasic-basic rock series: importance of peritectic reactions of the rock-forming minerals. Advances in Experimental and Genetic Mineralogy (Litvin Yu.A. and Safonov O.G., eds). Special Publication to 50th Anniversary of D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences), Springer Nature, p. 165-199.
- Maaloe S. (1985) *Principles of Igneous Petrology*. Springer. 374 p.
- Mao W.L., Mao H.-K., Sturhahn W., Zhao J., Prakapenka V.B., Meng Y., Shu J., Fei Y., Hemley R.J. (2006) Iron-rich post-perovskite and the origin of ultralow-velocity zones. *Science* **312**, 564-565.
- Maruyama S. (1994) Plume tectonics. *J. Geol. Soc. Japan.* **100**, 24-49.
- Maruyama S., Santosh M., Windsley B.F. (2007) Superplume, supercontinent and post-perovskite: mantle dynamics and anti-plate tectonics on the core-mantle boundary. *Gondwana Res.* (11), 7-37.
- Mathias M., Siebert J.C., Rickwood P.C. (1970). Some aspects of the mineralogy and petrology of ultramafic xenoliths in kimberlite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **26**, 75-125.
- Morgan W.I. (1971) Convection plumes in the lower mantle. *Nature* **230**, 42-43.
- Morgan W.J. (1972) Deep mantle convection plumes and plate motion. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geols.* **56**, 203-2013.
- Murakami M., Hirose K., Kawamura K., Sata N., Ohishi Y. (2004) Post-perovskite phase transition in $MgSiO_3$. *Science*. **304**, 855-858.
- Nishiyama N., Yagi T. (2003) Phase relation and mineral chemistry in pyrolite to 2200°C under the lower mantle pressures and implications for dynamics of mantle plumes. *J. Geophys. Res.* **108**, 2255-2261.
- Oganov A.R., Ono S. (2004) Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of $MgSiO_3$ in Earth's D' layer. *Nature*. **430**, 445-448.
- Oganov A.R., Ono S. (2005) The high-pressure phase of alumina and implications for Earth's D" layer. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **102**(31), 10828-10831.
- O'Hara M.J. (1968) The bearing of phase equilibria studies on synthetic and natural systems on the origin and evolution of basic and ultrabasic rocks. *Earth Sci. Rev.* (4), 69-133.
- Olson P., Schubert G., Anderson C. (1987) Plume formation in the D"-layer and the roughness of the core-mantle boundary. *Nature*. **327**, 409-413.
- O'Nions R.K., Hamilton P.J., Evensen N.M. (1980) The chemical evolution of the Earth's mantle. *Sci. Amer.* **202**(5), 91-101.
- Presnall D.C. (1999) Effect of pressure on the fractional crystallization of basaltic magma. In *Mantle Petrology: Field Observation and High Pressure Experimentation. A Tribute to Francis R. (Joe) Boyd* (Fey Y., Bertka C.M., Mysen B.O., Eds). The Geochem. Soc. Spec. Publ. No. 6, Houston, TX, University of Houston, p. 209-224.
- Rhines P.N. (1956) *Phase Diagrams in Metallurgy: Their Development and Application*. London, McGraw-Hill Book Company, Inc. 348 p.
- Ringwood A.E. (1975) *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*. New York, McGraw-Hill. 618 p.
- Spetsius Z.V., Taylor L.A. (2008) *Diamonds of Siberia. Photographic Evidence for Their Origin*. Lenoir City, Tennessee, Tranquility Base Press. 278 p.
- Spivak A., Litvin Yu. (2019) *Evolution of Magmatic and Diamond-Forming Systems of the Earth's Lower Mantle*. Springer Geology, 95 p.
- Stachel T., Brey G.P., Harris J.W. (2005) Inclusions in sublithospheric diamonds: glimpses of deep Earth. *Elements*. **1**(2), 73-78.
- Takayuki I., Kojitani H., Akaogi M. (2011) Post-spinel transitions in pyrolite and Mg_2SiO_4 and akimotoite-perovskite transition in $MgSiO_3$: precise comparison by high-pressure high-temperature experiments with multi-sample cell technique. *Earth Planet. Sci. Lett.* **309**, 185-197.
- Taylor A. and Anand M. (2004) Diamonds: time capsules from the Siberian mantle. *Chem. Erde-Geochim.* **64**, 1-74.
- Tomioka N., Fujino K. (1999) Akimotoite, $(Mg,Fe)SiO_3$, a new silicate mineral of the ilmenite group in the Tenham chondrite. *Amer. Mineral.* **84**, 267-271.
- Tschauner O., Ma C., Beckett J.R., Prescher C., Prakapenka V.B., Rossman G.R. (2014) Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite. *Science* **346**(6213), 1100-1102.
- Urey H.S. (1952) *The Planets*. New Haven, Yale Univ. Press. 245 p.
- Urey H.S. (1962) Evidence regarding the origin of the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **26**, 1-13.
- Walter M.J. (1998) Melting of garnet peridotite and the origin of komatiite and depleted lithosphere. *J. Petrol.* **39**(1), 29-60.
- Wilson J.T. (1963) A possible origin of the Hawaiian Islands. *Can. J. Phys.* **41**, 863-866.
- Wood J.A. (1962) Chondrites and origin of the terrestrial planets. *Nature*. **194**, 127-130.
- Yoder H.S., Tilley C.E. (1962) Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems. *J. Petrol.* **3**(3), 342-532.
- Yoder H.S., Tilley C.E. (1976) *Generation of Basaltic Magma*. Wash., Nat. Acad. Sci.
- Zhao D. (2007) Seismic images under 60 hotspots: Search for mantle plumes. *Gondwana Res.* (12), 335-355.
- Zonenshain L.P., Kuzmin M.I., Bocharova N.Yu. (1991) Hot-field tectonics. *Tectonophysics*. **199**, 165-192.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ МЕТАЛЛОВ И ОЦЕНКА ИХ БИОДОСТУПНОСТИ В ВОДАХ СУШИ АРКТИЧЕСКОГО РЕГИОНА (ПРЕДЛОЖЕНИЯ К НОРМАТИВАМ КАЧЕСТВА ВОД)

© 2021 г. Т. И. Моисеенко^а, *, Н. А. Гашкина^а, М. И. Дину^а

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

*e-mail: moiseenko@geokhi.ru

Поступила в редакцию 12.05.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 27.11.2020 г.

В работе освещается уязвимость вод суши арктических регионов к региональным и глобальным потокам полиметаллического загрязнения, которая требует особых подходов к нормативам качества вод. Показано, что в большинстве случаев металлы присутствуют в низко минерализованных водах северных территорий в их ионных формах, которые определяют их высокую биодоступность для водных обитателей. Разработана модель расчета ионных форм нахождения металлов, в основе которой лежит математическое моделирование химических реакций, протекающих в природных водах. Для 22 ареалов исследований на Кольском регионе определены концентрации металлов (Hg, Cd, Pb, Ni, Cu, Al, Sr) и рассчитаны формы их нахождения в воде. В этих же точках изучена аккумуляция металлов в различных системах организма рыб (на примере сига). Показано, что биогеохимическая активность конкретных металлов определяет в первую очередь соотношение лабильных и нелабильных форм их нахождения в воде. Дана оценка биодоступности форм металлов в зависимости от геохимических условий водной среды и форм нахождения металлов (*in situ*) по результатам оригинальных исследований на озерах региона. Методами многомерного шкалирования и RDA-техники выявлены связи между содержаниями металлов в системах организма рыб и содержанием форм металлов в воде. Предложены значения предельно допустимых концентраций металлов с учетом их высокой биодоступности в северных низко минерализованных водах.

Ключевые слова: арктические регионы, воды суши, металлы, формы нахождения, биодоступность, аккумуляция, допустимые концентрации

DOI: 10.31857/S0016752521070050

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностные воды суши являются компонентом природы, сознательные преобразования или попутные изменения которых в результате человеческой деятельности наиболее существенные. Антропогенный фактор в формировании химического состава вод суши становится по значимости в одном ряду с природными геохимическими и биологическими процессами. Климатический фактор также влияет на качество вод через изменение гидрологических и биогеохимических циклов элементов, их биодоступности и экотоксичности. Вода — жизненно необходимый ресурс для всех живых организмов, включая человека, и среда обитания для водных организмов, ее качество может быть оценено по отношению к живым системам. В основе методов оценки качества вод (в экспериментальных или натуральных условиях) лежит изучение влияния свойств вод на водные экосистемы и их структурные элементы — отдельные организмы, популяции или сообщества. Рыбы (*in si-*

tu) являются информативным индикатором качества вод и здоровья экосистем (Моисеенко, 2008; Whitfield, Elliott, 2002; Moiseenko et al., 2019).

Повышение уровня содержания металлов в водах суши наблюдается практически повсеместно как следствие их рассеивания в биосфере под влиянием как региональных выбросов металлургических производств и тепловых станций, так и трансграничных переносов. В снежном покрове Гренландии и высокой Арктике обнаружены повышенные концентрации таких опасных элементов как Hg, Cd и Pb (АМАР, 2002). Угроза нарастания содержаний металлов, связана с тем, что, попадая в окружающую среду, они включаются в биогеохимические циклы и накапливаются в живых организмах, включая человека, оказывая токсическое действие на них (Ковальский, 1974; Ермаков, Тютиков, 2008; Bjerregaard, Andersen, 2014; Amde et al., 2017; Moiseenko et al., 2018).

Несмотря на то, что большинство металлов в малых количествах необходимы для нормального

функционирования водных организмов, в более высоких концентрациях они являются токсичными. Неэссенциальные микроэлементы, такие как Cd, Hg и Pb известны как высокотоксичные (Handbook on the Toxicology of Metals, 2014). Эко-токсичность металлов для водных обитателей во многом определяется формами их нахождения, которые определяют их биодоступность – способность проникать и аккумулироваться в живых организмах, вызывая патологические нарушения (Жулидов, 1988; Моисеенко, 2019; Gandhi et al., 2011; Väänänen et al., 2018). Известно, что в природных водах металлы могут быть инактивированы путем связывания их с органическими лигандами природных вод (Варшал и др., 1979; Лапин, Красюков, 1986; Дину, 2017)

Природа Арктической зоны чрезвычайно уязвима к загрязнению в силу низкого уровня масс и энергообменов в холодных широтах. В России качество вод и загрязнение водного объекта оценивается на основе установления превышения измеренных концентраций отдельных элементов и веществ к их Предельно допустимым концентрациям (ПДК), которые применяются для всех типов вод: от Арктики до степных регионов. Информация о предельно допустимых концентрациях тех или иных металлов в России (Перечень..., 1999), как и в Западных странах руководство по определению качества вод для водной жизни (Guideline, GL) (European commission, 2011; ССМЕ, 2007; U.S. EPA, 2004) основывается на экспериментальных работах в аквариумах с тест-объектами. Эксперименты проводятся по принципу: один металл – организмы одного вида (возможно 2–3 тест-объекта). Экспериментальные работы с определением токсичных свойств элементов на тест-объектах (водных организмах) дают информацию об относительной опасности металлов в сопоставлении с друг другом. Однако параметры эксперимента и используемые тест-организмы имеют мало общего с природными условиями и популяциями.

В настоящее время управленческие организации в сфере охраны окружающей среды заявили о необходимости включения методов определения биодоступности металлов в оценки рисков загрязнения вод металлами и в экологическое регулирование качества вод (Smith et al., 2015; Magalhaes et al., 2015; Merrington et al., 2016; Väänänen et al., 2018). Недавно принятая Водная рамочная директива по качеству вод в ЕС подчеркивает необходимость включения в стандарты качества вод для Ni и Pb концентрации их биодоступных форм (European Commission, 2013). Агентство по охране окружающей среды США уже внедрило инструмент оценки биодоступности Cu в нормирование загрязнения вод этим элементом (U.S. EPA, 2007). В основе моделей лежит определение количества ионов металлов, которые обладают наибольшей проникающей способностью, т.е. биодоступностью.

Однако, существует ряд проблем применимости моделей биотических лигандов (BLM) для пресных мягких и ультрамягких вод, каковыми являются воды арктического бассейна. Например, из примерно 1500 обследованных озер и рек Швеции, половина оказалась за пределами калибровки BLM по величинам pH, POB и особенно из-за низкой карбонатной щелочности. При тестировании трех различных доступных сегодня моделей BLM по токсичности меди получали большую и статистически значимую разницу между результатами моделирования. Наибольшая неадекватность рассчитанных концентраций без эффекта токсичности получена в области низкой жесткости воды (Hoppe et al., 2015). В моделях сложно учесть все сопутствующие гидрологические и физико-химические факторы, которые влияют на формы нахождения металлов.

Целью работы было:

- Определить содержания общих и биодоступных форм металлов (Hg, Cd, Pb, Ni, Cu, Al, Sr), основываясь на математическом моделировании химических реакций, протекающих в природных водах и опираясь на фундаментальные законы аналитической и физической химии;
- Установить аккумуляцию металлов в различных системах организма типичного северного вида рыб (на примере сига *Coregonus lavaretus* L.) и выявить связь интенсивности биоаккумуляции с биодоступными формами содержания в воде (*in situ*) по результатам оригинальных исследований на озерах Кольского Севера России;
- Предложить корректировки к нормативам качества вод для Арктических регионов по содержаниям опасных металлов с учетом их биодоступности в низкоминерализованных водах суши холодных широт.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Объекты исследований

Объектами исследований были субарктические озера, расположенные на Северо-Западе России (Кольский Север). Схема расположения озер и точек обследования представлена на рис. 1. Среди всех арктических регионов этот регион является наиболее индустриально развитым, здесь сосредоточены плавильные медно-никелевые и горнорудные производства. Наиболее крупным озером среди исследованных является озеро Имандра, которое состоит из трех плесов (Большая, Йокостровская и Бабинская), соединенных узкими проливами. Остальные озера являются придаточной системой озера Имандра, воды из которых поступают в озеро Имандра. По своему генезису послеледниковому периода все озера характеризуются как олиготрофные, с ультрапресными водами, что типично для озер субарктической зоны.

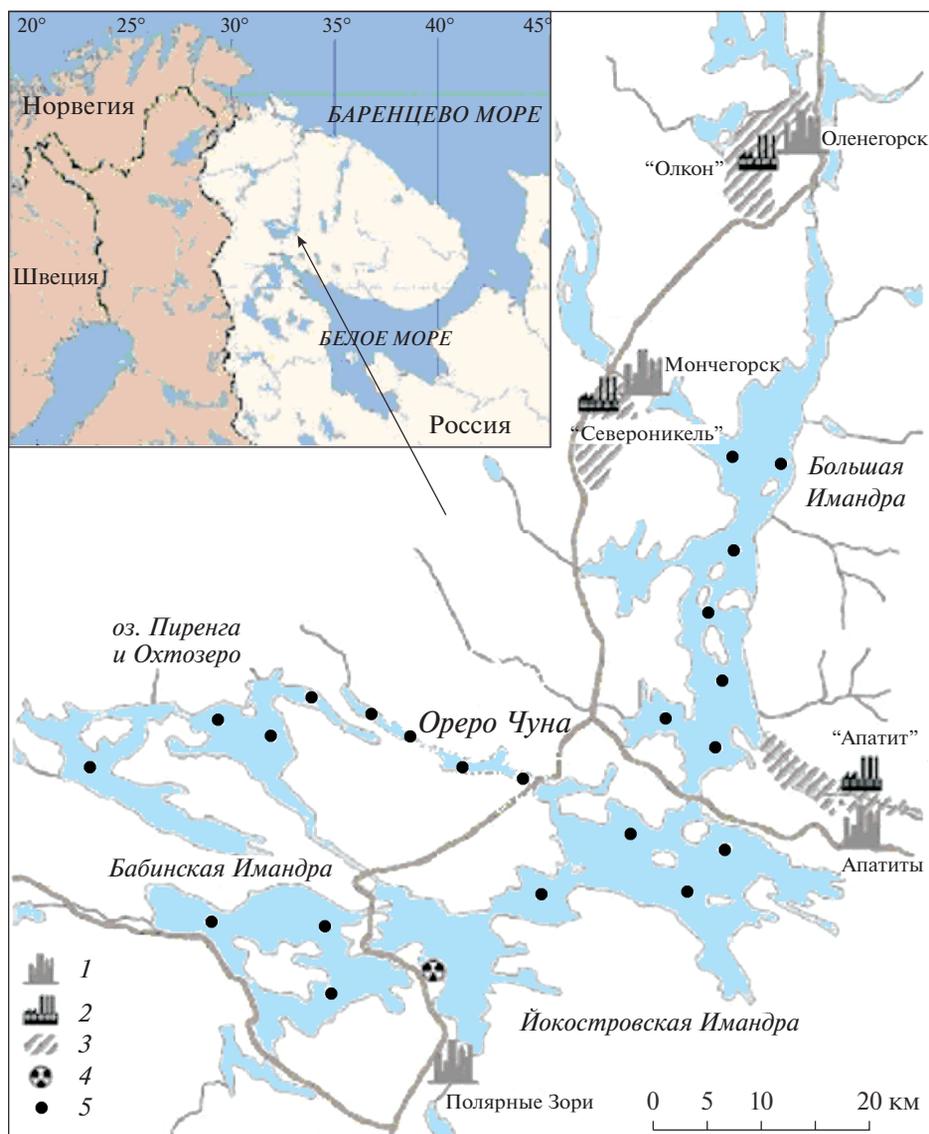


Рис. 1. Картограмма исследуемого региона (1 – город; 2 – крупные промышленные предприятия; 3 – промзоны, отстойники, хвостохранилища; 4 – Кольская АЭС; 5 – станции отбора проб воды и вылова рыб).

Исследуемые озера различаются по степени антропогенного влияния и геохимическим условиям формирования вод. Озеро Имандра (северный плес Большой Имандры) подвержены влиянию антропогенной нагрузки со стороны крупных металлургических и горно-обогатительных производств. Комбинат «Североникель» на протяжении многих лет являлся источником загрязнения озера сточными водами, содержащими тяжелые металлы. Загрязненные воды распространялись в Йокостровскую Имандру. Водосборная система, включая озера придаточной системы озера Имандра, были подвержены воздушному загрязнению дымовыми выбросами со стороны указанного производства, содержащими диоксид серы и аэрозоли металлов.

Были выделены определенные участки на озерах (22 локации) для гидрохимических и гидробиологических исследований (рис. 1). В этих локациях, различающихся по уровню и спектру загрязнения вод металлами, проведено определение химического состава вод, рассчитаны и измерены формы нахождения металлов, а также определены их содержания в органах и тканях рыб. Подчеркнем, что обследовался определенный ареал, который включал не менее 10 проб воды, при этом в каждом ареале производился отлов не менее 10 особей рыб).

Определение химического состава вод и металлов в воде

Пробы воды отбирались в полиэтиленовые бутылки фирмы Nalgen®, поверхность материала ко-

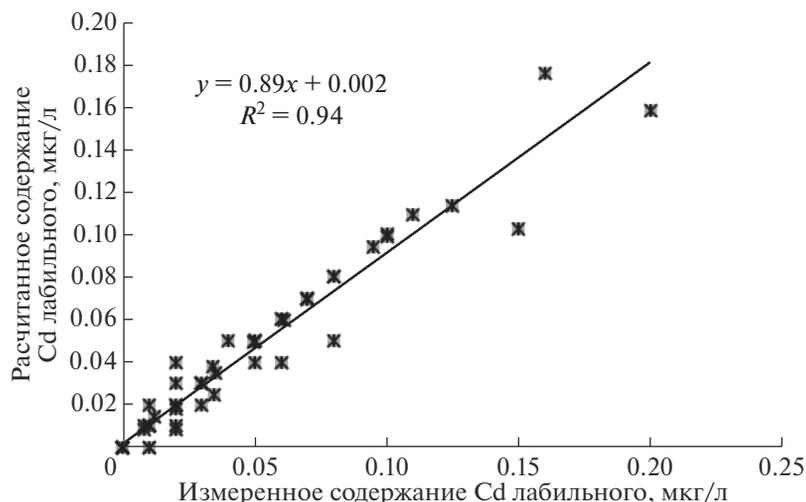


Рис. 2. Сравнение результатов измеренных величин Cd лабильного с рассчитанными данными этой формы нахождения элемента.

торых не имеет сорбирующих свойств. Бутылки были тщательно очищены в лаборатории и непосредственно перед отбором дважды ополаскивались водой из исследуемого озера. Отдельно отливались пробы воды объемом 20 мл для определения концентраций металлов. Образцы помещались в темные контейнеры и в охлажденном виде (приблизительно +4°C) транспортировались в сжатые сроки в лаборатории для дальнейшего анализа. В каждом озере обследовался ареал возможного обитания рыб, который включал не менее 15 проб воды (поверхность и дно).

Химический состав вод: pH, электропроводность (χ), Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , щелочность (Alk), SO_4^{2-} , Cl^- , цветность (Цв), содержание органического вещества (DOC) по перманганатной окисляемости, NO_3^- , NH_4^+ , общего азота (TN), PO_4 , общего фосфора (TP), Si выполнены по единым методикам в Институте Проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН (ИППЭС КНЦ РАН) в соответствии с рекомендациями (Eaton, 1992). Концентрации микроэлементов в подготовленных водных пробах определялись атомно-абсорбционным методом (GFAAS, model Perkin-Elmer – 5000, Corp., Norwalk, USA) с непламенной атомизацией (HGA-400) в лаборатории ИППЭС КНЦ РАН. Контроль качества измерений осуществлялся при жестком внутрилабораторном контроле, корректность полученных результатов подтверждалась ежегодными международными интеркалибрациями аналитических измерений лаборатории.

Формы нахождения металлов в воде

Формы нахождения элементов в водных пробах рассчитывались с помощью разработанной компьютерной программы, патент "ACIDFORMMET" № 2015 617036. (Дину, Моисеенко, 2015). В основе

расчетов лежат: моделирование уравнений материального баланса; математическое выражение констант равновесий; уравнения электронейтральности; уравнения протонных равновесий в условиях конкурирующих реакций. В качестве исходных данных использовались физико-химические параметры водной среды.

Верификации модели была проведена на основе более 100 озер Кольского полуострова, в которых были измерены лабильной и нелабильной формы. При натурном определении физико-химических форм элементов в природных водах следовали методике (Родюшкин, 1995), позволяющей определять содержания металлов в формах, входящих в состав взвешенной и растворенной фракций с последующим разделением последней на удаляемые и не удаляемые ион-обменной смолой (Dowex 50W-X8, 50–100 mesh в Na^+ форме), т.е. на лабильные и нелабильные относительно смолы. К лабильным формам условно относятся неорганические соединения металлов, ионные формы и слабосвязанные с органическими компонентами; к нелабильным – металлы, наиболее прочно связанные с органическим веществом вод. На рис. 2 показана корреляция между измеренными и рассчитанными данными по Cd, которая показала хорошую сопоставимость и правомерность использования расчетных данных в дальнейших исследованиях.

Содержания металлов в органах и тканях рыб

Объектом для изучения биоаккумуляции был выбран сиг (*Coregonus Lavaretus L.*), который ведет достаточно оседлый образ жизни и больших миграций не совершает. Имеет обширные ареалы своего распространения в озерах субарктической зоны. Отбор проб от рыб осуществлялся в полевых условиях в один и тот же период (сентябрь)

одновременно с обследованием гидрохимических условий их обитания. Чтобы свести к минимуму интернальные факторы, такие как созревание и возраст рыб, пробы отбирались в сентябре у неполовозрелых рыб в возрасте 4+ и 5+.

Биологические образцы высушивали до постоянного веса при 105°C. На анализ содержания элементов отбирались жабры, печень, почка, мышцы и скелет. Подготовка проб осуществлялась методом мокрого разложения в концентрированной азотной кислоте с добавлением перекиси водорода. Определение элементов в пробах воды в биологических образцах проводилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой атомизацией на приборах фирмы Perkin-Elmer (Perkin-Elmer-5000, Aanalyst-800 с Зеemanовским корректором фона). Содержание ртути определялось на анализаторе ртути FIMS-100 (фирмы Perkin-Elmer). Для приготовления шкал использовались стандартные растворы фирмы Merck. Общий объем проб органов и тканей на содержание в них микроэлементов превысил 1500 образцов.

Учитывая, что объем выборок неравнозначен по содержанию металлов в воде и в системах организма рыб, определялось их средневзвешенное значение по 22 районам. Каждая из выборок обеспечена большим объемом измерений (>10), что значительно повысило точность и достоверность результатов.

Статистическая обработка данных

Математическая обработка данных проведена с использованием пакета "Statistica", версия 12, фирмы "StatSoft Inc.". Мы использовали аппарат множественной регрессии для понимания влияния факторов среды и форм нахождения металлов на их биодоступность. Проведена статистическая обработка данных методами многомерного шкалирования (redundancy analysis, RDA) для наиболее показательных элементов – Cu, Ni, Cd, Pb, а также модельное распределение для Hg по данным рассчитанных форм нахождения в воде и измеренных концентраций в органах рыб. Суть метода сводится к выявлению "сродства" содержания элементов в органах рыб к наиболее предпочтительным формам их существования в природных водах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав вод и формы нахождения металлов

Для удобства интерпретации данных результаты химических измерений были сгруппированы по 4 крупным водным объектам (табл. 1). Северная часть озера Имандра (Большая Имандра) подвержена наибольшему антропогенному влия-

нию. Этот участок отличается от природных характеристик более высокой электропроводностью и концентрацией техногенных сульфатов, а также концентрацией фосфора. В данном плесе наиболее высокие концентрации Ni и Cu, как следствие влияния сточных вод комбината "Североникель". Здесь прослеживаются более высокие концентрации Al и Sr.

Йокостровская и Бабинская Имандра подвержена косвенному влиянию техногенной нагрузки вследствие распространения разбавленного потока сточных вод из Большой Имандры. В этих водоемах также более высокая электропроводность и концентрации сульфатов по сравнению с природными характеристиками, тогда как содержания Ni и Cu, сокращается почти в два раза, включая их неорганические формы. Концентрации Al и Sr лишь незначительно снижаются в этих плесах.

Озера Пиренга и Охтозеро расположены на значительном удалении от промышленной деятельности, поэтому их воды практически соответствуют природным – низкие показатели электропроводности и содержания минеральных солей. Для вод этих озер характерны повышенные концентрации растворенного органического углерода. Более высокий показатель цветности свидетельствует о влиянии небольшой заболоченности водосбора по сравнению с озером Имандра. Содержание Pb, Ni и Cu здесь ниже, что связано с удаленностью расположения этих водоемов от промышленных центров.

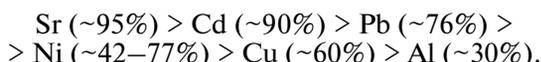
Озеро Чуна окружено гористой местностью (Чуна-тундрами), водосбор сложен кристаллическими породами. Поэтому здесь наиболее низкие показатели электропроводности вод и содержания органического вещества, также более низкие содержания ряда элементов. Исключение составляют немного более высокие концентрации Ni и Cu по сравнению с Пиренгскими озерами, как следствие влияния воздушного распространения выбросов от комбината "Североникель".

Расчеты и натурные измерения форм нахождения металлов показали большое сходство распределения элементов на органические и неорганические формы миграции элементов в водах исследованных озер (рис. 3). Как указывалось выше, лабильные формы представлены связанными с неорганическими анионами соединениями металлов, ионными акваформами, а также слабосвязанными комплексами металлов с органическим веществом. В свою очередь, нелабильные формы – это наиболее прочно связанные с органическим веществом соединения металлов. Соотношения ионов металлов и их связанных форм в воде для каждого металла специфично, но достаточно близко во всех исследованных водоемах. По количеству свободных ионов (осредненные

Таблица 1. Медиана и пределы варьирования (в скобках) гидрохимических параметров и содержание металлов в воде исследуемых водоемов

Параметр	Большая Имандра	Йокостровская и Бабинская Имандра	Пиренга и Охтозеро	Озеро Чуна
pH	7.31 (6.89–7.62)	7.27 (6.85–7.44)	7.22 (7.04–7.29)	6.89 (7.04–7.29)
Электропроводность, мкСм/см	112 (99.5–128)	91.2 (55.3–112)	41.2 (31.2–47.1)	25.0 (19.3–27.0)
Ca, мг/л	3.8 (3.2–4.6)	3.8 (3.2–4.0)	3.4 (2.7–3.6)	2.2 (1.8–2.5)
Mg, мг/л	1.1 (1.0–1.3)	1.1 (1.0–1.1)	1.2 (0.80–1.3)	0.76 (0.63–0.85)
Na, мг/л	16.5 (14.3–20.2)	6.0 (5.7–6.3)	2.8 (2.0–3.1)	1.2 (1.1–1.4)
K, мг/л	2.4 (1.8–3.6)	1.3 (1.2–1.4)	0.94 (0.74–1.3)	0.33 (0.27–0.39)
Alk, мкг-экв/л	362 (321–443)	283 (270–290)	262 (183–296)	110 (106–158)
SO ₄ , мг/л	26.3 (19.6–32.4)	18.5 (8.34–25.5)	5.39 (3.95–5.83)	2.81 (2.59–4.62)
Cl, мг/л	5.2 (4.7–7.4)	2.2 (1.9–2.3)	1.0 (0.90–1.2)	0.95 (0.65–1.1)
Жесткость, мг/л как CaCO ₃	26.5 (22.9–31.4)	25.0 (20.0–28.1)	10.5 (6.00–18.5)	9.96 (8.28–12.1)
Цветность, °Pt-Co	9.5 (7.0–18.5)	10.5 (6.0–18.5)	30 (5.0–30.5)	27 (14–34)
DOC, мгС/л	3.69 (3.53–4.58)	3.67 (3.28–4.45)	4.66 (4.36–4.71)	3.79 (3.51–4.45)
TP, мкгP/л	29 (17–76)	13 (4.5–36)	6.5 (4.5–6.5)	4.0 (4.0–8.0)
Cd, мкг/л	0.05 (<0.05–0.36)	0.10 (<0.05–0.16)	0.10 (<0.05–0.11)	0.08 (<0.05–0.13)
Pb, мкг/л	0.15 (0.10–0.30)	0.35 (0.20–0.55)	<0.1 (<0.1–0.18)	<0.1 (<0.1–0.60)
Ni, мкг/л	10.1 (6.15–28.8)	5.05 (1.80–13.2)	0.80 (0.65–1.00)	1.65 (1.00–2.40)
Cu, мкг/л	4.90 (3.85–7.20)	3.35 (2.00–6.40)	0.80 (0.65–1.00)	1.55 (1.00–2.00)
Al, мкг/л	71.0 (19.0–175)	31.5 (14.5–157)	26.0 (20.0–37.5)	32.0 (17.0–41.0)
Sr, мкг/л	61.0 (37.5–112)	55.0 (32.5–75.5)	61.5 (39.5–81.5)	13.5 (8.90–47.2)

данные) исследованные металлы располагались в следующем порядке:



Высокая вариабельность прослеживалась для никеля. Концентрации его лабильных форм увеличивались в загрязненных водоемах, как следствие влияния распространения сточных вод, с которыми он поступает в ионных формах. В исследованных 22 ареалах условия водной среды варьировались в небольших пределах (за исключением плеса Большая Имандра) по содержаниям солей, органическому веществу и концентрациям металлов (табл. 1).

В экспериментах значительно легче выявить влияние тех или иных параметров на процессы комплексобразования по сравнению с исследованиями на природных водоемах. В наших работах вариабельность геохимических условий была свойственной водам суши арктического бассейна. Как отмечалось, теоретические модели биотических лигандов (BLM) не применимы для вод суши арктического бассейна (Норре et al., 2015). В плесе Большая Имандра процент содержания элементов в неорганических формах высок в зоне распространения сточных вод к-та “Североникель”, для Ni процент ионных форм здесь достигает до 90%, для меди – до 70%. По мере распространения сточных вод концентрации ионных форм этих элементов снижаются как следствие связывания их органическим веществом природных вод. Если ионные формы Al не превышает 50%, то ионы Sr превалируют во всех плесах. В Пиренгских озерах и Охтозере вследствие повы-

шенных содержаний органического вещества возрастает доля органических форм изученных элементов. Для Cd почти 90% составляют ионные формы металлов от общей концентрации элемента в воде для всех исследованных озер. Для Pb процент ионов в воде по отношению к связанным формам также высок.

Особенности аккумуляции металлов в рыбах и оценка их биодоступности

Концентрации свободных ионов металлов в водной среде, которые могут быть доступны организмам, часто ниже по сравнению с общим содержанием металлов и могут изменяться в зависимости от ряда геохимических факторов. Биодоступность элементов зависит от природы иона и условий водной среды, которые влияют на форму существования металла. (Ehlers, Luthy, 2003; Bjerregaard, Andersen, 2014). Металлы, связанные в комплексы с природными макромолекулами органического вещества, мало доступны водным организмам, в то время как неорганические комплексы или ионы металлов обладают более высокой проникающей способностью (Dudal, Gérard, 2004; Smith et al., 2015 Magalhaes et al., 2015). Однако это положение нельзя экстраполировать на все металлы-микроэлементы. В ряде работ высказывается сомнение, что свободный ион металла – самая биологически доступная форма элемента (Campbell, 1995). Известно, что метилирование ртути заметно усиливает ее поглощение рыбами и токсичные эффекты (Davidson, Costa, 2014).

Концентрации металлов в рыбах исследованных водоемов представлены в табл. 2. Мы исполь-

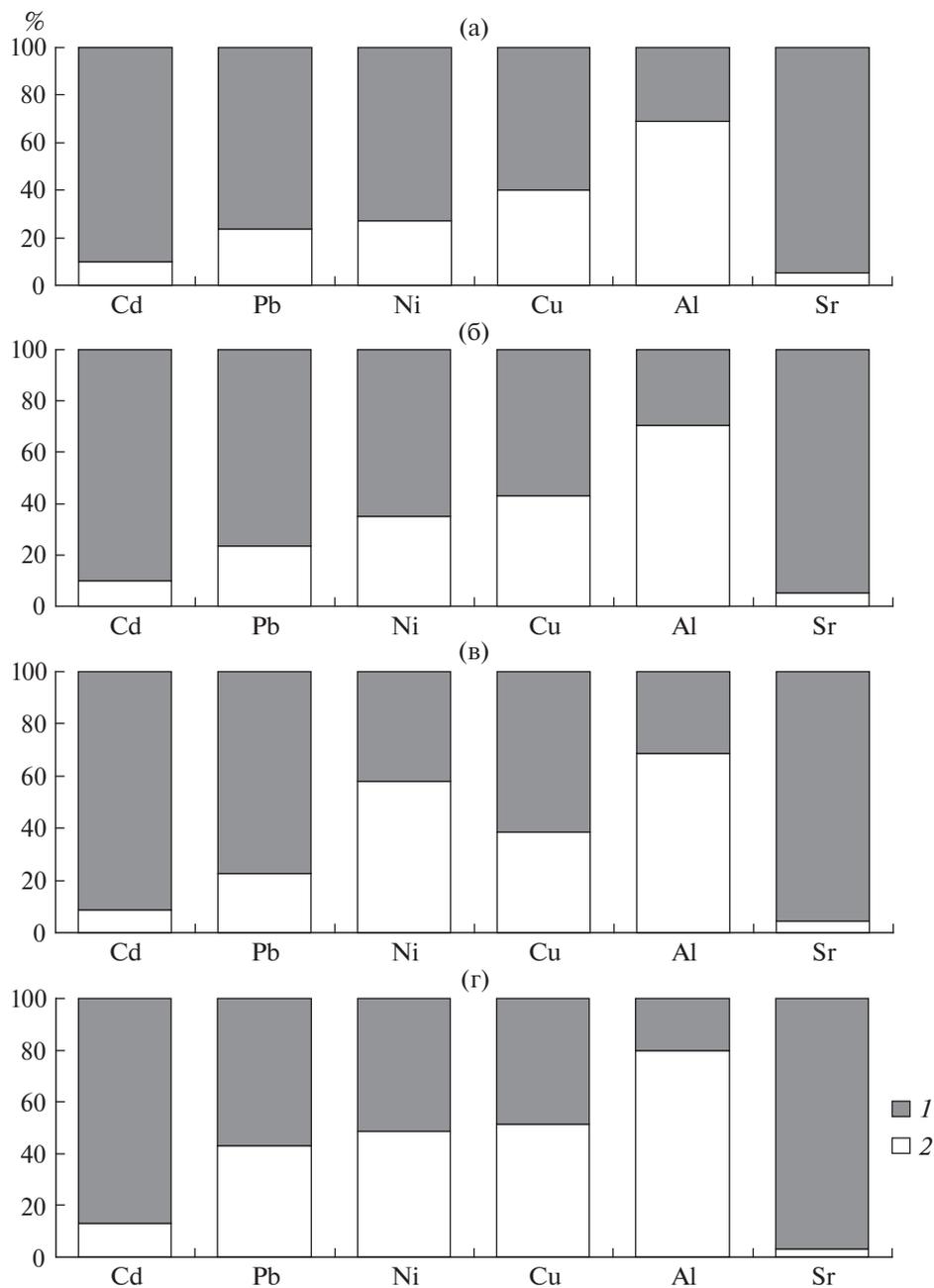


Рис. 3. Неорганическая (1) и органическая (2) форма металлов в воде Большой Имандры (а), Йокостровской и Бабинской Имандры (б), Пиренги и Охтозера (в) и озера Чуна (г).

зовали аппарат множественной регрессии для понимания влияния факторов среды и форм нахождения металлов на их биодоступность и проникающую способность в организм рыб путем поиска зависимостей по результатам натуральных исследований. В качестве независимого параметра использовалось значение содержания металла в органе (мг/г сух. в-ва), в качестве переменных: содержание металла в воде (неорганической и органической формы, мкг/л), такие показатели как рН и жесткость воды (мг/л), РОВ (мг/л). Были

выявлены достоверные связи (при $p \leq 0.05$, $n = 22$) между аккумуляцией металлов в органах и тканях рыб и содержаниями той или иной формы в воде, а также показателями геохимических условий водной среды (табл. 3). Следует отметить, что рН вод и содержание органического вещества имело положительную корреляцию, что указывало вклад органического вещества, тогда как жесткость и рН – отрицательную ($r \geq 0.7$, при $p \leq 0.01$).

Ртуть. Глобальные проблемы переноса Hg в арктические регионы широко известны. Еще в

Таблица 2. Медиана и пределы варьирования (в скобках) концентраций металлов (мкг/г сух. в-ва) в органах и тканях сига, выловленных из исследуемых водных объектов

Металл	Большая Имандра	Йокостровская и Бабинская Имандра	Пиренга и Охтозеро	Озеро Чуна
Hg _{жабры}	0.014 (0.004–0.490)	0.071 (0.010–0.145)	0.036 (0.023–0.058)	–
Hg _{печень}	0.095 (0.030–0.568)	0.152 (0.063–0.578)	0.214 (0.073–0.713)	–
Hg _{почка}	0.058 (0–0.480)	0.161 (0.019–0.503)	0.123 (0.006–0.382)	–
Hg _{мышцы}	0.021 (0.005–0.160)	0.105 (0.010–0.171)	0.101 (0.019–0.170)	–
Hg _{скелет}	0.010 (0.001–0.400)	0.046 (0.002–0.111)	0.015 (0.006–0.033)	–
Cd _{жабры}	0.12 (0–1.16)	0.07 (0–1.09)	0.13 (0–0.76)	1.06 (0.48–1.49)
Cd _{печень}	0.24 (0.01–2.09)	0.45 (0.03–1.88)	0.78 (0.16–3.02)	2.79 (0.52–7.27)
Cd _{почка}	1.91 (0.08–16.3)	3.17 (0.24–10.1)	3.76 (0.76–19.3)	27.1 (14.1–38.3)
Cd _{мышцы}	0.004 (0–0.038)	0.01 (0–0.39)	0.13 (0–0.35)	0.01 (0–0.10)
Cd _{скелет}	0.005 (0–0.088)	0.03 (0–0.24)	0.03 (0–0.44)	–
Pb _{жабры}	0.20 (0–1.23)	0.11 (0–0.70)	0.08 (0.01–0.44)	0.24 (0.02–3.70)
Pb _{печень}	0.06 (0–8.41)	0.06 (0.01–0.40)	0.07 (0.01–0.97)	0.06 (0.03–0.22)
Pb _{почка}	0.16 (0–1.93)	0.11 (0.01–7.72)	0.13 (0–1.21)	–
Pb _{мышцы}	0.07 (0–0.81)	0.08 (0–0.27)	0.04 (0–0.10)	–
Pb _{скелет}	0.08 (0–1.32)	0.14 (0.03–0.86)	0.09 (0.03–0.15)	–
Al _{жабры}	36.5 (3.26–533)	11.4 (2.92–55.9)	31.3 (4.34–969)	20.2 (7.57–32.8)
Al _{печень}	19.1 (2.76–112)	9.61 (3.74–43.1)	8.91 (3.75–48.6)	8.68 (4.69–65.8)
Al _{почка}	15.9 (4.35–147)	22.5 (2.87–59.2)	23.2 (8.08–540)	31.0 (13.5–75.4)
Al _{мышцы}	4.70 (0.68–39.0)	1.91 (0.88–5.71)	4.61 (0.89–17.5)	3.03 (1.13–6.96)
Al _{скелет}	14.4 (2.90–123)	11.4 (3.04–41.2)	40.7 (5.94–77.3)	12.5 (5.75–34.2)
Sr _{жабры}	168 (96.9–254)	149 (103–207)	161 (53.7–216)	57.6 (37.6–64.6)
Sr _{печень}	3.64 (1.26–57.3)	1.98 (0.83–16.1)	1.61 (0.32–9.86)	0.51 (0.05–2.77)
Sr _{почка}	5.40 (1.81–830)	6.27 (0.75–20.6)	5.85 (1.72–17.9)	2.39 (0.83–28.2)
Sr _{мышцы}	11.0 (0.60–47.4)	3.57 (0.55–20.6)	9.15 (0.72–32.3)	3.30 (0.17–7.10)
Sr _{скелет}	654 (363–1088)	521 (362–783)	676 (274–1112)	217 (152–267)
Ni _{жабры}	2.69 (0.33–8.86)	2.02 (0.77–3.12)	0.80 (0.18–8.77)	0.55 (0.37–1.20)
Ni _{печень}	1.23 (0.33–8.86)	1.43 (0.45–5.41)	0.44 (0.09–0.82)	0.18 (0.07–0.64)
Ni _{почка}	7.21 (1.73–27.9)	6.58 (2.69–27.9)	1.48 (0.60–4.28)	3.22 (1.02–5.29)
Ni _{мышцы}	0.67 (0.04–3.80)	0.92 (0.27–1.91)	0.52 (0.05–1.45)	0.12 (0.09–0.18)
Ni _{скелет}	1.92 (0.41–8.17)	4.34 (0.77–6.87)	1.46 (0.12–13.3)	0.25 (0.13–0.39)
Cu _{жабры}	2.71 (1.10–15.8)	1.78 (0.89–7.04)	1.50 (0.91–3.66)	2.88 (1.91–9.23)
Cu _{печень}	30.5 (8.42–249)	31.7 (3.03–145)	19.6 (11.5–55.1)	81.0 (9.00–245)
Cu _{почка}	6.06 (1.66–11.0)	5.60 (2.09–32.0)	2.91 (2.18–9.68)	10.6 (5.38–43.4)
Cu _{мышцы}	0.78 (0.51–2.80)	0.87 (0.49–1.33)	0.65 (0.43–1.93)	1.07 (0.48–1.55)
Cu _{скелет}	2.72 (0.75–4.53)	1.08 (0.38–5.87)	0.54 (0.26–1.19)	0.84 (0.53–1.18)
Zn _{жабры}	390 (115–1047)	509 (159–1599)	296 (117–2051)	226 (117–2051)
Zn _{печень}	174 (90.0–495)	202 (86.7–912)	216 (127–545)	201 (77.1–284)
Zn _{почка}	146 (85.8–276)	198 (115–419)	157 (119–495)	212 (108–242)
Zn _{мышцы}	16.8 (12.0–125)	17.9 (13.4–45.5)	19.0 (15.2–70.0)	19.2 (15.2–48.2)
Zn _{скелет}	139 (48.0–268)	124 (66.9–266)	104 (34.7–172)	113 (96.5–208)
Mn _{жабры}	21.6 (0.82–152)	20.5 (7.78–31.2)	23.0 (2.48–1243)	16.9 (8.91–32.7)
Mn _{печень}	8.70 (6.10–22.0)	9.13 (0.47–14.9)	9.56 (7.18–14.9)	8.21 (4.24–10.9)
Mn _{почка}	3.85 (1.20–206)	3.89 (1.00–8.86)	3.66 (2.37–38.8)	3.68 (1.49–14.9)
Mn _{мышцы}	1.64 (0.32–11.0)	1.14 (0.30–3.27)	2.11 (0.71–38.0)	0.94 (0.23–2.12)
Mn _{скелет}	31.6 (10.0–256)	35.4 (13.9–90.3)	37.3 (4.11–109)	24.5 (13.4–49.2)

1990-х годах S.A. Norton et al. (1990) отмечал обогащение северной хемосферы рядом опасных элементов, включая Hg. Доказанным фактом является накопление ртути в пресноводных рыбах северных регионов (АМАР/UNEP, 2013). За счет

биогеохимических процессов изменяются формы нахождения ртути, самой опасной из которых является метилртуть (ММНг), накапливающаяся преимущественно в жабрах рыб). ММНг наиболее токсична и является серьезной проблемой для

Таблица 3. Характеристика уравнений множественной регрессии показателей биоаккумуляции металлов в органах и тканях рыб в зависимости от неорганической и органической формы металла в воде и геохимических факторов среды обитания

Концентрация металла, мкг/г сух веса	Коэффициенты регрессии (числитель) и <i>t</i> -статистика (знаменатель)					Свободный член	<i>r</i>
	неорганическая форма металла, мкг/л	органическая форма металла, мкг/л	pH	жесткость, мг/л	DOC, мгС/л		
Cd _{жабры}	<u>2.84</u>	—	<u>0.657</u>	<u>-0.040</u>	—	-3.76	0.763
	3.82		1.91	-3.82			
Cd _{почка}	—	—	<u>6.32</u>	<u>-0.937</u>	—	-19.3	0.749
			1.07	-4.02			
Pb _{жабры}	<u>-3.60</u>	<u>11.2</u>	<u>0.542</u>	—	<u>-0.022</u>	-3.52	0.943
	-4.81	4.15	4.10		-2.72		
Al _{жабры}	<u>1.61</u>	<u>-0.356</u>	<u>74.0</u>	<u>-2.35</u>	—	-469	0.650
	2.39	-1.36	2.27	-1.80			
Sr _{почка}	<u>0.142</u>	—	—	—	—	-1.49	0.613
	3.47						
Ni _{жабры}	—	<u>0.676</u>	—	—	<u>-0.058</u>	1.68	0.643
		2.67			-1.21		
Ni _{почка}	<u>0.504</u>	—	—	—	—	3.76	0.692
	4.29						
Cu _{жабры}	<u>0.954</u>	—	<u>2.95</u>	<u>-0.200</u>	<u>-0.059</u>	-15.2	0.726
	3.44		1.72	-2.00	-1.06		
Cu _{печень}	<u>5.47</u>	—	—	<u>-3.03</u>	<u>-0.934</u>	106	0.615
	1.59			-3.20	-1.42		
Cu _{скелет}	<u>0.567</u>	—	—	<u>-0.082</u>	<u>-0.097</u>	3.84	0.806
	2.84			-1.41	-2.55		
Zn _{скелет}	—	—	<u>-48.4</u>	—	<u>-3.03</u>	521	0.791
			-2.14		-5.16		
Mn _{почка}	<u>0.382</u>	<u>-6.39</u>	<u>11.1</u>	<u>-0.904</u>	—	-54.4	0.606
	2.70	-1.70	1.51	-2.04			

Примечание. Жирный шрифт показывает достоверно значимые значения, тире обозначает не включенный параметр в модель множественной регрессии в пошаговом варианте с включением.

ряда стран Европы вследствие активного накопления Hg в пресноводных рыбах.

В наших исследованиях содержания Hg в воде были ниже порога аналитического обнаружения, однако этот элемент накапливается в почках, печени и мышцах рыб из всех исследованных озер, в большей степени в рыбах из озер, где в повышенных концентрациях присутствует органическое вещество — озера Пиренга и Охтозеро. Достоверная связь установлена между накоплением Hg в органах рыб и содержанием органического вещества (РОВ) в воде и низкими значениями pH.

Данные показывают, что этот элемент преимущественно накапливается в печени, немного меньших количествах — в почках рыб. Повышенные содержания элемента в жабрах рыб, вероятно, отражают осаждение метилорганических комплексов на их поверхности, тогда как аккумуляция Hg в скелете свидетельствует об интернальном метаболизме и накоплении этого элемента в костной ткани, как следствие пролонгированного влияния повышенных концентраций метилор-

ганических комплексов на рыб. В работе (Моисеенко, Гашкина, 2016), охватывающей исследования на Европейской территории России (от зон тундры до степных) доказана связь высоких концентраций Hg в печени рыб с содержаниями в воде РОВ.

Для оценки форм нахождения Hg и их вклада в биодоступность было проведено следующее условное моделирование. Мы провели условное моделирование, приняв, что уровень концентрации элемента в воде колеблется в районе 0.01 мкг/л (это предельный минимальный уровень определения концентрации элемента указанными способами, с максимальной погрешностью 20%), в районе 97–99% от этой величины связано с органическим веществом. Далее проведено многомерное шкалирование (RDA-анализ), которое позволило выявить достоверное сродство содержания металлов во всех органах именно к органической (нелабильной) форме ртути (рис. 4).

Следует отметить, что региональных источников загрязнения вод Hg в Кольском регионе не

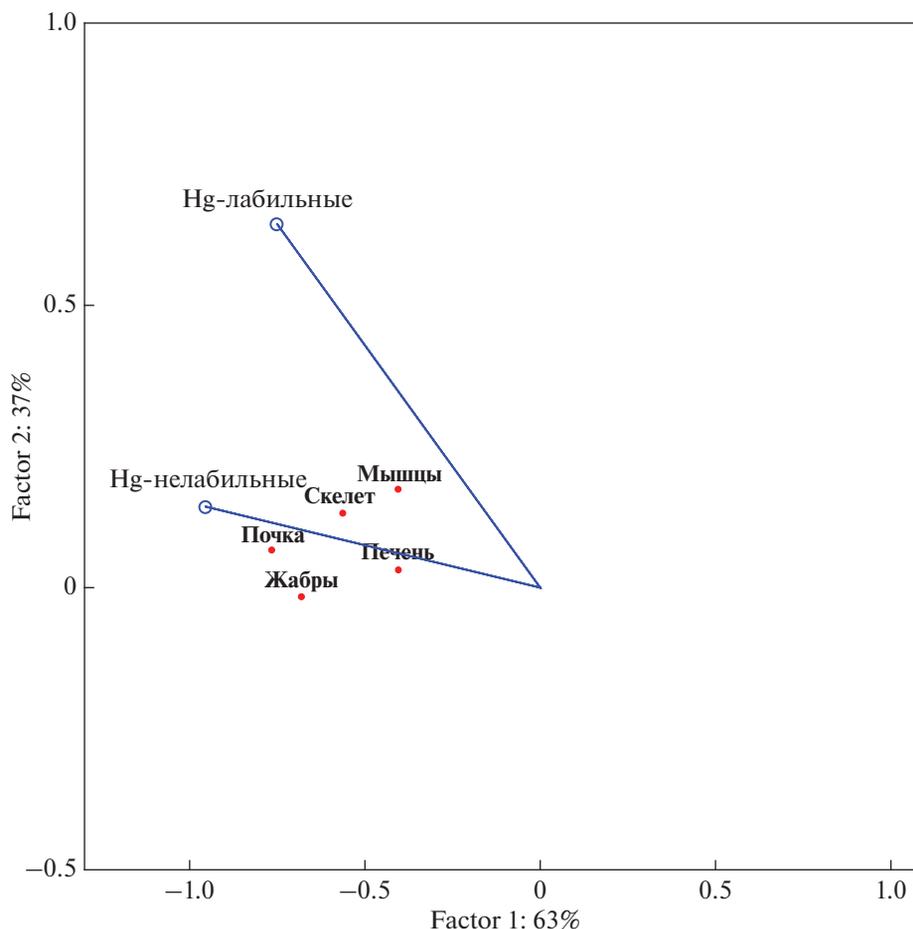


Рис. 4. Осевая диаграмма “Анализ избыточности” для модельной оценки биодоступности форм нахождения Hg: точки – зависимые компоненты, векторы – независимые компоненты.

выявлено. Очевидно, что накопление ртути в рыбах связано с трансграничным атмосферным переносом элемента в северные регионы и включением его в биогеохимические циклы.

Кадмий. Метаболизм Cd тесно связан с эссенциальными элементами и особенно с цинком, он способен замещать последний во многих жизненно важных ферментативных реакциях (Brzoska, Mdiuszko-Jakoniuk, 2001). Поэтому Cd может рассматриваться как антиметаболит Zn. С.М. Wood (2001) предположил, что первичный механизм токсического действия Cd может быть связан с ингибированием переноса кальция протеинами, и гипокальциемия является наиболее распространенной гипотезой для объяснения острого токсического действия этого элемента.

Содержание Cd наибольшее в почках рыб, что позволяет этот орган определить, как орган – мишень по отношению к элементу. В очень высоких концентрациях он аккумулируется в почках рыб, обитающих в водах самой низкой минерализации (озере Чуна), расположенного в горах Чуна тундр и подверженного влиянию кислотных осадков со стороны комбината “Североникель”. Несмотря

на то, что в озере Большая Имандра распространяются сточные воды комбината “Североникель”, содержания Cd во всех системах организма рыб более низкие сравнению с рыбами из озера Чуна тундр. Этот феномен можно объяснить более высокой минерализацией вод в плесе Большая Имандра или антагонизмом Cd с другими элементами.

В данной работе яркие примеры влияния ионной формы нахождения металлов на его биодоступность продемонстрировано на примере достоверных связей содержания кадмия в жабрах и почках рыб с его ионной формой и обратно пропорционально жесткости воды. RDA анализ показал высокое сродство этого элемента в лабильной форме с его содержаниями практически во всех системах организма рыб (рис. 5), что свидетельствует об активной аккумуляции этого элемента даже при низких концентрациях элемента в воде.

Данные J.T. Cullen, M.T. Maldonado (2013) показывают, что наибольшей биодоступностью обладают ионные формы Cd, что подтверждается и нашими данными. В работе Т.И. Моисеенко,

Н.А. Гашкина (2018) установлена достоверная обратная зависимость между содержанием Cd в жабрах, печени, почках, скелете кумжи Кольского Севера и концентрацией кальция в воде, что согласуется с нашими последними данными.

Исследование населения Кольского региона, потребляющего воды низкой минерализации и с незначительно повышенными концентрациями Cd в питьевой воде, показали высокую степень накопления этого элемента в почках обследованных посмертно пациентов (Moiseenko et al., 2018). Биоаккумуляция и этиология заболевания имели сходство с патологиями рыб. В работе S. Sataug et al. (2010) показано, что малые дозы Cd приводят к накоплению кадмия в легких, почках и надпочечниках населения, обуславливая почечную патологию. Особо следует отметить высокую значимость жесткости вод. В Канаде (ССМЕ, 2007) норматив GL (гидлайн) концентрации Cd зависит от жесткости вод, например, при содержании CaCO₃ в водах до 60 мг/л, допускается содержание Cd не более 0.2 мкг/л, при более высоких — эти значения повышаются.

Свинец в большей степени аккумулируется в жабрах и почках рыб практически в близких количествах. Также проявляются эффекты преимущественной биоаккумуляции этого элемента в рыбах, обитающих в маломинерализованных водах. Pb вследствие высокого сходства с Ca, проникает в организм и вовлекается в метаболические процессы, поглощаясь жабрами пресноводных рыб через апикальный Ca-канал (Wood, 2001). Как показано, в воде Кольских озер этот элемент содержится в очень низких концентрациях, достаточно сильно варьирует и не имеет связей с потоком сточных вод промышленного производства. В большей части обследованных водоемов Pb представлен в воде в ионной форме (до 70%). Его содержание в жабрах, почках, мышцах и скелете коррелирует между собой и подтверждается достоверной связью с общим содержанием в воде ($r > 70$, $p = 0.05$). Это свидетельствует о том, что лабильные формы Pb являются наиболее биодоступной формой и накапливаются во всех системах организма ($r > 80$, $p = 0.05$).

Наши расчеты показали также высокую степень достоверности проникновения Pb в жабы, как барьерном органе, не только ионной, но и органической формы свинца. RDA анализ подтверждает тесные связи между содержаниями лабильных форм Pb в воде и концентрациями элемента в органах и тканях рыб (рис. 5). Исходя из полученных данных следует вывод, что при загрязнении вод Pb, он проникает во все жизненно важные системы организма, при этом наибольшей проникающей способностью обладают лабильные формы этого элемента. Исходя из полученных данных следует достаточно парадоксальный вывод, что свинец, несмотря на нахождение преимуще-

ственно в ионной форме, его аккумуляция в жабрах связана также и с органической формой, возможно как следствие барьерной роли этого органа.

Алюминий. Более высокие содержание Al во всех системах организма наблюдается у рыб из Большой Иmandры, получающей стоки металлургических и горнорудных производств. В большей степени Al накапливается в жабрах, которые контактируют с водой, и на поверхности которых Al может осаждаться. Однако в редких случаях его содержание в почках рыб может достигать аномальных значений — до 500–950 мкг/г сухого вещества. Содержания Al в жабрах демонстрируют зависимость с содержаниями в воде неорганической формы. Наши натурные данные показывают большое влияние на биоаккумуляцию неорганических форм этого элемента, а также обратную зависимость с жесткостью вод (табл. 3).

Основные последствия влияния Al на рыб: нарушение дыхательной функции; нарушение ионной осморегуляции, вызванное осаждением алюминия на поверхности жабр, межклеточной аккумуляцией алюминия и др. (Wilson, 2012). Исследования на примере природных водоемов продемонстрировали связь аккумуляции Al в рыбах с его неорганическими формами, которые в водной среде находятся в доминирующем положении.

Стронций в воде находится преимущественно в ионной форме, что закономерно для элементов щелочноземельной группы. Sr в метаболических процессах способен замещать Ca, приводить к патологиям костной основы (Ковальский, 1974; Boyer, 2018). Следует отметить, что самое высокое содержание Sr в организме рыб определено на участках озера Большой Иmandры, где сказывается влияние стоков горно-обогатительного апатит-нефелинового производства. Рыбы озера Иmandра характеризовались развитием патологий костной основы, такими заболеваниями как остеопороз и сколиоз, нарушением окостенения черепной коробки (Moiseenko, Kudryavtseva, 2002). В этом случае важны не столько абсолютные концентрации элемента, сколько его соотношение с кальцием. В данных исследованиях Sr показал максимальное накопление в костной основе рыб из ареалов Большой Иmandры. При повышении соотношения Sr/Ca в воде, этот элемент накапливается во всех системах организма рыб. Нашими исследованиями подтверждено, например, что его накопление в почках зависит от концентрации в воде неорганической формы этого элемента (табл. 3).

Никель является маркером антропогенного влияния медно-никелевого производства концерна “Норникель” на воды Кольского региона. Никель, как и кадмий, в наибольшей степени аккумулируется в почках рыб. Это приводит к развитию фиброэластоза и нефрокальцитоза, как техногенно-обусловленных эндемичных патологий рыб этого региона (Moiseenko, Kudryavtseva,

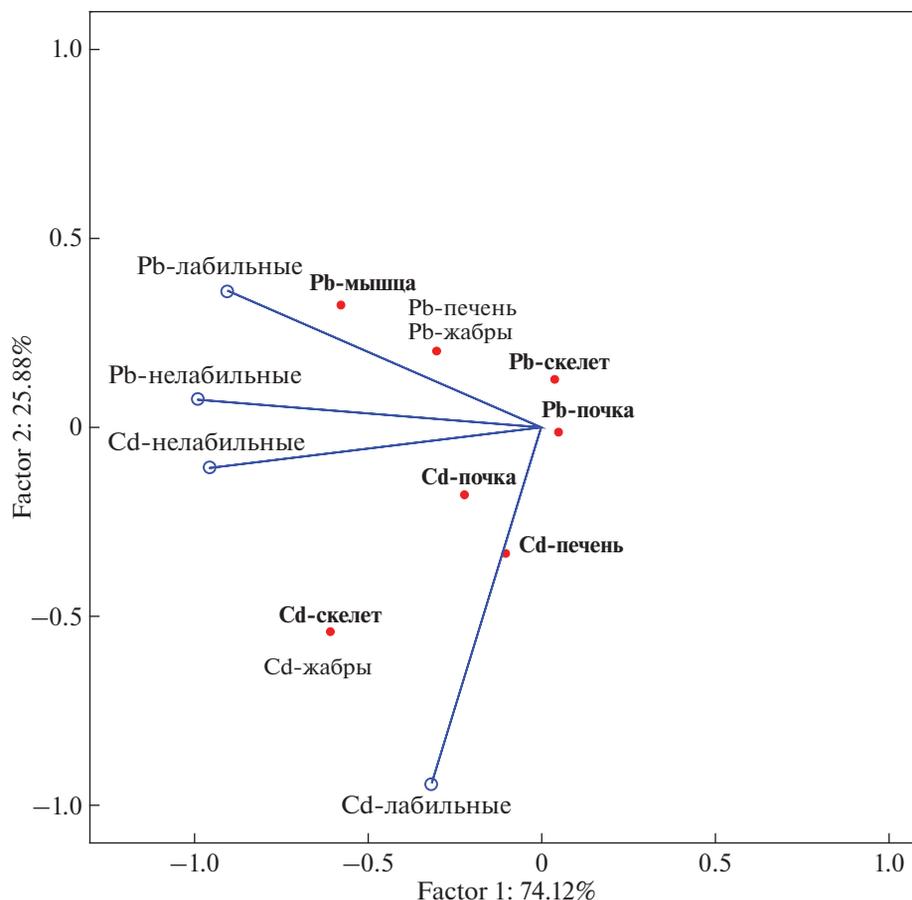


Рис. 5. Осевая диаграмма “Анализ избыточности” для оценки биодоступности форм нахождения Pb и Cd: точки – зависимые компоненты, векторы – независимые компоненты.

2001). Загрязнение вод отходами медно-никелевой индустрии носит комплексный характер, в стоках присутствуют также Zn, Cu, Co, Cd и другие металлы, способные усиливать повреждающее действие на почки рыб загрязненных металлами вод.

Методом RDA анализа выявлено наибольшее сродство ионных форм Ni к содержаниям металла почти во всех органах (за исключением жабр). Тогда как закономерная зависимость органической формы Ni с содержаниями его в жабрах подтверждается достоверным сродством методом RDA. Согласно результатам, можно говорить о наибольшем вкладе в биоаккумуляцию сульфатных и гидроксо- неорганических форм Ni (рис. 6).

Показано, что содержание Ni в жабрах определяется органической формой нахождения этого элемента. Возможно, что эта форма задерживается жабрами, тогда как ионная проникает в организм и аккумулируется в почках. Наибольшее содержание никеля в неорганической форме характерны для загрязненных водных масс Большой Имандры. По мере распространения потока загрязнённых вод содержание свободных форм Ni

снижается до 50% от общей их концентрации вследствие процессов комплексообразования.

Медь характеризуется высокой комплексообразующей способностью (Линник, Набиванец, 1986). По содержаниям меди в печени выделяют рыбы из озера Имандра и Чуна озера, как следствие повышенного их содержания в воде. Аккумуляция Cu в организме рыб увеличивается при условии ее присутствия в виде ионов, т.е. в низкоминерализованных и антропогенно закисленных водах. В присутствии гумусовых кислот (природного подкисления) — она инактивируется и ее накопление в рыбах снижается. Этот феномен отчетливо доказан для рыб из озер Кольского Севера (Moiseenko, Kudryavtseva, 2001). В экспериментах J.C. McGeer et al. (2002) показано, что при близких содержаниях меди в воде, добавление органических хелатов резко снижало эффект биоаккумуляции меди в жабрах и печени радужной форели. Таким образом, в цветных, обогащенных гумусом водах, проникающая способность Cu в организм рыб уменьшается.

RDA анализ подтверждает общие закономерности — в низкоминерализованных водах происходит более активная аккумуляция неорганиче-

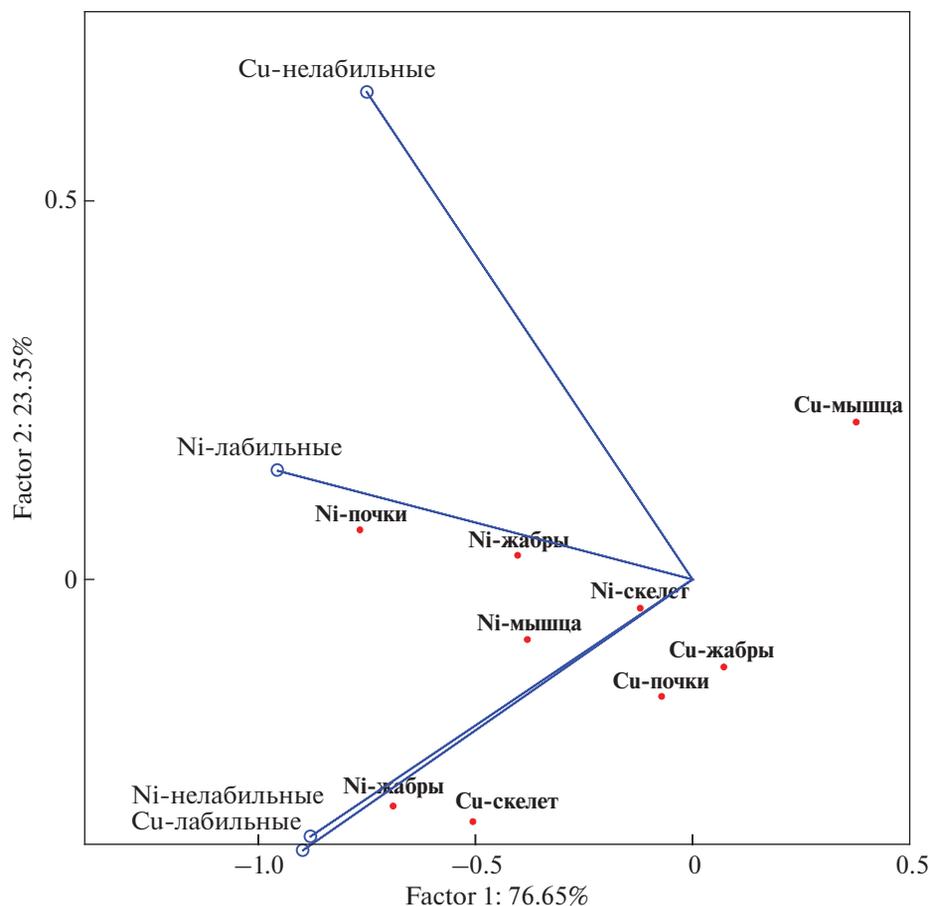


Рис. 6. Осевая диаграмма “Анализ избыточности” для оценки биодоступности форм нахождения Ni и Cu: точки — зависимые компоненты, векторы — независимые компоненты.

ских форм Cu в органе-мишене — печени, что подтверждается прямой зависимостью с содержаниями ионов меди в воде и обратной — с жесткостью вод. Соответственно содержание органического вещества также находится в обратной зависимости — чем выше содержание гумусовых веществ, тем более активно идут процессы комплексообразования, и снижается доля неорганических форм Cu, т.е. ее биодоступность для живых организмов. Содержания Cu в органах характеризуются статистической близостью к лабильной форме ее нахождения (рис. 6). Для Cu преимущественную роль в статистическом средстве играют аква-ионные и гидратные формы нахождения.

В наших условиях содержание закомплексованных форм Cu лишь немногим было меньше по сравнению с неорганической формой. В низкоминерализованных водах происходит более активная аккумуляция неорганических форм Cu в органе-мишене — печени, что подтверждается прямой зависимостью с содержаниями ионов Cu в воде и обратной — с жесткостью вод (табл. 3). По содержанию меди в печени выделяются рыбы из озера Имандра и Чуна озера, как следствие повышенного их содержания в воде.

Изложенные результаты показывают, что биоаккумуляция элементов в рыбах проявляется в различных органах и тканях, зависит не только от концентрации металлов в воде, но и ряда сопутствующих экзогенных и эндогенных факторов.

Предложения к корректировке нормативов качества вод

В отличие от экспериментальных работ, в естественных условиях многие сопутствующие факторы могут увеличивать или снижать проникающую способность опасных металлов в организм, как показали наши исследования. Токсичные свойства элементов зависят не только от их концентрации в воде, но от форм их нахождения, содержания кальция в воде, гумусовых кислот, pH, температуры, комбинаций с другими металлами. Растворенное органическое вещество (РОВ) вод способно инактивировать поступающие в водоем металлы путем их связывания с лигандами аминок-, фульво- и гуминовых кислот, что снижает их токсичность и биодоступность для гидробионтов. Однако это правило не может быть распространено

но на все элементы: например, метилирование Hg значительно увеличивает ее биодоступность.

Определение биодоступности металлов основано на изучении их проникновения в живые организмы, которое, как показано, для большинства элементов определяется их ионной формой. В основе ряда моделей заложен принцип расчета ионных форм металлов (Free Ion Activity Model, FIAM) в зависимости от параметров водной среды (Smith et al., 2015; Merrington et al., 2016). Существуют подходы и модели, которые учитывают смесь металлов и аддитивные свойства токсичности металлов (Magalhaes et al., 2015). Эти инструменты уже в определенной степени используются в Канаде, США и ЕС (ССМЕ, 2007; U.S. EPA, 2007; European Commission, 2011). В ЕС недавно принята Водная рамочная директива (Water Framework Directive WFD) подчеркивает эту тенденцию, устанавливая стандарты качества для Ni и Pb в виде их биодоступных концентраций (European Commission, 2013). Агентство по охране окружающей среды США уже внедрило инструмент оценки биодоступности Cu для водной жизни (U.S. EPA, 2007). В основе указанных моделей определяется количество ионов металлов, которые обладают наибольшей проникающей способностью. В работе (Моисеенко, 2019) был предложен подход, основанный на 2 принципах: учет конкурентного ряда металла за органические лиганды и нормированных концентраций металлов к их потенциальной токсичности на основе данных ПДК. Следует подчеркнуть, что данные, на которых основаны значения лимитирующих показателей вредности (ПДК) получены в экспериментах и не приемлемы для природных водных объектов в широкой географической зональности.

Наши исследования на озерах субарктической зоны показали более высокую опасность загрязнения вод металлами этой зоны вследствие низкой минерализации и высокой биодоступности тяжелых металлов в таковых водах для водной жизни. Как показано в таблице 1 все концентрации изученных элементов в большинстве случаев находились значимо ниже рыбохозяйственных нормативов ПДК. Однако были получены достоверные связи между концентрациями ионных форм металлов и их биоаккумуляцией в организме рыб. Исходя из полученных данных и мирового опыта анализируем допустимость использования существующих нормативов качества вод по металлам для арктических вод.

В России по сравнению с другими странами (Канада, США, страны ЕС), неоправданно низкие значения для Cu, V, Mn и др., тогда как нормативы для Cd, As, Pb и Al завышены. Если нормативы по Hg в России сопоставимы с западными странами, то — по Pb и Cd они значительно более жесткие в Европе и Америке. Контролирующие органы Западных стран предлагают учитывать при этом биодоступность элементов, которая за-

висит от геохимических особенностей природных вод. Жесткость вод в арктических регионах очень низкая, поэтому нормативы по Cd — не могут быть более 0.2, Pb — 1, Al — 5 мкг/л (Al при pH менее 6.5). С учетом, что содержание ионов никеля составляет 50–70%, которые обладают высокой проникающей способностью, его норматив должен не превышать 5 мкг/л.

Растворенное органическое вещество (РОВ) вод способно снизить проникающую способность элементов. В представленных результатах исследований РОВ находилась в относительно низких концентрациях, однако для вод суши северных регионов характерно наличие озер высокой цветности, т.е. с высокими содержаниями гумусовых кислот. Такие элементы как Mn, Fe и Cu могут входить в состав макромолекул гумусовых кислот и быть недоступны для проникновения в живые организмы. Отметим неоправданно жесткий норматив для меди в 1 мкг/л для вод России, он может быть логичен для вод крайне низкой минерализации и цветности вод. По нашим данным (Moiseenko et al., 2019) большая часть вод гумидной территории имеет концентрации меди 3–5 мкг/л. В этих случаях необходим дифференцированный подход с учетом проникновения ионных форм металлов. Для управляющих органов в сфере охраны окружающей среды было бы важным внедрять модели определения биодоступности элементов для оценки рисков загрязнения природных вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нарастающие объемы поступления металлов в воды суши требуют новых подходов к оценке опасности их содержаний в водах суши арктических регионов. Биодоступность элементов в водной среде является ключевым свойством, определяющим опасность их накопления в живых организмах, включая человека. Биоаккумуляция металлов зависит от природы иона и условий водной среды, которые влияют на форму нахождения металла. Для оценки биодоступности металлов широкое применение находит сложная модель биотического лиганда (BLM), которая имеет три наиболее значимые составляющие: термодинамический расчет форм нахождения металла, способность биологических рецепторов связывать ионы металлов и их токсикологические свойства.

Нами предложен метод определения форм нахождения металла (ACIDFORMMET, патент № 2015617036). В основе расчетов которого лежит моделирование физико-химических процессов, протекающих в конкурентной среде. В качестве исходных данных применены параметры водной среды озер Кольского Севера. Согласно полученным данным на водоемах субарктической зоны — Кольского Севера, соотношения ионов металлов и их связанных форм с DOC в воде для каж-

дого металла специфично, но достаточно близко во всех исследованных водоемах, поскольку вариативность гидрохимических параметров была не столь значительна. Исключение составил более загрязненный плес Большая Имандра.

Наибольшее внимание мировая научная общественность уделяет таким опасным элементам, как Hg, Cd и Pb. В воде исследованных акваторий содержания Hg были очень низкими, тогда как накопление этого элемента в органах и тканях рыб свидетельствует о глобальном загрязнении Hg этого региона. Высокие содержания Hg в жабрах рыб говорят об осаждении метилорганических комплексов на их поверхности, тогда как аккумуляция ртути в скелете свидетельствует об интернальном накоплении этого элемента в костной ткани, как следствие пролонгированного влияния повышенных доз Hg-метилорганических комплексов на рыб.

Pb и Cd в водах озер в большей части представлены в ионных формах, которые обладают высокой проникающей способностью в организм рыб. Cd накапливается во всех системах организма рыб, но в наиболее высоких – в почках рыб. Полученные данные свидетельствуют об активной аккумуляции этих элементов при крайне низких концентрациях их в воде. Жесткость вод снижает биодоступность Pb и Cd.

Ni и Cu являются маркерами загрязнения вод стоками и воздушными выбросами предприятий цветной металлургии. По концентрации Ni была установлена наиболее высокая вариативность его лабильной формы, которая увеличивалась в загрязненных водоемах. Cu характеризовалась более высокой комплексобразующей способностью. Аккумуляция Cu в организме рыб увеличивается при условиях, в которых Cu присутствует в виде ионов, т.е. в низко минерализованных и антропогенно закисленных водах.

Исследования на озерах субарктической зоны показали более высокую опасность загрязнения вод металлами вследствие высокой биодоступности тяжелых металлов для водных организмов при низкой их минерализации. Исходя из результатов исследований, можно утверждать, что ионная форма нахождения для большинства изученных элементов является более биодоступной (за исключением Hg). Поэтому, для низко минерализованных вод Севера требуется корректировки принятых в России ПДК по Cd, Pb, Al и Ni в сторону ужесточения нормативов.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 18-05-60012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Варшал Г.М., Кошчева И.Я., Сироткина И.С., Велюханова Т.К., Инцкирвели Л.Н., Залюкина Н.С. (1979) Изучение органических веществ поверхностных вод и

их взаимодействие с ионами металлов. *Геохимия*. (4), 598-608.

Дину М.И. (2017) Формирование органических веществ гумусовой природы и их биосферные функции. *Геохимия*. (10), 917-933.

Dinu M.I. (2017) Formation of organic substances of humus nature and their Biospheric properties. *Geochem. Int.* 55(10), 911-926.

Дину М.И., Моисеенко Т.И. (2015) ACIDFORMMET патент № 2015617036.

Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. (2008) *Геохимическая экология животных*. М.: Наука, 315 с.

Жулидов А.В. (1988) *Физико-химическое и химическое состояние металлов в природных водах: токсичность для пресноводных организмов. Экологическое нормирование и моделирование антропогенного воздействия на водные экосистемы I*. Л.: Гидрометеиздат, 78-82.

Ковальский В.В. (1974) *Геохимическая экология*. М.: Наука, 269 с.

Лапин И.А., Красюков В.Н. (1986) Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции тяжелых металлов в поверхностных водах. *Водные ресурсы*. (1), 134-145.

Линник П.Н., Набиванец Б.И. (1986) *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*. Л.: Гидрометеиздат, 270 с.

Моисеенко Т.И. (2019) Биодоступность и экотоксичность металлов в водных системах: критические уровни загрязнения. *Геохимия*. 64(7), 675-688.

Moiseenko T.I. (2019) Bioavailability and Ecotoxicity of 411-419 Metals in Aquatic Systems: Critical Contamination Levels. *Geochem. Int.* 57(7), 737-750.

Моисеенко Т.И. (2008) Концепция “здоровья” экосистемы в оценке качества вод и нормирования антропогенных нагрузок. *Экология*. 6, 411-419.

Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2016) Биоаккумуляция ртути в рыбах как индикатор уровня загрязнения вод. *Геохимия*. (6), 495-504.

Moiseenko T.I., Gashkina N.A. (2016) Bioaccumulation of mercury in fish as indicator of water pollution. *Geochem. Int.* 54(6), 485-493.

Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2018) Биогеохимия кадмия: антропогенное рассеивание, биоаккумуляция и экотоксичность. *Геохимия*. (8), 759-773.

Moiseenko T.I., Gashkina N.A. (2018) Biogeochemistry of Cadmium: Anthropogenic Dispersion, Bioaccumulation, and Ecotoxicity. *Geochem. Int.* 56(8), 798-811.

Перечень рыбохозяйственных нормативов предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды и водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (1999). М.: ВНИРО, 304 с.

Родюшкин И.В. (1995) Основные закономерности распределения металлов по формам в поверхностных водах Кольского Севера. Дис. канд. геогр. наук. Санкт-Петербург: Институт Озероведения, 161 с.

AMAP Assessment (2002) *Heavy Metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme* (AMAP). Oslo, Norway.

AMAP/UNEP (2013) Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013., in: Norway/UNEP Chemicals Branch (Ed.), *Arctic Monitoring and Assessment Programme*. Geneva, Oslo. 2013. 263 p

- Amde M., Liu J., Tan Z., Bekana D. (2017) Transformation and bioavailability of metal oxide nanoparticles in aquatic and terrestrial environments. A review. *Environ. Pollut.* **230**, 250-257.
- Bjerregaard P., Andersen O. (2014) Ecotoxicology of Metals – Sources, Transport, and Effects in the Ecosystem. In *Handbook on the Toxicology of Metals* (Eds. Nordberg G.F., Fowler B. A., Nordberg M.). Amsterdam: Elsevier, 79-100.
- Boyer A., Ning P., Killey D., Klukas M., Rowan D., Simpson A.J., Passet E. (2018) Strontium adsorption and desorption in wetlands: Role of organic matter functional groups and environmental implications. *Water Res.* **133**, 27-36.
- Brzoska M.M., Moniuszko-Jakoniuk J. (2001) Interaction between cadmium and zinc in the organism. *Food Chem. Toxicol.* **39**, 967-980.
- Campbell P.G.C. (1995) Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems* (Eds. Tessier A., Turner D.R.). Chichester: Wiley, 45-102.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) (2007) *A Protocol for the Derivation of Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*. Winnipeg, Canada.
- Cullen J.T., Maldonado M.T. (2013) Biogeochemistry of Cadmium and Its Release to the Environment. In *Cadmium: From Toxicity to Essentiality* (Eds. Sigel A., Sigel H., Sigel R.). Dordrecht: Springer, 31-62.
- Davidson T., Costa M. (2014) Selected Molecular Mechanisms of Metal Toxicity and Carcinogenicity. In *Handbook on the Toxicology of Metals* (Eds. Nordberg G.F., Fowler B. A., Nordberg M.). Academic Press, 79-100.
- Dudal, Y., Gérard, F. (2004) Accounting for natural organic matter in aqueous chemical equilibrium models: a review of the theories and applications. *Earth-Sci. Rev.* **66**(3-4), 199-216.
- Eaton A., Arnold E., Archie A.E., Rice E.W., Clesceri L.S. (1992) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 17th ed. Washington, DC: American Public Health Association (APHA).
- Ehlers L.J., Luthy R.G. (2003) Contaminant bioavailability in soil and sediment. Improving risk assessment and remediation rests on better understanding bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* **37**(15), 295-302.
- European Commission Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. *Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards* (2011). European Communities, Brussel, Belgium.
- European Commission (2013). Directive 2013/39/EC Amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as Regards Priority Substances in the Field of Water Policy. 2013/39/EC.
- Gandhi N., Diamond M.L., Huijbregts M.A.J., Guinée J.B., Peijnenburg W.J.G.M., Van De Meent D. (2011) Implications of considering metal bioavailability in estimates of freshwater ecotoxicity: examination of two case studies. *Int. J. Life Cycle Assess.* **16**(8), 774-787.
- Handbook on the Toxicology of Metals* (2014) (eds. Nordberg G.F., Fowler B.A., Nordberg M.), Academic Press, 1542 p.
- Hoppe S., Gustafsson J.-P., Borg H., Breitholtz M., (2015) Evaluation of current copper bioavailability tools for soft freshwaters in Sweden. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **114**, 143-149.
- Magalhaes D., Marques M., Baptista D., Forsin D., Buss D. (2015) Metal bioavailability and toxicity in freshwaters. *Environ. Chem. Lett.* **13**, 69-87.
- McGeer J.C., Szebedinszky C., McDonald D.G., Wood C.M. (2002) The role of dissolved organic carbon in moderating the bioavailability and toxicity of Cu to rainbow trout during chronic waterborne exposure. *Comp. Biochem. Physiol.* **133**, 147-160.
- Merrington G., Peters A., Schlekot C.E. (2016) Accounting for metal bioavailability in assessing water quality: a step change? *Environ. Toxicol. Chem.* **35**(2), 257-265.
- Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A. (2019) Aquatic environment and anthropogenic factor effects on distribution of trace elements in surface waters of European Russia and Western Siberia. *Environ. Res. Lett.* **14**(6), 065010.
- Moiseenko T.I., Morgunov B.A., Gashkina N.A., Megorskiy V.V., Pesiakova A.A. (2018) Ecosystem and human health assessment in relation to aquatic environment pollution by heavy metals: case study of the Murmansk region, northwest of the Kola Peninsula, Russia. *Environ. Research Lett.* **13**(6), 065005.
- Moiseenko T.I., Kudryavtseva L.P. (2001) Trace Metals Accumulation and Fish pathologies in Areas affected by Mining and Metallurgical enterprises. *Environ. Pollut.* **114**(2), 285-297. 065010.
- Norton S.A., Dillon P.J., Evans R.D. (1990) The history of atmospheric deposition of Cd, Hg and Pb in North America: Evidence from lake and peat bog sediments. Sources, Deposition and Capony Interactions. In *Acidic Precipitation Vol. 3* (Eds. Lindberg S.E., Page A.L., Norton S.A.). N.Y.: Springer, 73-101.
- Satarug S., Garrett S.H., Sens M.A., Sens D.A. (2010) Cadmium, Environmental Exposure, and Health Outcomes. *Environ. Health Persp.* **118**, 82-190
- Smith K.S., Balistreri L.S., Todd A.S. (2015) Using biotic ligand models to predict metal toxicity in mineralized systems. *Appl. Geochem.* **57**, 55-72.
- U.S. EPA (2004) National Recommended Water Quality Criteria. Report 4304T. Office of Water, Office of Science and Technology. (EPA/600/4-91/002) Springfield, Virginia.
- U.S. EPA (2007) National Recommended Water Quality Criteria. Report 4304T. Office of Water, Office of Science and Technology. (EPA/600/4-91/002) Springfield, Virginia.
- Väänänen K., Leppänen M.T., Chen X., Akkanen J. (2018) Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems: from science to environmental management. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **147**, 430-446.
- Whitfield A.K., Elliott M. (2002) Fish as indicator of environmental and ecological changes within estuaries: a review of progress and suggestions for the future. *Fish Biol.* **61**(4), 229-250.
- Wilson R.W. (2012) Aluminium. In *Homeostasis and Toxicology of Non-Essential Metals* (Eds. Wood, C.M., Farrel, A.P., Brauner, C.J.). San Diego: Academic Press, 67-123.
- Wood C.M. (2001) Toxic responses of the gill. In *Target Organ Toxicity in Marine and Freshwater Teleosts* (Eds. Schlenk D., Benson W.H.). London: Taylor and Francis, 1-89.

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ПАРАМЕТРЫ ЛАНДШАФТНО-ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА НИЗИННОГО БОЛОТА

© 2021 г. В. В. Сысуев*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова Географический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: v.v.syss@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2019 г.

После доработки 11.09.2020 г.

Принята к публикации 06.10.2020 г.

Исследовано южно-таежное низинное болото в пределах Осташковской конечно-моренной гряды Валдайской возвышенности на территории Новгородской области. Получены характеристики ландшафтно-геохимического барьера болота, которые необходимо учитывать как при поисках полезных ископаемых, так и при планировании рационального природопользования. Химический состав торфов и дренирующих вод обусловлен сложным пространственно-временным взаимодействием поверхностного и грунтового стока с процессами торфообразования, разложения минеральных примесей и сорбционно-десорбционными особенностями торфов. Для Si, Al, Ti, Na, K – элементов, поступающих преимущественно с поверхностным стоком и накапливающихся благодаря действию механического барьера, в результате выщелачивания минеральных примесей и сорбции торфами характерно близкое к экспоненциальному уменьшение содержания по мере удаления от склонов моренной гряды. Для Ca, Mg, S, Fe и Mn ведущим фактором распределения содержания в низинных торфах является миграция с грунтовыми водами. Под действием фильтрации и сорбции их содержание в торфах отчетливо фиксируют зону разгрузки грунтовых вод. Контрастность исследованного геохимического барьера, рассчитанная как соотношение содержаний компонентов в водах до и после барьера, составляет для концентрирующихся элементов $K_{Al} \sim 12-10$, $K_{Ca} \sim 8-4$, $K_{Fe} \sim 6-4$, $K_{Mn} \sim 4-3$, $S_S \sim 2-1.5$; для слабо концентрирующихся элементов $K_{Cl, K, Na} \sim 1.5-0.8$, для не концентрирующихся $K_{Si} \sim 1-0.3$. В условиях гумидного климата комплексный геохимический барьер низинного болота в течении голоцена эффективно поглощал химические вещества, мигрирующие как в растворенном, так и во взвешенном состоянии. Причем геохимический барьер недосыщен по всем элементам, что свидетельствует о высоких водоочистных способностях низинных болот.

Ключевые слова: миграция элементов, геохимические барьеры, низинное болото

DOI: 10.31857/S0016752521060108

ВВЕДЕНИЕ

Геохимические барьеры (ГХБ), на которых происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и их концентрации, являются важнейшим фактором дифференциации вещества в ландшафтах. По современным представлениям ГХБ – “открытая, неравновесная, динамическая, самоорганизующаяся система с множеством факторов, обуславливающих осаждение элементов” (Касимов, Борисенко, 2002). Из этого определения вытекает способность ГХБ к пространственно-временной самоорганизации, и, следовательно, необходимость изучения временных характеристик процессов их образования. Если время фильтрации или диффузии значительно больше времени переноса вещества (система с запаздыванием), то мы имеем дело с сосредоточенной системой. В обратном

случае будет система с распределенными параметрами. Именно в таких системах возможны согласованные структуры во времени и пространстве и их хаотическое чередование в различных точках (Хаустов, 2016).

Краевые зоны болот часто являются ГХБ, на которых накапливаются многие химические элементы, выщелоченные из днищ болот и почв водоразделов. Элементный состав торфов может дать информацию как о процессах накопления, так о пути их попадания. Образующиеся аномальные концентрации элементов в торфах разных типов болот важно учитывать при поисках руд и проведении мероприятий по охране окружающей среды от загрязнения (Перельман, Касимов, 1999). Одним из первых предложил метод поиска руд путем анализа торфов в середине прошлого века финский геохимик М. Сальми, который об-

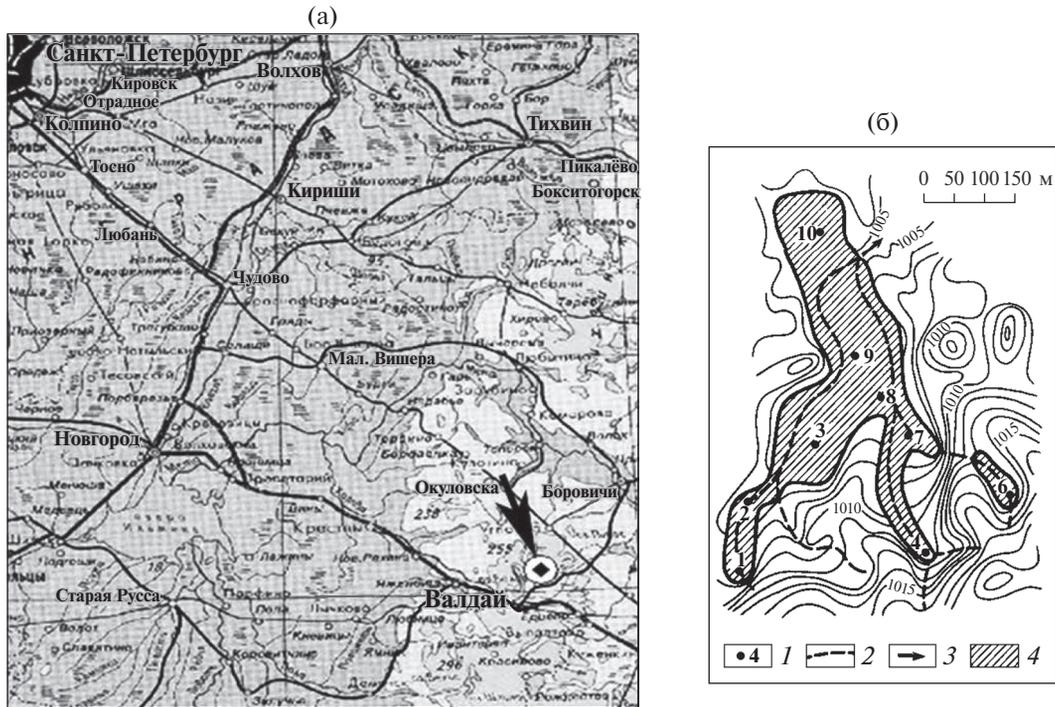


Рис. 1. Район исследований, показанный стрелкой (а), и схема низинного болота (б). 1 – точки отбора проб торфа и болотных вод; 2 – русла временных ручьев на поверхности болота; 3 – дренарующий ручей; 4 – тело торфомассива.

наружил геохимические аномалии меди, свинца, цинка, ванадия и титана в “висячем” на склоне торфянике вблизи рудных тел, перекрытых ледниковыми отложениями (Добровольский, 2002). Однако последующие исследования показали, что преобладающая часть биогеохимических аномалий в торфяниках обусловлена эффектом геохимического сопряжения (Steinmann, Shotyk, 1997; Malawska, Wiłkomirski, 2004; Orgu, 2006; Михайлова и др., 2012; Саввин и др., 2013;), либо атмосферными выпадениями (Гавшин и др., 2003; Бобров и др., 2011; Спиридонова, Василевич, 2017) и не связана с залежами руд. Известно, что торф обладает свойством прочно удерживать химические элементы в виде комплексов, но его возможности не безграничны (Ахметьева и др., 2015). Прямыми методами ультрафильтрации и диализа болотных и таежных речных вод установлена миграция водорастворимых и коллоидных фракций органоминеральных комплексов Fe и Al, контролирующих перенос большой группы микроэлементов (Pokrovsky et al., 2005; Ilina et al., 2016). В результате миграции элементов с поверхностными и грунтовыми водами происходит формирование в торфяных отложениях динамических ландшафтно-геохимических барьеров (ЛГХБ), особенно характерных для низинных болот разного типа. Таким образом, необходимо исследование пространственного распределения элементов с учетом форм их нахождения, возраста торфов, и динамики состава природных вод.

В связи с выше изложенным, в работе поставлены следующие задачи: выяснить процессы формирования, пространственно-временную зональность и параметры ЛГХБ, которые характеризуют емкость, формы и избирательность концентрирования элементов. Для этого была применена комплексная методика ландшафтно-геохимических исследований (Глазовская, 1964; Перельман, Касимов, 1999).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследованное низинное болото “Ольховое” находится в южно-таежной зоне в пределах Осташковской конечно-моренной гряды Валдайской возвышенности на территории Национального парка “Валдайский” (рис. 1а). Физико-географические условия этого района детально изучались многими исследователями (Экология..., 1980; Труды..., 2010).

Характеристика района и объектов исследования

Болото состоит из основного массива площадью около 9 га и трех южных отвершков. Такое строение обусловлено морфологией первичной котловины. Отвершки начинаются у довольно крутых склонов (8° – 10°) моренной гряды, ограничивающей болотный массив с юга и являющейся основным источником минерального питания торфомассива. Превышение гряды над по-

верхностью болота составляет 10–15 м и более (рис. 16).

Гряды сложены валунными карбонатными средне-суглинистыми опесчаненными конечно-моренными отложениями вепсовского ледникового яруса (glQ_{III}^4) Валдайского оледенения (Скакальский, 1963). Конечная морена подстилается флювиогляциальными песками ($fglQ_{III}^4$), которые выходят на поверхность южнее исследуемого болота. С поверхности суглинка перекрыты слоем маломощных покровных супесчаных образований, характерных для почв Северо-западной части европейской территории России. На приуроченных к вершинам и склонам моренных холмов дерново-палево-подзолистых почвах произрастают высоко продуктивные ельники-кисличники и ельники разнотравно-кустарничковые, запасы древостоя которых на отдельных типах условий местообитания достигают 800 м³/га (Акбари и др., 2006). Эвтрофный характер болота обусловлен грунтово-напорным и склоновым типом водного питания. Поверхность болота покрыта зарослями таволги (*Spiraea salicifolia*) и папоротника (*Athyrium filix femina*), по вымочкам растут рдест и вахта трехлистная. В древесном ярусе преобладает ольха серая (*Alnus incana*) высотой до 15 м.

Характеристика ландшафтных и литологических особенностей территории позволяет представить возможность существования исследованного низинного болота “Ольховое” на верхних “этажах” рельефа — значительно выше местного базиса эрозии ручья Таежный и, тем более, реки Лонинка (рис. 2).

В других гумидных регионах низинные болота обычно характерны для пойм и террас рек и озер, глубоких ложбин, окраин болот других типов с выходами грунтовых и поземных вод. Положение исследованного низинного болота обусловлено именно литологическими и гидрогеологическими факторами, т. к. формируется за счет поступления минеральных веществ из “наваленных” конечно-моренных отложений с большим количеством включения валунов, гравия, гальки и песчано-алевролитовых линз. Богатый минералогический состав включений разной степени выветренности, значительное количество карбонатных включений, наличие песчаных линз и обуславливают грунтово-минеральное питание низинного болота. Разгрузка минерализованных грунтовых вод происходит по песчано-алевритовым линзам в теле конечно-моренной гряды (Скакальский, 1963). Однако это не уникальное явление — конечно-моренные зоны последнего оледенения, широко распространенные на территории европейской части России и других стран, имеют сложную ландшафтно-геохимическую обстановку.

Методы полевых исследований. В характерных частях болота были заложены опорные точки с отбором проб торфа, болотных вод и основных торфообразующих растений (рис 16). Точка 4 расположена в 10 м от места разгрузки вод (грунтовый сток маркируется постоянно действующим родником небольшого дебита, поверхностный сток — наличием минеральных зерен и наилка в слабовыраженном русле). Точка 7 находится в месте слияния двух южных отвершков — в среднем на расстоянии 100 м от разгрузки вод. Точка 8 расположена в южной части основного массива примерно в 180 м от гряды; точка 9 — в самой глубокой центральной части массива в 280 м от гряды; точка 10 — в северной части массива, вблизи истока ручья разгрузки с болота в 380 м от гряды. В точках №№ 8, 9, 10 устанавливали скважины из полиэтиленовых обсадных труб глубиной от поверхности 1.0 м. Откачка воды для определения динамики химического состава болотных вод производилась с глубины 1 м с помощью вакуумного пробоотборника, пробы воды консервировались толуолом. Отдельная проба отбиралась для определения pH и содержания $C_{орг}$.

Отвершки имеют монотонное строение травяно-древесного торфа мощностью около 1.0 м с несколько большей степенью разложения нижнего полуметрового слоя (45–55%) по сравнению с верхним слоем (40–45%). Сверху находится подстилочный горизонт мощностью 3–5 см, состоящий из опада и мха, переплетенных корнями. Наиболее глубокие горизонты основной залежи (глубже 1.8 м в точках 3 и 10 и глубже 2.5 м в точке 9) сложены менее разложившимися (<20%) сфагновыми торфами. Такая ситуация не уникальна. Так, по данным Н.И. Пьявченко (Пьявченко, 1976) отмечается ряд болот, особенно в восточной части Русской равнины, имеющих в верхней части типичный низинный характер, а нижняя часть залежи образована сфагновыми слабо разложившимися торфами.

Отбор проб торфа для химического анализа состава золы производился из керна по 20 см в средней части каждого морфологически выделяющегося генетического горизонта. Аликвотная часть образца для анализов отбиралась стандартным методом квартования воздушно сухого торфа.

Радиоуглеродная датировка самого верхнего слоя погребенных сфагновых торфов, взятых из керна на глубине 2.5–2.8 м в точке 9, показала возраст 7470 ± 250 лет, т.е. начало атлантического климатического оптимума (Сысуев, 1980). С наступлением атлантического климатического оптимума вид торфа изменился — это преимущественно древесный низинный торф высокой степени разложения. Природные процессы в дальнейшем, по-видимому, коренным образом не менялись — на это указывает накопление до-

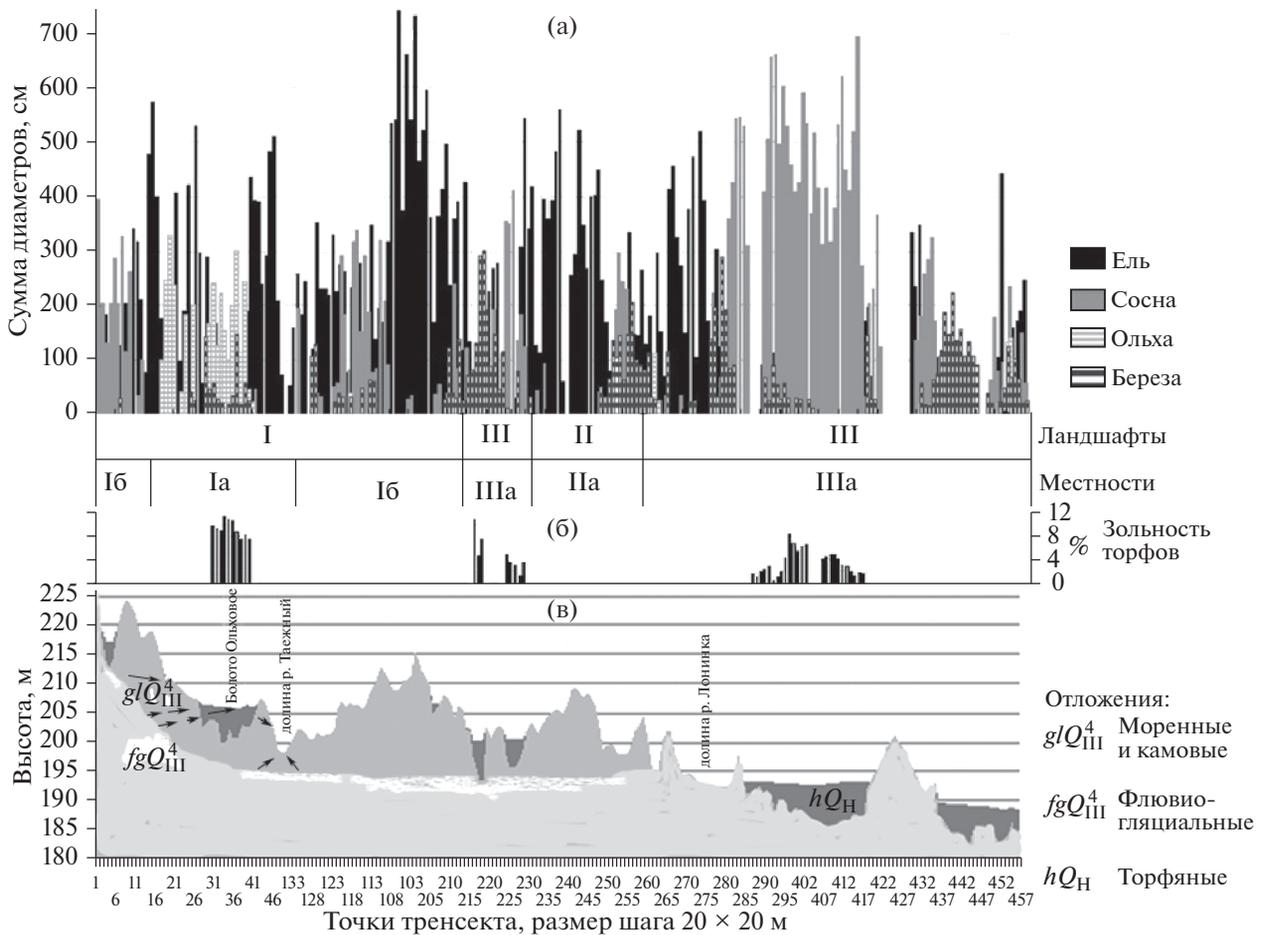


Рис. 2. Сопряженные ландшафтные характеристики вдоль трансекта, пересекающего в точках 4, 8, 9, 10 исследованное болото “Ольховое” (см. рис. 1б) и прилегающие территории с юго-востока на северо-запад: а) ленточная лесотаксация; б) зольность торфов; в) схематическое литологическое строение (Акбари и др., 2006, с дополнениями). Ландшафты: I – ландшафт грядово-холмистой моренно-камовой равнины на средних карбонатных моренных суглинках (местность 1а – дренированные склоны и ложбины конечно-моренных гряд; местность 1б – камовые холмы и ложбины подстилаемые моренными отложениями); II – ландшафт грядово-котловинной камово-озовой равнины на песчано-супесчаных отложениях; III – ландшафт плоской озерно-водно-ледниковой равнины с грядами. Стрелками показана разгрузка грунтовых вод.

вольно однородной толщи низинного торфа мощностью около 2 м в центральной части и 1.5–1.0 м на периферии основного массива. Хорошо разложившийся торф (45–50%) имеет два четко выраженных по площади болота горизонта погребенных древесных остатков – в нижней части толщи на глубине 2.2–2.5 м (т. 9) и на глубине 0.5–0.6 м от поверхности. Наличие таких горизонтов свидетельствует об изменении водного режима болота. Возраст торфа на глубине 1.2–1.6 м по данным радиоуглеродной датировки 4420 ± 20 лет.

Методика определения химического состава. Особенность методики заключается в раздельном определении валового состава органической и минеральной компонент торфов. Образцы торфа и растений озолялись в муфеле при температуре 450°C. Растворение полученной золы проводили в 5%-ной HCl, минеральные примеси отделя-

лись. Для учета влияния растворимости минеральных примесей в 5%-ной HCl вносили поправку в результаты зольного анализа. Таким образом, состав 5%-ного солянокислого раствора золы отражает содержание минеральных элементов органического вещества торфа, поступивших с торфообразующими растениями, а также сорбированных, растворенных и коллоидных соединений из болотных вод. Параллельно классическим методом по Кноппу в золе определялось содержание CO₂ карбонатов (Аринушкина, 1970). Содержание элементов рассчитывалось в окисной и элементной формах на абсолютно сухую “чистую” (безпримесную и безкарбонатную) навеску золы.

Полученная навеска минеральных примесей торфа подвергалась обработке горячим раствором 5% KOH для отделения аморфного SiO₂, ко-

Таблица 1. Зольность и содержание элементов (в % окислов) в органическом веществе торфов

Точка отбора проб	Глубина отбора, см	% сырой золы	% чистой золы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
				в % на “чистую” золу органического вещества				
10	6–30	30.10	5.27	33.00	11.14	7.03	25.18	3.74
10	30–80	32.43	5.73	14.38	19.49	7.75	47.37	3.10
10	80–160	33.78	4.05	16.72	10.77	6.00	53.45	3.95
10	160–280	68.19	7.61	28.78	7.50	11.0	38.46	4.38
4	6–30	71.05	32.70	43.24	26.27	8.08	10.24	2.31
4	35–80	69.68	21.25	25.62	32.62	9.47	18.70	3.89

торый количественно определялся в фильтрате и добавлялся к его содержанию в органической компоненте. Валовой состав минеральных примесей проводился по методике силикатного анализа при сплавлении навески с карбонатом натрия (Аринушкина, 1970). Определение элементов проводилось классическими и атомно-абсорбционными методами.

В болотных водах Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ определяли на ионном хроматографе, HCO₃⁻ титриметрически, C_{орг} — бихроматным методом, общее содержание кремния, алюминия, железа, и марганца — атомно-абсорбционными методами. Анализы выполнены в лабораториях кафедр географии почв и геохимии ландшафтов и физической географии и ландшафтоведения географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

За исключением оговоренных случаев, основные рассуждения построены на результатах расчетов содержания элементов или их окислов на абсолютно сухое беспримесное органическое вещество торфа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Воды поверхностного стока с окружающих холмов несут большое (для лесных водотоков) количество взвешенного материала, что легко устанавливается в руслах ручейков в тальвеге болота. Размер зерен достигает 1–2 мм и больше; минеральный состав их преимущественно кварцевый с примесью полевых шпатов. Совершенно очевидно и присутствие илистых взвесей. Стоковые воды на выположенной поверхности торфяников резко уменьшают скорость течения и взвеси выпадают на тело торфяника — болота являются своего рода отстойниками. Содержание минеральных примесей резко уменьшается в торфах по мере удаления от склонов: “сырая” зольность 60–75% в торфах головы отвершков, 55–60% в устье отвершков, и 30–35% в центре массива (табл. 1). Такое распределение характерно для поверхностных и средних горизонтов торфяной за-

лежи. В наиболее глубоких слоях торфа (сфагнового) количество минеральных примесей 25–35% и пространственно не контрастно.

Минеральные примеси как источник поступления элементов в торф

Графики зависимости состава золы органического вещества торфа от количества минеральных примесей, нерастворимых в 5%-ной HCl, приведены на рис. 3. По графикам отчетливо выявляется закономерность: по мере увеличения минеральных примесей растет зольность органического вещества низинных торфов и увеличивается в составе чистой золы относительное содержание кремния и алюминия, в то время как содержание кальция (и сопутствующих магния, серы и др.) в той же пропорции уменьшается.

В результате в низинных торфах с количеством примеси до 35% от веса “сырой” золы преобладающим элементом является Ca; в торфах с количеством примесей от 35 до 55% содержание CaO, SiO₂, Al₂O₃ примерно одинаково и составляет по 25–35% от веса золы; в низинных торфах с количеством примесей более 55% преобладающими элементами в золе являются SiO₂ и Al₂O₃, содержание CaO уменьшается до 10–15%. В связи с этим классическое подразделение торфов на нормально зольные и высокозольные (Никонов, 1955; Пьявченко, 1976) получает генетическое содержание. Нормально зольные низинные торфа с содержанием примесей менее 35% получают минеральное питание преимущественно в растворенном виде. Минеральное питание осуществляется водами поверхностного и главным образом грунтового стока, основными компонентами в которых является Ca и сопутствующие ему Mg, S, и др.

Для выяснения роли процессов выщелачивания минеральных частиц в условиях низинного болота проанализируем валовой состав минеральных примесей, выделенных в ходе зольного анализа торфов. Для примера взято два разреза торфа — в точках 4 и 10, контрастных по условиям питания и количеству примесей (табл. 1, 2).

Валовой состав примесей изменяется по вертикальному профилю торфа, но остается близким на одной глубине от поверхности в разных частях торфомассива. Заметно увеличение содержания кремнезема и уменьшение содержания остальных элементов в минеральных примесях вниз по профилю торфа, по-видимому, за счет выветривания части алюмосиликатных минералов, поступивших в торфяник, и остаточного накопления кварца.

Процессы выщелачивания алюмосиликатов и сорбционно-десорбционных процессов при миграции элементов находят отражение в химическом составе торфяных вод (табл. 3, 5).

Так, в летнюю межень после длительного взаимодействия торфяных вод с минеральной и органической фазами торфов максимальные концентрации Al в водах приурочены к участкам торфа, наиболее обогащенным минеральными примесями (в т. 1 – 0.772 мг/л, в т. 7 – 0.736, в т. 4 – 0.466 мг/л), и уменьшаются по направлению стока. Перераспределение элементов внутри торфа в силу различных параметров сорбции их соединений по мере фильтрации отражается соотношением этих элементов в болотных водах (табл. 3). В то время как содержание Al в водах по направлению потока к дренирующему ручью в несколько раз уменьшается, содержание Si отчетливо возрастает. В результате величина молекулярного отношения SiO_2/Al_2O_3 в водах изменяется от 2.5–4.5 в отвершках болота до 21–22 в центре массива и до 45–47 вблизи дренирующего ручья. То есть, при формировании минерального состава торфа наблюдается преимущественный вынос кремнезема с водами, тогда как алюминий сорбируется в органической части торфа.

Таким образом, формирование содержания Si и Al в органической фазе низинных торфов, происходит очевидно при участии процессов выветривания привнесенных алюмосиликатов, и дифференциация этих элементов в процессах массопереноса. Процессы разрушения алюмосиликатов в условиях низинного торфообразования естественно существенно менее интенсивны, чем на верхо-

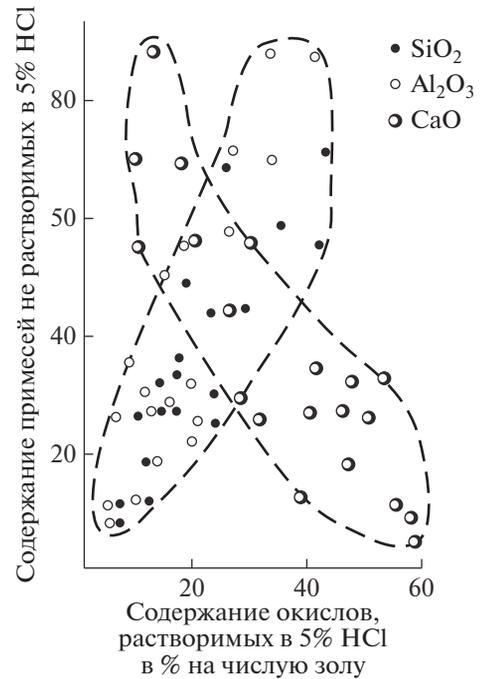


Рис. 3. Зависимость химического состава золы органического вещества торфов (в % на чистую, беспримесную бескарбонатную золу) от содержания минеральных примесей (% “сырой” золы).

вых болотах, где может разрушаться даже кварц (Dugmore et al., 1992).

Биогеохимические процессы поступления элементов в торф

Выяснение роли процессов аккумуляции элементов на биогеохимическом барьере при торфообразовании рассмотрим на примере сопряженного анализа химического состава органического вещества торфа и основных растений-торфообразователей (ольхи серой, таволги вязолистной, и папоротника) (табл. 4). В характерной точке массива – точке 4, наблюдается хорошо разложившийся однородный древесный торф под густой травянистой растительностью и типичным дре-

Таблица 2. Содержание элементов (в % окислов) в минеральных примесях торфов

Точка отбора проб	Глубина отбора, см	% сырой золы	% чистой золы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
				в % на прокаленную навеску минеральных примесей				
10	6–30	30.10	5.27	82.13	8.94	1.05	1.35	1.24
10	30–80	32.43	5.73	86.34	7.57	0.63	0.77	0.82
10	80–160	33.78	4.05	83.99	7.41	0.88	1.06	0.97
10	160–280	68.19	7.61	84.31	8.04	1.05	1.08	0.54
4	6–30	71.05	32.70	81.12	10.02	1.70	1.05	0.52
4	35–80	69.68	21.25	85.47	7.31	1.23	1.05	0.43

Таблица 3. Химический состав грунтовых вод низинного болота в межень (17.08.2013), мг/л

Точка отбора проб	pH	C _{орг}	HCO ³⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Si _{общ}	Fe _{общ}	Al _{общ}	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mn _{общ}
4	5.73	29.8	12.8	1.8	25.1	2.16	1.787	0.466	9.6	1.0	1.7	1.5	0.025
7	6.78	52.1	67.1	1.5	27.7	0.80	3.963	0.736	26.4	1.4	2.0	1.8	0.067
8	6.99	78.9	115.9	2.2	40.5	2.24	1.678	0.097	88.8	35.0	1.8	1.9	0.080
9	6.76	74.0	361.3	0.9	21.0	2.16	0.622	0.097	70.4	31.7	2.1	2.7	0.015
10	6.79	81.6	453.8	2.2	25.9	2.96	1.507	0.064	66.4	11.0	1.6	0.9	0.119
Ручей	6.17	47.5	60.5	2.0	20.2	н.д.	0.948	0.233	32.0	4.1	1.5	1.0	0.028

Таблица 4. Содержание элементов в растениях-торфообразователях и их соотношение к содержанию в низинном торфе (% чистой беспримесной золы, и % элементов в органическом веществе проб растений и торфа)

Объект	Точка отбора проб	Зола, %	Si	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na	Mn	P	S
Ольха, листья	4	6.11	0.170	0.059	0.001	1.955	0.377	1.310	0.010	0.040	0.162	0.115
Ольха, ветви	4	1.78	0.020	0.011	0.003	0.675	0.101	0.246	0.020	0.021	0.067	0.040
Ольха, корни, живые	4	8.21	0.103	0.334	0.209	1.137	0.102	0.243	0.182	0.038	0.114	0.089
Ольха, корни разложившиеся	4	6.75	0.166	0.375	0.081	2.490	0.239	0.023	0.065	0.011	0.065	0.621
Папоротник	4	8.89	1.033	0.068	0.015	1.052	0.551	2.888	0.020	0.036	0.167	0.086
Таволга	4	3.73	0.356	0.042	0.003	0.505	0.369	0.888	0.009	0.088	0.056	0.102
Среднее	-	5.91	0.308	0.148	0.052	1.302	0.290	0.933	0.051	0.039	0.105	0.176
Торф 5–50 см	4	32.7	6.609	1.848	4.547	2.393	0.456	0.385	0.109	0.096	0.408	0.576
Торф/растение*	-	5.53	21.46	21.49	87.44	<i>1.84</i>	<i>1.57</i>	<i>0.41</i>	<i>2.14</i>	<i>2.48</i>	<i>3.88</i>	<i>3.28</i>

* Жирным шрифтом показаны значения существенно больше, а курсивом – меньше среднего значения соотношения.

востоем ольхи с постоянным увлажнением поверхностным и грунтовым стоком – соблюдаются типичные условия низинного торфообразовательного процесса.

Средний состав органического вещества торфообразователей (строка “среднее”) рассчитан из предположения о примерно равном их весовом соотношении при преобразовании в торф. В принципе возможен расчет в соответствии с весовым вкладом каждого органического компонента, с учетом баланса прихода–расхода элементов с водой и дальнейшей детализацией, как это делается при детальном расчете баланса вещества и скорости роста торфяников (Steinmann, Shotyck, 1997; Frolking et al., 2010). Однако, этот подход, достаточно корректный только для верховых болот, выходит за рамки работы. Поскольку в нашем случае скорость поглощения, разложения и выноса элементов из разных растительных остатков, а также детальный водный баланс болота не известны, принята очень простая оценка источников поступления элементов в торф – считаем, что минеральные примеси (или содержание Ti) своеобразный маркер процессов.

Соотношение средней зольности растений к зольности торфа (строка “торф/растение”) со-

ставляет 5.5, т.е. можно считать, что содержание чистой золы увеличилось в 5.5 раз при преобразовании среднего “опада” растений в торф. Сравнение с другими элементами показывает, что эти отношения для Si, Fe составляют 21.5, а для Al и даже 87.4. Такое отличие соотношений элементов от соотношения зольностей (на порядок) подчеркивает, что для этих элементов характерно накопление их в торфах именно за счет приноса и разложения минеральных взвесей, а никак не счет биологического накопления при торфообразовании.

Напротив, величина торф/растения отношения содержаний Ca, Mg (1.8 и 1.6), а также Na, Mn, P, S (2.1; 2.5; 3.9 и 3.3 соответственно), намного ниже соотношения зольностей, что может свидетельствовать о биогеохимическом накоплении элементов в торфе. Особенно низкое соотношение для K (0.4) подчеркивает его интенсивное биологическое поглощение.

Пространственное распределение элементов в торфянике низинного болота

Источники минерального питания прослеживаются при изображении двумерного распределения минеральных компонентов в органическом

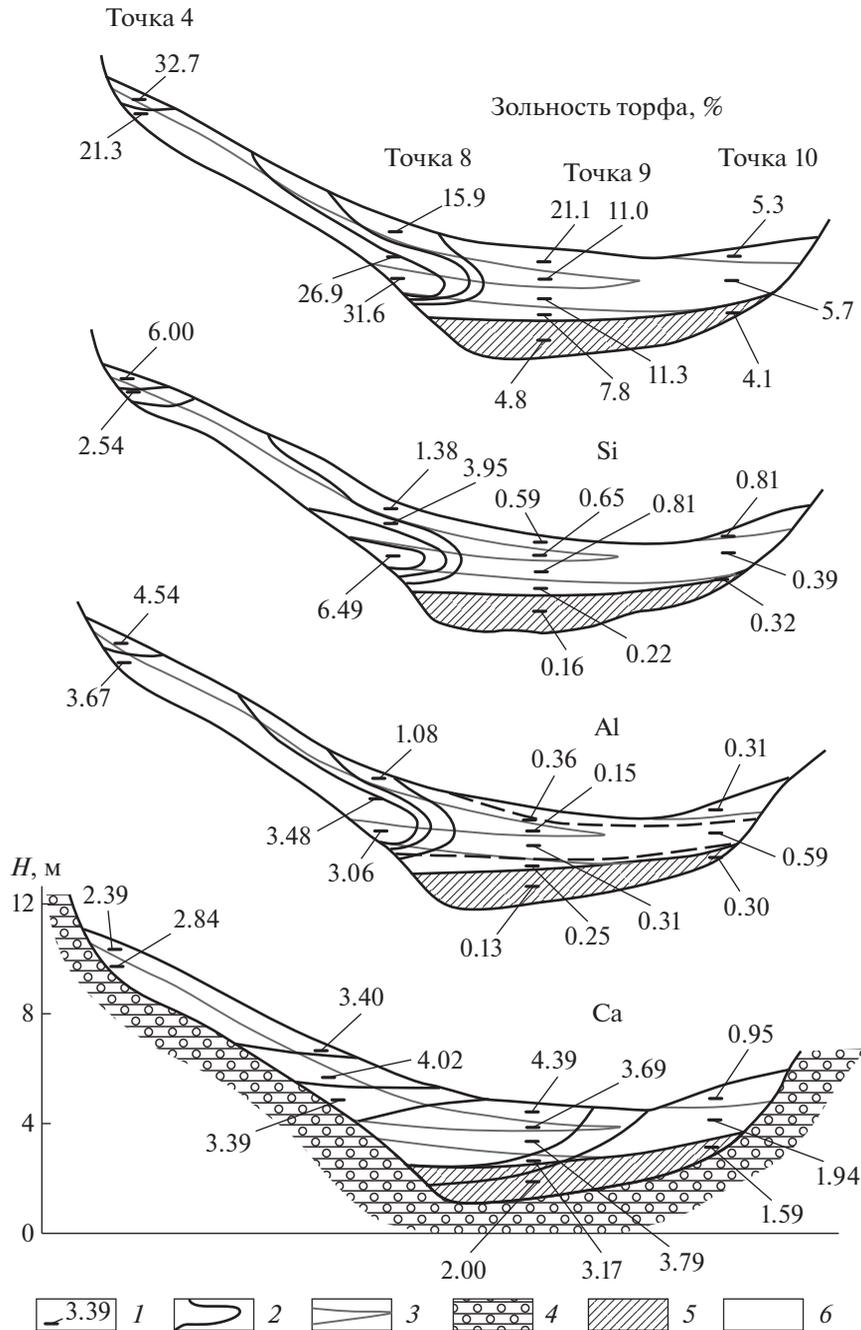


Рис. 4. Схема распределения минеральных компонентов по вертикальному профилю торфов низинного болота, в % на сухое органическое вещество торфа: 1 – зольность и содержание элементов в точках отбора; 2 – изолинии зольности и содержания элементов; 3 – стратиграфические границы торфа; 4 – моренные суглинки; 5 – слабообразованные сфагновые торфы; 6 – древесные и травяно-древесные торфы.

веществе торфов по характерному профилю низинного болота, проведенному через точки 4, 8, 9, 10 (рис. 4).

Содержание основных элементов силикатных минералов. (Si, Al, Ti, Na и K), поступающих главным образом с поверхностным стоком и накапливающиеся на механическом барьере тесно коррелирует с содержанием минеральных примесей

и распределением зольности низинных торфов. Экстремально высокие содержания Al и особенно Si в верхнем горизонте торфа в самых верхних горизонтах болота (т. 4 и 8) связано с резкой интенсификацией эрозии почв в связи с их распашкой более 200–400 лет назад. Эродируются верхние горизонты почв пылевато-алевритового гранулометрического состава (Сысуев, 1986). Эти фракции

обладают меньшей способностью к переносу в водном потоке и сразу осаждаются на поверхности отвершков, не разносясь по поверхности основного массива болота. Близкое содержание примесей в верхних и средних горизонтах торфа основного массива (т. 9, 10) свидетельствует о том, что интенсивность процессов эрозии на окружающих территориях с эпохи атлантического оптимума изменялась слабо.

В процессе торфообразования нарушаются соотношения Si и Al, свойственные алюмосиликатным минералам, являющимся основными источниками этих элементов на низинном болоте. Наблюдается резкое уменьшение молекулярных отношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в нижележащих горизонтах по сравнению с поверхностным горизонтом торфа. В верхних горизонтах величина отношения около 3 или выше. Такое отношение характерно для илистой фракции окружающих почв, развитых на моренных суглинках с каолинит-гидрослюдистым составом глинистых минералов (Сысуев, 1986). В нижних же горизонтах величина молекулярного отношения редко превышает 2. Таким образом, при выветривании алюмосиликатов в верхнем горизонте торфяника наблюдается фракционирование этих элементов — наблюдается преимущественный вынос кремнезема с водами, тогда как алюминий закрепляется в органической части торфа. Это согласуется с соотношением этих элементов в болотных водах в период летней межени (табл. 3). В то время как содержание Al в водах по направлению потока к дренирующему ручью в несколько раз уменьшается, содержание Si отчетливо возрастает. В результате величина молекулярного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в водах изменяется от 2.5–4.5 в отвершках болота до 21–22 в центре массива и до 45–47 вблизи дренирующего ручья. Процессы фракционирования Si и Al, по-видимому, имеют физико-химическую основу. В работе (Фотиев, Фотиева, 1974), проанализировавших вымороченное водно-растворимое органическое вещество вод переходного болота в Тверской области, показано, что с менее дисперсной коллоидной фракцией размером $>60 \text{ \AA}$, составляющей 70–75% органического вещества, связаны Fe, Al, Ca, Mg. Более дисперсная фракция размером $<60 \text{ \AA}$ — ионно-растворимая фракция органического вещества, связана только с кремнеземом, т.е. состав органоминеральных комплексов обуславливает их дисперсность. Аналогичные результаты показали работы по ультрафильтрации болотных вод (Pokrovsky et al., 2005). Так что при фильтрации вод через пористую массу торфа менее диспергированная коллоидная фракция органического вещества может в значительной мере задерживаться, а вместе с ней аккумулируются в торфянике Fe, Al, Ca, Mg. Кремнезем же, связанный с так называемой ионно-растворимой фракцией орга-

нического вещества, вымывается из торфа в большей степени.

Ведущим фактором распределения содержания кальция и сопутствующих элементов в низинных торфах являются грунтовые воды (см. схему на рис. 2). Вследствие этого изолинии содержания Ca в золе торфов отчетливо фиксируют зону разгрузки грунтовых вод и путь их фильтрации внутри торфомассива (рис. 4).

Ареал максимального содержания Ca сдвигается от средних горизонтов в точку 8 к поверхностному слою торфа в точке 9 в соответствии со схемой фильтрации грунтового потока, выклинивающегося в ложе торфяника. Движение грунтовых вод, высачивающихся в тело торфяника с близкими коэффициентами фильтрации по всему разрезу, проходит вдоль скрытой слоистости торфа с постепенным подъемом кверху в зону торфогенного слоя и очеса, где коэффициенты фильтрации выше (Маслов, 2008). Причиной выклинивания в торфяник потока грунтовых вод в районе точки 8 служит “литологическое окно” в ложе торфяника, которое является, по-видимому, выходом одной или нескольких песчаных линз, находящихся на глубине 3–10 м внутри моренных суглинков (Скакальский, 1963).

Эти результаты подтверждаются анализами химического состава торфяных вод. Максимальное содержание Ca^{2+} (88 мг/л) в меженных водах, наблюдается именно в точке 8 — предполагаемом месте выклинивания грунтовых вод (табл. 3). По мере удаления от зоны выклинивания грунтовых вод концентрация Ca^{2+} постепенно уменьшается в сторону дренирующего ручья. Воды торфов, находящиеся вне подпитывания зоны выклинивания грунтовых вод, содержат в 4–8 раз меньше Ca^{2+} . Столь значительные различия являются подтверждением происходящей разгрузки грунтовых вод вблизи точки 8. Показательна и величина отношения Ca/Mg. Так, в зоне выклинивания грунтовых вод она составляет 2.0–2.5 из-за большой доли доломитовой составляющей в карбонатах моренных отложений. Там, где питание болотных вод происходит преимущественно за счет поверхностного стока, это отношение значительно выше и составляет 10 и более, характеризую соотношение этих элементов в опаде, подстилке и других почвенных горизонтах, из которых они вымываются.

В период половодий воды торфяника разбавляются, причем, чем ближе точка к фронту питания, тем интенсивнее разбавление (табл. 5).

Так, из данных табл. 3 видно, что в точке 8 содержание Ca^{2+} к 10.XI уменьшилось почти в 4 раза, в точке 9 посередине болота — в 2 раза, а в точке 10 — всего в 1.5 раза. В результате к середине осени наблюдалось выравнивание, а поздней осенью — даже инверсия распределения concentra-

Таблица 5. Динамика некоторых характерных компонентов химического состава грунтовых вод низинного болота в осеннее половодье 2013 г., мг/л

Место отбора проб	Al _{общ}					Ca ²⁺				
	скважины, разрезы				ручьи	скважины, разрезы				ручьи
	17.08*	11.09	10.10	11.11		10.11	17.08	11.09	10.10	
Точка 1	0.772	—	—	—	0.624	17.6	—	—	—	9.6
Точка 8, скв.11	0.097	0.084	0.114	—	—	88.8	42.0	23.2	—	—
Точка 9, скв.18	0.097	0.214	0.238	—	—	70.4	43.2	35.2	—	—
Точка 10, скв.15	0.064	0.341	0.346	0.233	0.365	66.4	55.2	41.6	32.0	20.0
Ручей “Тажный”	—	—	—	0.317	0.656	—	—	—	26.4	17.6

* В строке показаны даты отбора проб воды из скважин, разрезов и ручьев.

Таблица 6. Особенности состояния водной, твердой и газообразной фаз в грунтовых водах водосбора Усадье (Злобина и др., 2017)

Фаза	Показатель	Геофильтрационные области водоносного горизонта		
		Питание	Транзит	Разгрузка
Водная	H ⁺ , моль/кг	8.36E-07	1.09E-07	1.39E-07
	CaCO ₃ aq	6.21E-09	5.04E-06	4.73E-06
Твердая	S _{CaCO3}	-3.05	-0.147	-0.17
	S _{SiO2}	-0.49	-0.208	-0.12
Газовая	CO ₂ aq	3.51E-04	8.03E-04	1.19E-03

ций кальция в водах торфяника: в зоне разгрузки грунтовых вод она была ниже, чем в центре болота и тем более на его периферии. Такое разбавление вод торфяника обусловлено активным водообменом между водами паводкового осеннего стока, проходящего транзитом по поверхности болота, и грунтовыми водами, высачивающимися в тело торфяника с меньшими на порядки расходами. Содержание Ca²⁺ в водах поверхностного стока, поступающих из южных отвершков, по мере протекания по основному массиву торфяника увеличивается от 9.6 мг/л (что близко к среднему содержанию в водах поверхностного стока в лесу — 9.2 мг/л) до 20.0 мг/л, т.е. при формировании химического состава стоковых вод в периоды половодий происходит вынос Ca из торфяника. По этим материалам нельзя судить, происходит ли в торфах прогрессивное накопление или обеднение кальцием, поскольку его поступление с грунтовыми стоком трудно оценить. Однако важно отметить, что ни в одной точке торфяника концентрация кальция не достигла состояния насыщения ионообменных групп в торфе. Максимальное содержание Ca в торфах исследованного болота составляет 4.02–4.39%. Предельное содержание Ca в нормально зольных торфах без признаков минерализации составляет около 5% (Никонов, 1955).

Расчеты карбонатно-кальциевого равновесия для грунтовых вод на водосборе Усадье в нескольких километрах от объекта наших исследований, с аналогичными литологическими и гидрогеохи-

мическими условиями, выявили их недосыщенность по кальцию и кремнезему (Злобина, Юшманов, 2003; Злобина и др., 2017). Индексы насыщения получены в расчетах по термодинамическим моделям программы “Равновесия” (Акинфиев, 1997), учитывающих химический состав грунтовых вод на рассматриваемых водосборах и комплекс геохимических взаимодействий, связанных с растворением карбонатов, катионным обменом и выветриванием алюмосиликатов. Расчеты показали изменение гидрохимического режима в геофильтрационном потоке от области питания до области разгрузки подземных вод: с изменением щелочно-кислотных условий наблюдается уменьшение безразмерных индексов насыщения для основных породообразующих минералов: для кальцита S_{CaCO₃} от -3.05 до -0.17, для силикатов S_{SiO₂} от -0.49 до -0.12 (табл. 6).

Отрицательные значения индекса в грунтовых водах вплоть до разгрузки в водоем показывают недосыщенность по отношению к основным породообразующим минералам. Естественно, что при фильтрации в торфе воды становятся еще более недосыщенными и агрессивными, вследствие уменьшения pH до 5.7–6.9 и присутствия большого количества органических кислот (C_{орг} = 30–80 мг/л) на исследованном низинном болоте.

Для вод Васюганского болотного массива в Западной Сибири также не выявлено ни в одном низинном болоте возможного образования кар-

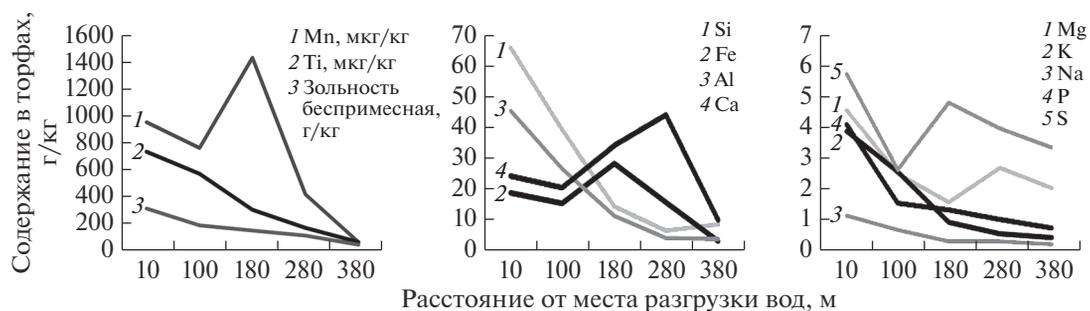


Рис. 5. Концентрация элементов в верхнем горизонте торфа (0,2–0,5 м) вдоль ландшафтно-геохимического барьера низинного болота “Ольховое” в зависимости от удаленности от источников поступления.

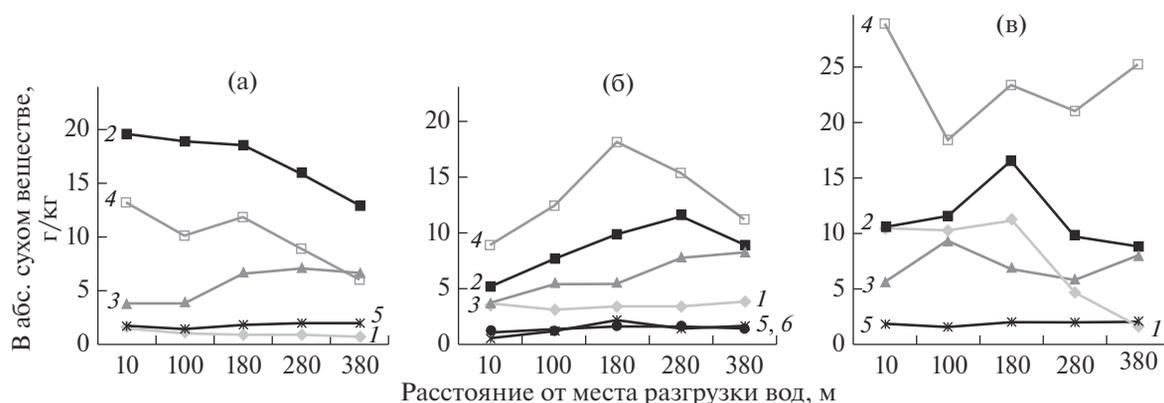


Рис. 6. Изменение вдоль ЛГХБ концентрации главных элементов зольного состава (в г/кг) на сухое вещество: а) листьев ольхи серой, б) таволги вязолистной, в) папоротника – Индексы у графиков: 1 – Si; 2 – Ca; 3 – Mg; 4 – K; 5 – P; 6 – S.

бонатом – все болотные воды не насыщены относительно кальцита и неравновесны с первичными алюмосиликатами, вследствие чего формируется воды кислого кремнисто-органического и кремнисто-кальциевого геохимического типов (Здвижков, 2005; Савичев, 2015).

Характеристика параметров ландшафтно-геохимического барьера

Характеристика возможной емкости ЛГХБ показана при анализе пространственного распределение главных элементов в поверхностных слоях торфа – анализе снижения концентраций в направлении от источников. Данные содержания элементов на абсолютно сухую навеску, полученные для средних проб верхнего горизонта хорошо разложившихся низинных торфов (ниже корнеобитаемого слоя на глубине 0,2–0,5 м), представлены на рис. 5. По мере удаления от моренной гряды происходит близкое к экспоненциальному уменьшение содержания элементов в торфах Si, Al, Ti, Na, K, – элементов, поступающих преимущественно с минеральными примесями (рис. 5). Причем, в этом же направлении уменьшаются также и линейные градиенты концентраций: от -1.38 до

-0.38 г/кг/м для зольности, от -0.30 до -0.02 г/кг/м для Si, от -0.21 до -0.01 г/кг/м для Al, от -3.38 до -1.06 мг/кг/м для Ti. Т.е. наибольшие градиенты концентраций на механическом геохимическом барьере наблюдаются непосредственно в месте разгрузки поверхностного стока.

Как видно из графиков (рис. 5) Ca, Mg, S, Fe и Mn имеют существенно отличное распределение на геохимическом барьере, по сравнению с распределением элементов поступающих с минеральными примесями (Si, Al, Ti, а также Na, K). Ведущим фактором распределения содержания этих элементов в низинных торфах являются грунтовые воды. Вследствие этого содержание Ca, Mg, S, Fe и Mn в золе торфов отчетливо фиксируют зону разгрузки грунтовых вод.

Для выявления закономерностей биогеохимических процессов аккумуляции на рис. 6 приведены графики изменения концентрации главных элементов зольного состава основных растений-торфообразователей вдоль исследованного ЛГХБ.

Четкой дифференциации элементов в растениях в зависимости от удаленности от источников поступления не обнаруживается: только в листья таволги содержание Ca, Mg, K и S более или

менее закономерно отражает их пространственное распределение в торфах. В листья ольхи наблюдается постепенно уменьшение содержания Са, К, и Si и некоторый рост Mg и P по мере удаления от источников выноса (рис. 6). У папоротника концентрации самые высокие, но разнонаправленные изменения не имеют четкой тенденции — только для Са, К, и Si можно отметить возрастание содержаний в точке 8 (180 м).

Таким образом, нет оснований роль биогеохимических процессов считать существенной в формировании ЛГХБ низинного болота.

Определение контрастности геохимического барьера (К) проведено на период межени, поскольку наблюдается интенсивная сезонная динамика химического состава вод низинного болота и концентрации вод грунтового и поверхностного стока. Контрастность исследованного ЛГХБ, рассчитанная как соотношение содержаний компонентов в водах до и после барьера (табл.3), составляет для концентрирующихся элементов $K_{Al} \sim 12-10$, $K_{Ca} \sim 8-4$, $K_{Fe} \sim 6-4$, $K_{Mn} \sim 4-3$, $K_S \sim 2-1.5$; для слабо концентрирующихся элементов $K_{Cl, K, Na} \sim 1.5-0.8$, для не концентрирующихся $K_{Si} \sim 1-0.3$.

Таким образом, в исследованном низинном болоте формируется комплексный ландшафтно-геохимический барьер. Для Si, Al, Ti, Na, К — элементов, поступающих преимущественно с поверхностным стоком и накапливающихся на поверхности болота благодаря действию механического барьера, в результате растворения минеральных примесей, сорбции торфами и фильтрации растворов характерно монотонное уменьшение содержания по мере удаления от склонов моренной гряды. Для Са, Mg, S, Fe и Mn ведущим фактором распределения содержания в низинных торфах является миграция с грунтовыми водами — накопление элементов обусловлено действием сорбционного барьера. Под действием фильтрации и сорбции их содержание в торфах отчетливо фиксируют зону разгрузки грунтовых вод. Комплексный барьер за время формирования в голоцене недосыщен по всем элементам и ожидать выпадение новообразованных минералов на исследованном низинном болоте маловероятно.

ВЫВОДЫ

Исследовано формирование ландшафтно-геохимического барьера низинного болота в ложбине конечно-моренной гряды. Химический состав торфов и вод низинного болота обусловлен сложным пространственно-временным взаимодействием процессов поверхностного и грунтового стока со специфическими процессами торфообразования, разложения минеральных примесей и сорбционно-десорбционными особенностями торфов.

Для Si, Al, Ti, Na, К — элементов, поступающих преимущественно с поверхностным стоком и накапливающихся благодаря действию механического барьера, в результате выветривания минеральных примесей и сорбции торфами, характерно монотонное уменьшение содержания по мере удаления от склонов моренной гряды.

Для Са, Mg, S, Fe и Mn ведущим фактором распределения содержания в низинных торфах является миграция с грунтовыми водами. Под действием фильтрации и сорбции их содержание в торфах отчетливо фиксируют зону разгрузки грунтовых вод.

Контрастность исследованного ЛГХБ, рассчитанная как соотношение содержаний компонентов в водах до и после барьера, составляет для концентрирующихся элементов $K_{Al} \sim 12-10$, $K_{Ca} \sim 8-4$, $K_{Fe} \sim 6-4$, $K_{Mn} \sim 4-3$, $K_S \sim 2-1.5$; для слабо концентрирующихся элементов $K_{Cl, K, Na} \sim 1.5-0.8$, для не концентрирующихся $K_{Si} \sim 1-0.3$.

В условиях гумидного климата массив низинного болота является эффективным комплексным геохимическим барьером, интенсивно поглощающим химические вещества, мигрирующие как в растворенном, так и во взвешенном состоянии. Причем за все время существования в голоцене барьер недосыщен по всем элементам и ожидать минерализацию на исследованном низинном болоте маловероятно. Это свидетельствует о высоких водоочистных способностях низинных торфов.

Полученные характеристики ЛГХБ низинного болота необходимо учитывать как при поисках полезных ископаемых, так и при планировании рационального природопользования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акбари Х.Х., Бондарь Ю.Н., Сысуев В.В. (2006). Индикационные свойства древостоя в ландшафтах краевой зоны валдайского оледенения. *Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География*. № 6. С. 59-66.
- Акинфиев Н.Н. (1997). Термодинамическое описание свойств водных растворов в широком диапазоне параметров. *Геохимия*. (8), 897-906.
- Akinfiyev N.N. (1997). Thermodynamic description of the properties of aqueous solutions over a wide range of parameters of state. *Geoch. Int.* 35(8), 882-903.
- Аринушкина Е.В. (1970). Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Московского университета, 487 с.
- Ахметьева Н.П., Лапина Е.Е., Лола М.В. (2015) *Экологическое состояние природных вод водосбора Ивановского водохранилища и пути по сокращению их загрязненности*. М.: URSS, 240 с.
- Бобров В.А., Богущ А.А., Леонова Г.А., Краснобаев В.А., Аношин Г.Н. (2011) Аномальные проявления концентраций цинка и меди в торфянике верхового болота Южного Прибайкалья. *ДАН*. 439(6), 784-788.

- Гавшин В.М., Сухоруков Ф.В., Будашкина В.Д., Мельгунов М.С., Бобров В.А. (2003). Свидетельства фракционирования химических элементов в атмосфере Западной Сибири по данным исследования верхового торфяника. *Геохимия*. (12), 1337-1344.
- Gavshin V.M., Sukhorukov F.V., Budashkina V.V., Mel'gunov M.S., Bobrov V.A. (2003). Fractionation of chemical elements in the atmosphere of Western Siberia as evidenced from data on a raised peat bog. *Geochem. Int.* **41**(12), 1226-1233.
- Глазовская М.А. Геохимические основы типологии и методики исследования природных ландшафтов. Изд-во Моск. университета, 1964, 230 с.
- Добровольский В.В. (2002) *Основы биогеохимии*. М.: "Академия", 353 с.
- Здвижков М.А. Гидрогеохимия Васюганского болотного массива. (2005) Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук. Томск: ТПУ, 23 с.
- Злобина В.Л., Юшманов И.О. (2003). Изучение продвижения фронта закисления грунтовых вод на заболоченном водосборе. *Водные ресурсы*. **30**(5), 1-6.
- Злобина В.Л., Медовар Ю.А., Юшманов И.О. (2017) Трансформация состава и свойств подземных вод при изменении окружающей среды. М.: Мир науки, 2017. 191 с. <http://izd-mn.com/PDF/21MNNPM17.pdf>
- Касимов Н.С., Борисенко Е.Н. (2002) *Становление и развитие учения о геохимических барьерах. Геохимические барьеры в зоне гипергенеза*. М.: МГУ, 6-37.
- Маслов Б.С. Гидрология торфяных болот. Томск: Издательство ТГПУ, 2008. 424 с.
- Михайлова А.В., Подколзин И.В., Ахметьева Н.П., Саввин С.Б. (2012) Редкие и тяжелые металлы в торфяниках верховых и низинных болот. *Аналитика Сибири и Дальнего Востока. Сб. трудов IX Научной конференции*. Красноярск. С. 264
- Никонов М.Н. (1955) Происхождение золы в торфах. *ДАН СССР*. **105**(2), 309-312
- Перельман А.И., Касимов Н.С. (1999) Геохимия ландшафтов. М.: "Астрей-2000", 768 с.
- Пьявченко Н.И. (1976) *Об изучении болот в связи с проблемой "человек и биосфера". История биогеоценозов СССР в голоцене*. М.: Наука, 187 с.
- Саввин С.Б., Ахметьева Н.П., Михайлова А.В., Ермолаева В.Н., Подколзин И.В. (2013) *Редкоземельные элементы в торфах Московской и Тверской областей*. ДАН. **448**(1), М.: Наука, 86-88.
- Савичев О.Г. (2015) Геохимические показатели болотных вод в таежной зоне Западной Сибири. *Известия РАН. Серия географическая*. (4), 47-57.
- Скакальский. Б.Г. (1963) Гидрогеологические и гидрохимические особенности стока с логов зоны избыточного увлажнения. *Тр. ГГИ*. 102, 241-253.
- Спиридонова В.А., Василевич Р.С. (2017) Геохимия тяжелых металлов торфяников криолитозоны. *XXIV Всероссийская молодежная научная конференция "Актуальные проблемы биологии и экологии", посвященная 55-летию Института биологии Коми НЦ УрО РАН*. Сыктывкар: ИБК НЦ УрО РАН, 114-116
- Сысуйев В.В. (1980) Ландшафтно-геохимические процессы в голоцене: реконструкция по отложениям низинного болота. *Почвоведение*, № 5, с. 71-81.
- Сысуйев В.В. (1986) *Миграция химических веществ в сопряженных экосистемах конечно-моренных ландшафтов Валдая. Структура и функционирование экосистем южной тайги*. М.: Наука, с. 134-150
- Труды национального парка "Валдайский". (2010) 1. СПб.: ФГУ "Национальный парк "Валдайский"" 430 с.
- Фотиев А.В., Фотиева В.Н. (1974) Связь органического вещества с минеральным в болотных водах. *Биология внутренних вод. Информ. бюл.* **21**, 15-23.
- Хаустов А.П. (2016) Геохимические барьеры с позиций синергетики. *Геохимия ландшафтов (к 100-летию А.И. Перельмана). Доклады Всероссийской научной конференции. Москва, 18-20 октября 2016 г.* М.: Географический факультет МГУ, 64-67.
- Экология и продуктивность лесов Нечерноземья (на примере Валдая). (1980) М.: Изд-во Московского университета, 243 с.
- Dugmore A.J., Newton A.J., Sugden D.E., Larsen G. (1992) Geochemical stability of fine-grained silicic Holocene tephra in Iceland and Scotland. *Quaternary Sci.* (7), 173-183.
- Ilina S.M., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Viers J., Benedetti M., Pokrovsky O.S. (2016). Speciation, size fractionation and transport of trace elements in the continuum soil water – mire – humic lake – river – large oligotrophic lake of a subarctic watershed. *Aquat. Geochem.* **22**(1), 65-95.
- Frolking S., Roulet N.T., Tuittila E., Bubier J.L., Quillet A., Talbot J., and Richard P.J.H. (2010) A new model of Holocene peatland net primary production, decomposition, water balance, and peat accumulation. *Earth Syst. Dynam.* **1**, 1-21, / www.earth-syst-dynam.net/1/1/2010/
- Malawska M., Wiłkomirski B. (2004) Geochemistry and geochemical differentiation on major elements in selected peat bog profiles (south-east Poland). *Soil Sci. Plant Nutr.* **50**(6), 925-930.
- Orru H., Orru M. (2006) Sources and distribution of trace elements in Estonian peat. *Global Planet. Change.* **53**(4), 249-258.
- Pokrovsky O.S., Dupre B., Schott J. (2005) Fe-Al-organic colloids control of trace elements in peat soil solutions: results of ultrafiltration and dialysis. *Aquat. Geochem.* **11**, 241-278.
- Steinmann P., Shotyk W. (1997) Geochemistry, mineralogy, and geochemical mass balance on major elements in two peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland). *Chem. Geol.* **138**, 25-53.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СНЕЖНОГО ПОКРОВА В РАЙОНАХ ГОРНОРУДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2021 г. А. Ю. Опекунов^{а, *}, М. Г. Опекунова^а, С. Ю. Кукушкин^а, С. Ю. Янсон^а,
И. Ю. Арестова^а, Н. А. Шейнерман^а, В. В. Спасский^а, Э. Э. Папян^б, Е. Ю. Елсукова^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., д. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бСибайский институт БашГУ, ул. Белова, 21, Сибай, РБ, 453830 Россия

*e-mail: a_opekunov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 15.08.2020 г.

Изучены минералого-геохимические показатели снега в районах деятельности горнорудных комбинатов “Североникель” (г. Мончегорск), “Карельский окатыш” (г. Костомукша) и Сибайский горно-обогатительный комбинат (г. Сибай). Показано, что минералогический и химический состав аэрозолей отвечает металлогении районов исследования и рудной специализации предприятий. Твердые аэрозоли представлены порообразующими и акцессорными минералами, а также техногенными образованиями: шлаковыми частицами и агрегатами Ni–Fe–Co ± Cu состава. Установлено присутствие микропластика в составе твердых аэрозолей в пределах селитебных зон и на территории Костомукшского государственного заповедника, который находится под влиянием трансграничного переноса. Концентрации металлов (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) в аэрозолях и снеговой воде существенно превосходят средние содержания в земной коре и природных водах. Величина рН снеговой воды обусловлена ландшафтно-геохимическими условиями и определяет растворимость металлов: минимальную в степных ландшафтах Сибайского полигона и максимальную на территории Мончетундры (Мончегорский полигон). В пределах последнего растворенные формы халькофилов и Ni преобладают над твердой фазой. Рассчитана пылевая, металльная и ионная нагрузки на территорию. Ретроспективный анализ за последние 25 лет показал существенные изменения состава аэрозолей в пределах Мончегорского полигона в связи с исключением из производства процесса обогащения талнахских руд. Сделан вывод, что среди изученных источников эмиссий наибольший вклад металлов в биогеохимический круговорот дает комбинат “Североникель”.

Ключевые слова: аэрозоли, минералогический состав, металлы, снеговая вода, горнодобывающее предприятие, Сибай, Костомукша, Мончегорск, файнштейн, микропластик

DOI: 10.31857/S0016752521060078

ВВЕДЕНИЕ

Предприятия горнодобывающей промышленности относятся к числу наиболее крупных источников загрязнения атмосферного воздуха (Gregurek et al., 1999; Li et al., 2017; Opekunova et al., 2017; Timofeev, Kosheleva, 2017; Tost et al., 2018). Это вызвано высоким содержанием в выбросах предприятий твердых аэрозолей, представленных частицами пыления, продуктами обогащения и металлургического передела. В их составе присутствуют как природные минералы, так и техногенные образования (кокс, шлаки, микрочастицы файнштейна, материал разных стадий передела и др.). В последних отмечается высокое содержание рудных металлов. Твердые аэрозоли при взаимодействии с влагой частично растворяются, насы-

щая жидкую фазу атмосферных осадков химическими элементами.

При изучении химического состава и уровня загрязнения атмосферного воздуха используется снежный покров. Он дает представление об интегральном характере поступления загрязняющих веществ в приземный слой атмосферы и осадения в течение зимнего периода, являясь своего рода природным архивом состояния воздушной среды (Бортникова и др., 2009; Callaghan et al., 2011; Шевченко и др., 2015; Покровский, Политова, 2015). В общем случае минералогический состав аэрозолей указывает на источники их поступления (Gregurek et al., 1998), а химический состав твердой и жидкой фаз – на токсичность и уровень опасности загрязнения (Горбачева и др., 2017).

Настоящие исследования выполнялись весной 2019 г. в рамках гранта РФФИ “Биогеохимические индикаторы техногенной трансформации потоков тяжелых металлов в ландшафтах” в котором определены три ключевых полигона, расположенных на Кольском полуострове (г. Мончегорск), в Северной Карелии (г. Костомукша) и Южном Урале (г. Сибай). Все три района находятся под воздействием горнорудных предприятий. Одна из задач проекта – оценка влияния выбросов этих предприятий на потоки металлов, что и стало целью настоящих исследований. Для ее реализации проведено изучение состава аэрозолей, содержания металлов в снеговой воде и во взвеси, их подвижности, интенсивности аэротехногенного потока, а также его зависимости от природных и антропогенных факторов. В рассматриваемых районах представлены разные по специализации горнорудные предприятия, расположенные в отличных друг от друга ландшафтно-географических условиях. Это позволяет оценить влияние технологических процессов и зонально-географических условий на состав и свойства металлов в снежном покрове. Ранее атмосферные осадки изучались в районе г. Мончегорска (Даувальтер и др., 2009; Gregurek et al., 1998, 1999; De Caritat et al., 1998; Kashulina et al., 2014) и г. Костомукши (Виноградова, Иванова, 2011, 2013; Feoktistov, Lazareva, 1994). На Сибайском полигоне такие наблюдения не проводились.

Существует и еще одна задача, решаемая в рамках настоящих исследований. Зимой 2018–2019 гг. в г. Сибайе сложилась чрезвычайная экологическая ситуация, вызванная процессами самоокисления и воспламенением в карьере пиритовых залежей и длительным антициклональным режимом со штилевой погодой. Это привело к повышению в воздухе содержания SO_2 до 37 ПДК (<https://www.idelreal.org/a/29724814.html>). Поэтому большой интерес представляет вопрос: как чрезвычайная ситуация повлияла на состав аэрозолей в снежном покрове и на биогеохимические потоки в компонентах окружающей среды.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования снежного покрова проводились вблизи горнорудных предприятий, расположенных в степной зоне, в северной тайге и на границе северной тайги и горной тундры. В степной зоне Южного Урала на *Сибайском полигоне* отбор проб выполнен в пределах зоны влияния добычи и обогащения руд Сибайского медно-цинкового месторождения, размещающегося в породах риолит-базальтовой формации. Основные источники выбросов – Сибайская обогатительная фабрика (СОФ) и карьер, где разработка руды в последние годы ведется закрытым способом в рудниках.

Источниками поступления металлов в атмосферу на территории обогатительной фабрики служат погрузочно-разгрузочные работы, дробление руды, работа сушильных барабанов и др. В разные годы по официальным данным объемы выбросов СОФ менялись в широких пределах, так, например, в 2015 г. – около 700 т, в 2018 – 30 т. В составе выбросов содержатся Cu, Zn, Fe, Cd и др. металлы. Известно, что в 2011 г. при суммарных выбросах 535 т в атмосферный воздух поступило 25.5 т оксида меди, около 18 т оксида цинка, 76 т оксида железа. Данные по Сибайскому карьеру в настоящее время не публикуются, хотя там поступление металлов в атмосферу обусловлено взрывными и погрузочными работами.

Пробные площади (ПП) 1–3, 5 располагались вокруг карьера на расстоянии 1–3 км. В непосредственной близости к СОФ в пос. Калининский на удалении от Сибайского карьера размещена ПП 4. Условно-фоновая ПП 6 расположена на расстоянии более 10 км к северу от источника (Сибайский карьер) вблизи д. Мукасово-2 (табл. 1).

Вторым местом исследований стали северо-таежные ландшафты северной Карелии в районе Костомукшского месторождения железной руды и Костомукшского горно-обогатительного комбината (ГОК) ОАО “Карельский окатыш” (*Костомукшский полигон*). В течение 37 лет здесь разрабатываются железистые кварциты. Среди вскрышных пород значительную часть составляют гранитоиды. Предприятие перерабатывает около 35 млн т железной руды в год. Выбросы в атмосферу в 2018 г. составили 77 тыс. т веществ. В пылевых эмиссиях заметно преобладает железо, а радиус максимальных объемов выпадения химических веществ составляет 10 км (Федорец, Солодовников, 2013). В 20 км западнее комбината на границе с Финляндией находится Костомукшский государственный заповедник (КГЗ). Для оценки потоков металлов отбор снега осуществлялся в непосредственной близости к ГОК (ПП 10 и 11), в г. Костомукша (ПП 12–14) и на территории заповедника (ПП 7–9), расположенных западнее ГОКа (табл. 1).

Третий район – *Мончегорский полигон* – находится на Кольском полуострове на границе горной тундры. Его почвенный и растительный покровы находятся под влиянием выбросов комбината “Североникель”. Главные черты геологического строения района определяются базит-гипербазитовыми интрузиями. В настоящее время комбинат обеспечивает переработку обогащенного медно-никелевого концентрата и файнштейна, поступающих с комбината “Печенганикель” и с ОАО “ГМК “Норильский никель”. Комбинат “Североникель” – крупнейшее предприятие цветной металлургии в Европе. Валовые выбросы в атмо-

Таблица 1. Расположение точек отбора проб и основные характеристики снежного покрова

№№ проб	Расположение	pH	Минерализация, мг/л	Содержание аэрозолей в воде, мг/л	Пылевая нагрузка, кг/км ² сутки
Сибайский полигон (Южный Урал)					
1	п. Горный, исток реки 1.5 км к югу от карьера	7.51	60.5	30.0	35.8
2	п. Горный, очистные сооружения, 1 км к востоку от карьера	7.50	36.6	28.6	20.5
3	Залаирское ш., 2 км к северо-востоку от карьера	7.98	47.0	48.8	17.5
4	п. Калининский 7 км к востоку от карьера	7.42	17.9	23.3	16.8
5	мкр Золото, Камышлы-Узяк, 3.1 км к северо-западу от карьера	7.35	37.6	37.3	42.5
6	д. Мукасово-2, 10 км к северу от карьера	6.83	11.2	11.9	8.5
Костомукшский полигон (северная Карелия)					
7	КГЗ, ельник, 22 км к юго-западу от ГОК	5.16	8.0	21.7	24.0
8	КГЗ, сосняк кустарничково-сфагновый, 22.2 км к юго-западу от ГОК	4.85	7.6	8.3	9.2
9	КГЗ, урез воды озера Каменное 22.5 км к юго-западу от ГОК	5.43	16.6	17.0	17.8
10	ГОК, северная граница промплощадки	6.92	22.9	522.0	576
11	ГОК, северо-западная граница промплощадки	5.87	8.2	87.8	145
12	Северная часть г. Костомукша, 9.2 км к юго-западу от ГОК	5.72	8.8	19.9	32.9
13	Восточная часть г. Костомукша, 9.2 км к юго-западу от ГОК	6.54	7.4	62.6	69.1
14	Центральная часть г. Костомукша, 9.8 км к юго-западу от ГОК	5.61	6.8	13.5	22.3
Мончегорский полигон (Кольский полуостров)					
15	г. Мончегорск, 5.5 км восточнее комбината	5.61	22.0	19.5	19.6
16	г. Мончегорск, 3.5 км юго-западнее комбината	4.68	17.2	21.7	65.5
17	8 км южнее комбината	4.29	15.7	17.1	25.8
18	14 км южнее комбината	4.25	11.9	7.8	11.7
19	32 км южнее комбината	4.37	15.5	25.0	37.7
20	24 км южнее комбината	4.10	17.3	23.3	35.3

сферу в 2017–2018 гг. составили 44.2–43.3 тыс. т с большим количеством Ni, Cu, Co и др. металлов.

Отбор проб снега осуществлялся с учетом преобладающих северных ветров: две пробных площадки располагались в пределах городской черты, остальные четыре представляют профиль, вытянутый в южном направлении на расстояние более 30 км вдоль трассы Санкт-Петербург–Мурманск. К этому необходимо добавить, что все полигоны находятся под воздействием городской инфраструктуры и транспорта.

Пробы снега отбирали снегомером ВС-43 в сроки, обеспечивающие максимальную высоту снежного покрова в соответствии с требованиями

РД 52.04.186-89: на Южном Урале 21 марта, в Карелии – 6 апреля, на Кольском полуострове – 8 апреля. Глубина снежного покрова составила 0.15–0.50 м, 0.40–0.83 и 0.6–1.35 м, а период его залегания на полигонах – 117, 133 и 139 дней соответственно. Число кернов снега в пробе определялось, исходя из условия получения общего объема воды в одной пробе 2.0–2.2 дм³. Сразу после отбора снег растапливался при $t = 18–20^{\circ}\text{C}$, и талая вода фильтровалась через предварительно взвешенные мембранные фильтры размером 47 мм с диаметром пор 0.45 мкм.

Микроскопические исследования твердой фазы аэрозолей на фильтрах проводились на оборуду-

довании ресурсного центра “Микроскопии и микроанализа” (Научный парк СПбГУ) – сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D (FEI, Нидерланды) с аналитическим комплексом Pegasus 4000 (EDAX, USA) в режиме отраженных и вторичных электронов. Электронно-зондовый микроанализ выполнен на энергодисперсионном дифрактометре указанного микроскопа в условиях высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ. Кроме того, для просмотра фильтров использовался стереомикроскоп Leica M-205C.

Анализ содержания металлов (Fe, Pb, Zn, Mn, Ni, Cu, Cd) в твердых аэрозолях и в снеговой воде проведен в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе “ELAN-6100 DRC”. Вода предварительно подкислялась концентрированной азотной кислотой. Выбор элементов был продиктован металлогенической специализацией районов исследований. Анализ содержания сульфат-иона в талой воде выполнен турбидиметрическим методом на фотоэлектроколориметре. Концентрация хлоридов, аммония, ионов калия и натрия измерялась с использованием ионно-селективных электродов. Минерализация воды определялась кондуктометрическим методом.

При интерпретации полученных материалов рассчитывались пылевая, металлическая и ионная нагрузки. Пылевую нагрузку (кг/км² в сутки) в точках отбора проб вычисляли по формуле (Касимов и др., 2012) $P_{п} = m / (n l 5 \times 10^{-9})$, где m – масса взвеси на фильтре, кг; n – число отобранных проб снега в точке; l – число дней снеговстава; 5×10^{-9} – площадь сечения снегоотборника, км². Металлическую нагрузку, т.е. массу поступающего на поверхность снежного покрова металла в составе твердых аэрозолей (мкг/м² в сутки), рассчитывали по формуле $P_{м} = P_{п} C / 1000$, где C – концентрация элемента во взвеси, мкг/кг. Расчет ионной нагрузки, под которой здесь понимается количество растворенного металла в снеговой воде, приходящегося на единицу площади изучаемой территории в сутки (мкг/м² в сутки) проводился с учетом запаса воды в снеге на изученных полигонах зимой 2018–2019 гг. по формуле: $P_{и} = h \rho_{с} 5 \times 10^{-3} C / l S \rho_{в}$ где h – высота снежного покрова (м); $\rho_{с}$ – плотность снега (г/м³); $\rho_{в}$ – плотность воды (г/м³); S – единица площади (м²); C – концентрация металла в воде (мкг/м³); 5×10^{-3} – площадь сечения снегоотборника, м².

При сравнении содержания металлов в твердых аэрозолях применен метод ранжированных геохимических спектров с использованием парного коэффициента корреляции Спирмена (Вострокнутов, 2002), который был апробирован ранее на Сибайском полигоне (Опекунов и др., 2018). В

настоящих исследованиях метод направлен на оценку влияния источников эмиссии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Твердые аэрозоли. Содержание минеральных частиц в снежном покрове меняется в широких пределах от 7.8 до 522 мг/л (табл. 1) с медианой 22.5 мг/л. Максимальные концентрации отмечены в пробах вблизи Костомукшского ГОК. Медианное значение пылевой нагрузки для всех проб составляет 24.9 кг/км² сут. при очень высокой контрастности (8.5–576 кг/км² сут.). Значения медианы пылевой нагрузки на изученных полигонах: Сибайский полигон – 19.0, в Мончегорский – 30.6, Костомукшский – 28.5 кг/км² сут. Характер распределения имеет общую закономерность – с приближением к источнику выбросов ее величина растёт.

Микроскопические исследования аэрозолей проведены по трем пробам, отобранным вблизи источников эмиссии. Все образцы состоят из обломочных фрагментов различных минералов и образований. Размеры обломков варьируют от долей микрона до 0.5 мм, редко больше. Мелкие зерна часто соединены в комковатые агрегаты. Частицы не сортированы и неокатаны (рис. 1). При большом увеличении следы вторичного изменения не установлены. Отмечается большое количество органических остатков в виде округлых губчатых (пепловых) частиц, либо удлиненных биогенных волокон (рис. 2).

Изучение твердых аэрозолей на стереомикроскопе показало присутствие в пробах Сибайского полигона карбонатов, сульфидов, гипса. Там же отмечается большое количество крупных до 1 мм растительных волокон и фрагментов стеблей, в том числе тростника и злаков. В пробах с территории КГЗ зафиксированы чешуйки коры сосны и фрагменты слоевища эпифитных лишайников, а также включения микроскопических веточек. В образцах Мончегорского полигона встречается единичная пыльца и фрагменты древесных растений. Везде обнаружены сажистые частицы с минимумом в южно-уральских пробах и максимумом – в мончегорских.

Электронно-микроскопические исследования выявили присутствие во всех образцах кварца, плагиоклаза, слюды и пироксенов (табл. 2). В образцах Сибайского (ПП 2) и Костомукшского (ПП 10) полигонов плагиоклаз представлен кислыми разновидностями – альбит-олигоклазом, а в образце, отобранном вблизи комбината “Североникель” (ПП 16), он имеет в основном средний состав (андезин-лабрадор). Слюда относится к аннит-флогопитовому ряду с высоким содержанием Fe, иногда с примесью Ti (биотит). Пироксен представлен диопсид-геденбергитом, а в пробе 16

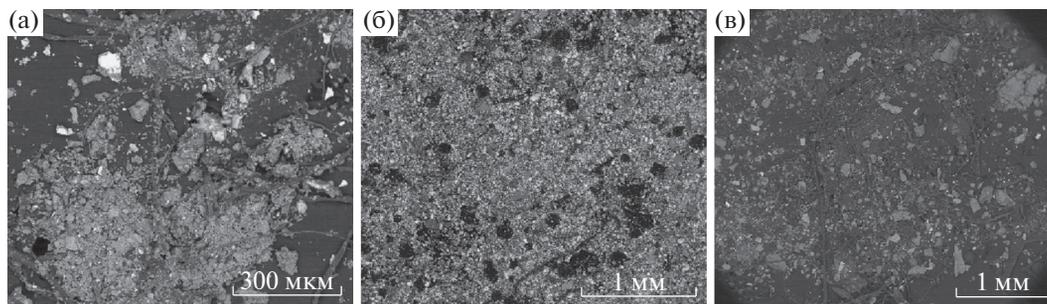


Рис. 1. Общий вид твердых аэрозолей в снежном покрове изученных полигонов: (а) Сибайский (ПП 2); (б) Костомукшский (ПП 10); (в) Мончегорский (ПП 16) полигоны.

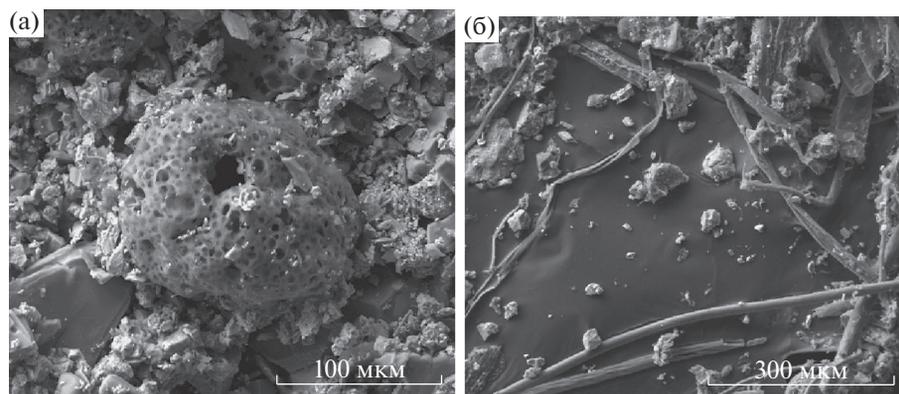


Рис. 2. Органические образования: (а) округлые и листовидные с углеродистой пепловой частицей в центре (ПП 10); (б) нитеподобные волокна растений (ПП 2).

Таблица 2. Минералогический состав твердых аэрозолей

Минералы		Полигон, №№ образцов		
Название	Формула	Сибайский, ПП2	Костомукшский, ПП10	Мончегорский, ПП16
Кварц	SiO_2	✓	✓	✓
Плагиоклаз	$(\text{NaCa})(\text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_8$	кислый	✓	—
		средний	—	✓
Слюда, флогопит-аннитового ряда (биотит)	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	✓	✓	✓
Пироксен, диопсид-геденбергит	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$	✓	✓	✓
Амфибол, феррогорнблендит (?)	$\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})(\text{OH})_2$	—	—	✓
Гранат, алмадин (?)	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	✓	✓	—
Монацит	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})(\text{PO}_4)$	—	✓	—
Шпинель	MgAl_2O_4	—	✓	—
Халькопирит	CuFeS_2	✓	—	—
Кальцит	CaCO_3	✓	—	—
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	✓	—	—
FeO(?) оксиды, гидроксиды (гематит, магнетит, гетит)	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4, \alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	✓	✓	✓
Fe самородное	Fe	—	✓	—
Миллерит (?)	NiS	—	—	✓
Ni-Fe-Co±Cu	техногенное образование	—	—	✓

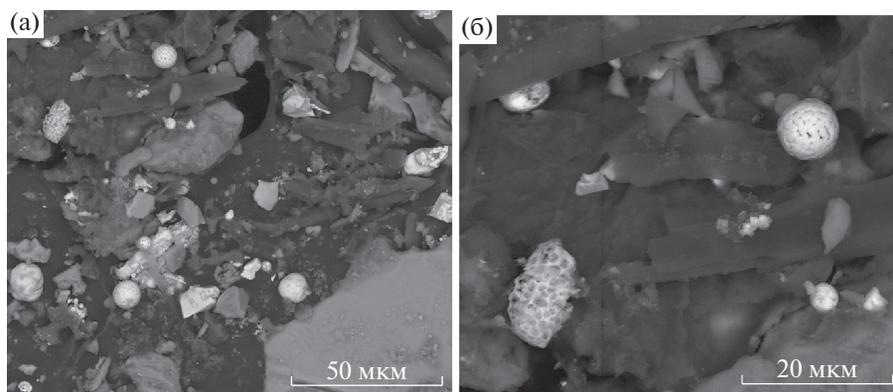


Рис. 3. Шарообразные и сетчатые формы оксидов железа (ПП 16).

встречен амфибол близкого состава, вероятно, вторичного по пироксену. Среди акцессорных минералов присутствуют монацит, шпинель, гранат (альмандин). Халькопирит отмечен в виде отдельных зерен в пр. 2. Встречаются и такие редкие минералы как феррогорнблендит (ПП 16), который, возможно, связан с щелочно-ультраосновным массивом Африканда, находящимся южнее Мончегорского полигона.

Соединения Fe – оксиды и гидроксиды – установлены во всех образцах в виде обломков или сростков разного размера – от долей до десятков микрон. Особенно многочисленны они в пробе 10 (Костомукшский полигон), где встречаются также отдельные зерна самородного Fe (рис. 16). В образце с ПП 16 обнаружены шлаковые частицы, в которых соединения Fe представлены округлыми агрегатами и причудливыми “сетчатыми” образованиями (рис. 3). Медь отмечена в виде халькопирита в образце 2 на Сибайском полигоне. Геогенный Ni зафиксирован только в образце 16 в виде миллерита, но чаще он встречается в качестве техногенных агрегатов комплексного состава с различным количественным содержанием компонентов: Ni–Fe–Co ± Cu (рис. 4а).

Особо следует отметить присутствие в пробах микропластика. Это искусственные волокна красного, синего, серого цветов или бесцветные длиной до 3 мм и более, шириной 10–15 мкм (рис. 4б). Встречаются частицы округлой формы красного, синего, зеленого цветов диаметром 5–10 мкм.

Химический состав. В твердых аэрозолях отмечаются аномальные концентрации Fe (до 19 мас. %), Zn (0.5%) Ni (3.3%), Cu (до 0.5%), Cd (14.5 мг/кг), Pb (до 300 мг/кг). Содержание металлов характеризуется высокой дисперсией (табл. 3). Максимальная концентрация Mn, Cu, Zn, Cd и Pb отмечается в аэрозолях Сибайского, Ni – Мончегорского, а Fe – Костомукшского полигонов, что отражает рудную специализацию этих районов. Наиболее контрастное содержание типично для

Ni: медиана в аэрозолях Мончегорска составляет более 0.5%, что на два порядка выше, чем в аэрозолях других изученных территорий.

Агрегаты металлов техногенного происхождения, имеющих Ni–Fe–Co–Cu состав, а также предположительно миллерит, являющийся акцессорным минералом в месторождениях норильской группы (Likhachev, 1994), обуславливают значительное повышение Cu и Ni в твердой фазе образцов Мончегорского полигона. В районе г. Костомукши заметно возрастает количество разнообразных образований Fe, включая его самородную форму. Ведущее место занимают гематит, магнетит, гетит. В пределах Сибайского полигона при пылении карьера и транспортировке руды в воздух попадают сульфиды, представителем которых является халькопирит (табл. 2). В выбросах СОФ содержатся оксиды Cu, Zn и особенно Fe, которое широко представлено на фильтрах. В твердых аэрозолях Сибайского полигона отмечено максимальное для всех изученных проб содержание Cu, Zn, Cd и Pb.

Металльная нагрузка (мг/м² сут.) имеет широкий диапазон значений (рис. 5). В целом она пропорциональна величине пылевой нагрузки – максимальные показатели (до 108 мг/м² сут.) отмечены вблизи Костомукшского ГОК. В твердой фазе аэрозолей основная доля принадлежит Fe (от 60 до 100%), особенно в образцах Костомукшского полигона. В районе г. Мончегорска вблизи комбината “Североникель” (ПП 16) увеличивается доля Ni и Cu; твердые аэрозоли имеют Cu–Ni–Fe специализацию, а вклад Fe составляет более 56%. На Сибайском полигоне рудные металлы в твердых аэрозолях в основном представлены Fe (более 85%), доля Cu и Zn составляет 5–15%, а в составе аэрозолей проявляется Cu–Zn–Fe минерализация. Таким образом, состав твердых аэрозолей достаточно консервативен и отличается преобладанием железа.

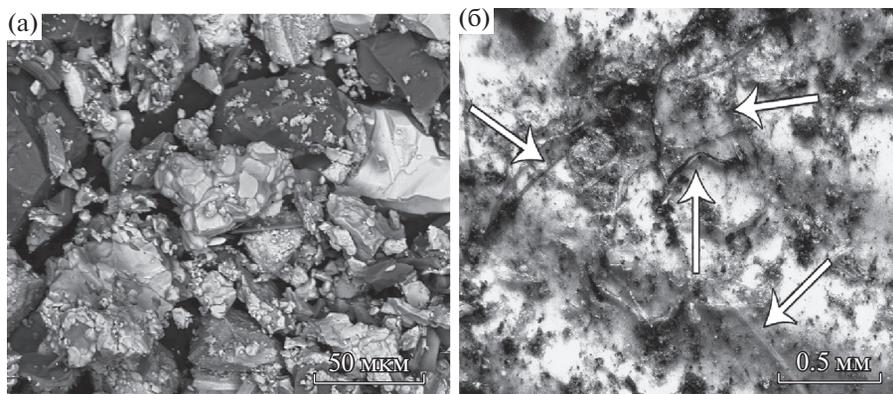


Рис. 4. Техногенные включения в твердых аэрозолях: (а) комковатые агрегаты комплексного состава в пробе 16, Мончегорский полигон; (б) волокна микропластика в пробе 9, Костомукшский полигон (показаны стрелками).

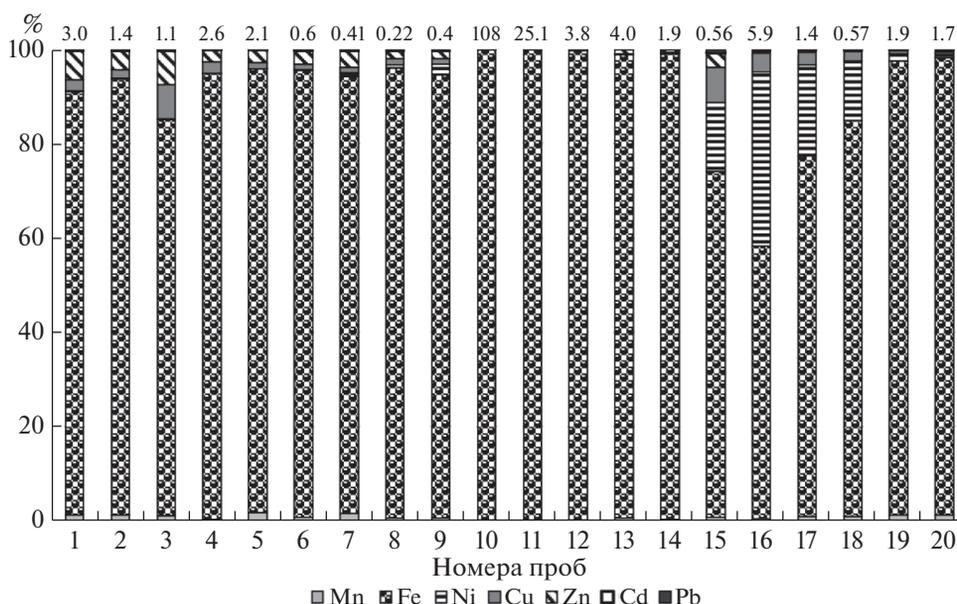


Рис. 5. Вклад металлов (вертикальная ось, %) в металлическую нагрузку (над столбцами дана величина нагрузки, мг/м² в сутки).

Суммарное содержание изученных металлов в земной коре составляет 5.44%, в основном за счет Fe (5,33%) (Требования..., 2005). Доля Zn, Mn, Cu, Ni, Cd и Pb в этой комбинации около 2%. В твердых аэрозолях снежного покрова она меняется от 0.2 до 48%. Минимальная доля металлов отмечена на Костомукшском полигоне вблизи ГОК (0.2%), максимальная – около предприятий полиметаллического профиля: Сибайского карьера (до 10%) и комбината “Североникель” (48%). По мере удаления от источников эмиссии соотношение металлов и их абсолютное содержание приближается к кларковому уровню.

Зависимость концентрации изученных элементов в аэрозолях от расстояния до источника

присуща рудным металлам: Сибай – Cu, Zn, Cd; Костомукша – Fe; Мончегорск – Ni, Cu. Достоверная корреляция ($p = 0.05$) между растворенной и твердой фазами металлов в снежном покрове установлена для Ni ($r = 0.98$, при критическом значении $r = 0.44$) и Fe ($r = 0.61$). В случае с Ni столь сильная связь может свидетельствовать об относительной однородности фазового состава металла в выбросах предприятий.

Изучение ранжированных геохимических спектров твердых аэрозолей, где эталоном сравнения приняты спектры металлов в снежном покрове в непосредственной близости к источникам эмиссии, показало следующие результаты. На Мончегорском и Сибайском полигонах коэффициенты

Таблица 3. Содержание металлов в снеговой воде и в твердой фазе аэрозолей

№№ проб	Содержание металлов в снеговой воде, мкг/л							Содержание в аэрозолях, мг/кг						
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Сибайский полигон														
1	8.43	28.1	1.5	10.2	140	0.14	1.05	1007	74200	89.8	1990	5050	5.21	210
2	10.8	172	1.41	4.76	96.2	0.063	1.16	930	65170	60.2	1240	2890	4.04	187
3	0.98	18.1	1.07	11.6	66.2	0.059	0.85	775	54810	73.7	4770	4670	14.5	190
4	11.4	19.2	0.97	6.54	125	0.12	0.76	550	144200	102	3810	3690	8.37	257
5	8.51	147	1.12	3.36	72.9	0.068	0.75	852	46620	54.6	610	1300	1.88	98.9
6	7.96	11.7	1.07	4.32	121	0.091	0.92	604	66150	114	781	1990	3.01	235
Медиана	8.47	23.7	1.10	5.65	109	0.080	0.89	814	65660	81.8	1615	3290	4.63	200
Костомукшский полигон														
7	17	29.7	1.27	3.84	38.3	0.04	1.37	287	15960	152	203	609	0.58	41.7
8	10	13.7	1.65	5.03	42.9	0.032	1.35	147	23310	177	313	403	0.9	79.4
9	8.31	46.6	1.78	6.4	29.2	0.042	1.16	132	21280	524	262	365	0.69	65.8
10	26.2	376	4.57	2.96	21.3	0.037	1.23	294	186900	48.6	22	52.8	0.084	4.67
11	13.2	91.9	2.91	3.1	13.5	0.023	0.91	279	172200	82	25.8	48.6	<0.01	8.94
12	4.47	177	1.44	4.07	14.4	0.02	1.6	209	115500	124	110	153	0.34	47.1
13	18.8	30.8	1.04	2.49	96	0.034	1.05	403	56840	22.3	98.9	514	0.34	21.7
14	7.85	133	1.28	5.29	71.6	0.028	1.25	209	86100	57.5	154	545	0.55	39.6
Медиана	11.6	69.3	1.55	3.96	33.8	0.033	1.24	244	71470	103	132	384	0.45	41
Мончегорский полигон														
15	6.56	15.2	62.1	37.5	281	0.2	2.45	232	20790	4140	2120	872	0.85	214
16	5.08	82.7	1050	415	1560	0.18	12.8	395	52010	33100	3480	473	0.38	301
17	2.09	40.7	168	98.6	388	0.1	3.86	527	40810	10300	1470	215	0.51	108
18	2.44	43.6	97.2	64.4	81.3	0.068	2.38	488	40670	6160	953	169	0.8	57.9
19	4.58	64.2	16.6	19	42.9	0.08	2.04	682	48160	806	331	107	0.16	25.9
20	3.94	30.9	9.59	10.6	47.9	0.062	1.54	643	46620	513	162	152	0.1	23.2
Медиана	4.26	42.2	79.7	51.0	181	0.090	2.42	508	43715	5150	1212	192	0.45	83.0

корреляции Спирмена ранжированных спектров аэрозолей характеризуются высокими величинами (0.86–0.99 и 0.86–0.93 при критическом значении 0.70). Это показывает значимую связь состава твердых аэрозолей в пробах с источником эмиссии и в целом с минерагенией территории. На Костомукшском полигоне коэффициенты парной корреляции в пределах города и КГЗ получились незначимыми: от –0.14 до 0.32, указывая на отсутствие связи элементного состава с источником выбросов.

Снеговая вода. Физико-химические показатели снеговой воды в зоне воздействия горнорудных предприятий формируются под влиянием как природных, так и антропогенных факторов. Зональные природные условия районов исследования проявились в величине кислотно-щелочного показателя талых вод. В первую очередь, величина pH воды зависит от ландшафтно-геохимических условий и меняется от кислых и слабокислых на границе горной тундры к слабощелочным и нейтральным условиям северной тайги и далее на юг к нейтральным и слабощелочным в степной зоне г. Сибая. На Мончегорском полигоне значение pH составляет 4.10–5.61, на террито-

рии северной тайги в Карелии – 4.85–6.92, в степной зоне Сибайского полигона – 6.83–7.98. При этом следует отметить подщелачивающее действие горнопромышленных предприятий и селитебных зон по отношению к фоновым участкам.

Минерализация снеговой воды изменяется от 6.8 до 60.5 мг/л при медиане 16.2 мг/л. На условно-фоновых площадках изученных полигонов величина ее составляет около 10 мг/л; максимальное значение (60.5 мг/л) установлено вблизи Сибайского карьера с медианой 37.1 мг/л (табл. 1). На северных полигонах минерализация воды снижается и составляет в среднем: Костомукша – 8.1, Мончегорск – 16.5 мг/л. При этом, вблизи промышленных зон и на территории населенных пунктов она увеличивается, но не превышает значений, установленных для урбанизированных территорий. Так, в пределах Тюменской области вне зон техногенного влияния минерализация меняется от 10 до 30 мг/л, а в населенных пунктах возрастает до 122 мг/л (Московченко, Бабушкин, 2012).

Содержание растворенных форм металлов в снеговой воде обладает высокой дисперсией. Исключение составляют Mn и Cd. Максимальный разброс содержаний отмечается у Ni, Cu и Zn.

Анализ частных выборок по каждому из изученных районов показывает, что наиболее высоким содержанием Ni, Cu, Zn, Pb и Cd характеризуются снеговые воды Мончегорского, а максимальной концентрацией Fe и Mn – Костомукшского полигонов (табл. 3). Из изученных металлов существенные региональные различия в содержании обнаружены у Ni и Cu. Концентрация Ni в снеговой воде Кольского полуострова в 50 раз, а Cu в 10 раз выше, чем на других полигонах. Наблюдается связь удаленности точек отбора проб от источника выбросов и содержания металлов в талой воде. Так, в образце, взятом вблизи комбината “Североникель”, установлены максимальные концентрации Ni, Cu, Zn и Pb; вблизи ГОК “Карельский окатыш” – Fe и Mn (табл. 3).

Разделение растворенной и твердой фаз металлов при фильтрации талой снежной воды на мембранных фильтрах позволяет провести расчет их подвижности в снежном покрове по соотношению концентрации металлов в воде, оставшихся на фильтре (FR) к общему содержанию твердой и растворенной части (FR + MW) (De Caritat et al., 1998). Низкое значение этого соотношения указывает на преобладание растворенных форм, высокое (>0.5) – на доминирование твердой фазы. Из изученных металлов только Fe проявляет выраженную консервативность: его взвешенная часть в снеговой воде составляет от 88 до 99% (рис. 6). Однако даже для него можно отметить слабую тенденцию повышения подвижности от степной зоны Сибайского полигона к северным ландшафтам Мончегорского полигона. Для остальных металлов характерен очень широкий разброс соотношения растворенной и твердой фаз. Никель отличается преобладанием нерастворимых форм (65%) в снежном покрове Сибайского и Костомукшского полигонов, но на Кольском полуострове эта величина снижается до 49%. Более подвижны металлы-халькофилы. Доля растворенных форм Zn составляет: Сибай – 55, Костомукша – 77, Мончегорск – 96%. К этим показателям близка растворимость Cd: 42, 74 и 94%. Cu и Pb имеют низкую подвижность в снежном покрове Сибайского полигона – 14 и 16% соответственно. В северных районах их растворимость заметно возрастает: Костомукша – 52 и 55%; Мончегорск – 74 и 67%. Свойства, отличающиеся от других металлов, проявляет Mn. Низкая подвижность металла отмечена на Сибайском и Мончегорском полигонах – 29 и 33%. В районе г. Костомукши, где снеговая вода имеет устойчивую нейтральную реакцию, доля подвижных форм Mn повышается до 57%.

В наибольшей степени изученные элементы растворены в снеговой воде Мончегорского полигона с рН 4.1–4.7. Это хорошо согласуется с общими представлениями о подвижности металлов (Kabata-Pendias, 2011). При этом максимальную долю растворенных форм имеют халькофилы (ряд сни-

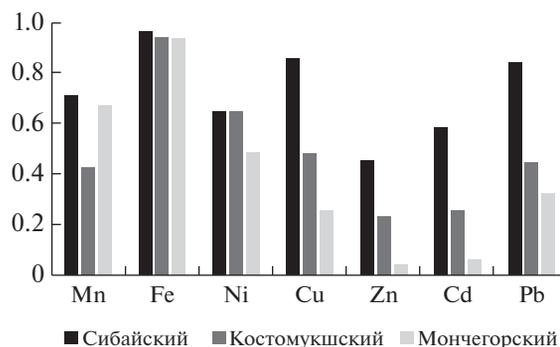


Рис. 6. Доля нерастворенных форм металлов (вертикальная ось) в снежном покрове полигонов.

жения подвижности: Zn > Cd > Cu > Pb). Твердая фаза халькофилов преобладает над растворенной только в пробах Сибайского полигона. Ряд снижения подвижности сидерофилов – Ni > Mn > Fe – отличается практически тотальным доминированием минеральных форм Fe. Таким образом, высокая дисперсия содержания растворенных в снеговой воде металлов обусловлена не только специализацией горнорудных производств, но и физико-химическими свойствами растворов, связанными с ландшафтно-геохимическими условиями.

Максимальная ионная нагрузка установлена на Мончегорском полигоне. Диапазон величин составляет 262–10 929 мкг/м² сут. (рис. 7). На этой территории выделяется участок вблизи комбината (пр. 16), на котором величина нагрузки на порядок превосходит все остальные результаты. Вклад в ионную нагрузку металлов в этом районе отражает ряд: Zn > Ni > Cu ≳ Fe ≳ Pb > Mn ≳ Cd. Более низкие показатели установлены в Костомукшском районе (112 до 761 мкг/м² сут.), а ряд металлов по вкладу представлен другой последовательностью: Fe ≳ Zn ≳ Mn > Cu > Ni > Pb > Cd. Наименьшая ионная нагрузка наблюдается в г. Сибайе и его окрестностях (57–419 мкг/м² сут.). Ряд металлов по вкладу в нагрузку близок к Костомукшскому: Zn > Fe ≳ Mn ≈ Cu > Ni > Pb > Cd. Элементный состав талых вод весьма разнороден: в Мончегорске растворы характеризуются Cu–Ni–Zn ассоциацией, в Костомукше – Zn–Fe, в Сибайе – Fe–Zn.

Региональные особенности. Проведенные исследования показали, что большинство рассматриваемых в работе характеристик снежного покрова – минерализация воды, содержание взвеси, пылевая, металлическая и ионная нагрузки – на условно-фоновых участках полигонов (ПП 6, 8 и 18) близки между собой (табл. 1, рис. 5, 7). Воздействие горнорудных предприятий приводит к существенному изменению химического состава снега, отражающего особенности техногенного загрязнения и рудной специализации.

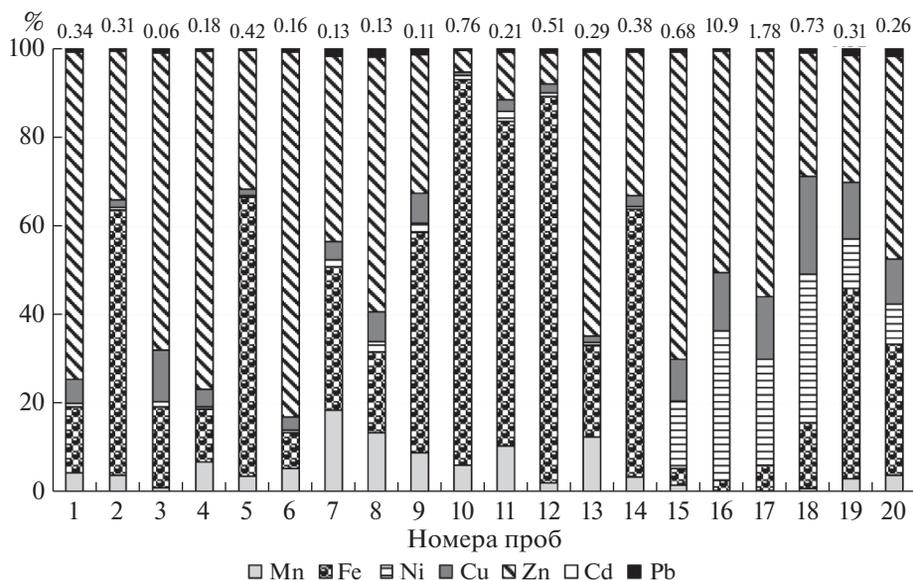


Рис. 7. Вклад металлов (вертикальная ось, %) в ионную нагрузку (над столбцами дана величина нагрузки, мг/м^2 сут).

Мончегорский полигон. Изучение снежного покрова проводилось с 90-х годов прошлого века (Gregurek et al., 1998, 1999; De Caritat et al., 1998; Kashulina et al., 2014 и др.). За этот период по официальным данным произошло сокращение общего объема выбросов комбината “Норильский никель”, вызванное изменением технологии производства: талнахская руда из Норильска, обогащение которой проводилось на предприятии, в конце прошлого века была заменена на фэйнштейн. В настоящее время официальная статистика по эмиссии Cu и Zn отсутствует. Последние данные приводятся в работе (Kashulina et al., 2014) за 2011 г.: выбросы Cu – 461 т, Ni – 346 т. По Cu это приблизительно в 2.2 раза и по Ni в 5.2 раза меньше, чем в 1993–1994 гг. (De Caritat et al., 1998; Gregurek et al., 1998, 1999).

В минеральном составе аэрозолей обнаружены различия с результатами, полученными в середине 90-х годов (Gregurek et al., 1998, 1999). В настоящее время отмечается преобладание геогенных фаз, представленных порообразующими и аксессуарными минералами, включая оксиды и гидроксиды Fe в качестве самостоятельных образований вне видимой связи с сульфидами и без следов вторичных изменений. Техногенные фазы, которые 25 лет назад в большом количестве состояли из реликтов расплава – глобул сульфидов Fe с Cu и Ni, окруженные оксидами Fe, не глобулярных техногенных сульфидов с ободками оксидов Fe, а также Ni–Cu сплавов, получавшихся при выплавке штейна, в изученных пробах не обнаружены. Эти образования представляли минеральные фазы разных стадий металлургического передела. Сейчас присутствуют лишь техногенные комковатые агрегаты рудных металлов

совместно с железом (рис. 4а), которые, по-видимому, представляют частицы фэйнштейна. Существенно отсутствует выделяемых ранее минералов Pt–Pd группы, а также Au-содержащих минеральных фаз. Все эти различия обусловлены технологическими преобразованиями, отмеченными выше.

Произошли изменения и в геохимических показателях снежного покрова. Ранее отмечалось его подкисление вблизи комбината (Моисеенко и др., 1996), вызванное обогащением сульфидных руд и многотоннажными выбросами SO_2 . В настоящее время эта закономерность не выражена, вероятно, в связи с прекращением процесса обогащения руд. В работе (De Caritat et al., 1998) указывается на высокую подвижность Cu и низкую Ni вблизи комбината, что не подтверждается полученными данными. Как отмечалось выше, на полигоне в снеговой воде выявлена высокая подвижность халькофильных металлов и Ni. В настоящее время в радиусе 10–11 км вокруг предприятия общая концентрация рудных элементов в снегу заметно снизилась, по сравнению с серединой 90-х годов (De Caritat et al., 1998) и с периодом 2005–2011 гг. (Kashulina et al., 2014). Однако доля растворенных металлов возросла. Аналогичная ситуация отмечена для Cd и Pb. После начала использования норильского фэйнштейна отмечается значительный рост Zn в снежном покрове, особенно его растворенной фазы. Об этом свидетельствует сопоставление результатов исследования снеговых и дождевых вод середины 90-х годов (De Caritat et al., 1998) и 2005–2011 гг. (Kashulina et al., 2014), которое указывает на рост концентрации Zn.

Таблица 4. Величина нагрузок (металльная/ионная) в снежном покрове вблизи основных источников эмиссии металлов (мкг/м² сут)

Металлы	Источники эмиссии			
	Комбинат “Североникель” (обр. 16)	Костомукшский ГОК (обр. 10)	Сибайский карьер (обр. 1)	Сибайская СОФ (обр. 4)
Mn	25.9/17.8	169/46.1	36.1/15.1	9.2/12.6
Fe	3405/289	107643/662	2657/50.4	2416/21.2
Ni	2167/3671	28.0/8.0	3.2/2.7	1.7/1.1
Cu	228/1451	12.7/5.2	71.3/18.3	63.8/7.2
Zn	31.0/5454	30.4/37.5	181/251	61.8/138
Cd	0.02/0.63	0.05/0.07	0.19/0.25	0.14/0.13
Pb	19.7/44.8	2.7/2.1	7.5/1.9	4.3/0.84

Вблизи комбината доля растворенных форм от общего содержания в снеговой воде составляет: Ni – 59, Cu – 85, Zn – 99, Cd – 96, Pb – 66%. У Fe и Mn преобладают твердая фаза (93 и 63% соответственно). Вопрос высокой подвижности металлов в снеговой воде Мончегорского полигона заслуживает особого внимания. Например, Ni в природных водах не проявляет высокой способности к растворению. Так, его содержание в воде Монче-губы (оз. Имандра), куда сбрасываются сточные воды комбината “Североникель”, составляет 15 мкг/л (Даувальтер, Кашулин, 2015) при том, что концентрация металла в донных осадках близка к содержанию в твердой фазе аэрозолей (>2%). Содержание в дождевых осадках (до 216 мкг/л) (Kashulina et al., 2014) также ниже результатов, полученных в снеговой воде. Аналогичная ситуация отмечается и по Cu. Вероятно, это обусловлено влиянием низких значений pH в снеговой воде, что согласуется с результатами физико-химического моделирования, в соответствии с которыми в кислой среде доминируют катионы Ni²⁺ и Cu²⁺ (Горбачева и др., 2017).

Расчет нагрузок показал очень высокие значения этого показателя по Ni и Cu, а также по Pb, Cd, Zn, не относящимся к рудным металлам (табл. 4). Источником последних могут служить продукты обогащения руд, поступающие на комбинат. Исследования свидетельствуют, что Zn и Pb в составе фэйнштейна находятся в виде сульфидов (Ерцева и др., 2003); Cd – вероятно, в качестве микропримеси. При этом содержание Zn в продукции “Печенганикель” достигает 0.3–0.9%, Pb – 0.1%. В металлургическом переделе эти металлы уходят в отходы, в том числе в выбросы в атмосферу.

Полученные результаты свидетельствуют о заметном влиянии выбросов комбината на почвенный покров. По нашим оценкам в течение года на 1 м² вблизи комбината поступает около 2 г растворенных форм Zn, 1.3 г Ni, 0.5 г Cu. На расстоянии 8 км их количество снижается до 0.4, 0.16 и 0.09 г соответственно. На юг от источника эмиссии по

Мончегорскому градиенту при преобладании северных ветров наблюдается постепенное уменьшение влияния эмиссии комбината: на расстоянии 14 км от источника большинство показателей, рассмотренных в работе, снижаются до минимальных значений. На расстоянии 25 км и более установлен их рост, что, возможно, обусловлено как зональным распределением аэрозолей, так и влиянием ОАО “Апатиты”, которое отражается также на росте содержания в снеговой воде Cl⁻ (до 10 мг/л при содержании вблизи комбината – 0.5 мг/л), NH₄⁺ (до 0.08 мг/л, обр. 16 – 0.01 мг/л), K⁺ (до 1.5 мг/л, обр. 16 – 0.4 мг/л) и Na⁺ (до 1.4 мг/л, обр. 16 – 0.8 мг/л).

Костомукшский полигон, как отмечалось выше, характеризуется максимальными значениями пылевой нагрузки и очень высокой концентрацией Fe (до 19%) в твердых аэрозолях, широким присутствием его оксидов и самородной формы. В составе геогенных минералов отмечены монацит и шпинели. Минералогический состав характеризует сложное геологическое строение Костомукшского рудного узла, представленного гранитоидами в восточной части района, а также гранито-гнейсами и слюдястыми гнейсами в пределах Вокनावолокского блока, примыкающего к рудному узлу с запада (Горьковец и др., 2011). Химический состав аэрозолей носит моноэлементный (Fe) характер, хотя в пределах заповедника растет вклад Zn, Mn, Cu, Ni.

Металльная нагрузка вблизи Костомукшского ГОК (ПП 10) полностью обусловлена Fe и почти на два порядка превосходит нагрузку на других полигонах (табл. 4). Результаты измерения потока Ni и Cu на территории Финляндии вблизи с Костомукшским заповедником, хорошо согласуются с нашими, в то время как результаты моделирования Ni, Cu, Pb, Fe с использованием траекторного подхода оказалась более, чем на порядок меньше (Виноградова, Иванова, 2011, 2013). В целом подвижность металлов низкая. Ряд снижения подвижности представляет следующую по-

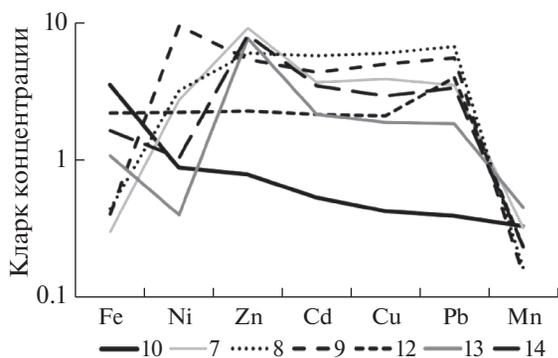


Рис. 8. Ранжированные по пробе 10 геохимические спектры металлов твердых аэрозолей в снежном покрове Костомукшского полигона (пробы 7–9 и 12–14).

следовательность (в скобках – доля нерастворимых форм): Cd (0.54) > Zn (0.56) > Pb (0.66) > Cu (0.80) > Ni (0.85) ≈ Mn (0.85) > Fe (1.0).

В пределах заповедника отмечается снижение содержания металлов за счет уменьшения Fe. Однако концентрация в снежном покрове Zn и Cu выше, чем в г. Костомукша, а содержание Pb и Cd сопоставимо с городом. Влияние ГОК на территорию КГЗ оценено при изучении озерных донных осадков (Lehto et al., 2010), показавшем, что воздействие комбината на озера, расположенные к западу и северо-западу, не распространяется более 10 км. Это подтверждается результатами изучения ранжированных геохимических спектров твердых аэрозолей (рис. 8), где корреляционные зависимости состава аэрозолей в снежном покрове вблизи ГОК и на территории КГЗ отсутствуют. В снеге заповедника обнаружено большое количество микропластика, превышающее показатели по г. Костомукша. Таким образом, отсутствие геохимической связи с источником эмиссии, рост содержания в снежном покрове Zn, Cu, а также микропластика позволяют говорить о влиянии на КГЗ западного переноса с территории Финляндии и других европейских стран, что согласуется с выводами в работе (Виноградова, Иванова, 2011).

По величине металлической и ионной нагрузок можно сделать вывод, что Костомукшский ГОК является источником эмиссий Fe, в меньшей степени – Ni и Mn. Действительно, только нагрузки по Fe, Ni, Mn вблизи комбината характеризуются высокими значениями и снижаются по мере удаления от источника. Показатели по другим металлам по мере удаления от комбината либо остаются постоянными (Cd, Pb), либо растут (Cu, Zn).

Сибайский полигон затронут исследованиями снежного покрова впервые. Минеральная часть твердых аэрозолей представлена, главным образом, силикатами и алюмосиликатами. Специфическими являются карбонаты, гипс, а также халь-

копирит – один из главных рудных минералов Сибайского месторождения. На фильтрах установлено большое количество органических компонентов и микропластика.

Максимальные показатели пылевой нагрузки, минерализации снеговых вод и содержания твердых аэрозолей формируются под влиянием эмиссий с Сибайского карьера (табл. 1). Однако наибольшая концентрация в снеговой воде суммы изученных металлов приходится на пос. Калининский в непосредственной близости к СОФ. По пылевой нагрузке г. Сибай мало отличается от других полигонов (табл. 1), однако величина металлической и ионной нагрузок существенно ниже (рис. 5, 7).

Твердые аэрозоли имеют халькофильную специализацию, однако по содержанию Cu и Zn в снеговой воде Сибайский полигон уступает Мончегорскому. Показатели нагрузки на территорию характеризуются невысокими величинами. Даже по рудным металлам (Cu и Zn) она на порядок ниже полученной вблизи Мончегорского комбината. Следует подчеркнуть низкую подвижность элементов, для которых повсеместно преобладает твердая фаза: (ПП 1): Zn (0.52) > Cd (0.53) > Ni (0.64) > Mn (0.78) > Cu (0.85) > Pb (0.86) > Fe (0.99). Оценивая роль карьера и СОФ в формировании потока металлов (табл. 4), можно отметить, что нагрузки (металлическая и ионная), вызванные работой карьера, несколько выше, но при сравнении с другими полигонами эти различия не носят принципиального характера.

При решении вопроса о загрязнении атмосферного воздуха в период чрезвычайной экологической ситуации в г. Сибайе зимой 2018–19 гг. обращает внимание повышенная минерализация талой воды в пробах 1 и 2 вблизи места горения пиритовой залежи (табл. 1). Вероятной причиной этого служат выбросы SO_2 , который сорбируется твердыми аэрозолями, осаждаются и поступает в снег. Это подтверждается повышенным содержанием SO_4^{2-} в талой воде (8.75–15.0 мг/л). Оно превышает результаты по другим полигонам (<1.0–9.5 мг/л) и на условно-фоновой площади (<1.0 мг/л). Однако концентрация сульфатов не вызвала снижения pH снеговой воды (табл. 1), а относительно низкое содержание металлов в снеге показало, что высокотемпературное окисление пирита не привело к росту их эмиссии в атмосферу.

В целом полученные результаты по металлической и ионной нагрузкам на северных полигонах позволяют говорить об активном вовлечении эмиссионных потоков вещества в биогеохимический круговорот. В иллювиально-железистых подзолах северной тайги при таянии снега часть растворенных форм металлов остается подвижными, чему благоприятствует кислая реакция почвенных растворов. Другая часть вмывается в иллюви-

альный горизонт и осаждается на гидроксидно-сорбционном барьере. Это подтверждается экспериментальными работами на территории Кольского полуострова, которые показали, что в период вегетации Ni и Cu, поступающие с выбросами, задерживаются почвами на 95 и 99% соответственно (Даувальтер, Кашулин, 2015а). На территории Сибайского полигона почвенный покров, представленный черноземами, обладает значительной буферностью, обусловленной высоким содержанием органического вещества, глинистой фракции, полуторных окислов, а также слабощелочной реакцией. Это снижает миграционные возможности и включение металлов в биогеохимический круговорот. Таким образом, учитывая количество растворенных форм металлов в снежном покрове, их миграционную активность в почве, наиболее значимым вовлечением эмиссионных потоков в биогеохимический круговорот характеризуется Мончегорский полигон. В пределах Костомукшского района этот процесс заметно ограничен монометальной специализацией эмиссий и низкой долей растворенных форм металлов. Малозначимыми для биогеохимического потока металлов представляются эмиссии на территории Сибайского полигона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердые аэрозоли состоят из пороодообразующих и аксессуарных минералов, отражающих геологическое строение территории. Кварц, полевые шпаты, слюда и пироксены – обычные минералы гранитоидов. Большую долю занимают и соединения железа – оксиды и вторичные по ним гидроксиды. Техногенные образования представлены шлаковыми частицами и агрегатами Ni–Fe–Co ± Cu состава. Отмечается большое количество растительных волокон разнообразных растений. Существенной примесью в аэрозолях в пределах городов и КГЗ является микропластик, поступающий как за счет ближнего, так и дальнего (в том числе трансграничного) переноса.

Основные геохимические и физические показатели снежного покрова на условно-фоновых участках изученных полигонов близки между собой. Исключением является рН снеговой воды, который меняется в зависимости от ландшафтно-географического положения территории. Это определяет разную растворимость изученных металлов. Исследования показали, что наиболее подвижны металлы в снежном покрове в пределах Мончегорского полигона, меньшая подвижность свойственна ландшафтам Костомукши и самая низкая установлена в пределах Сибайского полигона.

Доля Fe в твердых аэрозолях составляет от 58 до 99,8% от общего количества изученных металлов. В Мончегорских пробах велика примесь Ni

(до 36% от суммы концентрации металлов), а в Сибайских образцах отмечается повышенный процент Cu и Zn (до 8% каждого). Состав снеговой воды разнообразнее и в большей мере отражает рудную специализацию районов исследования.

Максимальные значения металльной и ионной нагрузок по Ni, Cu, Pb, Zn, Cd установлены вблизи Мончегорского комбината; по Fe и Mn – в непосредственной близости к Костомукшскому ГОК. Сибайский карьер и СОФ заметно уступают по этим показателям перечисленным выше предприятиям. На Мончегорском полигоне за последние 20 лет в связи с изменением технологии производства произошло снижение концентрации металлов в твердых аэрозолях, но выросло содержание растворенных форм.

Степень вовлечения металлов, поступающих с эмиссиями горнопромышленных предприятий, в биогеохимический круговорот в связи с их высокой подвижностью и благоприятными физико-химическими условиями максимальна в пределах Мончегорского полигона. Вблизи комбината за год на 1 м² поступает около 2 г растворенных форм Zn, 1,3 г Ni, 0,5 г Cu. На двух других полигонах эти показатели в 10–1000 раз ниже.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-05-00217 “Биогеохимические индикаторы техногенной трансформации потоков тяжелых металлов в ландшафтах”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бортникова С.Б., Рапута В.Ф., Девятова А.Ю., Юдахин Ф.Н. (2009) Методы анализа данных загрязнения снегового покрова в зонах влияния промышленных предприятий (на примере г. Новосибирск). *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология.* (6), 515-525.
- Виноградова А.А., Иванова Ю.А. (2011) Антропогенное загрязнение природных сред в районе Костомукшского заповедника (Карелия) при дальнем переносе аэрозольных примесей в атмосфере. *Оптика атмосферы и океана.* 24(6), 493-501.
- Виноградова А.А., Иванова Ю.А. (2013) Загрязнение воздушной среды в центральной Карелии при дальнем переносе антропогенных примесей в атмосфере. *Известия РАН. Серия географическая.* (5), 98-108.
- Вострокнутов Г.А. (2002) Современные компьютерные технологии геохимического прогнозирования. *Прикладная геохимия.* М.: ИМГРЭ. (3). 287-304.
- Горбачева Т.Т., Мазухина С.И., Черепанова Т.А. (2017) Физико-химическое моделирование форм нахождения элементов как дополнение к методу биотестирования талых снеговых вод. *Химия в интересах устойчивого развития.* 25(2), 165-172.
- Горьковец В.Я., Максимович Л.А., Раевская М.Б. (2011) Костомукша – крупнейший комплексный рудный объект республики Карелия. *Геология Карелии от архея до наших дней: Мат-лы докл. Всеросс. конф., посвященной 50-летию Института геологии КрНЦ РАН,*

- Петрозаводск, 24–26 мая 2011 года. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 188–196.
- Даувальтер В.А., Даувальтер М.В., Салтан Н.В., Семенов Е.Н. (2009) Влияние выбросов горно-металлургического комбината на химический состав атмосферных выпадений (Мончегорский полигон). *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*. (3), 228–240.
- Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. (2015) Изменение концентраций никеля и меди в поверхностных слоях донных отложений оз. Имандра за последние полвека. *Вестник МГТУ*. **18**(2), 307–321.
- Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. (2015а) Влияние деятельности горно-металлургических предприятий на химический состав донных отложений озера Имандра, Мурманская область. *Биосфера*. **7**(3), 295–314.
- Ерцева Л.Н., Короткова О.В., Серегин П.С., Фокева И.Г. (2003) Изучение распределение микропримесей между фазами фанштейна комбината “Печенганикель”. *Журнал прикладной химии*. **76**(6), 914–917.
- Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Власов Д.В., Терская Е.В. (2012) Геохимия снежного покрова в восточном округе Москвы. *Вестник Московского университета сер. 5. География*. (4), 14–24.
- Моисеенко Т.И., Родюшкин И.В., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П. (1996) *Формирование качества поверхностных вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водосборы арктического бассейна*. Апатиты, 263 с.
- Московченко Д.В., Бабушкин А.Г. (2012) Особенности формирования химического состава снеговых вод на территории Ханты-Мансийского автономного округа. *Криосфера Земли*. **XVI**(1), 71–81.
- Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Сомов В.В., Митрофанова Е.С., Кукушкин С.Ю. (2018) Влияние разработки Сибайского месторождения (Южный Урал) на трансформацию потока металлов в подчиненных ландшафтах. *Вестник Московского университета. Серия 5. География*. (1), 14–24.
- РД 52.04.186–89 “Руководство по контролю загрязнения атмосферы”. М., 1991, 694 с.
- Покровский О.С., Политова Н.В. (2015) Исследование нерастворимых частиц в снежном покрове Западной Сибири на профиле от Томска до эстуария Оби. *Оптика атмосферы и океана*. **28**(6), 499–504.
- Требования к геохимической основе государственной геологической карты Российской Федерации масштаба 1 : 1000000 (новая редакция) (2005) Отв. ред. Буренков Э.К. М.: ИМГРЭ, 28 с.
- Федорец Н.Г., Солодовников А.Н. (2013) Воздействие эмиссий Костомукшского горно-обогатительного комбината на лесные подстилки сосняков в северотаежной подзоне Карелии. *Труды Карельского научного центра РАН*. (6), 143–152.
- Шевченко В.П., Воробьев С.Н., Кирпотин С.Н., Крицков И.В., Манасыпов Р.М., Покровский О.С., Политова Н.В. (2015) Исследование нерастворимых частиц в снежном покрове Западной Сибири на профиле от Томска до эстуария Оби. *Оптика атмосферы и океана*. **28**(6), 499–504.
- Callaghan T.V., Johansson M., Brown R.D., Groisman P.Ya., Labba N., Radionov V., Bradley R.S., Blangy S., Bulygina O.N., Christensen T.R., Colman J.E., Essery R.L.H., Forbes B.C., Forchhammer M.C., Golubev V.N., Honrath R.E., Juday G.P., Meshcherskaya A.V., Phoenix G.K., Pomeroy J., Rautio A., Robinson D.A., Schmidt N.M., Serreze M.C., Shevchenko V.P., Shiklomanov A.I., Shmakin A.B., Sköld P., Sturm M., Woo M., Wood E.F. (2011) Multiple effects of changes in Arctic snow cover. *Ambio*. **40**(S1), 32–45.
- De Caritat P., Ayras M., Niskavaara H., Chekushin V.A., Bogatyrev I., Reimann C. (1998) Snow composition in eight catchments in the central Barents Euro-Arctic Region. *Atmos. Environ.* **32**(14–15), 2609–2626.
- Feoktistov V.M., Lazareva I.P. (1994) Snow contamination caused by an ore-dressing mill. Acidification of inland waters. Helsinki, p. 51–60.
- Gregurek D., Reimann C., Stumpf E.F. (1998) Mineralogical fingerprints of industrial emissions – an example from Ni mining and smelting on the Kola Peninsula, NW Russia. *Sci. Total Environ.* **221**, 189–200.
- Gregurek D., Melcher E., Pavlov V.A., Reimann C., Stumpf E.F. (1999) Mineralogy and mineral chemistry of snow filter residues in the vicinity of the nickel-copper processing industry, Kola Peninsula, NW Russia. *Miner. Petrol.* **65**, 87–111.
- Kabata-Pendias A. (2011) *Trace elements in soils and plants*, 4th ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York., 548 p.
- Kashulina G., Caritat P., Reimann C. (2014) Snow and rain chemistry around the “Severonikel” industrial complex, NW Russia: Current status and retrospective analysis. *Atmos. Environ.* **89**, 672–682.
- Lehto J., Lusa M., Virkanen J., Paatero J., Várkonyi G., Heikkilä R., Kashevarov B., Ieshko E. (2010) Metal distribution in lakes surrounding the Kostomuksha iron mine and ore dressing mill in northwestern Russia. *Air, Soil and Water Research*. (3), 67–77.
- Li G., Lei Y., Ge J., Wu S. (2017) The Empirical Relationship between Mining Industry Development and Environmental Pollution in China. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. **14**(3), 254. <https://doi.org/10.3390/ijerph14030254>
- Likhachev A.P. (1994) Ore-bearing intrusions of the Norilsk region. In: Lightfoot PC, NaAldrett AJ (eds) Proceedings of the Sudbury-Norilsk Symposium. Ontario Geol. Surv. Special. **5**, 185–202.
- Opekunova M.G., Opekunov A.Ju., Papyan E.E., Somov V.V. (2017) Phytoindicational Properties of the Vegetation in Landscape Transformation Studies on Sibay Chalcopyrite Deposits (Southern Urals) *Contemporary Problems of Ecology*. **10**(3), 301–314.
- Timofeev I.V., Kosheleva N.E. (2017) Geochemical disturbance of soil cover in the nonferrous mining centers of the Selenga River basin. *Environ. Geochem. Health*. **39**, 803–819.
- Tost M., Bayer B., Hitch M., Lutter S., Moser P., Feiel S. (2018) Metal Mining’s Environmental Pressures: A Review and Updated Estimates on CO₂ Emissions, Water Use, and Land Requirements. *Sustainability*. **10**(8), 2881. <https://doi.org/10.3390/su10082881>