СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, номер 5, 2022

Эффект кислотно-основного взаимодействия при испарении щелочных компонентов из расплавов хондр О. И. Яковлев, С. И. Шорников	403
Состав космогенных сферул из железомарганцевых корок Магеллановых гор Д. П. Савельев, О. Л. Савельева, С. В. Москалева, В. А. Рашидов	413
Магматические комплексы хребта стелмейт, северо-западная Пацифика, и их возможное происхождение В. В. Шабыкова, С. А. Силантьев, Е. А. Краснова, А. В. Жилкина	423
Геохимия вендских (?) метаосадочных пород быркинской серии Аргунского супертеррейна Ю. Н. Смирнова, С. И. Дриль	445
Вертикальное распределение биомолекул в карбонатных отложениях и бактериальном мате степного щелочного озера (Восточное Забайкалье) О. В. Серебренникова, С. В. Борзенко, Е. А. Ельчанинова, Е. Б. Стрельникова, И. В. Русских	463
Миграция элементов в почвенных водах Валдайской возвышенности Д. Ю. Баранов	482

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

494

Применение *in situ* методов эксперимента для изучения полей стабильности водород-содержащих фаз при высоких давлениях

H. B. 4	Черткова,	Ю. А.	Литвин,	<i>B</i> . (С.	Ефимченко,	А.	В.	Спивак,	
---------	-----------	-------	---------	--------------	----	------------	----	----	---------	--

Е. С. Захарченко, О. Г. Сафонов, К. П. Мелетов, А. И. Бурова

ЭФФЕКТ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ИСПАРЕНИИ ЩЕЛОЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСПЛАВОВ ХОНДР

© 2022 г. О. И. Яковлев^{а,} *, С. И. Шорников^{а,} **

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

*e-mail: yakovlev@geokhi.ru **e-mail: sergey.shornikov@gmail.com Поступила в редакцию 11.03.2021 г. После доработки 07.06.2021 г. Принята к публикации 07.08.2021 г.

Приводятся экспериментальные данные по испарению K_2O и Na_2O из расплавов различной кислотности и, в том числе, из пироксеновых хондр хондрита Саратов (L4). Обсуждается проблема летучести щелочей и дается ее интерпретация в рамках теории Коржинского о кислотно-основном взаимодействии компонентов расплава. На примерах испарения модельных составов и составов, близких к хондрам, подтверждается главный тезис теории, что базовые параметры активности компонентов – концентрация и коэффициент активности – управляют поведением K_2O и Na_2O в расплаве. Рассмотрены причины противоречий в трактовке имеющихся экспериментальных данных по испарению щелочей и показано, что неучтенное в работах зарубежных авторов свойство кислотности-основности расплава следует отнести к числу важных факторов, определяющих сравнительную летучесть калия и натрия при испарении хондр.

Ключевые слова: хондры, испарение, активности компонентов, принцип кислотно-основного вза-имодействия

DOI: 10.31857/S0016752522050120

введение

Написание данной статьи было мотивировано прочтением ряда публикаций (Yu et al., 2003: Cohen et al., 2004; Richter et al., 2011), где авторы представили результаты экспериментов по испарению калия и натрия из силикатных расплавов и где обсуждался вопрос об образовании хондр хондритов. Надо сказать, что в метеоритике эти вопросы относятся к числу первостепенных и им уделяется повышенное внимание исследователей. Считается, что изучение испарения щелочей даст ключ для понимания физико-химических условий образования хондр. Напомним, хотя бы в общих чертах, что представляют собой хондры и что мы уже знаем об их происхождении. Хондры – это железо-магнезиальные силикатные сферулы диаметром 0.1-1.0 мм, слагающие более половины объема вещества обыкновенных хондритов (Desch, Connolly, 2002). Они возникли в течение первых миллионов лет на стадии становления протопланетного диска (Connelly et al., 2012; Connelly, Bizzarro, 2018). По другим данным (Nagashima et al., 2018) хондры образовались спустя ~1.5 миллиона лет после появления Ca-Al-включений хондритов – самых древних объектов Солнечной системы с возрастом 4.567 млрд лет. По оценкам разных авторов (Desch, Connolly, 2002; Alexander et al., 2008, 2008а; Jones et al., 2018) хондры, по-видимому, были полностью расплавлены за время, измеряемое минутами. Пиковые температуры плавления были в пределах 1500–1850°С, а скорость охлаждения – 50–1000°С/ч. Давление окружающего газа (преимущественно водорода) составляло 10^{-4} – 10^{-3} бар. В качестве вероятной причины нагревания и плавления пылевой составляющей газопылевого облака чаще всего называют прохождение ударной волны.

В составе хондр щелочи играют роль чувствительных индикаторов, которые, как уже было сказано, позволяют реконструировать условия процессов, происходивших в протопланетном облаке. Считается, что при высоких температурах пылевая компонента облака плавилась и испарялась, частично теряя при этом относительно летучие компоненты расплава, в том числе калий и натрий. Действительно, и это доказано экспериментально (Tsuchiyama et al., 1981; Yu et al., 2003; Cohen et al., 2004; Richter et al., 2011), в условиях разреженной газовой среды при температуре ~1300°С и выше в расплавах, близких по составу хондрам, происходит заметное падение содержаний K₂O и Na₂O, а также заметный рост содержа-



Рис. 1. Отношение K₂O/Na₂O в расплаве в зависимости от времени испарения при температуре 1470°С и внешнем давлении 10^{-9} бар (по данным Richter et al., 2011). Расплав с исходным содержанием 60 мас. % SiO₂ (1); расплав с исходным содержанием 50 мас. % SiO₂ (2). Исходные составы расплавов приведены в таблице (составы 1 и 2).

ния тяжелого изотопа калия ⁴¹К. Однако наблюдаемые в хондрах содержания щелочей оказались не столь малыми, как в экспериментах. Кроме того, наблюдалось исключительно слабое массфракционирование изотопов калия, едва превышающее 1‰ (Ebel et al., 2018). Все эти факты заставили исследователей усомниться в ведущей роли испарения при формировании состава хондр. Согласно современным представлениям, образование хондр происходило в специфических условиях, а именно в условиях относительно плотной газопылевой среды (высокой концентрации пыли и газа), при очень быстром нагревании (flash heating) и плавлении пылевой составляющей. При охлаждении хондр со скоростью 50-1000°С/ч (Desch, Connolly, 2002) в них, в одних случаях, успевала пройти кристаллизация оливина и пироксена, а в других, при быстром охлаждении, происходила закалка остаточного расплава. Все эти условия и динамично протекающие процессы сдерживали темп испарения, но не исключали его. Некоторые авторы считают, что испарение происходило в "частично закрытой системе" (Richter et al., 2011), в которой испаренные щелочи при последующем охлаждении системы "газ-хондры" могли возвращаться из газа в расплав хондр.

Несмотря на значительные успехи экспериментальных работ последнего времени, надо все же признать, что условия, при которых образуются и испаряются расплавы хондр, остаются, попрежнему, "загадочными" (Ebel et al., 2018). Так, например, известно, что калий в элементарной, оксидной, хлоридной и во многих других простых формах более летуч, чем натрий. Эта же закономерность наблюдается в экспериментах по испарению базальтовых и более основных расплавов (Яковлев и др., 1972, 1973; Gibson, Hubbard, 1972; Kreutzberger et al., 1986; Ustunisik et al., 2014). Однако в статьях большинства авторов, изучающих испарение хондр, можно найти другие и даже противоположные суждения, подкрепленные, к тому же, экспериментальными данными. Например, в работе (Yu et al., 2003) читаем: "Широко распространено мнение, что калий и натрий одинаковы в своем поведении при испарении". И там же: "Для хондритовых расплавов и расплавов хондр очевидно, что Na испаряется быстрее K, пока содержание натрия не достигнет очень низких значений". В работе (Fedkin, Grossman, 2013) находим совсем категоричное заявление: "Элементы менее летучие, чем Na, а именно: K, Fe, Мg" и т.д. Представление о высокой летучести натрия дало повод некоторым ведущим исследователям хондр утверждать, что именно "содержание натрия в хондрах дает самые жесткие ограничения на условия их образования" (Ebel et al., 2018).

Как видим, представления исследователей о сравнительной летучести калия и натрия сильно различаются. В работах (Yu et al., 2003; Ebel et al., 2018) высказываются предположения, призванные объяснить причины ланного противоречия. Авторы обращают внимание на заметную зависимость испарительного поведения щелочей от общего состава расплава. Например, Эбель и др. (Ebel et al., 2018) отмечают, что в составах хондр часто наблюдается повышенное содержание натрия, коррелирующее с содержанием кремнезема. Авторы объясняют эту корреляцию взаимосвязью активностей компонентов расплава – Na₂O и SiO₂, что приводит к "сдерживанию" испарения натрия. Заслуживают внимания экспериментальные данные, представленные в работе (Richter et al., 2011). Из них следует, что поведение щелочных компонентов при испарении явно коррелирует с содержанием кремнезема в исходном веществе. На рис. 1 показано, что отношение К₂O/Na₂O в остаточных расплавах данных веществ (табл. 1, составы 1 и 2) возрастает вследствие преимущественного испарения натрия. Однако в менее кислом расплаве (содержащим 50 мас. % SiO₂) этот процесс выражен не столь явно.

Ранее связь поведения щелочей при испарении и общего состава расплава отмечалась в работе (Yu et al., 2003). Там обращалось внимание, что "бо́льшие испарительные потери натрия наблюдаются в менее полимеризованном расплаве", то есть в расплаве с меньшим содержанием кремнезема. Та же закономерность наблюдалась и в отношении калия. В работе приводятся данные по испарению K_2O из основных расплавов с разным исходным содержанием SiO₂ – 52.4 и 50.0 мас. %. Несмотря на незначительное различие в составах (всего 2.4 мас. %), замечено, что калий испарялся медленнее из более кислого расплава. Обобщив данные эксперимента по испарению калия и натрия, авторы высказали предположение, что при-

чины противоречивого поведения щелочных компонентов следует искать в различиях их активностей, а, точнее, в различиях их коэффициентов активности в разных по составу расплавах.

По нашему мнению, догадка авторов дает правильное направление исследования проблемы сравнительного испарения щелочей из расплавов хондр. В настоящей работе на основании собственных экспериментальных данных по испарению расплавов (в том числе и расплава реальных хондр) мы дополняем результаты и выводы зарубежных коллег и подтверждаем, что коэффициенты активности Na₂O и K₂O действительно являются важными факторами, определяющими процесс испарения. Кроме того, соединив как наши, так и зарубежные данные, мы предлагаем их интерпретацию в рамках теории кислотно-основного взаимодействия компонентов расплава.

ДАННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

В статье почти 50-летней давности (Яковлев и др., 1973) мы представили экспериментальные данные по испарению K_2O и Na_2O из контрастных по кислотности расплавов — базальта и гранита, исходные составы которых приведены в табл. 1 (составы 3 и 4). Эксперименты были проведены в вакуумной камере в температурном интервале 1180—1450°С, давлении 10^{-9} бар и времени испарения 30 мин. Детальное описание вакуумной установки приведено в работе (Яковлев и др., 1972). Полученные в те годы результаты позволили сделать два вывода:

а) Относительные потери калия и натрия при испарении определяются кислотностью-основностью расплава: в кислом (гранитном) расплаве испарение щелочных компонентов незначительно и заметно меньше, чем в основном (базальтовом) расплаве. В частности, если содержания K_2O и Na₂O в остаточном расплаве гранита относительно исходного их содержания оставались почти неизменными (максимальное уменьшение составляло 0.9 в интервале температур 1300–1400°C), то в случае остаточного расплава базальта в том же температурном диапазоне эти отношения содержаний уменьшились примерно в 3 раза для Na₂O и в 10 раз для K_3O (Яковлев и др., 1973).

б) В результате испарения базальтового расплава наблюдается заметное уменьшение концентрации K_2O по сравнению с Na_2O , в то время как в гранитном расплаве K_2O испаряется слабее Na_2O , что приводит даже к некоторому росту соотношения K_2O/Na_2O (рис. 2).

Первый наш вывод полностью совпадает с выводами выше названных авторов (Yu et al., 2003; Ebel et al., 2018), обративших внимание на зависимость испарения щелочей от общего состава расплава и корреляцию процесса с содержанием

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022



Рис. 2. Температурная зависимость отношения K_2O/Na_2O в остаточных расплавах гранита (*1*) и базальта (*2*) при испарении в вакууме. На оси ординат показаны исходные отношения в породах.

кремнезема. Установленная нами зависимость испарения щелочей от кислотности-основности расплава по сути является тем же самым, что и зависимость от содержания кремнезема, так как кремнезем является главным "носителем" кислотного свойства расплава. Что же касается второго вывода, то здесь мы, в отличие от зарубежных авторов, констатировали инверсию, то есть различное и даже противоположное поведение K_2O и Na_2O в различных по кислотности средах.

Как уже отмечалось, в работах (Yu et al., 2003; Ebel et al., 2018) было высказано предположение, что особое поведение щелочей при испарении определяется их активностями в расплаве. В работе (Яковлев и др., 1973) экспериментальные данные, показанные на рис. 2, также объяснялись в понятиях активностей K₂O и Na₂O, но при этом авторы

Таблица 1. Исходные составы, использованные в экспериментах по испарению (мас. %)*

Оконт		Hc	мер соста	ава	
Оксид	1**	2**	3***	4***	5****
SiO ₂	59.9	49.5	76.3	43.9	54.4
TiO ₂	_	_	_	6.0	0.1
Al_2O_3	4.0	4.4	13.2	10.6	3.2
FeO	5.0	12.5	_	15.7	13.2
MgO	21.9	27.9	0.5	7.0	25.1
CaO	2.2	3.4	0.7	13.6	2.2
Na ₂ O	3.5	1.8	3.9	1.3	1.4
K ₂ O	3.5	0.5	5.4	1.9	0.4

* Результаты анализов округлены и приведены к 100%. ** Составы 1 и 2 взяты из статьи (Richter et al., 2011), где они обозначены по близким им типам хондр — IIAB1 и IIAB2. *** Составы 3 и 4 (гранита и базальта) взяты из статьи (Яковлев и др., 1973) и пересчитаны без MnO, P₂O₅ и п. п. п. **** Состав 5 (пироксеновые хондры хондрита Саратов) взят из статьи (Яковлев и др., 1987) и пересчитан без MnO, Cr₂O₃, P₂O₅ и NiO. опирались на разработанную к тому времени теорию кислотно-основного взаимодействия Коржинского (Коржинский, 1956, 1959, 1963), которая раскрывает зависимость коэффициента активности компонента от кислотности расплава.

Рассмотрим, кратко, те положения теории, которые необходимо использовать при изучении процессов испарения щелочей из многокомпонентного расплава. Напомним сначала некоторые зависимости этой теории, а затем рассмотрим вопрос, как эти зависимости могут быть использованы при описании скоростей испарения K_2O и Na_2O из расплавов.

Применительно к испарению щелочей теория кислотно-основного взаимодействия предсказывает, что значения коэффициентов активности K_2O и Na_2O зависят от валового показателя основности расплава, которым является активность ионов кислорода ($a_{O^{2-}}$). Ионы кислорода присутствует в расплаве вследствие частичной диссоциации щелочных и основных оксидных компонентов. Согласно теории Коржинского значения коэффициентов активности K_2O и Na_2O определяются активностью ионов кислорода:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{K_2O}}{\partial \ln a_{O^{2-}}} = \alpha_{K_2O} \quad \mu \quad \frac{\partial \ln \gamma_{Na_2O}}{\partial \ln a_{O^{2-}}} = \alpha_{Na_2O}, \qquad (1)$$

где $\gamma_{K_{2}O}$ и $\gamma_{Na_{2}O}$ – коэффициенты активности $K_{2}O$ и Na₂O, а α_{K_2O} и α_{Na_2O} – степени диссоциации K₂O и Na₂O в расплаве. Зависимости (1) указывают на две тенденции: а) с ростом основности расплава или, что то же самое, активности ионов кислорода коэффициенты активности щелочей будут повышаться; б) вследствие того, что $\alpha_{K_{2}O} > \alpha_{Na_{2}O}$ коэффициент активности К₂О будет повышаться быстрее коэффициента активности Na₂O. Из этих зависимостей следует, что в ультраосновных и основных расплавах коэффициенты активности щелочных компонентов будет выше, чем в расплавах средних и кислых, и что с увеличением основности расплава отношения коэффициентов активностей K₂O и Na₂O будут увеличиваться. Обратная тенденция должна наблюдаться при уменьшении активности ионов кислорода, что должно происходить с ростом кислотности расплава или, что то же самое, при увеличении в расплаве содержания кремнезема. Так как в расплаве кремнезем является акцептором ионов кислорода

(в силу реакции: $SiO_2 + O^{2-} = SiO_3^{2-}$), то увеличение в расплаве содержания и, соответственно, активности SiO_2 будет приводить к понижению коэффициентов активности K_2O и Na_2O . Тогда зависимости (1) можно выразить в виде:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{K_2O}}{\partial \ln a_{SiO_3^{2^-}}} = -\alpha_{K_2O} \quad \text{i} \quad \frac{\partial \ln \gamma_{Na_2O}}{\partial \ln a_{SiO_3^{2^-}}} = -\alpha_{Na_2O}.$$
(2)

Из этих зависимостей следует, что по причине бо́льшего значения степени диссоциации K_2O , чем Na_2O ($\alpha_{K_2O} > \alpha_{Na_2O}$), с ростом содержания кремнезема в расплаве, коэффициент активности K_2O будет понижаться быстрее коэффициента активности Na_2O .

Для подтверждения предсказаний теории кислотно-основного взаимодействия мы рассчитали значения коэффициентов активностей К₂О и Na₂O в расплавах системы K₂O-Na₂O-SiO₂ (Kracek, 1931) в зависимости от содержания SiO₂. На рис. 3 показан фрагмент упрощенной тройной диаграммы, где отрезком АВ показан выбранный нами интервал составов, содержащих от 35 до 60 мас. % SiO₂, и при соотношении $K_2O/Na_2O \approx 3/4$. В расчетах нас интересовали, так сказать, "петрологические" по содержанию SiO₂ составы – от "ультраосновных до кислых", а в отношении щелочей составы, в которых, как и в хондрах, содержание Na₂O преобладало над содержанием K₂O. Для расчетов была выбрана температура в интервале 1100-1500°С. В данном интервале она была значительно больше температуры ликвидусной поверхности (750-950°С) диаграммы и примерно соответствовала нижнему пределу предполагаемой температуры плавления хондр.

Термодинамические расчеты были выполнены в рамках модели, детально рассмотренной в работе (Шорников, 2019). Модель базировалась на теории идеальных ассоциированных растворов, что предусматривает образование в расплаве устойчивых соединений (ассоциатов) и наличие чистых компонентов (мономеров), которые не взаимодействуют между собой, что позволяет описать расплав, обладающий значительной энергией смешения. Активность чистого компонента равна мольной доле не входящих в соединение молекул. Эти величины были рассчитаны из нахождения условий равновесия в расплаве при заданном составе и температуре методом минимизации общей энергии Гиббса. Исходными данными являлись значения стандартных энергий Гиббса для конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом. В случае системы K₂O-Na₂O-SiO₂ предполагалось наличие в расплаве оксидов калия, натрия и кремния (чистых компонентов), а также силикатов калия и натрия (K₄SiO₄, K₂SiO₃, K₂Si₂O₅, K₂Si₄O₉, Na₄SiO₄, Na₆Si₂O₇, Na₂SiO₃, Na₂Si₂O₅, Na₆Si₈O₁₉). Для расчетов активностей (коэффициентов активностей) оксидов и последующих расчетов парциальных давлений компонентов газовой фазы над расплавом были использованы данные для простых оксидов, а также для двойных и тройных соединений в конденсированном состоянии, представленные в работах (Yazhenskikh et al., 2008; Shornikov, 2013, 2014; Samoilova et al., 2018). Kopректность расчетов коэффициентов активностей



Puc. 3. Схематическая диаграмма состояния системы $K_2O-Na_2O-SiO_2$ (Kracek, 1931). Обозначения полей кристаллизации: SiO₂ (1); Na₂Si₂O₅ (твердый раствор) (2); α-Na₂Si₂O₅ (3); Na₂SiO₃ (4); K₂Si₄O₈ (5); K₂Si₂O₅ (твердый раствор) (6); K₂Si₂O₅ (7); K₂SiO₃ (8); незакрашенными символами обозначены инконгруэнтно плавящиеся соединения, закрашенными – конгруэнтно плавящиеся; линией *AB* обозначен участок составов от 35 до 60 мас. % SiO₂ с массовым отношением K₂O/Na₂O ≈ 3/4.

оксидов натрия и калия в расплавах системы $K_2O-Na_2O-SiO_2$, выполненных в работе (Шорников, Яковлев, 2020) при температуре 1100°С, подтверждена совпадением с наиболее точными экспериментальными значениями, полученными Рудным и др. (Rudnyi et al., 1990) масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

Результаты расчетов представлены на рис. 4 и 5. На рис. 4 показано монотонное падение коэффициентов активностей K₂O и Na₂O с ростом содержания кремнезема в расплаве, что полностью соответствует положениям теории кислотно-основного взаимодействия (см. зависимости 2). Следует заметить, что значения коэффициентов активности К₂О почти на порядок меньше значений коэффициентов активности Na₂O, что свидетельствует о большей "связанности" в расплаве калия с кремнеземом по сравнению с натрием. Интересно также, что в обозначенном нами интервале содержаний SiO₂ коэффициенты активности щелочей уменьшаются на 3-4 порядка, что, как будет показано ниже, неизбежно должно отразиться на уменьшение их скорости испарения при переходе от ультраосновных к кислым расплавам.

На рис. 5 показано отношение коэффициентов активности K_2O и Na_2O в зависимости от содержания кремнезема в расплаве. Можно видеть, что в обозначенном нами интервале содержаний SiO₂ данное отношение упало почти в 2.5 раза. Результат расчета подтвердил предсказанную теорией тенденцию о более сильном влиянии кислотного фактора на K_2O по сравнению с Na_2O . Интересно отметить, что резкое падение отношения коэффициентов активности происходит в интервале составов, содержащих 42.5–52.5 мас. % SiO₂, то есть как раз в том интервале, в котором варьируют содержания SiO₂ в хондрах.

Влияниетемпературынарассмотренныезакономерности представляется не таким значительным. С ростом температуры на 300°С (с 1100 до 1400°С) значения коэффициентов активностей $K_2Ou Na_2O Bo3$ росли приблизительно на порядок (рис. 4). Интересно, что рост величины коэффициента активности K_2O опережал таковой для Na_2O (рис. 5).

Подводя итог расчетов коэффициентов активности щелочей в расплавах с переменной кислотностью, можно констатировать, что все качественные предсказания теории кислотно-основно-

го взаимодействия Коржинского, выраженные в зависимостях (1) и (2), полностью подтвердились.

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТЕЙ И СКОРОСТЕЙ ИСПАРЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ОКСИДОВ ИЗ РАСПЛАВА

Рассмотрим вопрос, как зависимости коэффициентов активности щелочей влияют на процесс их испарения из расплава. Детальный анализ взаимосвязи активности компонента и скорости его испарения, был представлен в работах (Яковлев и др., 1973; Яковлев, Шорников, 2019). В кратком изложении эта взаимосвязь заключается в следующем. Скорость испарения вещества в вакууме описывается уравнением Герца–Кнудсена:

$$\mathbf{J} = \mathbf{\phi} p / \sqrt{2\pi R T m},\tag{3}$$

где J – скорость испарения или поток вещества при испарении с поверхности расплава: 0 – коэффициент испарения вещества; р – давление насыщенного пара вещества; *т* – молекулярный вес вещества; *R* – газовая постоянная; *T* – абсолютная температура. При равновесии многокомпонентного раствора-расплава со своим паром парциальное давление *i*-того компонента (*p*) определяется активностью (а) этого компонента в расплаве. Связь парциального давления компонента с активностью выражена в обобщенном законе Рауля–Генри: $p = p^{\circ}a$, где p° – равновесное давление пара *i*-того вещества, взятого в чистом виде, при данной температуре. В свою очередь активность компонента по определению выражается произведением концентрации компонента (x)на его коэффициент активности (γ), то есть *a* = γx . Как следует из закона Рауля–Генри, парциальное давление компонента тем больше, чем больше концентрация этого компонента в расплаве (x)и чем больше значение коэффициента активности (γ). По физическому смыслу коэффициент активности является интегральным показателем межмолекулярного взаимодействия компонента в расплаве. Если значение коэффициента активности компонента низкое, то это означает, что переход данного компонента в газовую фазу затруднителен, и это выражается также в низких значениях парциального давления над расплавом. С учетом активности и коэффициента активности зависимость скорости испарения компонента из расплава будет иметь вид:

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\varphi}(\gamma x p^{\circ}) / \sqrt{2\pi R T m}. \tag{4}$$

Соотношение (4), несмотря на внешнее сходство с классической формой уравнения Герца– Кнудсена (3), отражает принципиально новую зависимость скорости испарения. Оно показывает, что скорость испарения компонента из многокомпонентного расплава определяется не только



Рис. 4. Зависимость коэффициентов активностей $K_2O(1, 2)$ и $Na_2O(3, 4)$ в расплавах системы $K_2O-Na_2O-SiO_2$ с массовым отношением $K_2O/Na_2O \approx 3/4$ от содержания SiO_2 при температурах 1100 (1, 3) и 1400°C (2, 4).



Рис. 5. Отношение коэффициентов активностей K_2O и Na_2O в расплавах системы $K_2O-Na_2O-SiO_2$ с массовым отношением $K_2O/Na_2O \approx 3/4$ при температурах 1100 (1) и 1400°С (2) в зависимости от содержания SiO₂.

давлением данного компонента, взятого в чистом виде, но также его концентрацией в расплаве и коэффициентом активности. Применительно к скоростям испарения K_2O и Na_2O соотношение (4) можно записать:

$$J_{K_{2}O} = \varphi_{K_{2}O} p_{K_{2}O}^{\circ} x_{K_{2}O} \gamma_{K_{2}O} / \sqrt{2\pi RTm_{K_{2}O}} ,$$

$$J_{Na_{2}O} = \varphi_{Na_{2}O} p_{Na_{2}O}^{\circ} x_{Na_{2}O} \gamma_{Na_{2}O} / \sqrt{2\pi RTm_{Na_{2}O}} .$$

Отсюда легко получить выражение для соотношения скоростей испарения щелочных оксидов при некоторой температуре:

$$\frac{\mathbf{J}_{K_{2}O}}{\mathbf{J}_{Na_{2}O}} = \frac{\varphi_{K_{2}O} p_{K_{2}O}^{\circ} x_{K_{2}O} \gamma_{K_{2}O}}{\varphi_{Na_{2}O} p_{Na_{2}O}^{\circ} x_{Na_{2}O} \gamma_{Na_{2}O}} \sqrt{\frac{m_{Na_{2}O}}{m_{K_{2}O}}},$$
(5)

которое, пренебрегая константами (*m*) и переменными, зависящими исключительно от температуры ($\varphi u p^{\circ}$), можно значительно упростить:

$$\frac{J_{K_2O}}{J_{Na,O}} \sim \frac{x_{K_2O}\gamma_{K_2O}}{x_{Na,O}\gamma_{Na,O}}.$$
 (6)

Соотношение (6) наглядно показывает, что коэффициенты активности K_2O и Na_2O является важнейшими параметрами, определяющими характер фракционирования при испарении. Если значения концентраций щелочей в расплаве равны или близки, то при равной длительности изотермического испарения конечная концентрация компонентов и их отношение в расплаве зависит главным образом от величин коэффициентов активности.

Как было показано выше (см. соотношения (1) и (2)) коэффициенты активности K_2O и Na_2O определяются кислотно-основными свойствами расплава. Тогда в соответствии с выражением (6) отношения $\gamma_{K_2O}/\gamma_{Na_2O}$ неизбежно будет отражаться на отношениях K_2O/Na_2O в остаточных продуктах испарения, что в действительности и наблюдается в результатах экспериментов, представленных на рис. 1 и 2. Тем самым мы также подтверждаем правильность предположения зарубежных авторов, что коэффициенты активности K_2O и Na_2O , связанные с содержанием кремнезема в расплаве, являются важными факторами, управляющими процессом испарения.

Анализ поведения щелочей при испарении показывает, что кислотность-основность расплава определяет летучесть щелочей, что выражается в значениях их парциальных давлений. В более кислых расплавах натрий будет более летучим, чем калий, а в более основных и ультраосновных, наоборот, - калий будет более летучим, чем натрий. Результаты расчетов, характеризующих сравнительные скорости испарения щелочей и, соответственно, парциальные давления калия и натрия с учетом их активностей в расплавах системы K₂O-Na₂O-SiO₂ в зависимости от состава и температуры, приведены на рис. 6 и 7. Здесь следует сделать замечание, что испарение К₂О и Na₂O из расплава происходит в атомарной форме (см., например, Яковлев и др., 1987). Сравнивая соотношения парциальных давлений атомарного калия и натрия при температуре 1400°С над составами, имитирующими ультраосновные и средние по кислотности расплавы (содержащие 35 и 55 мас. % SiO₂), можно видеть преобладание $p_{\rm K}$ над $p_{\rm Na}$ при испарении ультраосновного расплава (отношение $p_{\rm K}/p_{\rm Na} > 1$), а в случае испарения среднего по кислотности расплава при относительно малых содержаниях $K_2O p_{Na}$ превышает p_K (отношение $p_{\rm K}/p_{\rm Na} < 1$) (рис. 6). Таким образом, можно видеть, что соотношение $p_{\rm K}/p_{\rm Na}$ над рас-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022



Рис. 6. Отношение парциальных давлений калия и натрия над расплавами системы $K_2O-Na_2O-SiO_2$ при температуре 1200 °C в зависимости от состава расплава. Обозначения: расчет для составов, содержащих 35 (1) и 55 (2) мас. % SiO₂; данные для хондр хондрита Саратов (3) взяты из работы (Яковлев и др., 1987).

плавами с разной кислотностью может испытывать инверсию относительной летучести, которая к тому же зависит и от содержания щелочей в расплаве. На наш взгляд, именно в этом и кроется причина различного представления исследователей о сравнительной летучести калия и натрия при испарении хондр, и именно этим объясняется ограниченность утверждений о том, что калий и натрий либо "одинаковы в своем поведении при испарении", либо "натрий испаряется быстрее калия" (Yu et al., 2003; Fedkin, Grossman, 2013).

Результаты расчетов показали также, что и температурная зависимость отношения парциальных давлений калия и натрия может определяться кислотностью-основностью расплава (рис. 7). Здесь надо отметить уменьшение отношения $p_{\rm K}/p_{\rm Na}$ с ростом температуры в ультраосновном расплаве и отсутствие такового в расплаве средней кислотности.

ИСПАРЕНИЕ ЩЕЛОЧЕЙ ИЗ РАСПЛАВОВ ХОНДР ХОНДРИТА САРАТОВ

Проведенный нами анализ испарения калия и натрия из расплавов различной кислотности позволяет по-новому взглянуть на результаты забытого, но единственного в своем роде эксперимента по испарению хондр хондрита Саратов (L4) (Яковлев и др., 1987). Согласно принятой в метеоритике классификации хондры Саратов следует отнести к типу IIB, для которого характерны порфировые выделения пироксена и повышенное содержание FeO (>6–8 мас. %). Богатые закисным железом хондры данного типа имеют относительно низкую температуру плавления, и естественно предположить, что они были в меньшей степени затронуты испарительным фракциони-



Рис. 7. Отношение парциальных давлений калия и натрия над расплавами системы $K_2O-Na_2O-SiO_2$ в зависимости от температуры. Обозначения: расчет для составов, содержащих 35 (1) и 55 (2) мас. % SiO₂ с массовым соотношением $K_2O/Na_2O \approx 3/4$; данные для хондр хондрита Саратов (3) взяты из работы (Яковлев и др., 1987).



Рис. 8. Температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы над расплавом хондр хондрита Саратов в процессе испарения по данным работы (Яковлев и др., 1987). Символами обозначены компоненты газовой фазы над расплавом: Na (1); K (2); Fe (3); SiO (4); Mg (5).

рованием (Sears, 2004). Состав хондр хондрита Саратов представлен в таблице 1. Здесь следует обратить внимание на более чем трехкратное преобладание Na₂O над K₂O.

Эксперимент по испарению хондр был выполнен масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена с использованием ячеек, изготовленных из вольфрама. Детали эксперимента описаны в работе (Яковлев и др., 1984). Исследование испарения хондр (по Кнудсену) позволило получить количественную информацию о парциальных давлениях паров над расплавом хондр в зависимости от температуры и времени испарения, что в свою очередь позволило рассчитать на любой момент времени процесса испарения состав остаточного расплава, а также общий состав пара, покинувшего ячейку (Яковлев и др., 1987). Расчеты составов пара и расплава дали возможность проследить квазиравновесную эволюцию состава хондр на всех этапах испарения. Последнее необходимо подчеркнуть, так как эксперимент проведен при достаточно длительных условиях испарения в атмосфере насыщения собственным паром, что, скорее всего, мало соответствовало реальной динамике нагревания хондр, а также давлению и составу окружающего газа. Однако данные опыта позволяют в общих чертах представить параметры температур испарения и парциальных давлений щелочных компонентов расплава в зависимости от его состава.

Результаты опыта представлены на рис. 8. При испарении хондр шелочи наблюдались в газовой фазе в диапазоне температур 1050-1300°С. Парциальное давление калия удалось измерить лишь при температурах 1175 и 1225°С. Оно находилось в пределах $10^{-8.5}$ – 10^{-7} бар. Полученные данные испарения хондр говорят о правоте зарубежных авторов, считающих, что натрий испаряется несколько быстрее калия (Yu et al., 2003). Это подтверждается двумя измерениями отношений $p_{\rm K}/p_{\rm Na}$, равными в одном случае 0.3, а в другом 0.6. Оценка среднего отношения $p_{\rm K}/p_{\rm Na}$ в интервале температур 1190-1245°С составила 0.57 ± 0.15. Это значение было нанесено на рис. 6 и 7. Положение экспериментальной точки на рис. 6 соответствует исходному отношению К₂O/(К₂O + + Na₂O) = 0.22 и находится вблизи линии, отвечающей содержанию SiO₂ = 55 мас. %. Так как содержание SiO₂ в хондрах примерно равно 54 мас. %, то можно видеть, что данные эксперимента хорошо соответствуют модельным расчетам. Положение экспериментальной точки на рис. 7 также не противоречит модельным расчетам. Модельные расчеты позволяют таким образом интерпретировать экспериментальные данные, используя понятие активности К₂О и Na₂O при их испарении из расплава. Активность и, соответственно, летучесть щелочей определяется концентрацией компонентов в расплаве. Например, парциальное давление калия, несмотря на его высокую индивидуальную летучесть, но из-за низкой концентрации в расплаве хондр, оказывается ниже, чем у натрия. Кроме того, активность калия и, соответственно, его летучесть определяется также коэффициентом активности К₂О в расплаве, который зависит от кислотно-основного фактора. В пироксеновых хондрах хондрита Саратов кислотность расплава оказалась достаточно высокой, и в этой среде калий не смог проявить при испарении свои индивидуальные свойства, то есть высокую летучесть.

Помимо зависимостей испарения от кислотно-основного фактора, опыт с хондрами показал, что при температурах расплава 1400°С и выше испарение калия и натрия уже не наблюдалось. В связи с этим вызывают сомнения высказывание, сделанные в статье (Alexander et al., 2008а), "что Na присутствует в хондрах в заметных концентрациях даже при температурах вблизи ликвидуса (~1600°С)". По данным нашего эксперимента при температуре ~1600°С щелочи практически полностью испарились из расплава, и их основная масса находилась в газовой фазе. Согласно выполненных расчетов содержание щелочей в паро-газовой фазе в температурном интервале1580-1620°С было довольно высоким и составляло для K₂O – 1.5–1.0 мас. % и для Na₂O – 5.0– 3.5 мас. % (Яковлев и др., 1987). Таким образом, можно уверенно утверждать, что если бы испарение хондр происходило в условиях медленного испарения в вакууме, то щелочи в расплавах хондр исчезли бы полностью. И только в условиях быстрого плавления в достаточно плотной газовой среде щелочи могли сохраниться в расплаве. Здесь мы согласны с Эбелем и др. (Ebel et al., 2018), которые также считают, что при температурах ликвидуса расплава хондр весь натрий и калий должны находиться в газовой фазе. При этом парциальные давления щелочей в окружающей среде будут настолько низкими, что вряд ли достигнут значения общего, так называемого канонического, давления ~10⁻³ бар, – условие, при котором возможна, по мнению некоторых авторов, конденсация шелочей. Действительно, опыт испарения хондр хондрита Саратов показывает, что парциальные давления калия и натрия на порядки меньше (не выше 10^{-7} бар при температуре 1200°С) по сравнению с предполагаемым общим небулярным давлением окружающего газа. При этом обратная конденсация щелочей возможна. Она может произойти при понижении температуры в закрытой (Alexander et al., 2008, 2008а) или частично закрытой (Richter et al., 2011) системе "газ-хондры", когда парциальные давления калия и натрия в газовой среде будут больше их равновесного давления при данной температуре и при данном составе хондр.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работах зарубежных авторов (Yu et al., 2003; Fedkin, Grossman, 2013) отмечается, что при испарении расплавов хондр, относящихся к расплавам основного и ультраосновного ряда, Na₂O однозначно является более летучим компонентом, чем K_2O , хотя последний по своим индивидуальным свойствам является более летучим оксидом. Наши экспериментальные данные показывают, что испарение Na₂O и K_2O определяется кислотностью-основностью расплава: испарение основного расплава (базальта) приводит к бо́льшему уменьшению концентрации K_2O по сравнению с Na₂O и, наоборот, испарение кисло-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022

го расплава (гранита) приводит к бо́льшему уменьшению концентрации Na_2O по сравнению с K_2O . Противоречивые суждения о сравнительной летучести калия и натрия легко устраняются в рамках теории кислотно-основного взаимодействия Коржинского, согласно которой поведение щелочных компонентов расплава контролируется их термодинамическими активностями, а точнее, коэффициентами активности, которые, в свою очередь, управляют процессом испарения щелочей.

2. Модельные расчеты коэффициентов активностей К₂О и Na₂O в расплавах системы К₂O-Na₂O-SiO₂ в зависимости от содержания кислотного компонента SiO2 показали, что коэффициенты активностей оксидов калия и натрия монотонно уменьшаются с ростом содержания кремнезема в расплаве, что полностью соответствует положениям теории кислотно-основного взаимодействия. Расчеты подтвердили предсказанное теорией уменьшение летучести К₂О по сравнению с Na₂O при росте содержания кремнезема в расплаве. Отмечено резкое падение отношения коэффициентов активности $\gamma_{K,0}/\gamma_{Na,0}$ в интервале содержаний 42-52 мас. % SiO₂, то есть как раз в том интервале, в котором варьируют содержания SiO₂ в хондрах. Анализ поведения щелочей при испарении показывает также, что в отношениях их парциальных давлений ($p_{\rm K}/p_{\rm Na}$) над расплавами с разной кислотностью может произойти инверсия относительной летучести.

3. Эксперимент по испарению расплава хондр хондрита Саратов был проведен в эффузионной ячейке Кнудсена, что позволило получить количественные параметры парциальных давлений и температур испарения щелочных компонентов. При испарении хондр щелочи наблюдались в газовой фазе в диапазоне температур 1050-1300°С. При температурах расплава 1400°С и выше испарение калия и натрия не наблюдалось. На основании этих данных можно уверенно утверждать, что если бы испарение хондр происходило в условиях медленного испарения в вакууме, то щелочи в расплавах хондр исчезли бы полностью. Парциальные давления калия и натрия при температурах 1175 и 1225°С находилось в пределах 10⁻⁸-10⁻⁷ бар. Оценка среднего отношения $p_{\rm K}/p_{\rm Na}$ в данном интерва-ле температур составила ~0.57, что подтверждает правоту зарубежных авторов о бо́льшей летучести натрия по сравнению с калием при испарении расплавов хондр (Yu et al., 2003).

Авторы выражают благодарность ст. н. сотр. Лаборатории метеоритики ГЕОХИ РАН А.Я. Скрипник за отобранные и предоставленные для эксперимента образцы хондр хондрита Саратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Коржинский Д.С. (1956) Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при постмагматических процессах. *Геохимия* (7), 3-10.

Коржинский Д.С. (1959) Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. *ДАН СССР* **128**(2), 383-386.

Коржинский Д.С. (1963) Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенным минералообразовании. Известия АН СССР, серия геологическая (3), 54-63.

Шорников С. И. (2015) Коэффициенты испарения оксидов, содержащихся в расплавах Ca–Al–включений в хондритах. *Геохимия* (12), 1110-1119.

Shornikov S.I. (2015) Vaporization coefficients of oxides contained in the melts of Ca–Al–inclusions. *Geochem. Int.* **53**(12), 1080-1089.

Шорников С.И. (2019) Термодинамическое моделирование процессов испарения лунного и метеоритного вещества. *Геохимия* **64** (8), 794–802.

Shornikov S.I. (2019) Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance. *Geochem. Int.* **57** (8), 865–872.

Шорников С.И., Яковлев О.И. (2020) Термодинамика расплавов в системе Na₂O-K₂O-SiO₂. XXI междунар. конф. Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле, М.: ИГЕМ РАН, 293-296.

Яковлев О.И., Косолапов А.И., Кузнецов А.В., Нусинов М.Д. (1972) Результаты исследования фракционного испарения базальтового расплава в вакууме. ДАН СССР **206**(4), 970-973.

Яковлев О.И., Косолапов А.И., Кузнецов А.В., Нусинов М.Д. (1973) Особенности испарения К и Na из расплавов в вакууме. *Вестник МГУ* (5), 85-88.

Яковлев О.И., Маркова О.М., Семенов Г.А., Белов А.Н. (1984) Результаты эксперимента по испарению хондрита Крымка. *Метеоритика* (43), 126-132.

Яковлев О.И., Маркова О.М., Белов А.Н., Семенов Г.А. (1987) Об образовании металлической формы железа при нагревании хондритов. *Метеоритика* (46), 104-118.

Яковлев О.И., Шорников С.И. (2019) Теоретический анализ химического и изотопного фракционирования магния и кремния при испарении Ca–Al–включений хондритов. *Геохимия* **64**(8), 777-793.

Yakovlev O.I., Shornikov S.I. (2019) Theoretical analysis of Mg and Si chemical and isotopic fractionation at vaporization of Ca–Al inclusions of Chondrites. *Geochem. Int.* 57(8) 851-864.

Alexander C.M. O'D., Grossman J.N., Ebel D.S., Ciesla F.J. (2008) The formation conditions of chondrules and chondrites. *Science* **320**(5883), 1617-1619.

Alexander C.M. O'D., Ebel D.S., Ciesla F.J., Grossman J.N. (2008a) Reassessing the condition of chondrule formation. *39th Lunar & Planet. Sci. Conf.* Abs. #2440.

Cohen B.A., Hewins R.H., Alexander C.M. O'D. (2004) The formation of chondrules by open-system melting of nebular condensates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**(7), 1661-1675.

Connelly J.N., Bizzarro M., Krot A.N. Nordlunds A., Wielandt D., Ivanova M.A. (2012). The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science* **338**(6107), 651-655.

Connelly J., Bizzarro M. (2018) The absolute Pb–Pb isotope ages of chondrules: insights into the dynamics of the Solar protoplanetary disk. In *Chondrules. Records of proto*- *planetary disk processes* (Eds. Russell S.S., Connolly H.C., Krot A.N.). Cambridge: University Printing House, 300-323. Desch S.J., Connolly H.C. (2002) A model of the thermal processing of particles in solar nebula shocks: application to the cooling rates of chondrules. *Met. Planet. Sci.* **37**(2), 183-207.

Ebel D., Alexander C.M. O'D., Libourel G. (2018) Vapormelt exchange: constraints on chondrite formation conditions and processes. In *Chondrules. Records of protoplanetary disk processes* (Eds. Russell S.S., Connolly H.C., Krot A.N.). Cambridge: University Printing House, 151-174.

Fedkin A.V., Grossman L. (2013) Vapor saturation of sodium: key to unlocking the origin of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **112**, 226-250.

Gibson E.K., Hubbard N.J. (1972) Thermal volatilization studies on lunar samples. *Proc. 3rd Lunar Sci. Conf.*, 2003-2014.

Jones R.H., Villeneuve J., Libourel G. (2018) Thermal histories of chondrules: petrologic observations and experimental constraints. In *Chondrules. Records of protoplanetary disk processes* (Eds. Russell S.S., Connolly H.C., Krot A.N.). Cambridge: University Printing House, 57-90.

Kracek F.C. (1931) The ternary system, $K_2SiO_3 - Na_2SiO_3 - SiO_2$. J. Phys. Chem. **31**(10), 2529-2542.

Kreutzberger M.E., Drake M.J., Jones J.H. (1986) Origin of the earth's Moon: constraints from alkali volatile trace elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**(1), 91-98.

Nagashima K., Kita N.T., Luu T.-H. (2018) ²⁶Al–²⁶Mg systematics of chondrules. In *Chondrules. Records of protoplanetary disk processes* (Eds. Russell S.S., Connolly H.C., Krot A.N.). Cambridge: University Printing House, 247-275.

Richter F.M., Mendybaev R.A., Christtensen J.N., Ebel D., Gaffney A. (2011) Laboratory experiments bearing on the origin and evolution of olivine-rich chondrules. *Met. Planet. Sci.* **46**(8), 1152-1178.

Rudnyi E.B., Korobov M.V., Vovk O.M., Kaibicheva E.A., Sidorov L.N. (1990) A new technique for measurement of low O_2 and alkali partial pressures. *Materials chemistry at high temperatures*. N. Y.: Springer, **1**, 165-174.

Samoilova O.V., Makrovets L.A., Trofimova E.A. (2018) Thermodynamic simulation of the phase diagram of the $Cu_2O-Na_2O-K_2O$ system. *Moscow Univ. Chem. Bull.* **73**(3), 105-110.

Sears D.W.G. (2004) *The origin of chondrules and chondrites.* Cambridge: Cambridge University Press, 209 p.

Shornikov S.I. (2013) Thermodynamic properties of the K_2O-SiO_2 melts. *Experiment in Geosciences* **19**(1), 108-111. Shornikov S.I. (2014) Thermodynamic properties of sodium-silicate melts. *Experiment in Geosciences* **20** (1), 48–51. Tsuchiyama A., Nagahara H., Kushiro I. (1981) Volatilization of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**(8), 1357-1367.

Ustunisik G., Ebel D.S., Nekvasil H. (2014) Vapor evolution during degassing of alkalis in Cl-free and Cl-bearing melts: experimental insights into chondrule formation *45th Lunar & Planet. Sci. Conf.* Abs. #2171.

Yazhenskikh E., Hack K., Muller M. (2008) Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags, part 4: sodium oxide–potassium oxide–silica. *CALPHAD* **32** (3), 506-513.

Yu Y., Hewins R.H., Alexander C.M. O'D., Wang J. (2003) Experimental study of evaporation and isotopic mass fractionation of potassium in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(4), 773-786.

СОСТАВ КОСМОГЕННЫХ СФЕРУЛ ИЗ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРОК МАГЕЛЛАНОВЫХ ГОР

© 2022 г. Д. П. Савельев^{а,} *, О. Л. Савельева^а, С. В. Москалева^а, В. А. Рашидов^а

^аИнститут вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бульвар Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: savelyev@kscnet.ru

Поступила в редакцию 14.03.2021 г. После доработки 22.07.2021 г. Принята к публикации 09.09.2021 г.

С помощью электронного сканирующего микроскопа изучены 2720 космогенных сферул, извлеченных из железомарганцевых корок двух гайотов Магеллановых гор. По сравнению с коллекциями современных космогенных сферул, изученная выборка значительно обогащена сферулами І-типа (состоящими из оксидов железа, часто с металлическим Fe-Ni ядром). Получены составы 406 металлических ядер. Найдены 6 сферул с ядрами, значительно обогащенными кобальтом (Co > 5 мас. %), сферулы такого состава найдены впервые. Столь высокое содержание кобальта в ядрах невозможно объяснить эволюцией микрометеорита хондритового состава при его плавлении и окислении во время пролета через атмосферу. Выделяются также группы сферул как с повышенным, так и с пониженным содержанием Со по сравнению с трендом эволюции состава сферул при окислении в атмосфере, что, видимо, отражает состав исходных микрометеоритов. Предлагается использовать состав ядер космогенных сферул для выявления закономерностей изменения во времени состава космической пыли, поступающей на Землю. Найдены несколько сферул с маленькими ядрами по сравнению с оксидной оболочкой, особенностью состава этих ядер является присутствие значительного количества элементов платиновой группы (ЭПГ) (максимально – до 2.4 мас. % суммы ЭПГ). Усредненный состав ЭПГ в высоконикелистом ядре, наиболее богатом платиноидами, показывает спектр, близкий к хондритовому. В изученной коллекции описаны 23 сферулы, содержащие самородки ЭПГ. В трех сферулах найдены микрометровые самородки с различными платиноидами (один – Os + Ir + Ru и два – с полным набором ЭПГ) и в 20 сферулах – нанометровые выделения родистой платины. Наиболее крупный самородок (3 мкм) имеет отношения ЭПГ, близкие к хондритовым, за исключением резкого истощения по Pd.

Ключевые слова: космогенные сферулы, железо-никелевое ядро, кобальт, элементы платиновой группы

DOI: 10.31857/S0016752522050090

введение

Исследование состава космической пыли, поступающей на Землю, позволяет получить информацию о составе различных объектов Солнечной системы и более далекого космоса. Большую часть космического вещества, достигающего земной поверхности, составляют микроскопические объекты размером 0.01-2 мм, называемые микрометеоритами (Rubin, Grossman, 2010). Частицы размером более 50 мкм плавятся при входе в атмосферу, а затем подвергаются быстрой закалке после торможения. Параметры плавления зависят от размера, состава и физических свойств исходной частицы, а также от угла и скорости ее входа в атмосферу (Brownlee, 1985). Нагрев и охлаждение микрометеорита занимают примерно 10–15 с (Love, Brownlee, 1991). К тому времени, когда микрометеорит замедляется до скорости менее 3 км/с, а температура опускается ниже ~900°С, это уже затвердевший объект (Rudraswami et al., 2012). При размерах выше 300 мкм выживает менее 1% частиц (Lowe, Brownlee, 1991). В результате полного плавления и последующей закалки образуются космогенные сферулы – шарики с закалочными структурами, классифицируемые по составу и внутреннему строению. Сферулы I-типа сложены оксидами железа, иногда с Fe–Ni ядром, или представлены металлическими Fe–Ni шариками без оксидной оболочки, сферулы G-типа представляют собой матрицу силикатного стекла с кристаллами или дендритами оксидов железа, сферулы S-типа сложены силикатным стеклом и оливином, иногда с магнетитом (Genge et al., 2008).

Представительные коллекции космогенных сферул собраны разными исследователями в Антарктиде (Goderis et al., 2020; Maurette et al., 1991; Rochette et al., 2008; Taylor et al., 2000), Гренландии (Maurette et al., 1987), на Новой Земле (Badjukov, Raitala, 2003; Хисина и др., 2016), выделены из глубоководных осадков (Brownlee et al., 1984; Millard, Finkelman, 1970; Rudraswami et al., 2011, 2014а и 2014б) и из железо-марганцевых образований на дне океана (Finkelman, 1970; Halbach et al., 1989). В глубоководных осадках сферулы сконцентрированы сильнее, чем в наземных условиях, и все-таки, чтобы собрать из них представительную коллекцию космогенного материала, необходимо обработать центнеры или даже тонны осадка (Brownlee, 1985). Наибольшая же концентрация сферул установлена в океанских Fe-Mn корках, из-за их очень медленного роста (менее 10 мм за 1 млн лет). Такие корки покрывают поверхности, лишенные осадка, на подводных горах и хребтах на глубине от 400 до 7000 м (Hein et al., 2013). Для получения хорошей коллекции космогенных сферул иногда достаточно 1 кг материала корки (Halbach et al., 1989).

Предполагается, что большинство сферул имеют хондритовые тела в качестве предшественников и претерпевают потери некоторых элементов от испарения при входе в атмосферу (Rudraswami et al., 2012 и ссылки в этой статье). Важной особенностью космогенных сферул является нахождение в них выделений тугоплавких металлов, в том числе элементов платиновой группы (ЭПГ) (Brownlee et al., 1984; Rudraswami et al., 2011, 2012; 2014а, 2014б). Концентрацию ЭПГ связывают с дифференциацией металлов при их окислении в процессе плавления сферулы во время входа в атмосферу (Brownlee et al., 1984).

В коллекциях из полярных регионов представлены современные микрометеориты. Сферулы из океанских осадков, конкреций и корок имеют возраст, достигающий десятков млн лет (Brownlee, 1985; Vonderhaar, McMurtry, 1990). Космогенные сферулы обнаружены также в осадочных толщах с возрастом в десятки и сотни миллионов лет (Сунгатуллин и др., 2017; Suttle, Genge, 2017; Taylor, Brownlee, 1991). Магнитные сферулы, выделенные из древних отложений, позволяют получить информацию о составе космогенного вешества, поступавшего на Землю в период их формирования. В перспективе возможно изучение изменений в комплексе метеороидов на протяжении геологического времени (Taylor, Brownlee, 1991).

В нашей работе мы представляем результаты изучения 2720 космогенных сферул, выделенных из двух образцов Fe–Mn корок, отобранных на двух гайотах Магеллановых гор в северо-западной части Тихого океана. Основное внимание было уделено изучению Fe–Ni ядер и выделений платиноидов в сферулах, поскольку их силикатная часть подверглась длительному воздействию морской воды, при этом состав сферул существенно изменился. Определение состава большого количества реликтовых металлических ядер космогенных сферул позволило выявить закономерности, недоступные при изучении силикатной части микрометеоритов.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

Материалом для исследования послужили два образца Fe–Mn корок, драгированных с гайотов Магеллановых гор. Образец с гайота Федорова (35Д159) предоставлен Т.Е. Пузанковой, с гайота Альба – из коллекции В.А. Рашидова.

Образец с гайота Федорова представлен трехслойной коркой; из 400 г двух верхних слоев корки (массивного и пористого) общей мощностью 5.5 см было выделено около 900 магнитных сферул. Размер выделенных сферул – от 25 до 250 мкм, преимущественно – 50–150 мкм. Методика извлечения опубликована в (Савельев и др., 2020). Она основана на том, что космогенные сферулы содержат магнитные минералы, в отличие от немагнитного аутигенного матрикса Fe-Mn корок. Сферулы содержатся, в основном, в пористом слое корки, отвечающем слою II Fe-Mn корок Магеллановых гор (Мельников, 2005; Мельников, Плетнев, 2013), датированному для данного образца (35Д159) средним миоценом (Мельников, 2005).

Образец с гайота Альба также представляет собой трехслойную корку общей мощностью 10-12 см. Нижний слой (мощность 4-6 см) имеет брекчиевую текстуру, фосфатизированные глинистые обломки коричневато-желтого и коричневого цвета размером до 5 см сцементированы бурым Fe–Mn цементом. Текстура среднего слоя массивная, пятнистая, местами столбчатая. Преобладает рудное вещество черного и буровато-черного цвета. Нерудный фосфатно-глинистый материал коричневого цвета присутствует в небольшом количестве (5–10%) в виде вытянутых скоплений между столбцами гидроокислов марганца и железа; для него характерна пористость. В слое встречаются единичные неокатанные обломки размером 1-2 мм коричнево-желтого цвета, аналогичные описанным в нижнем слое. Мощность среднего слоя 4 см, его можно сопоставить со слоем II Fe-Мп корок Магеллановых гор (Мельников, 2005; Мельников, Плетнев, 2013). Верхний слой имеет черный цвет со слабым буроватым оттенком, массивную текстуру, его мощность 1.5-2 см. Поверхность слоя неровная, ботроидальная (мелкобугорчатая), он соответствует слою III Fe-Mn корок Магеллановых гор. Из 270 г корки выделено около 1800 магнитных сферул. Наиболее богатым сферулами был средний слой (буровато-черный с пятнистой и столбчатой текстурой), содержание магнитных сферул в нем превышало 10 шт. на 1 г сухого вещества.

Часть выделенных из Fe-Mn корок сферул (270 шт.) были помещены на электропроводящий скотч и изучены на электронном микроскопе. Остальные сферулы (2450) были выложены в ряды в дюймовых углепластиковых шашках, залиты эпоксидной смолой и отполированы с помощью алмазных шкурок и паст. Изучение проводилось на электронном микроскопе VEGA3 с аналитической приставкой Х-МАХ80 в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский. Для калибровки прибора использовались синтетические стандарты Ni и FeCoNi. Анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного пучка 1 нА на чистом Ni. Для определения состава металлических ядер усреднялись 3-5 анализов, сделанных окном 3×3 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из 2450 сферул, изученных в полированных препаратах, более половины относится к І-типу, примерно $30\% - \kappa$ G-типу, менее $20\% - \kappa$ S-типу (сложены измененным силикатным стеклом). Такое соотношение типов сферул отличается от наблюдаемого в коллекциях современных космогенных сферул из Антарктиды и с Новой Земли, в которых преобладают сферулы S-типа (Taylor et al., 2000; Badjukov, Raitala, 2003). Преобладание в нашей коллекции сферул І-типа вызвано условиями захоронения материала: силикатная часть сферул быстрее разлагается на дне океана (Rudraswami et al., 2012), в отличие от окислительных условий ледниковой морены Антарктиды, где наименее устойчивой к окислению является металлическая фаза (Van Ginneken et al., 2016). Обилие в изученной коллекции сферул І-типа сближает ее с коллекциями из глубоководных осадков (Rudraswami et al., 2014б) и дает уникальную возможность массово исследовать состав металлических ядер и самородков ЭПГ, которые развиты, преимущественно, в этом типе сферул.

Среди изученных сферул более 400 содержали металлическое Fe—Ni ядро. Соотношение линейных размеров металлического ядра и оболочки в шлифах различное — от 1 : 1.2 до 1 : 10 (рис. 1); некоторые сферулы представляют собой металлические ядра без оксидной оболочки. Не всегда ясно, была ли потеряна оболочка при пробоподготовке, или ядра были в таком виде захоронены в Fe—Mn корке. Обычно оболочка ядра представлена магнетитом или смесью магнетита и вюстита, но наблюдались также Fe—Ni ядра в сферулах G-типа: в оболочке, состоящей из выделений магнетита в железооксидной матрице с примесью силикатов (рис. 1д). Иногда часть металлического ядра замещена вторичными минералами при более позд-

Таблица 1. Состав металлических ядер, богатых кобальтом, и тип вмещающих сферул, мас. %

Элемент	I-тип	I-тип	I-тип	I-тип	G-тип	I-тип
Fe	64.39	69.69	28.35	75.5	53.46	69.67
Со	7.96	7.54	15.13	5.87	7.57	7.82
Ni	27.46	22.46	56.78	18.67	39.55	22.88
Сумма	99.81	99.69	100.26	100.04	100.58	100.38

них процессах на дне океана (рис. 1е). В некоторых сферулах металлические ядра были полностью изменены (замещены смесью глинистых минералов и окислов). Изредка кроме металлического ядра в оксидной оболочке вблизи ядра наблюдаются мелкие бесформенные выделения металлической фазы (рис. 1б).

Качественные анализы (сумма Fe + Ni + Co (иногда + ЭПГ) = 100% \pm 1.5%) удалось получить из 406 металлических ядер или их фрагментов. Какой-либо зональности в ядрах обнаружено не было (в пределах точности анализа). Состав ядер показан на рис. 2 и 3. Одним из важных результатов нашего исследования является находка нескольких сферул с металлическими ядрами необычного состава – с высоким содержанием кобальта – 6–15 мас. %. (табл. 1, рис. 3). Сплавы такого состава до сих пор не были описаны в космогенных сферулах.

В двух сферулах І-типа найдены Fe–Ni ядра, в которых зафиксировано значительное содержание ЭПГ (суммарно – до 2.5 мас. %) (табл. 2). Особенностью этих сферул является маленький размер ядра по сравнению с оксидной оболочкой (рис. 4а).

Часть исследованных сферул содержит самородки ЭПГ. Всего найдено 23 сферулы с такими выделениями. Самородки размером 1 мкм и 3 мкм наблюдались в сферулах G-типа (рис. 46, 4в), в их составе определены все 6 платиноидов. В трехмикронном самородке Os, Ir, Ru, Rh, Pt coдержатся примерно в хондритовых соотношениях, а по Pd он резко истощен (табл. 2, рис. 5). Самородок размером 1 мкм, состоящий из Ir, Os и Ru, был зафиксирован на поверхности сферулы G-типа. Кроме того, 20 сферул І-типа содержат нанометровые выделения родистой платины (размером менее 0.5 мкм). Эти выделения наблюдаются исключительно в оксидной матрице в сферулах, сложенных вюститом и магнетитом, в которых отсутствует металлическое ядро. Выделения платины приурочены преимущественно к магнетитовой фазе, но встречаются и среди вюстита. Обычно в сферуле в одном срезе наблюдается несколько таких выделений (от 1 до 20), неравномерно распределенных на анализируемой поверхности (рис. 4г). Размер выделений не позволяет точно определить их состав на электронном



Рис. 1. Fe–Ni ядра в космогенных сферулах (а–г, е – сферулы І-типа, д – сферула G-типа). *Wu* – вюстит, *Mt* – магне-тит, *Fe* + *Ni* – Fe–Ni сплав, *Sil* – силикатная фаза.



Рис. 2. Состав металлических ядер космогенных сферул из двух Fe–Mn корок Магеллановых гор на графиках Ni–Co × 10–Fe и Ni–Co–Fe, элементы в мас. долях.



Рис. 3. Состав металлических ядер космогенных сферул из двух Fe–Mn корок Магеллановых гор на диаграмме Fe–Co. Треугольниками показан состав камасита и тэнита – средние значения для 40 метеоритов из (Goldstein et al., 2014). Серой линией со стрелкой показана линия и направление эволюции состава Fe–Ni ядер в процессе окисления железа при пролете сферул в атмосфере.

Таблица 2. Составы высоконикелистых металлических ядер, богатых ЭПГ, и самородков размером 1 и 3 мкм (мас. %)

Компоненты	1	2	3	4
Fe	8.17	7.47	7.31	21.67
Co	0.38	0.35	0.2	0.17
Ni	91.5	90.29	9.23	0.61
Ru	0.29	0.65	20.83	7.05
Rh	0.06	0.09	3.12	0.29
Pd	0.17	0.38	0.3	0.21
Os	0.05	0.27	16.88	23.21
Ir	0.17	0.33	18.72	32.31
Pt	0.35	0.83	25.37	9.93
Сумма	101.15	100.63	101.94	95.45

Примечания. 1–2 – металлические ядра в сферулах І-типа, 3–4 – самородки ЭПГ в сферулах G-типа (3 и 1 мкм соответственно). Недостаток суммы в 4 анализе – из-за захвата силикатной и оксидной фаз, не включенных в таблицу.

зонде из-за захвата в область возбуждения вмещающей оксидной фазы, отношение Pt/Rh в анализах в основном превышает хондритовое (Pt/Rh = 9-20 для анализов с Pt > 10 мас. %).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее интересный результат нашего исследования — находка сферул с высококобальтовыми Fe-Ni ядрами (табл. 1, рис. 3). Среди доступных опубликованных данных нам не удалось найти сферул с ядрами такого состава. Это, по нашему мнению, может быть связано с двумя причинами - либо с недостаточным количеством изученных современных сферул, либо с изменением состава поступающей на Землю космической пыли. Максимальное содержание кобальта в металлических ядрах среди опубликованных данных — 4.4 мас. % – приведено в (Rudraswami et al., 2014б), близкие к ним данные приведены в (Dekov et al., 2007) – до 4.05 мас. % Со. Обе эти выборки характеризуют сферулы с океанского дна, причем наиболее богатая из опубликованных коллекций (Rudraswami et al., 2014б) содержит составы 55 металлических ядер. В нашем исследовании получены составы 406 металлических ядер (включая сферулы без оксидной оболочки), из них 6 ядер содержат более 5% кобальта (рис. 2, 3). Соотношения Ni. Fe и Co в ядрах космогенных сферул зависят от первоначального состава микрометеорита и степени окисления сферулы (соотношения объемов окисленной оболочки и оставшегося металлического ядра). В процессе окисления при пролете через атмосферу металлическая сферула окисляется с поверхности, при этом сидерофильные элементы, более "благородные", чем железо,

концентрируются в ядре (Brownlee et al., 1984), соответственно содержание Ni и Co в металлическом ядре увеличивается, а железа — уменьшается. Судя по составам ядер с большим количеством никеля (Ni > 90%, Fe < 10%), на последних стадиях окисления в металлическом ядре накапливаются только никель и ЭПГ, а кобальт окисляется вместе с железом (рис. 3, табл. 2). Тренды эволюции состава металлических ядер показывает диаграмма Fe—Co/Ni, предложенная (Bi et al., 1993) (рис. 6).

На этой диаграмме показано, что исходный состав космических частиц для различных трендов был различен, причем соотношение Co/Ni для исходных частиц различалось в несколько раз. Состав Fe—Ni ядер при низких степенях окисления (Fe > 90%) близок к камаситу (рис. 3, 6). Этот состав был исходным для большинства металлических ядер космогенных сферул (рис. 6). Видимо, металлические ядра такого состава формируются в большинстве космогенных сферул на начальном этапе дифференциации.

Соотношение Со и Ni в большинстве изученных нами металлических ядер не очень отличается от хондритового (0.46 по (Anders, Grevesse, 1989)), что соответствует наблюдениям (Rudraswami et al., 2014б). Наряду с высоконикелистыми ядрами, характеризующимися низким Co (Ni > >90%, Co < 1%), выделяется группа ядер с низким содержанием Со и пониженным (относительно хондритового) соотношением Co/Ni (рис. 3, 6). Это можно объяснить пониженным содержанием Со в исходных микрометеоритах, либо формированием металлических сферул не из хондритовой пыли, а непосредственно из железных метеоритов или из железоникелевой фазы хондритов, как это предложено для металлических сферул из отложений провинции Альберта, Канада (Bi et al., 1993). В неокисленных метеоритах хондритового состава Fe-Ni фаза характеризуется более низким содержанием Со (около 0.5% при содержании Fe 81-92%) (Krot et al., 2000).

Состав металлических ядер с содержаниями кобальта выше 5% невозможно объяснить эволюцией сферулы, происходящей из микрометеорита хондритового состава. При окислении металлического шарика в атмосфере накопление кобальта в ядре происходит менее интенсивно, чем никеля (Kosakevitch, Disnar, 1997). Следовательно, источник сферул с высококобальтовыми ядрами был значительно обогашен кобальтом. Среди изученных метеоритов таким источником может быть фаза кобальт-камасита (присутствует в каталоге минералов метеоритов (Иванов и др., 2019)), она является очень редкой в метеоритах, описана в LL-хондритах (Affittalab, Wasson, 1980; Rubin, 1990) и диогените (Ramdohr, El Goresy, 1969). Haши находки (6 ядер, богатых Со из 406 изучен-



Рис. 4. ЭПГ в сферулах (а – сферула с Fe–Ni ядром, обогащенным ЭПГ; б, в – микрометровые самородки ЭПГ (состав приведен в табл. 2, номера анализов 3 и 4 соответственно); г – нанометровые самородки родистой платины). Fe + Ni - Fe–Ni сплав, Wu - вюстит, Mt - магнетит, Pt - выделения родистой платины, Sil – силикатная фаза, <math>PGE – самородки ЭПГ.

ных) позволяют предположить большую (чем сейчас) распространенность метеоритов с Со-камаситовой фазой в период накопления некоторых слоев Fe—Mn корок Магеллановых гор.

Анализируя графики составов Fe-Ni ядер, по содержанию кобальта можно выделить несколько групп (рис. 3). Кроме основного облака точек (исходно хондритового состава) и уже упомянутых групп высококобальтовых (6-15% Co) и низкокобальтовых (5-15% Co) и низковальтовых (5-15% Co) и низковальтовых (5-15% Co) и низковальтовых (5-15% Co) и низковальтовых (5-15% Co) и низковал

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022

окисления космогенной сферулы, мы предлагаем использовать этот параметр для идентификации источников космической пыли, отличных от хондритовых. В частности, этот метод позволяет зафиксировать следы существования в прошлом космических объектов с высоким кобальтом.

Еще одной важной находкой является обнаружение металлических ядер с высоким содержанием ЭПГ. Таких ядер найдено два, соотношение в них диаметра Fe-Ni ядра и оксидной оболочки 1 : 5 и 1 : 10 (рис. 4а). В ядре, наиболее богатом ЭПГ (сумма всех ЭПГ 2.5 мас. %), на электронном микроскопе были определены все платиноиды (табл. 2), хотя в некоторых анализах содержания Os и Rh оказались ниже порога чувствительности прибора. Усредненный (по 6 анализам) состав ЭПГ в этом ядре показывает спектр, близкий к хондритовому (×10000), за исключением Os (что,



Рис. 5. Содержания ЭПГ в металлическом ядре и самородках в космогенных сферулах. 1 - в высоконикелистом ядре; 2 - в 3-мкм самородке; 3 - в самородке AAS-26-D1#1-P8 из (Rudraswami et al., 2011). Нормирование на CI по (Anders, Grevesse, 1989).

видимо, связано с недостаточной чувствительностью прибора по Os). Fe—Ni ядер с таким высоким содержанием ЭПГ до нашей находки описано не было. Обилие и состав ЭПГ в найденных нами ядрах подтверждают модель (Brownlee et al., 1984), согласно которой самородки ЭПГ в космогенных сферулах получаются в результате постепенного окисления Fe-Ni ядра с концентрацией платиноидов в остающейся металлической фазе. Найденные нами ядра фиксируют промежуточную стадию процесса – обогашение ядра ЭПГ, но еще не полное окисление железа и никеля. Оба ядра, в которых мы определили платиноиды, имеют Ni > 90% (табл. 2). Эти результаты также соответствуют наблюдениям (Rudraswami et al., 2014б) о положительной корреляции Ni с ЭПГ в металлических ядрах. Близкопараллельные хондритовым спектры ЭПГ в этих ядрах подтверждают выводы (Rudraswami et al., 2014б) о хондритовом источнике сферул, а также говорят о том, что накопление ЭПГ в металлических ядрах при окислении сферул происходит без потерь более летучих платиноидов.

Состав самородков ЭПГ, найденных нами в изученных сферулах, соответствует находкам других исследователей (Brownlee et al., 1984; Rudraswami et al., 2011; Rudraswami et al., 2014а). Как и предшественники, мы выявили два типа самородков — более крупные (1—3 мкм), содержащие



Рис. 6. Составы космогенных сферул и металлических фаз метеоритов на диаграмме Fe–Co/Ni. 1 – металлические ядра сферул из Fe–Mn корок Магеллановых гор (данное исследование); 2-3 – состав камасита и тэнита соответственно (средние значения для 40 метеоритов из (Goldstein et al., 2014)); 4 – сферические частицы из Тунгусского района (Бадюков и др., 2011); 5 – металлические сферулы из плейстоценовых отложений провинции Альберта, Канада (Bi et al., 1993); 6 – ядра сферул из глубоководных отложений (Bi et al., 1993); 7 – металлические ядра из сферул из глубоководных отложений (Bi et al., 1993); 7 – металлические ядра из сферул из Fe–Mn кон-креций и корок (Finkelman, 1970; Kosakevitch, Disnar, 1997); 8 – ядра космогенных сферул из металлоносных осадков (Dekov et al., 2007); 9 – ядра космогенных сферул из глубоководных осадков Индийского океана (Rudraswami et al., 20146); 10 – металлическия фаза хондритов (Krot et al., 2000). Стрелками показаны предположительные линии эволюции осостава металлических ядер при окислении сферул в атмосфере.

5-6 платиноидов (все или все кроме Pd) и нанометровые выделения родистой платины. Находки выделений родистой платины (они наблюдались исключительно в сферулах І-типа) полностью согласуются с наблюдениями (Rudraswami et al., 2011; Rudraswami et al., 2014а). Относительно работ предшественников нами выявлено небольшое количество сферул с нанометровыми самородками (20 сферул из 2450 изученных в полированных срезах). Это связано с тем, что не ставилась задача выявления всех ЭПГ-самородков, и мы изучали сферулы только в одном срезе, в то время как для поиска самородков сферулы изучают последовательно на 7–10 срезах через 5– 10 мкм каждый (Rudraswami et al., 2014а).

Содержания ЭПГ в найденном нами 3-микронном самородке практически совпадает с самородком AAS-26-D1#1-P8 из (Rudraswami et al., 2011) (рис. 5). Отношения платиноидов в этом самородке близки хондритовым, с некоторым истощением Ru, Rh и Pt и сильным дефицитом Pd. Такие соотношения платиноидов – дефицит Pd и близхондритовые отношения других ЭПГ – хорошо укладываются в модель (Brownlee et al., 1984), согласно которой после потери железа и никеля первым из платиноидов начинает испаряться палладий.

Наши исследования подтверждают важную роль космогенного материала в накоплении ЭПГ железомарганцевыми образованиями. Некоторые исследователи считают, что доля космогенной платины может достигать одной четвертой общего содержания платины в железомарганцевых корках (Halbach et al., 1989).

выводы

1. Из железомарганцевых корок, драгированных на гайотах Федорова и Альба, извлечены 2720 космогенных сферул. Они изучены в объемном виде и в полированных препаратах на сканирующем электронном микроскопе с энерго-дисперсионным анализатором. По сравнению с коллекциями современных космогенных сферул, изученная коллекция значительно обогащена сферулами І-типа. На сегодняшний день это наиболее богатая коллекция сферул такого типа по сравнению с описанными в литературе.

2. Получены составы 406 металлических ядер космогенных сферул. Среди них найдены 6 ядер, значительно обогащенных кобальтом (Со > > 5 мас. %). Сферулы такого состава ранее не описывались. Столь высокое содержание кобальта в ядрах невозможно объяснить эволюцией сферулы, происходящей из микрометеорита хондритового состава.

 В изученной коллекции выделяются группы сферул с повышенным и с пониженным содержанием кобальта по сравнению с трендом эволюции состава сферул во время пролета через атмосферу. Они соответствуют различным составам источника космической пыли. Эти наблюдения дают возможность использовать состав ядер космогенных сферул для выявления закономерностей изменения во времени состава космической пыли, поступающей на Землю.

4. Найдены несколько сферул с маленьким ядром по сравнению с оксидной оболочкой (менее 1/10 по диаметру). Особенностью состава этих ядер является присутствие значительного количества элементов платиновой группы (максимально сумма платиноидов – до 2.4 мас. % в анализе). Усредненный состав ядра, наиболее богатого ЭПГ, показывает их спектр, близкий к хондритовому.

5. В изученной коллекции найдены 23 сферулы, содержащие самородки ЭПГ. В том числе в трех сферулах G-типа наблюдались микрометровые самородки платиноидов (один – Ir + Os + Ru и два – с полным набором ЭПГ) и в 20 сферулах I-типа – нанометровые выделения родистой платины. Наиболее крупный самородок (3 мкм) имеет спектр ЭПГ почти параллельный хондритовому, за исключением резкого истощения по Pd.

6. Космогенные сферулы имели источник преимущественно хондритового состава, но в коллекции присутствуют сферулы, состав источника которых отличался от хондритового.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бадюков Д.Д., Иванов А.В., Райтала Й., Хисина Н.Р. (2011) Сферические микрочастицы из района тунгусского события: может ли их источником быть Тунгусское космическое тело? *Геохимия* (7), 675-689.

Badyukov D.D., Ivanov A.V., Raitala J., Khisina N.R. (2011) Spherules from the Tunguska event site: Could they originate from the Tunguska Cosmic Body? *Geochem. Int.* **49**(7), 641-653.

Иванов А.В., Ярошевский А.А., Иванова М.А. (2019) Минералы метеоритов — новый каталог. *Геохимия* **64**(8), 869-932.

Ivanov A.V., Yaroshevskiy A.A., Ivanova M.A. (2019) Meteorite minerals. *Geochem. Int.* **57**(8), 931-939.

Мельников М.Е. (2005) Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУП ГНЦ "Южморгеология", 230 с.

Мельников М.Е., Плетнев С.П. (2013) Возраст и условия формирования кобальтоносных марганцевых корок на гайотах Магеллановых гор. *Литология и полезные ископаемые* (1), 3-16.

Савельев Д.П., Ханчук А.И., Савельева О.Л. Москалева С.В., Михайлик П.Е. (2020) Первая находка платины в космогенных сферулах железомарганцевых корок (гайот Федорова, Магеллановы горы, Тихий океан). ДАН. Науки о Земле 491(2), 15-19.

Сунгатуллин Р.Х., Сунгатуллина Г.М., Закиров М.И., Цельмович В.А., Глухов М.С., Бахтин А.И., Осин Ю.Н., Воробьев В.В. (2017) Микросферы космического происхождения в каменноугольных отложениях разреза

Усолка, Предуральский прогиб. Геология и геофизика 58(1), 74-85.

Хисина Н.Р., Бадюков Д.Д., Вирт Р. (2016) Микроструктура, наноминералогия и локальная химия криптокристаллических космических сферул. *Геохимия* (1), 8-88.

Khisina N.R., Badyukov D.D., Wirth R. (2016) Microtexture, Nanomineralogy, and local chemistry of cryptocrystalline cosmic spherules. *Geochem. Int.* **54**(1), 68-77.

Afiattalab F., Wasson J.T. (1980) Composition of the metal phases in ordinary chondrites: Implications regarding classification and metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**(3), 431-446.

Anders E., Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**(1), 197-214.

Badjukov D.D., Raitala J. (2003) Micrometeorites from the northern ice cap of the Novaya Zemlya archipelago, Russia: The first occurrence. *Meteoritics & Planetary Science* **38**(3), 329-340.

Bi D., Morton R.D., Wang K. (1993) Cosmic nickel-iron alloy spherules from Pleistocene sediments, Alberta, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**(16), 4129-4136.

Brownlee D.E. (1985) Cosmic dust: Collection and research. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **13**(1), 147-173.

Brownlee D.E., Bates D.A., Wheelock M.M. (1984) Extraterrestrial Pt-group nuggets in deep sea sediments. *Nature* **309**(5970), 693-695.

Dekov V.M., Molin G.M., Dimova M., Griggio C., Rajta I., Uzonyi I. (2007) Cosmic spherules from metalliferous sediments: A long journey to the seafloor. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen* **183**(3), 269-282.

Finkelman R.B. (1970) Magnetic particles extracted from manganese nodules: Suggested origin from stony and iron meteorites. *Science* 167, 982-984.

Genge M.J., Engrand C., Gounelle M., Taylor S. (2008) The classification of micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science* 43(3), 497-515.

Goderis S., Soens B., Huber M.S., McKibbin S., Van Ginneken M., Van Maldeghem F., Debaille V., Greenwood R.C., Franchi I.A., Cnudde V., Van Malderen S., Vanhaecke F., Koeberl C., Topa D., Claeys P. (2020) Cosmic spherules from Widerøefjellet, Sør Rondane Mountains (East Antarctica). *Geochim. Cosmochim. Acta* **270**, 112-143.

Goldstein J.I., Yang J., Scott E.R. (2014) Determining cooling rates of iron and stony-iron meteorites from measurements of Ni and Co at kamacite–taenite interfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **140**, 297-320.

Halbach P., Kriete C., Prause B., Puteanus D. (1989) Mechanisms to explain the platinum concentration in ferromanganese seamount crusts. *Chem. Geol.* **76**(1-2), 95-106.

Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. (2013) Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources. *Ore Geol. Rev.* **51**, 1-14.

Kosakevitch A., Disnar J.R. (1997) Nature and origin of chemical zoning in the metal nucleus and oxide cortex of cosmic spherules from the Tuamotu Archipelago, French Polynesia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(5), 1073-1082.

Krot A.N., Meibom A., Petaev M.I., Keil K., Zolensky M.E., Saito A., Mukai M., Ohsumi K. (2000) Ferrous silicate spherules with euhedral iron-nickel metal grains from CH carbonaceous chondrites: Evidence for supercooling and condensation under oxidizing conditions. *Meteoritics & Planetary Science* **35**(6), 1249-1258.

Love S.G., Brownlee D.E. (1991) Heating and thermal transformation of micrometeoroids entering the Earth's atmosphere. *Icarus* 89(1), 26-43.

Maurette M., Jehanno C., Robin E., Hammer C. (1987) Characteristics and mass distribution of extraterrestrial dust from the Greenland ice cap. *Nature* **328**(6132), 699-702.

Maurette M., Olinger C., Michel-Levy M.C., Kurat G., Pourchet M., Brandstätter F., Bourot-Denise M. (1991) A collection of diverse micrometeorites recovered from 100 tonnes of Antarctic blue ice. *Nature* **351**(6321), 44-47.

Millard H.T., Finkelman R.B. (1970) Chemical and mineralogical compositions of cosmic and terrestrial spherules from a marine sediment. *J. Geophys. Res.* **75**(11), 2125-2134. Ramdohr P., El Goresy A. (1969) "Peckelsheim", a new bronzite achondrite from Westfalic, Germany. *Meteoritics* **4**, 291.

Rochette P., Folco L., Suavet C., Van Ginneken M., Gattacceca J., Perchiazzi N., Braucher R., Harvey R.P. (2008) Micrometeorites from the Transantarctic Mountains. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105**(47), 18206-18211.

Rubin A.E. (1990) Kamacite and olivine in ordinary chondrites: Intergroup and intragroup relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**(5), 1217-1232.

Rubin A.E., Grossman J.N. (2010) Meteorite and meteoroid: New comprehensive definitions. *Meteoritics & Planetary Science* **45**(1), 114-122.

Rudraswami N.G., Prasad S.M., Plane J.M. C., Berg T., Feng W., Balgar S. (2014a) Refractory metal nuggets in different types of cosmic spherules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 247-266.

Rudraswami N.G., Shyam Prasad M., Babu E.V.S.S.K., Vijaya Kumar T., Feng W., Plane J.M.C. (2012) Fractionation and fragmentation of glass cosmic spherules during atmospheric entry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **99**, 110-127. Rudraswami N.G., Parashar K., Shyam Prasad M. (2011) Micrometer- and nanometer-sized platinum group nuggets in micrometeorites from deep-sea sediments of the Indian Ocean. *Meteoritics & Planetary Science* **46**(3), 470-491.

Rudraswami N.G., Shyam Prasad M., Babu E.V.S.S.K., Vijaya Kumar T. (20146) Chemistry and petrology of Fe–Ni beads from different types of cosmic spherules: Implication for precursors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **145**, 139-158.

Suttle M.D., Genge M.J. (2017) Diagenetically altered fossil micrometeorites suggest cosmic dust is common in the geological record. *Earth Planet. Sci. Lett.* **476**, 132-142.

Taylor S., Brownlee D.E. (1991) Cosmic spherules in the geological record. *Meteoritics & Planetary Science* **26**(3), 203-211.

Taylor S., Lever J.H., Harvey R.P. (2000) Numbers, types, and compositions of an unbiased collection of cosmic spherules. *Meteoritics & Planetary Science* **35**(4), 651-666.

Van Ginneken M., Genge M.J., Folco L., Harvey R.P. (2016) The weathering of micrometeorites from the Transantarctic Mountains. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **179**, 1-31.

Vonderhaar D.L., McMurtry G.M. (1990) A geochemical interpretation of two ferromanganese crusts from Schumann seamount in the Hawaiian Archipelago. In *Atlas: Mineral Resource of the Sea Floor - Cobalt-Rich Manganese Crust* (ed. Aoki H.), Simizu (Japan): Tokai University Press, 114-119.

МАГМАТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ХРЕБТА СТЕЛМЕЙТ, СЕВЕРО-ЗАПАДНАЯ ПАЦИФИКА, И ИХ ВОЗМОЖНОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ

© 2022 г. В. В. Шабыкова^{*a*}, С. А. Силантьев^{*a*, *}, Е. А. Краснова^{*a*}, А. В. Жилкина^{*a*}

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

*e-mail: silantyev@geokhi.ru Поступила в редакцию 29.06.2021 г. После доработки 15.09.2021 г. Принята к публикации 01.10.2021 г.

Важным элементом в реконструкции картины геодинамической эволюции литосферы северо-западной акватории Тихого океана является хребет Стелмейт, расположенный непосредственно к югу от Алеутской островной дуги и протянувшийся с юго-востока на северо-запад почти параллельно Алеутскому глубоководному желобу. Коллекция образцов, имеющаяся в распоряжении авторов, включала породы, драгированные вдоль всего простирания хр. Стелмейт во время проведения 201-го и 249-го рейсов немецкого НИС "Зонне". Предметом изучения служили перидотиты, габброиды, долериты и базальты, которые в полной мере характеризуют петрографическое разнообразие магматических пород, слагающих фрагменты хр. Стелмейт, расположенные вдоль его простирания на протяжении 500 километров. Цель настоящей работы заключалась в оценке геохимической и геодинамической природы источников магматизма, формирующих магматические комплексы хр. Стелмейт. Синтез представленных в работе данных о строении хр. Стелмейт и составе слагающих его пород позволил сформулировать ряд выводов, имеющих принципиальную важность для построения адекватной модели геодинамической эволюции северо-западной акватории Тихого океана: 1) мафит-ультрамафитовая ассоциация пород северо-западного сегмента хр. Стелмейт была образована на конвергентной границе литосферных плит; 2) в формировании магматических комплексов хр. Стелмейт принимали участие деплетированные и обогащенные источники; 3) в районе 170° в.д., в пределах хребта Стелмейт, располагается крупная разломная зона, к северо-западу от которой в строении магматических комплексов участвуют ультраосновные породы, отсутствующие к юго-востоку от нее; 4) на всем простирании хребта Стелмейт спорадически встречаются магматические породы, в образовании которых не участвовали мантийные резервуары океанического типа.

Ключевые слова: океаническая литосфера, зоны субдукции, офиолитовые комплексы, мантийный магматизм, метаморфизм, геодинамика, северо-западная Пацифика **DOI:** 10.31857/S0016752522050119

введение

Важным элементом в реконструкции картины геодинамической эволюции литосферы северозападной акватории Тихого океана является хребет Стелмейт, расположенный непосредственно к югу от Алеутской островной дуги и ограниченный с запада северным окончанием вулканической цепи Императорских подводных гор, с севера Алеутским глубоководным желобом, с юга Императорским трогом и с востока разломной зоной Рэт. Хребет Стелмейт обладает морфологическими признаками, присущими типичным поперечным хребтам, расположенным в активных участках крупных трансформных разломов Мирового океана (например, Gasperini et al., 1997; Brunelli et al., 2006). Хребты этого класса, согласно (Kastens et al., 1998), представляют протяженные поднятия, простираюшиеся параллельно вмешаюшим их трансформным разломам. Следует заметить, что простирание хр. Стелмейт конформно не только ориентировке вмещающего его разлома, но и простиранию расположенных непосредственно к северу глубоководного Алеутского желоба и Алеутской островной дуги (рис. 1). В работе (Lonsdale, 1988) предполагается океаническая природа хр. Стелмейт, а его происхождение рассматривается как результат тектонического взброса блока океанической литосферы мелового возраста вдоль трансформного разлома. Данные о составе пород, слагающих хр. Стелмейт, отсутствовали вплоть до 2009 года, когда удалось получить обширный каменный материал, поднятый при драгированиях, проведенных на нескольких сегментах хребта в 201-ом рейсе немецкого научно-исследователь-



Рис. 1. Карта акватории северо-западной части Тихого океана с расположением станций драгирования НИС "Зонне", на которых были получены изученные породы.

ского судна (НИС) "Зонне". Позже (2016), в ходе 249-го рейса НИС "Зонне", был опробован также северо-западный сегмент хр. Стелмейт, который погружается в Алеутский глубоководный желоб. В результате драгирований, проведенных в обоих этих рейсах, было установлено, что в строении хр. Стелмейт участвует ассоциация пород, типичная для океанических магматических комплексов и включающая серпентиниты, габбро, диориты и базальты. Изучение петролого-геохимических особенностей драгированных пород позволило прийти к выводу, что серпентиниты и габброиды хр. Стелмейт представлены преимущественно членами мафит-ультрамафитовой ассоциации кумулятивного происхождения (Силантьев и др., 2018). Представленные в работе (Силантьев и др., 2019) данные об изотопном составе стронция и неодима в плутонических и вулканических породах северо-западного сегмента хр. Стелмейт свидетельствуют о том, что в их происхождении участвуют гетерогенные в геохимическом отношении источники магматизма. В работе (Силантьев и др., 2021) было также установлено, что изотопный состав и характер распределения высокозарядных редких элементов в амфиболитах, ассоциирующих с породами мафит-ультрамафитовой ассоциации северо-западного сегмента хр. Стелмейт, позволяют предполагать, что протолит этих пород был представлен дериватом толеитового расплава, родительского для N-MORB. Характерная

ассоциация минералов и *P-T*-параметры метаморфизма амфиболитов хр. Стелмейт могут указывать на то, что они являются продуктом субдукционного метаморфизма.

Таким образом, результаты, полученные при изучении коллекции образцов, собранной в 201-ом и 249-ом рейсах НИС "Зонне", свидетельствуют о том, что реальное строение, по крайней мере, северо-западного сегмента хр. Стелмейт не соответствует модельному образу, предполагающему его принадлежность к каноническому типу океанической литосферы. Коллекция, имеющаяся в распоряжении авторов, включала образцы, поднятые на девяти станциях драгирования, расположенных вдоль всего простирания хр. Стелмейт на протяжении около 500 км. Очевидно, что получение сведений о вариациях индикаторных петролого-геохимических параметров магматизма вдоль всего простирания хр. Стелмейт могут иметь принципиальную важность для построения адекватной модели геодинамической эволюции литосферы северо-западной Пацифики. Таким образом, главная цель настоящей работы заключалась в оценке геохимической и геодинамической природы источников магматизма, формирующих магматические комплексы хр. Стелмейт, являющегося важным геоструктурным элементом конвергентной границы плит северо-западной акватории Тихого океана.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследования послужила коллекция из 48 образцов, отобранная в ходе проведения 201-го и 249-го рейсов НИС "Зонне". Различные плутонические и вулканические породы, в полной мере характеризуют петрографическое разнообразие магматических пород, слагающих сегменты хр. Стелмейт, расположенные вдоль его простирания с юго-востока на северозапад (табл. 1). Данные о составе пород и породообразующих минералов для некоторых из изученных образцов ранее были приведены в работах (Силантьев и др., 2014, 2018, 2019, 2021; Краснова и др., 2013).

Изученные образцы представлены следующими петрографическими типами пород: серпентиниты (14 образцов), габбро (17 образцов), габбродиориты (1 образец), диориты (2 образца), базальты (9 образцов), меланократовые милониты (3 образца). кристаллокластические брекчии по габброидам (1 образец) и амфиболиты (1 образец) (табл. 1). Ультраосновные породы хр. Стелмейт. представленные серпентинитами, обладают неоднородной текстурой и типичной петельчатой структурой (обр. So249-DR45-5,7, So201-DR37-3,4) или полосчатой текстурой и милонитовой структурой (обр. So249-DR45-1,2,4, So249-DR47-6,9). В серпентинитах станции So201-DR37 наблюдаются отчетливые признаки пластичных деформаций (Краснова и др., 2013). Кристаллокласты плагиоклаза и пироксена в ультраосновных милонитах погружены в тонко перетертую матрицу, состоящую преимущественно из серпентина. В подчиненном количестве в серпентинитах присутствуют также тальк, актинолит, хлорит и магнетит. Образец So201-DR38-7 представлен крупным фрагментом литокласта из тектонической брекчии, крупный блок которой был драгирован на станции So201-DR38 (Силантьев и др., 2014). Степень серпентинизации ультраосновных пород варьирует от 70 до 100%. Протолитом серпентинитов являются лерцолиты и дуниты (станция So201-DR37) или пироксениты (станции So249-DR45, So249-DR47). Габбро, драгированные в 249-ом рейсе НИС "Зонне", представлены в различной степени катаклазированными породами, варьирующими в структурном плане от неизмененных аллотриоморфнозернистых лейкократовых разновидностей (обр. DR45-14, DR47-1,2,3, DR58-9) и уралитизированных офитовых габбро (обр. DR47-5,18,20, DR57-5, DR58-5,6,7) до интенсивно тектонизированных габброидов с хорошо проявленными признаками синтектонической перекристаллизации (обр.DR45-9, DR47-19). Габброиды сложены плагиоклазом, пироксеном и оливином, в различной степени замещенными вторичными актинолитом, хлоритом, и тальком. В изученной коллекции присутствуют также типичные милониты,

представленные меланократовыми породами, характеризующиеся наиболее высокой степенью перекристаллизации и интенсивным катаклазом: образцы DR45-4, DR47-17 и DR47-14. В первых двух из указанных образцов деформационное воздействие проявлено в перекристаллизации и бластезе слагающих эти породы плагиоклаза, клинопироксена и оливина, приводящей к образованию милонитовой матрицы, в которую погружены редкие реликты крупных зерен плагиоклаза с характерным изгибанием плоскостей спайности (рис. 2а, 2б). Милонит, представленный образцом DR47-14, состоит из тонкоперетертого микрогранобластового субстрата с редкими жилками, выполненными хризотилом. Порода сложена преимушественно серпентином и релкими пироксеном, оливином и плагиоклазом (рис. 2в). Все три образца были драгированы на северо-западном окончании хр. Стелмейт на станции So249-DR45 и расположенной в 18.5 км к ЮЮЗ от нее станции So249-DR47. Габбро-диориты (ст. So201-DR7. обр. DR7-12), обладающие габбро-офитовой структурой, и диориты (ст. So201-DR7, обр. Dr7-10,11) состоят из пироксена, плагиоклаза, калиевого полевого шпата и вторичных актинолита, хлорита, сфена и эпидота, а также скаполита (в обр. DR7-11) (Силантьев и др., 2014). Вулканические породы хребта Стелмейт представлены базальтами и диабазами. Неизмененные базальты (обр. DR45-21,22), драгированные на станции So245-DR45, имеют интерсертальную структуру и сложены клинопироксеном, плагиоклазом и шпинелью. Образец DR47-24 представлен пикритовым базальтом, крупные кристаллы оливина, плагиоклаза и шпинели которого вместе с основной массой, сложенной плагиоклазом и клинопироксеном, образуют порфировую структуру (Силантьев и др., 2019). Диабазы (обр. DR45-15,16,28, DR47-21, DR57-6, DR58-10), состоящие из актинолита, эпидота, хлорита, ильменита и магнетита, в различной степени сохранили следы долеритовой структуры. Амфиболиты, драгированные на станции So249-DR45 (обр. DR45-30), имеют гетеробластовую гранонематобластовую структуру и характерную сланцеватую текстуру (Силантьев и др., 2021). Эти поролы сложены сине-зеленым амфиболом. плагиоклазом и эпидотом. Образец литокластической брекчии (обр. DR60-4) состоит из крупных литокластов габброидов, сложенных уралитизированным пироксеном, соссюритизированным плагиоклазом и магнетитом, основная масса породы состоит из перекристаллизованных плагиоклаза и пироксена.

Анализ концентраций главных элементов в изученных образцах выполнен методом рентгенофлуоресцентного анализа на вакуумном спектрометре последовательного действия модели Ахios со сканирующим каналом AXIOS Advanced в ГЕОХИ РАН Т.Г.Кузьминой. Содержание РЗЭ и

DR57-6 DR57-6 - DR57-6 - DR57-6 - DR58-10 - DR47-21 ¹ , DR47-21 ¹ , DR47-24 ¹
- DR57-6 - DR58-10
- DR58-10
- – – – – – – – – – – – – – – – – – – –
l, DR47-21 ¹ , DR47-24 ¹
DR45-15, DR45-16, DR45-21, DR45-22 ¹ DR45-28 ¹

426

ШАБЫКОВА и др.

²⁰²²



Рис. 2. Микрофотографии в поляризованном свете прозрачных шлифов милонитов хр. Стелмейт – обр. DR45-4 (а), DR47-17 (б), DR47-14 (в).

некоторых сильно несовместимых элементов определялось по методике кислотной минерализации геологических образцов в открытой системе. Детальное описание этой методики приведено в работе (Силантьев и др., 2018). Исследования Rb—Sr и Sm—Nd изотопных систем проводили в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГЕОХИ РАН по стандартной методике. Для определения концентраций рубидия, стронция, самария и неодима применяли метод изотопного разбавления с использованием смешанных трассеров. Измерения проводились на многоколлекторном твердофазном масс-спектрометре Triton.

СОДЕРЖАНИЕ ГЛАВНЫХ И НЕСОВМЕСТИМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИЗУЧЕННЫХ ПОРОДАХ

Данные о содержании главных и несовместимых элементов в вулканических и плутонических породах хр. Стелмейт приведены в табл. 2. Классификационная диаграмма вулканических пород в координатах кремнезема и суммы щелочей (Cox et al., 1979)

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022

демонстрирует, что изученные образцы базальтов и диабазов, по содержанию кремнезема и суммы шелочей относятся к типичным пикро-базальтам и базальтам (рис. 3а). Пикро-базальты, представленные образцами DR47-24, DR45-22, характеризуются хорошей сохранностью и не обнаруживают следов метаморфических преобразований. в то время как диабаз, отнесенный к той же группе (DR57-6), судя по его минеральному составу испытал перекристаллизацию в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма. В поле состава базальтов попадают как точки составов образцов неизмененных пород (обр. DR45-21), так и диабазов (обр. DR45-15,16,28, DR47-21, DR58-10). Габбро по содержанию главных элементов соответствуют полю составов габброидов плутонических комплексов срединно-океанических хребтов (Miyashiro, Shido, 1980; Wilson, 1989). По геохимической классификации океанических габброидов, предложенной в (Miyashiro, Shido, 1980), составы этих образцов соответствуют габбро ранней и средней стадии эволюции магматического расплава родительского для MORB (рис. 3б). На ри-

ШАБЫКОВА и др.

Таблица 2. Содержание главных и редких элементов в породах хр. Стелмейт

Компо- нент	DR45- 1	DR45- 2	DR45- 4	DR45- 5	DR45- 7	DR45- 9	DR45- 14	DR45- 30	DR47- 1	DR47- 2	DR47- 3	DR47- 5	DR47- 6
SiO ₂	39.00	41.60	39.89	40.70	35.68	43.18	47.85	48.19	49.33	49.21	50.74	51.67	42.70
TiO ₂	0.06	0.08	0.85	0.06	0.06	1.14	0.59	1.04	0.20	0.42	0.60	0.43	0.02
Al_2O_3	1.47	3.73	11.63	1.84	2.31	15.61	20.22	13.30	23.38	18.57	18.10	15.07	2.01
FeO*	9.38	11.75	12.81	9.31	14.38	10.58	7.88	12.01	5.87	6.40	6.46	5.71	7.61
MnO	0.54	0.19	0.21	0.15	0.19	1.13	0.15	0.27	0.07	0.11	0.11	0.11	0.11
MgO	32.10	24.17	17.80	31.34	31.31	9.24	4.37	8.43	2.32	6.12	7.69	10.67	35.42
CaO	0.55	3.04	7.14	1.51	1.57	8.66	13.08	12.13	11.92	13.57	11.36	12.79	2.00
Na ₂ O	1.30	1.62	1.57	1.41	0.84	3.83	3.07	2.09	4.20	3.22	2.80	2.24	1.30
K ₂ O	0.15	0.25	0.23	0.13	0.14	0.31	0.29	0.09	0.22	0.12	0.13	0.13	0.04
P_2O_5	0.04	0.08	0.17	0.04	0.10	0.18	0.06	0.07	0.09	0.06	0.06	0.03	0.01
ППП	14.40	11.70	5.93	11.78	11.48	4.81	1.46	0.87	1.66	1.38	1.47	0.39	7.17
Сумма	98.99	98.21	98.23	98.27	98.07	98.67	99.02	98.49	99.26	99.18	99.51	99.24	98.39
Cr	3171	5276	1735	3901	3016	208.4	68.40	414.6	38.31	141.7	84.70	279.3	3792
Ni	949	1518	537	1692	1456	271.7	40.61	59.4	122.3	108.3	72.0	61.58	2388
Cs	0.07	0.10	0.09	0.04	0.05	1.62	0.16	0.01	0.01	nd	0.01	0.02	0.01
Rb	1.79	3.00	2.51	1.18	1.61	5.76	3.40	1.75	0.32	nd	0.64	0.78	0.31
Sc	9.15	18.35	22.57	13.00	15.35	34.42	39.66	39.85	41.63	nd	19.11	37.00	10.60
La	6.10	0.52	3.01	0.56	0.87	10.88	0.73	1.99	0.08	nd	1.39	0.52	0.07
Ce	24.97	0.29	6.58	0.61	1.38	51.60	2.37	5.48	0.28	nd	3.68	1.60	0.17
Pr	1.68	0.13	1.14	0.16	0.27	3.83	0.44	0.93	0.06	nd	0.58	0.31	0.02
Nd	7.24	0.67	6.07	0.78	1.31	18.27	2.70	5.35	0.43	nd	2.95	2.00	0.08
Sm	1.72	0.24	1.95	0.22	0.39	5.24	1.09	2.07	0.21	nd	0.93	0.86	0.02
Eu	0.42	0.09	0.74	0.07	0.13	1.64	0.54	0.86	0.06	nd	0.62	0.55	0.03
Gd	1.96	0.37	2.73	0.31	0.57	6.09	1.48	3.37	0.24	nd	1.33	1.35	0.05
Tb	0.29	0.08	0.47	0.06	0.10	1.03	0.29	0.62	0.05	nd	0.23	0.24	0.01
Dy	1.62	0.62	3.08	0.42	0.72	6.25	1.96	4.11	0.29	nd	1.47	1.64	0.13
Y	4.68	3.40	16.66	2.15	4.04	28.28	9.69	21.76	1.04	nd	7.13	8.70	0.80
Но	0.30	0.14	0.66	0.09	0.17	1.23	0.42	0.89	0.05	nd	0.31	0.35	0.03
Er	0.86	0.47	1.93	0.30	0.52	3.60	1.26	2.59	0.14	nd	0.91	1.00	0.12
Tm	0.12	0.07	0.28	0.04	0.08	0.50	0.18	0.37	0.02	nd	0.12	0.14	0.02
Yb	0.83	0.54	1.87	0.36	0.60	3.35	1.23	2.37	0.12	nd	0.83	0.90	0.15
Lu	0.12	0.08	0.28	0.05	0.10	0.48	0.18	0.36	0.02	nd	0.13	0.14	0.03
(La/Sm) _{cn}	2.23	1.36	0.97	1.60	1.40	1.31	0.42	0.61	0.24	nd	0.94	0.38	2.20

Таблица 2. Продолжение

Компо- ненты	DR47- 9	DR47- 10	DR47- 11	DR47- 12	DR47- 14	DR47- 17	DR47- 18	DR47- 19	DR47- 20	DR57- 5	DR58- 5A	DR58- 5B	DR58- 5C
SiO ₂	41.70	43.37	39.02	39.07	38.11	31.91	47.77	50.74	48.51	51.60	47.53	46.11	46.67
TiO ₂	0.02	0.03	0.08	0.24	0.77	0.22	0.52	0.55	0.20	0.52	0.34	0.26	0.30
Al_2O_3	1.68	2.27	3.17	5.96	10.25	19.12	19.18	15.25	22.44	15.44	16.89	18.97	16.38
FeO*	7.72	7.38	6.92	7.28	8.51	4.27	5.23	6.25	4.84	5.79	6.62	5.69	6.80
MnO	0.11	0.10	0.10	0.12	0.14	0.08	0.09	0.13	0.06	0.14	0.12	0.10	0.21
MgO	37.61	33.42	35.92	31.75	24.97	23.43	10.62	9.19	7.01	9.94	12.15	12.10	13.15
CaO	1.84	1.55	0.94	1.86	6.06	5.01	8.26	12.23	10.50	11.30	10.13	10.32	9.68
Na ₂ O	1.25	0.44	0.15	0.21	0.19	1.83	3.59	3.03	3.92	2.15	1.77	1.75	1.68
K ₂ O	0.03	0.09	0.01	0.02	0.00	0.04	0.26	0.16	0.34	0.34	0.14	0.05	0.24
P_2O_5	0.01	0.03	0.03	0.03	0.05	0.04	0.03	0.04	0.03	0.07	0.05	0.05	0.05
ППП	5.51	10.38	12.88	12.25	9.70	13.10	3.74	1.57	1.96	2.61	3.63	3.76	4.06
Сумма	97.48	99.05	99.22	98.79	98.75	99.05	99.29	99.13	99.81	97.29	95.74	95.40	95.16
Cr	3792	2466	nd	1973	1424	73.28	372.1	476.5	57.24	243.3	184.6	138.3	165.9
Ni	2093	2536	nd	1652	911	281.9	177.2	49.62	113.0	110.8	201.6	204.3	249.6
Cs	nd	0.06	0.04	0.06	0.01	nd	0.32	0.01	0.03	0.18	0.05	0.02	0.07
Rb	nd	1.46	0.54	0.54	0.23	nd	1.59	0.69	1.44	2.75	1.06	0.50	1.78
Sc	nd	11.23	13.46	15.65	26.21	nd	14.99	36.98	10.41	38.96	22.85	16.04	22.23
La	nd	0.07	0.07	0.28	0.94	nd	0.89	1.36	0.57	1.14	2.11	0.49	1.49
Ce	nd	0.20	0.20	1.04	3.68	nd	2.69	4.48	1.11	3.22	6.15	1.44	4.88
Pr	nd	0.02	0.04	0.19	0.74	nd	0.46	0.81	0.22	0.61	0.95	0.25	0.63
Nd	nd	0.10	0.21	1.11	4.35	nd	2.55	4.65	1.12	3.28	4.52	1.39	3.03
Sm	nd	0.04	0.09	0.43	1.60	nd	0.86	1.78	0.34	1.27	1.51	0.53	1.06
Eu	nd	0.03	0.07	0.19	0.61	nd	0.39	1.07	0.49	0.58	0.57	0.39	0.52
Gd	nd	0.09	0.17	0.69	2.38	nd	1.25	2.73	0.42	1.74	1.93	0.77	1.34
Tb	nd	0.02	0.03	0.13	0.42	nd	0.22	0.48	0.07	0.35	0.37	0.14	0.25
Dy	nd	0.15	0.27	0.83	2.72	nd	1.38	3.18	0.47	2.29	2.46	0.97	1.70
Y	nd	0.95	1.53	4.62	14.41	nd	7.27	15.40	2.24	11.76	13.08	4.89	8.26
Но	nd	0.04	0.06	0.18	0.58	nd	0.29	0.68	0.10	0.48	0.52	0.20	0.35
Er	nd	0.13	0.21	0.55	1.71	nd	0.83	1.93	0.28	1.46	1.57	0.61	1.04
Tm	nd	0.02	0.03	0.08	0.25	nd	0.12	0.28	0.04	0.20	0.23	0.08	0.15
Yb	nd	0.16	0.24	0.53	1.61	nd	0.74	1.74	0.25	1.31	1.54	0.54	1.01
Lu	nd	0.03	0.04	0.08	0.25	nd	0.11	0.27	0.04	0.19	0.22	0.08	0.14
(La/Sm) _{cn}	nd	1.10	0.49	0.41	0.37	nd	0.65	0.48	1.06	0.57	0.88	0.58	0.89

Таблица 2. Продолжение

Компо- ненты	DR58- 6	DR58- 7	DR58- 9	DR60- 4	DR61- 11	DR7- 10	DR7- 11	DR7- 12	DR38- 7	DR37- 3	DR37- 4	DR37- 9	DR37- 14
SiO2	49.56	50.53	47.82	48.20	49.65	56.20	58.20	58.50	38.80	85.60	71.10	41.30	39.30
TiO	0.32	0.42	1.12	1.42	0.39	0.70	0.72	0.86	0.02	0.07	0.05	0.05	< 0.01
AlaQa	15.26	13 91	15 31	12.73	13 75	17 38	15.88	17 01	1 16	0.13	0.48	2 36	2.07
FeO*	5.63	6.00	8 80	0.48	1.13	3 20	2.61	6.02	8.61	4.85	8 50	10.17	0.43
MnO	0.11	0.09	0.15	0.52	0.15	0.10	0.10	0.02	0.08	0.05	0.23	0.75	0.21
MgO	12.96	12 22	10.68	9.71	11 47	4 57	4 17	4 60	36 59	4.56	10.23	27.64	31.32
CaO	10.05	12.22	10.00	8.69	934	8 51	7.91	6 55	0.03	0.03	0.06	27.04	1 15
Na ₂ O	2.16	1 73	1.85	2.07	3 35	4.05	5.02	3 10	0.09	0.09	0.00	0.42	0.33
K ₂ O	0.31	0.18	0.25	0.34	1 47	3.82	3 51	1 14	0.03	0.08	0.07	0.15	0.11
P_2O_5	0.05	0.06	0.13	0.14	0.20	0.14	0.15	0.17	0.01	0.02	0.05	0.04	0.03
ППП	3.08	2.02	2.53	5.49	5.2	0.07	0.04	0.04	13.59	3.45	7.05	13.79	15.24
Сумма	96.42	97.30	96.76	93.30	94.21	98.83	98.31	98.11	99.01	99.44	98.94	100.01	100.27
Cr	141.9	430.2	260.2	246.9	681.1	nd							
Ni	112.2	123.8	200.7	120.0	249.8	13.63	10.44	9.11	nd	nd	nd	nd	nd
Cs	0.11	0.19	0.06	0.27	1.87	1.03	1.16	2.53	nd	0.22	0.04	0.03	0.01
Rb	2.10	1.73	1.69	4.91	12.49	126.44	100.01	33.92	nd	3.69	1.40	2.17	1.36
Sc	38.29	46.20	32.76	44.05	37.96	15.49	13.24	20.39	nd	3.20	4.30	13.20	10.80
La	0.59	0.83	2.54	4.62	3.57	31.12	37.71	12.59	nd	0.11	0.29	1.04	0.37
Ce	1.89	1.72	8.21	10.25	6.82	77.40	102.66	27.32	nd	0.06	0.30	0.15	0.03
Pr	0.28	0.40	1.25	1.83	1.15	9.34	12.40	3.43	nd	0.01	0.07	0.22	0.09
Nd	1.57	2.30	6.49	9.10	5.41	36.38	47.79	15.06	nd	0.04	0.33	1.01	0.40
Sm	0.66	0.98	2.34	3.11	1.73	7.28	9.91	3.45	nd	<0.013	0.07	0.27	0.12
Eu	0.38	0.49	0.88	1.15	0.59	1.26	1.03	1.25	nd	< 0.003	0.03	0.08	0.04
Gd	0.99	1.41	3.14	3.95	2.12	6.95	9.18	3.43	nd	< 0.01	0.10	0.33	0.16
Tb	0.20	0.29	0.61	0.77	0.38	1.15	1.54	0.61	nd	< 0.002	0.02	0.07	0.03
Dy	1.39	1.99	3.99	5.05	2.40	6.63	8.87	3.47	nd	0.01	0.11	0.44	0.25
Y	6.98	10.18	20.37	25.50	12.29	31.57	44.48	17.82	nd	0.12	0.60	2.61	1.62
Но	0.29	0.41	0.84	1.03	0.49	1.24	1.74	0.71	nd	0.01	0.02	0.10	0.06
Er	0.91	1.23	2.43	3.14	1.41	3.49	4.93	1.96	nd	0.01	0.07	0.31	0.19
Tm	0.13	0.16	0.33	0.43	0.19	0.49	0.70	0.28	nd	0.004	0.01	0.05	0.03
Yb	0.86	1.15	2.24	2.87	1.29	2.84	4.26	1.80	nd	0.02	0.09	0.37	0.23
Lu	0.13	0.17	0.32	0.41	0.20	0.38	0.54	0.24	nd	0.004	0.02	0.06	0.04
(La/Sm) _{cn}	0.56	0.54	0.68	0.93	1.30	4.14	3.68	3.54	nd	nd	2.19	2.51	1.97

Таблица 2. Окончание

Компонент	DR45-15	DR45-16	DR45-21	DR45-22	DR45-28	DR47-21	DR47-24	DR57-6	DR58-10
SiO ₂	48.57	45.87	45.84	43.27	47.78	47.23	43.25	43.04	49.21
TiO ₂	2.20	1.04	1.00	1.05	1.89	0.51	0.96	1.11	1.29
Al_2O_3	15.24	16.06	15.85	13.57	12.70	16.11	14.59	13.46	13.15
FeO*	11.88	9.43	8.94	9.35	11.04	9.59	7.74	9.01	8.95
MnO	0.21	0.17	0.15	0.53	0.52	0.31	0.14	0.35	0.19
MgO	7.28	10.07	11.19	14.54	9.46	9.26	15.87	12.51	9.88
CaO	9.31	11.13	10.38	8.28	9.06	10.75	10.37	7.48	8.44
Na ₂ O	3.38	2.07	2.16	2.70	3.56	3.10	2.39	1.85	2.44
K ₂ O	0.28	0.07	0.11	0.33	0.38	0.18	0.07	0.54	1.11
P_2O_5	0.21	0.06	0.07	0.08	0.19	0.05	0.05	0.12	0.16
ППП	0.00	2.75	2.96	5.05	2.02	1.62	3.44	9.84	4.08
Сумма	98.55	98.71	98.65	98.75	98.60	98.71	98.87	99.31	98.89
Cr	138.2	428.2	455.5	362.2	206.2	103.4	286.0	247.7	270.9
Ni	67.43	160.0	182.0	336.8	149.3	80.15	243.5	158.7	133.0
Cs	0.61	0.35	0.15	0.55	0.53	0.12	0.02	1.32	0.50
Rb	5.39	1.27	1.69	5.50	3.20	1.60	0.40	8.18	8.21
Sc	40.46	30.25	31.89	nd	nd	nd	nd	40.64	36.64
La	5.37	1.01	1.02	4.70	8.00	2.40	0.77	5.98	4.09
Ce	16.34	4.54	4.59	19.00	26.00	6.80	3.30	20.00	11.91
Pr	2.72	0.96	0.99	2.00	3.10	0.86	0.71	2.15	1.89
Nd	14.87	6.07	6.23	10.40	16.00	4.50	4.80	9.93	9.39
Sm	4.83	2.34	2.36	3.20	4.90	1.40	2.00	3.23	3.25
Eu	1.68	0.97	0.97	1.10	1.60	0.51	0.82	1.03	1.09
Gd	6.56	3.55	3.41	4.00	6.30	1.80	2.90	3.86	4.14
Tb	1.14	0.62	0.60	0.70	1.10	0.31	0.52	0.68	0.75
Dy	7.12	4.06	3.90	4.40	6.70	2.00	3.50	4.20	4.80
Y	36.77	21.24	21.11	21.00	34.00	10.00	18.00	18.72	24.36
Но	1.48	0.87	0.84	0.93	1.40	0.41	0.74	0.83	0.98
Er	4.15	2.55	2.44	2.70	4.00	1.20	2.20	2.36	2.86
Tm	0.58	0.37	0.35	0.40	0.56	0.18	0.31	0.32	0.40
Yb	3.61	2.42	2.29	2.60	3.70	1.20	2.00	2.01	2.64
Lu	0.54	0.37	0.34	0.39	0.52	0.18	0.30	0.27	0.38
(La/Sm) _{cn}	0.70	0.27	0.27	0.92	1.03	1.08	0.24	1.17	0.79

Примечание. nd – элемент не определялся; FeO* – все железо как FeO. Оксиды приведены в мас. %, редкие элементы – в г/т.; Данные о составе пород для образцов, драгированных на станциях So201-DR7,37,38 и So249-DR45,47 приведены согласно работам (Силантьев и др., 2014, 2018, 2019, 2021; Краснова и др., 2013).



Рис. 3. Вариации содержания кремнезема и щелочных компонентов в вулканических породах по (Cox et al., 1979) (a). (б) – Вариации содержания TiO₂ и SiO₂ в изученных габброидах и милонитах. Поля составов габбро ранней, средней и поздней стадий приведены по (Miyashiro, Shido, 1980). Синими крестиками показаны составы габбро из внутренних океанических комплексов CAX. Синим цветом отмечены породы, отобранные на станции драгирования So249-DR45, красным – So249-DR47, желтым – So201-DR37, фиолетовым – So201-DR38, голубым – So249-DR60, оранжевым – So249-DR61, розовым – So249-DR58, зеленым – So249-DR57, болотным – So201-DR7. Ромбами обозначены ультра-основные породы, квадратами – габбро и диориты, кружками – базальты и диабазы, звездочками – милониты.

сунке 3б особняком располагаются точки состава образцов меланократовых трех милонитов: DR45-4 (MgO = 17.80 mac. %). DR47-17 (MgO = = 23.43 мас. %) и DR47-14 (MgO = 24.97 мас. %), а также габбро-диоритов (обр. DR7-12) и диоритов (обр.DR7-10,11): MgO = 4.60; 4.57; 4.17 мас. % соответственно. Очевидно, протолит этих пород отличался от типичных габброидов внутренних океанических комплексов и не связан с продуктами фракционной кристаллизации толеитового расплава. Отклоняется от поля состава "габбро ранней стадии" также состав габброида, представленного образцом DR45-9 и который, как будет показано ниже, не связан с эволюцией магматического расплава родительского для N-MORB.

В координатах AFM большинство составов изученных габбро соответствуют полю состава габброидов срединно-океанических хребтов (рис. 4а). Габбро-диориты и диориты, драгированные на станции So201-DR7, попадают в поле состава океанических плагиогранитов (ОПГ). Следует заметить, что хотя изученные габбро-диориты (обр. DR7-12) и диориты (обр. DR7-10, 11), как и океанические плагиограниты, обнаруживают обогащенность легкими редкоземельными элементами, эти породы характеризуются существенно более высокими содержаниями калия и литофильных элементов: $K_2O = 1.14 - 3.82$ мас. %, Ba = 405-674 г/т, Sr = 282-551 г/т. Наблюдаемая в них ковариация содержаний калия и величины отношения Sm/Nd, как уже отмечалось в (Силантьев и др., 2014), кардинально отличатся от характерной для ОПГ (рис. 46). Как следует из рис. 46, точки состава изученных диоритов близки к составу континентальной коры, приведенному по (Rudnik, 2003). В тех же координатах точки состава типичных ОПГ располагаются вдоль тренда, характерного для продуктов высокотемпературной перекристаллизации (гидротермального анатексиса) океанических габброидов при участии водно-солевого флюида морского происхождения.

По характеру распределения редкоземельных элементов, нормированных к хондриту, плутонические и вулканические породы хр. Стелмейт соответствуют производным дифференциации как деплетированных, так и обогащенных расплавов (рис. 5). Образцы, драгированные на станциях So249-DR45, So249-DR47, So249-DR58 и So249-DR57, преимущественно являются представителями обедненных расплавов (обр. DR45-2, 5, 7; DR47-6, 10, 11, 12, 14; DR45-14; DR47-1, 5, 19; DR47-24; DR45-16, 21; DR57-5; DR58-5A-C, 6, 9, 10). Наряду с этим, среди изученных образцов присутствуют ультрамафиты (обр. DR45-1), габбро (DR45-9; DR61-11), а также вулканические и субвулканические породы (DR45-22,28; DR47-21; DR57-6), обнаруживающие очевидные признаки связи с обогащенными магматическим расплавами. Как уже было отмечено выше, в диабазах первичная (долеритовая) структура лишь слабо угадывается, а минеральный состав этих пород подразумевает их интенсивную перекристаллизацию. Однако, состав



Рис. 4. (а) – Вариации составов изученных габброидов в координатах АFM. Составы габброидов срединно-океанических хребтов выделены голубым полем, океанические плагиограниты (ОПГ) – розовым (приведены по – Силантьев и др., 2014). Все железо представлено как FeO*. (б) – Вариации содержания K₂O и величины отношения Sm/Nd в изученных габбро, габбро-диоритах и диоритах (приводится как в (Силантьев и др., 2014)). Состав габброидов из плутонических комплексов САХ показан мелкими синими крестиками. Точка состава континентальной коры (UCC) обозначена красной звездочкой по (Rudnik, Gao, 2003), SW – состав морской воды по (Piepgras, Wasserburg, 1987; Tachikawa et al., 2003).



Рис. 5. Характер распределения нормализованных к хондриту (Sun, McDonough, 1989) содержаний РЗЭ в изученных породах хребта Стелмейт. Астериксы – амфиболиты, крестики – брекчии. Остальные условные обозначения как на рис. 3.



Рис. 6. Характер вариаций параметров Al_2O_3/SiO_2 и MgO/SiO₂ в изученных серпентинитах и ультраосновных милонитах хр. Стелмейт. Приведены также составы пироксенитов, оливиновых пироксенитов и вебстеритов из мафит-ультрамафитовых ассоциаций офиолитовых комплексов (Тродос, Кипр по (Allen, 1975)) и задуговых бассейнов (хр. Ширшова (Силантьев и др, 2018). Состав силисифицированных перидотитов ст. So209-Dr37 приведен по (Силантьев и др., 2012).

базальта, представленного обр. DR45-22 и не обнаруживающего следов метаморфических преобразований, характеризуется обогащенным спектром распределения редкоземельных элементов, нормированных к хондриту, схожим со спектром, установленном в образце диабаза DR45-28, который был драгирован на той же станции. Спектры распределения РЗЭ в габбро, габбро-диоритах и диоритах юго-восточного окончания хр. Стелмейт (ст. So249-DR61, So201-DR7), в свою очередь, демонстрируют ярко-выраженную обогащенность легкими редкими землями. Положительная цериевая аномалия, наблюдаемая в серпентините (DR45-1), катаклазированном габбро (обр. DR45-9), и диабазах (обр. DR45-28, DR57-6) отражает эффект окисления трехвалентного церия до четырехвалентного состояния, сопровождающее низкотемпературное взаимодействие протолита этих пород с морской водой (например, German et al., 1991). В некоторых образцах ультраосновных пород (обр. DR45-6, 11), габбро (обр. DR47-19, 20) и габбро-диоритов (обр. DR7-10, 11) проявлена европиевая аномалия, отражающая специфику поведения плагиоклаза в магматической системе. Амфиболиты ст. So249-DR45, демонстрируют картину распределения нормированных к хондриту содержаний РЗЭ, близкую к наблюдаемой в типичных производных эволюции деплетированных расплавов, родительских для N-MORB.

Ультраосновные породы, представленные в изученной коллекции серпентинитами, суля по характеру вариаций свойственных им величин отношений Al₂O₃/SiO₂ и MgO/SiO₂, могут быть подразделены на три группы (рис. 6). К одной из них относятся серпентиниты, протолитом которых скорее всего являлись слабо- и умеренно деплетированные мантийные реститы (So249-DR45-1,5,6,7; So249-DR47-6,9,10; So201-DR37-14; So201-DR38-7). Очевидно, к этой же группе относятся образны So249-DR47-12 и So249-DR47-13. повышенные значения отношения Al₂O₃/SiO₂, которые, возможно, свидетельствуют о том, что протолит этих пород был представлен плагиоклазовыми перидотитами. Другая группа включает породы, первичный субстрат которых, возможно, относился к продуктам фракционной кристаллизации или был связан с мантийным реститогенными перидотитами, испытавшими взаимодействие с магматическим расплавом (So249-DR45-2; So201-DR37-9). При этом следует заметить, что пониженная величина отношения MgO/SiO₂ в абиссальных перидотитах может быть обусловлена не только процессом фракционной кристаллизации, но и серпентинизацией протолита этих пород. Образцы So201-DR37-3 и So201-DR37-4, характеризующиеся исключительно низкими значениями величины отношения MgO/SiO₂ (0.05 и 0.14, соответственно), представлены силисифицированными аподунитовыми серпентинитами, которые, согласно данным, приведенным в (Силантьев и др., 2012), испытали низкотемпературное выветривание в субаэральных условиях. На рис. 6 обозначены три главных геохимических тренда, определяемых процессами, ответственными за эволюцию состава ультрамафитов хр. Стелмейт. Точки состава высокомагнезиальных милонитов занимают правое поле диаграммы, приведенной на рис. 6, что связано с характерными для этих пород высокими значениями величины отношения Al₂O₃/SiO₂. Это отражает специфику их минерального и химического состава, диктуемую очевидным участием в строении этих пород, образованных за счет катаклаза, вещества ультрамафитов и габброидов, ассоциирующих с ними на станциях драгирования So249DR45 и So249DR47. Очевидно, параметры химического состава изученных милонитов определяются механической смесью вещества ультраосновных пород и габброидов, вовлеченных в процесс тектонической деформации корового субстрата. Рисунок 7 наглядно подтверждает это допущение.





Рис. 7. Характер ковариаций содержания MgO и Ni (a); а также MgO и Cr (б) в габброидах, ультрамафитах и милонитах хр. Стелмейт.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ Sr И Nd

Изотопный состав стронция и неодима был определен в 48 образцах, соответствующих всему петрографическому спектру пород хр. Стелмейт (табл. 3). Характер вариаций изотопных отношений стронция и неодима в изученных породах указывает на существование трех главных групп магматических пород, участвующих в строении хр. Стелмейт (рис. 8). К первой относятся образцы габброидов (ст. So249-DR47, So201-DR57, 58), базальтов (DR45-15, 16, 21, 28, DR58-10), милонитов (DR45-4), брекчированных габброидов (DR60-4) и амфиболитов (DR45-30). Эти породы обнаруживают изотопно-геохимическую связь с деплетированным источником, соответствующим мантийному резервуару, продуцирующему MORB. С другой стороны, отдельные образцы вулканических и плутонических пород, отобранных на тех же станциях. обладают геохимическими признаками островодужного происхождения и в отношении изотопного состава Nd соответствуют типичным вулканитам Алеутской дуги, составы которых приведены в (Костицын, 2004). Вторая группа образцов, включает серпентиниты, габбро, базальты и милониты, драгированные на станциях So249-47 и So249-45, которые при высоких и умеренно низких значениях ¹⁴³Nd /144Nd (>0.5129) обнаруживают высокие ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (>0.704). К третьей группе относятся образцы серпентинитов, габбро, габбро-диоритов и базальтов, которым свойственны высокие значения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (>0.704) и очень низкие ¹⁴³Nd /¹⁴⁴Nd (<0.5129). В этой группе выделяются образцы силисифицированных серпентинитов станции So201-37 и серпентиниты станции So249-45, представленные

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022

образцом DR45-1, в которых ¹⁴³Nd /¹⁴⁴Nd составляет 0.5125. Изотопный состав стронция является чутким индикатором степени изменения пород океанического фундамента при его взаимодей-



Рис. 8. Вариации изотопного состава стронция и неодима в изученных породах. Темно-сиреневой звездочкой обозначен состав деплетированного мантийного источника по (Workman, Hart, 2005); не залитой темно-сиреневой звездочкой – состав мантийного резервуара ЕШ по (Hanyu, Nakamura, 2000; Jackson, Dasgupta, 2008). Не залитая синяя звездочка – морская вода по (Piepgras, Wasserburg, 1987; Tachikawa et al., 2003). Голубые мелкие крестики – базальты Восточно-Тихоокенанского Поднятия, розовые косые крестики – островодужные базальты Алеутской островной дуги по (Костицын, 2004). Не залитый крупный синий ромб – обр. DR45-1. Остальные условные обозначения, как на рис. 3 и 4.

Таблица 3.	Результат	ы исследов	ания Rb-Sr	и Sm-Nd и	130ТОПНЫХ (систем в пс	родах хре	бта Стели	лейт				
Образец	Rb, Γ/T	Sr, r/T	$^{87}\mathrm{Rb}/^{86}\mathrm{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$^{87}\mathrm{Sr}/^{86}\mathrm{Sr}$	$\pm 2\sigma$	Sm, r/T	Nd, Γ/T	$^{147}\mathrm{Sm}/^{144}\mathrm{Nd}$	$\pm 2\sigma$	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	±2σ	εNd (T)
DR45-1	1.73	36.90	0.1354	0.0004	0.708860	0.000006	1.59	6.79	0.14191	0.00001	0.512502	0.000006	-2.2
DR45-2	3.32	19.51	0.4925	0.0002	0.707276	0.00000	0.25	0.70	0.21457	0.00001	0.512768	0.000008	2.4
DR45-4	2.6	105.4	0.0725	0.0000	0.703237	0.000007	1.9	6.0	0.19367	0.00001	0.513072	0.000002	8.5
DR45-5	1.22	8.24	0.4298	0.0002	0.708760	0.000010	0.20	0.69	0.17300	0.00002	0.512733	0.000006	2.0
DR45-7	1.8	14.8	0.3520	0.0002	0.708568	0.000004	0.4	1.3	0.17429	0.00001	0.512849	0.000012	4.3
DR45-9	5.64	129.78	0.1258	0.0001	0.705180	0.000003	5.14	17.65	0.17608	0.00009	0.512775	0.00004	2.8
DR45-14	4.26	254.49	0.0485	0.0000	0.703493	0.000004	1.08	2.68	0.24442	0.00003	0.513163	0.000019	9.6
DR45-15	5.7	205.7	0.0796	0.0001	0.703336	0.000008	4.8	15.0	0.19328	0.00001	0.513127	0.000002	9.6
DR45-16	1.5	9.99	0.0426	0.0000	0.702842	0.000010	2.4	6.2	0.23180	0.00001	0.513155	0.000002	9.8
DR45-21	1.7	123.9	0.0407	0.0000	0.702772	0.000006	2.3	6.2	0.22632	0.00001	0.513167	0.000003	10.1
DR45-22	6.08	182.37	0.0963	0.0001	0.703643	0.000004	3.17	10.43	0.18360	0.00001	0.512859	0.00000	4.4
DR45-28	3.46	175.25	0.0571	0.0000	0.703454	0.000006	5.01	16.66	0.18173	0.00003	0.512993	0.000016	7.0
DR45-30	2.0	76.6	0.0763	0.0000	0.703452	0.000003	2.1	5.5	0.23298	0.00001	0.513100	0.000006	8.7
DR47-1	1.74	294.57	0.0171	0.0000	0.702614	0.000010	0.49	1.75	0.16896	0.00002	0.513108	0.000015	9.4
DR47-2	1.78	224.53	0.0230	0.0000	0.702626	0.000004	0.93	2.32	0.24188	0.00006	0.513126	0.00000	9.2
DR47-3	1.3	227.8	0.0167	0.0000	0.702541	0.000004	1.1	3.5	0.18828	0.00006	0.513088	0.000014	8.8
DR47-5	0.8	201.6	0.0118	0.0000	0.702577	0.000005	0.8	2.1	0.24213	0.00001	0.512981	0.000006	6.3
DR47-6	0.27	6.32	0.1234	0.0002	0.706858	0.000004	pu	pu	pu	pu	pu	pu	pu
DR47-9	0.09	2.51	0.1077	0.0004	0.704197	0.000017	pu	pu	pu	pu	pu	pu	pu
DR47-10	1.7	12.5	0.4019	0.0001	0.707710	0.000005	0.03	0.1	0.20033	0.00005	0.512957	0.000017	6.2
DR47-11	0.6	5.6	0.2927	0.0001	0.706911	0.000006	0.1	0.2	0.24335	0.00002	0.513112	0.000013	8.9
DR47-12	0.6	8.2	0.2027	0.0001	0.706412	0.000007	0.4	1.0	0.24000	0.00002	0.513083	0.000005	8.3
DR47-14	0.2	16.5	0.0435	0.0001	0.704437	0.000012	1.6	4.3	0.22183	0.00001	0.513162	0.000003	10.0
DR47-17	0.30	481.97	0.0018	0.0000	0.705582	0.000004	0.65	2.54	0.15386	0.00001	0.513102	0.00000	9.4

436

ШАБЫКОВА и др.
Окончание	
Таблица 3.	

ГЕОХИМИЯ	том 67	№ 5	202
LOWIND	10101 07	142 5	202

ЕОХИМ	Образец	Rb, r/T	Sr, r/T	$^{87}\mathrm{Rb}/^{86}\mathrm{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$^{87}\mathrm{Sr}/^{86}\mathrm{Sr}$	$\pm 2\sigma$	Sm, r/T	Nd, r/T	Nd Nd	±2σ	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	$\pm 2\sigma$	εNd (T)
лия	DR47-18	2.0	304.9	0.0185	0.0000	0.702612	0.000004	1.0	2.8	0.20562	0.00000	0.513127	0.000005	9.5
т	DR47-19	0.9	289.4	0.0085	0.0000	0.702567	0.000005	1.8	4.7	0.23053	0.00001	0.513140	0.000004	9.5
том б	DR47-20	1.67	288.14	0.0167	0.0000	0.702525	0.000006	0.31	1.04	0.18210	0.00002	0.513125	0.000017	9.6
67	DR47-21	1.78	269.28	0.0191	0.0001	0.704368	0.000008	1.38	4.41	0.18955	0.00001	0.512976	0.000012	6.6
Nº :	DR47-24	0.47	234.46	0.0058	0.0000	0.704948	0.000005	1.88	4.58	0.24830	0.00001	0.513187	0.000008	10.3
5	DR57-5	3	122	0.0705	0.0001	0.703205	0.000007	1.2	3.3	0.22289	0.00008	0.513026	0.000006	7.4
2022	DR57-6	6	29	0.8875	0.0008	0.708319	0.000007	3.0	10.1	0.18106	0.00001	0.512832	0.000010	3.9
	DR58-5A	1	171	0.0195	0.0000	0.703657	0.000004	1.4	4.2	0.19370	0.00001	0.513132	0.000006	9.7
	DR58-5B	1	171	0.0098	0.0000	0.703465	0.000005	0.5	1.4	0.21851	0.00001	0.513144	0.000012	9.7
	DR58-5C	2	145	0.0365	0.0001	0.703521	0.000007	1.0	3.0	0.19373	0.00002	0.512974	0.000012	6.6
	DR58-6	2	156	0.0418	0.0001	0.703776	0.000005	0.6	1.5	0.24123	0.00001	0.513004	0.000007	6.8
	DR58-7	2	119	0.0437	0.0001	0.703089	0.000005	0.9	2.3	0.24097	0.00003	0.513016	0.000013	7.0
	DR58-9	2	138	0.0377	0.0001	0.703613	0.000004	2.4	7.0	0.20442	0.00001	0.513100	0.000006	9.0
	DR58-10	6	127	0.1984	0.0001	0.704118	0.000006	3.1	9.5	0.19412	0.00001	0.513080	0.000003	8.6
	DR60-4	5	127	0.1163	0.0001	0.703690	0.000010	2.9	9.0	0.19584	0.00001	0.513049	0.000005	8.0
	DR61-11	13	69	0.5444	0.0007	0.704989	0.000006	1.6	5.4	0.17781	0.00001	0.512711	0.000005	1.6
	DR7-10	98	414	0.6885	0.0006	0.707411	0.000005	6.3	29.8	0.12882	0.00000	0.512736	0.000008	2.5
	DR7-11	89	358	0.7183	0.0011	0.707633	0.000007	7.7	37.7	0.12295	0.00000	0.512729	0.000005	2.4
	DR7-12	34	280	0.3468	0.0002	0.704629	0.000006	2.9	12.6	0.13983	0.00001	0.512748	0.000008	2.6
	DR38-7	101	242	1.2068	0.0010	0.707777	0.000005	2.4	10.5	0.13732	0.00001	0.512437	0.000008	-3.5
	DR37-3	2.8	2.8	2.9281	0.0029	0.710365	0.000003	0.02	0.1	0.2198	0.00001	0.512554	0.000012	-1.9
	DR37-4	1.2	7.2	0.5051	0.0005	0.708962	0.000003	0.1	0.3	0.1686	0.00001	0.512505	0.000003	-2.4
	DR37-9	2.0	15.1	0.3849	0.0003	0.708874	0.000002	0.3	1.1	0.1649	0.00000	0.512504	0.000004	-2.4
	DR37-14	1.4	9.4	0.4170	0.0004	0.708428	0.000003	0.2	0.5	0.1743	0.00001	0.512529	0.000008	-2.0
	Примечание приведенны	э. nd – элемен й в (Красноі	нты и их изс ва, 2014).	этопные отнс	шения не ог	іределялись і	из-за очень н	низких конц	ентраций; ε]	Nd (Т) был р	ассчитан на	возраст, сост	авляющий 6	2.5 млн лет,

МАГМАТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ХРЕБТА СТЕЛМЕЙТ



Рис. 9. Корреляция величин изотопного отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr и ППП в изученных породах. Условные обозначения как на рис. 3.

ствии с морской водой и ее гидротермальными дериватами. Поскольку большая часть проанализированных пород обнаруживает признаки метаморфического преобразования: уралитизация в базальтах и габбро, серпентинизация и силисификация в ультраосновных породах, широкий диапазон вариаций величины ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в изученных образцах на рис. 8 на первый взгляд является отражением степени изменения пород.

Справедливость этого заключения иллюстрирует рис. 9, на котором отчетливо проявлена положительная корреляция между изотопным отношением ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr и потерями при прокаливании (ППП) образцов при процедуре их подготовки к рентгено-флуоресцентному анализу. Рис. 9 позволяет также судить о характере взаимосвязи между величиной изотопных отношений стронция и содержанием MgO в протолите породы, которая подвергалась гидратации. Очевидно, что перидотиты, являясь наиболее магнезиальными породами океанического фундамента, обнаруживают высокие отношения⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, достигающие нередко значения, характерного для морской воды. В изученных базальтах и габброидах, как видно из рис. 9, эта тенденция проявлена не столь резко, как в ультраосновных породах. Ранее, в (Verma, 1992), было показано, что подводное выветривание MORB приводит лишь к незначительному увеличению в них величины ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr и слабому уменьшению значения ¹⁴³Nd /¹⁴⁴Nd. Следует заметить, что, судя по данным, приведенным на рис. 9, изотопные метки стронция габбро-диоритов и диоритов ст. So201-DR7, скорее всего, соответствуют таковым в протолите этих пород. Существующие данные позволяют предполагать, что метаморфизм изверженных пород основного состава в широком диапазоне Р-Т-условий не сопровождается заметным привносом-выносом большинства редких элементов (в том числе РЗЭ) (Bartley, 1986; Ghatak et al., 2012; Xiao et al., 2013). Таким образом, есть основания считать, что величина отношения (La/Sm)_{сп} в базальтах, диабазах и габбро из изученной коллекции, являясь индикатором степени обогащенности родительских для них расплавов, не испытала существенного изменения при метаморфизме этих пород, протекавшем, как это следует из их минерального состава, преимущественно в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма. Имея в виду все вышесказанное, можно полагать, что характер вариаций величин (La/Sm)_{cn} и ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr на рис. 10 отражает, преимущественно, разнообразие геохимических параметров протолита изученных базальтов, диабазов и габбро. В тех же образцах установлена обратная корреляция между величиной (La/Sm)_{cn} и изотопным отношением ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (рис. 10б).

Изученные серпентиниты, в отличие от пород основного состава, не обнаруживают признаков корреляции между характерными для них значениями (La/Sm)_{сп} и ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Это связано с гораздо более резким увеличением изотопного отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в зависимости от степени серпентинизации протолита ультраосновного состава. Однако, отчетливая отрицательная корреляция намечается между (La/Sm)_{сп} и ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (рис. 11). Рис. 11 демонстрирует возможное присутствие среди изученных образцов ультраосновных пород, протолит которых характеризовался различной степенью деплетированности. Обращает на себя внимание схожесть использованных на рис. 11 параметров состава образца DR45-1 и образцов силисифицированных в субаэральных условиях серпентинитов со станции So201-DR37. Серпентинит, представленный этим образцом, обнаруживает также аномально высокое для абиссальных перидотитов содержание Nd: 7.24 г/т.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ХРЕБТА СТЕЛМЕЙТ: ГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Приведенные выше данные о геохимических особенностях пород, относящихся к магматическим комплексам, участвующим в строении различных сегментов хр. Стелмейт на протяжении всего его простирания с ВЮВ на ЗСЗ, позволяют предпринять попытку реконструкции геохимической природы источников магматизма и геодинамических режимов, определивших строение литосферы рассматриваемой акватории Тихого оке-



Рис. 10. Ковариации между величиной отношения (La/Sm)_{cn} и изотопным составом стронция (а) и неодима (б) в изученных базальтах, диабазах и габбро хр. Стелмейт. Шестиконечной залитой синим звездочкой обозначен состав амфиболита станции So249-DR45. Голубые мелкие крестики – базальты Восточно-Тихоокенанского Поднятия, розовые косые крестики – островодужные базальты Алеутской островной дуги по (Костицын, 2004). Другие обозначения как на рис. 3 и 4.

ана. На основании полученных данных можно представить следующий субдолготный профиль, описывающий картину распределения изотопногеохимических параметров источников магматизма, ответственных за формирование плутонических и вулканических пород, слагающих хр. Стелмейт вдоль его простирания на расстоянии около 500 км (рис. 12). Данные, приведенные на рис. 12а, свидетельствуют о том, что, судя по результатам драгирований, проведенных в 201-ом и 249-ом рейсах НИС "Зонне", породы ультраосновного состава, ассоциирующие с габбро, диабазами и базальтами, распространены только в его северозападной части, ограниченной с юго-востока примерно на 170°30' в.д. В то же время, к юго-востоку от этой условной границы серпентиниты не были обнаружены, но распространены плутонические породы основного состава и продукты вулканизма. Как уже было отмечено выше, среди изученных серпентинитов северо-западного сегмента хр. Стелмейт на станциях драгирования So249-DR45, So201-DR37 и So201-DR38 присутствуют породы, характеризующиеся очень низкими изотопными отношениями неодима (рис 12б). Величина ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd в абиссальных перидотитах, гидратированных при очень высоком значении отношения вода/порода (W/R ≥ 10000) согласно (Snow, Reisberg, 1995; Delacour et al., 2008), может достигать очень низких значений, сопоставимых с полученными в настоящей работе. Этот эффект, по мнению А. Делакур с коллегами

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022

(Delacour et al., 2008), отражает длительное экспонирование абиссальных перидотитов на поверхности океанического дна. В образцах серпентинитов, драгированных на ст. So201-37 величина ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd составляет 0.51241, близкие значения



Рис. 11. Ковариации между изотопным составом неодима и величиной отношения (La/Sm)_{cn} в серпентинитах хр. Стелмейт. Оранжевым крапом показано поле составов силисифицированных серпентинитов ст. So201-DR37. Обозначения как на рис. 8.



Рис. 12. Характер распределения величины изотопного отношения 143 Nd / 144 Nd в изученных породах вдоль всего простирания хр. Стелмейт (а) и в породах, драгированных в его северо-западном секторе (б). Зеленым крапом обозначена северо-западная часть хр. Стелмейт, где среди драгированных пород преобладают ультрамафиты; сиреневым крапом показана центральная и юго-восточная области хр. Стелмейт, в которых ультрамафиты среди драгированных пород отсутствуют. ЕМ II приведена по (Hanyu, Nakamura, 2000; Jackson, Dasgupta, 2008), DMM и HIMU – по (Workman, Hart, 2005; Jackson et al., 2008). Условные обозначения те же, что на рис. 3 и 4.

изотопного отношения Nd имеет образец DR45-1, драгированный на ст. So240-45: ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = = 0.51250. Следует заметить, что аполерцолитовые серпентиниты со станции So201-DR37 ассоциируют с силисифицированными аподунитовыми серпентинитами, являющимися продуктами субаэрального выветривания. Образцы серпентинитов ст. So201-DR37, изученные в работе (Краснова, 2014), характеризуются также сильно радиогенными изотопными отношениями ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, а один них (So201-DR37-14) имеет аномально высокие отношения ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. Полученные для тех же образцов серпентинитов изотопные характеристики кислорода превышают типичные значения d¹⁸O для океанических серпентинитов и близки по значениям к осадкам (Краснова, 2014). Примечательно, что величина ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd в этих образцах характеризуется строго отрицательной корреляцией с величиной d¹⁸О в породе. Наиболее правдоподобным объяснением этого является воздействие на ультраосновной субстрат метеорных вод при субаэральном выветривании. Протолитом аполерцолитовых серпентинитов ст. So201-DR37 по (Краснова, 2014), являлся мантийный субстрат с изотопными характеристиками DMM, который испытал частичное плавление, возможно, под влиянием Гавайского мантийного плюма. Наблюдаемый на рис. 8 резкий сдвиг изотопного состава Nd в аполерцолитовых серпентинитах ст. So201-37 и в обр. DR45-1 от точки состава DMM в свете приведенных выше данных должен отражать эффект серпентинизации протолита этих пород при высоких значениях отношения

метить, что помимо других признаков, несомненно, отражающих геохимические эффекты серпентинизации (высокие значения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr и ППП), образец DR45-1 характеризуется особенностями состава, которые не могут быть объяснены влиянием этого процесса. К таким особенностям относятся очень высокое содержание Nd и высокое значение параметра (La/Sm)_{сп}, резко отличаюшие этот образец от других образцов серпентинитов, драгированных в северо-западном сегменте хр. Стелмейт. Таким образом, возникает проблема, связанная с возможным присутствием в рассматриваемом районе хр. Стелмейт ультраосновных пород, изотопно-геохимические параметры которых соответствуют таковым или в древнем коровом субстрате, или в мантийном резервуаре типа ЕМ II, изотопный облик которого определяет, по (Kimura et al., 2007), вещество кристаллического фундамента и осадков субдуцируемого литосферного слэба. Однако, образец DR45-1 – не единственный представитель пород, драгированных на хр. Стелмейт, петрографические и геохимические особенности которых позволяют рассматривать их как чужеродные для океанической коры образования. На станции So201-DR38, расположенной к юго-востоку от ст. So249-DR45, была драгирована крупная глыба тектонической брекчии. Породы, фрагменты которых в виде литокластов включены в матрицу этой брекчии, представлены преимущественно серпентинитами (в том числе, изученным в настоящей работе обр. So201-DR38-7), долеритами и базальтами. Кроме перечисленных типов пород, среди лито-

W/R (вода/порода). В этой связи необходимо за-



Рис. 13. Характер распределения величины отношения (La/Sm)_{cn} в изученных породах вдоль простирания северо-западного (а) и юго-восточного сегментов хр. Стелмейт. Интервалы значений (La/Sm)_{cn} для N-MORB и P-MORB приведены по (Wilson, 1989).

кластов встречен фрагмент двуслюдяного сланца, сложенного флогопитом, мусковитом, плагиоклазом и кордиеритом. Подобные метапелиты не характерны для океанической коры и остается открытым вопрос о том, как фрагмент этого двуслюдяного сланца попал в тектоническую брекчию, большая часть литокластов которой представлена породами мафит-ультрамафитовой ассоциации. На самой юго-восточной из рассмотренных станций драгирования — станции So201-DR7 подняты габбро-диориты и диориты (обр. So201-DR7-10,11,12), минеральный состав которых также как геохимические особенности, не позволяют относить их к продуктам магматизма океанических зон спрединга. Таким образом, на всем простирании хребта Стелмейт спорадически встречаются породы, в образовании которых не участвовали мантийные резервуары океанического типа. Вместе с тем, имея в виду критическое значение для геодинамических построений находок на хребте Стелмейт пород, чужеродных океанической литосфере, следует помнить о возможности их ледового транспорта в северо-западную акваторию Тихого океана. Например, в работе (Полякова, 2007) указывается, что в январе-апреле плавучие льды из Охотского моря дрейфуют в северо-западную часть Тихого океана, а льды Берингова моря движутся на юго-запад вдоль восточного побережья п-ова Камчатка. Однако, следует заметить, что фрагменты пород с приведенными выше аномальными изотопно-геохимическими и петрографическими особенностями не обнаруживают морфологических признаков, характерных для продуктов ледового транспорта.

Ранее в (Силантьев и др., 2018) было предположено, что большая часть ультраосновных пород, драгированных на станциях So249-DR45 и So249-DR47, судя по их минералогическим и геохимическим особенностям, представлена серпентинизированными ультраосновными кумулатами, близкими к членам мафит-ультрамафитовой ассоциации урало-аляскинского типа. Новые изотопно-геохимические данные, приведенные в настоящей работе, свидетельствуют в пользу этого предположения. В петрографическом отношении ультраосновные породы северо-западного сегмента хр. Стелмейт близки к ксенолитам габбро, верлитов, клинопироксенитов и оливиновых клинопироксенитов, выносимым к поверхности вулканическими породами Алеутской островной дуги (например, на о-ве Адак (Nadin et al., 2014)).

На указанных выше станциях, с породами ультраосновного состава ассоциируют габбро, базальты и измененные долериты. Результаты сопоставления изотопно-геохимических характеристик этих пород дают основание полагать, что в северо-западном сегменте хр. Стелмейт присутствуют две, контрастные в геохимическом отношении, мафит-ультрамафитовые ассоциации. Одна из них, представленная обр. DR45-28, DR45-22 (базальты) и DR45-9 (габбро), относится к производным магматизма, ответственного за образование обогащенных базальтоидов семейства OIB. Ко второй группе относятся вулканические и плутонические породы. связанные с источником магматизма, генерирующего деплетированные толеитовые расплавы (обр. DR45-14; DR47-1, 2,18,19,20 – габбро; DR47-21, DR47-24 – базальты) (рис. 13а). Как было показано в (Силантьев и др., 2019), в некоторых из изученных образцов базальтоидов хр. Стелмейт наблюдается отрицательная аномалия нормированного к хон-

дриту содержания Nb и положительная Ba, U, и Sr, что позволяет относить эти породы к продуктам субдукционного (островодужного) магматизма.

Судить о природе источников магматизма в юго-восточном сегменте хр. Стелмейт можно по изотопно-геохимическим параметрам образцов. драгированных на станциях So249-DR57. 58, 60. 61 и So201-DR7. К сожалению, порода, представленная образцом DR57-6 (диабаз) сильно изменена, поэтому интерпретация ее геохимической природы сильно затруднена. В противоположность этому, на ст. So249-DR58 были драгированы слабо измененные габброилы (обр. DR58-5A-C. DR58-7,9) и долериты (DR58-10), в которых изотопно-геохимические параметры протолита могли сохраниться. Судя по значению изотопных отношений ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr и ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd. все магматические породы этой станции обнаруживают признаки происхождения из расплава, связанного с мантийным резервуаром типа DMM (рис. 13б). Вероятно, протолит брекчированных габброидов ст. So249-DR60 характеризовался такой же геохимической природой. Габбро, драгированные на ст. So249-DR61, характеризуются пониженным относительно резервуара DMM значением изотопного отношения ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (0.51271) при 87 Sr/ 86 Sr = 0.7049, а также высоким, не свойственным габброидам СОХ, содержанием К₂О (табл. 2 и 3). Поэтому эти породы навряд ли могут относиться к продуктам плавления малоглубинной мантии, типичным для зон океанического спрединга. Диабаз, представленный образцом DR57-6, характеризуется изотопно-геохимическими параметрами, отличными от типичных для MORB, однако, учитывая сильную измененность этой породы, дать уверенную оценку геохимической природы ее протолита не представляется возможным.

Диориты и габбро-диориты станции So201-DR7, как было подчеркнуто выше, по своим изотопногеохимическим характеристикам не могут быть отнесены к продуктам магматизма СОХ. Следует заметить, что в (Краснова, 2014) диориты с этой станции были продатированы Rb-Sr методом. Оценка возраста этих пород (пока единственная для хр. Стелмейт) составила 62.5 ± 1.4 млн лет. Примечательно, что эта оценка согласуется с мел-палеогеновым возрастом фундамента хр. Стелмейт, полученного геофизическими методами (Lonsdale, 1988). В геодинамической модели происхождения хр. Стелмейт, предложенной в (Lonsdale, 1988), он рассматривается как блок океанической литосферы мелового возраста, выведенный на поверхность при тектоническом взбросе. Однако диориты ст. So201-DR7, имея тот же возраст, судя по приведенным выше данным, чужеродны океанической литосфере. Возможно, это противоречие можно устранить в рамках новой геодинамической модели, рассмотренной в (Силантьев и др.,

2021). В этой модели предполагается, что ассоциации магматических и метаморфических пород, наблюдаемых в хр. Стелмейт, были образованы на конвергентной границе литосферных плит, в зоне субдукции, образованной не позже 55– 50 млн лет тому назад и предшествующей современной Алеутской дуге. В соответствии с этим геодинамическим сценарием на месте старой зоны субдукции формировался офиолитовоый разрез, все литологические компоненты которого в настоящее время можно наблюдать на ст. So249-DR45. В контексте рассмотренной модели диориты и габбро-диориты ст. So201-DR7 могут быть отнесены к плутоническим производным островодужного (надсубдукционного) магматизма.

Одной из характерных особенностей хребта Стелмейт являются признаки крупно амплитудных вертикальных движений, наиболее четко проявленные в районе расположения станиий драгирования So249-DR47 и So201-DR38. В (Силантьев и др., 2012) приведены данные, свидетельствующие о том, что отдельные сегменты хребта в результате этих тектонических процессов могли воздыматься над поверхностью океана. Ярким петрографическим свидетельством присутствия в районе указанных станций крупной разломной зоны являются поднятые на ст. So249-DR47 конгломераты, содержащие гальки и фрагменты всех петрографических типов пород, обнаруженных при драгированиях в северо-западном сегменте хр. Стелмейт (рис. 14). Эта гипотетическая зона разлома, судя по приведенным выше данным, делит хребет Стелмейт на два главных сегмента, характеризующихся различными по петрографическому составу комплексами пород: северо-западный, в котором распространены ультраосновные породы, ассоциирующие с габбро, диабазами и базальтами; и юго-восточный, в котором эта ассоциация пород отсутствует, а распространены габброиды (рис. 14). С одной стороны, этот характер распределения петрографических типов пород вдоль простирания хр. Стелмейт, возможно, связан с недостаточной опробованностью его юго-восточного сегмента. С другой стороны, нельзя исключить того, что на северо-западе хр. Стелмейт в результате крупного тектонического события были выведены к поверхности более глубинные блоки литосферы, чем в юго-восточном его сегменте.

Синтез всех полученных к настоящему времени сведений о строении хр. Стелмейт и составе слагающих его пород позволяет сформулировать ряд выводов, которые следует иметь в виду при построении адекватных геодинамических моделей образования магматических комплексов и их источников в рассматриваемой акватории северо-запада Тихого океана:



Рис. 14. Возможное расположение крупной разломной зоны, разделяющей северо-западный и юго-восточный сегменты хр. Стелмейт (обозначено красным контуром). На врезке — фотография конгломерата, содержащего гальку всех петрографических типов пород из мафит-ультрамафитового комплекса хр. Стелмейт (обр. So249-DR47-26).

 Мафит-ультрамафитовая ассоциация пород северо-западного сегмента хр. Стелмейт была образована на конвергентной границе литосферных плит;

 В формировании, магматических комплексов хр. Стелмейт принимали участие как деплетированные, так и обогащенные источники;

3. В районе 170° в.д., в пределах хребта Стелмейт, располагается крупная разломная зона, к северо-западу от которой в строении магматических комплексов участвуют ультраосновные породы, отсутствующие к юго-востоку от нее;

4. На всем простирании хребта Стелмейт спорадически встречаются магматические породы, в образовании которых не участвовали мантийные резервуары океанического типа.

Рейсы НИС "Зонне" SO201 и SO249 проводились в рамках проектов KALMAR (2009г.) и BERING (2016г.) при финансовой поддержке Министерства образования и науки ФРГ. Настоящее исследование осуществлялось за счет средств, выделяемых из бюджета на исследования, ведущиеся по теме 0137-2019-0012 "Петрология, геохимия и геодинамика процессов образования и эволюции литосферы океанов и континентов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Костицын Ю.А. (2004) Sm-Nd и Lu-Hf изотопные системы Земли: отвечают ли они хондритам? Петрология **12** (5), 451-466.

Краснова Е.А., Портнягин М.В., Силантьев С.А., Хернле К., Вернер Р. (2013) Двух-стадийная эволюция мантийных перидотитов разломной зоны Стелмейт (северо-западная Пацифика). *Геохимия* (8), 1-14.

Krasnova E.A., Portnyagin M.V., Silantyev S.A., Hoernle K., Werner R. (2013) Two-Stage Evolution of Mantle Peridotites from the Stalemate Fracture Zone, Northwestern Pacific. *Geochem. Int.* **51**(9), 683-695.

Краснова Е.А. (2014) Магматическая и метаморфическая эволюция мантийного субстрата литосферы северо-западной части Тихого океана. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Москва: ГЕОХИ РАН, 26 с.

Полякова А.М. (2007) Экстремальный выход плавучих льдов в северо-западной части Тихого океана. *Океано-логия* **47**(1), 5-8.

Силантьев С.А., Новоселов А.А., Краснова Е.А., Портнягин М.В., Хауфф Ф., Вернер Р. (2012) Окварцевание перидотитов разломной зоны Стелмейт (северо-запад Тихого океана): реконструкция условий низкотемпературного выветривания и их тектоническая интерпретация. *Петрология* **20**(1), 1-20.

Силантьев С.А., Портнягин М.В., Краснова Е.А., Хауфф Ф., Вернер Р., Кузьмин Д.В. (2014) Петрология и геохимия плутонических пород северо-западной части Тихого океана и их геодинамическая интерпретация. *Геохимия* (3), 195-213.

Silantyev S.A., Portnyagin M.V., Krasnova E.A, Hauff F., Werner R., and Kuzmin D.V. (2014)

Petrology and Geochemistry of Plutonic Rocks in the Northwest Pacific Ocean and Their Geodynamic Interpretation. *Geochem. Int.* **52**(3), 179-196.

Силантьев С.А., Кубракова И.В., Портнягин М.В., Тютюнник О.А., Жилкина А.В., Грязнова А.С., Хернле К., Вернер Р. (2018) Ультрамафит-мафитовая ассоциация плутонических пород и роговообманковые сланцы хребтов Ширшова (Берингово море) и Стелмейт (северо-западная акватория Тихого океана): геодинамическая интерпретация геохимических данных. *Петрология* **26**(5), 511-534.

Силантьев С.А., Костицын Ю.А., Шабыкова В.В., Краснова Е.А., Ермаков Я.Ю., Догадкин Д.Н., Жилкина А.В. (2019) Геодинамическая природа источников магматизма северо-западной акватории Тихого океана: интерпретация данных об изотопном составе Sr и Nd в породах северного сегмента хребта Стелмейт, котловины Ингенстрем и хребта Ширшова. *Петрология* **27**(6), 715-736.

Силантьев С.А., Грязнова А.С., Шабыкова В.В. (2021) Амфиболиты хребтов Стелмейт и Ширшова (Северо-Западная Пацифика): Индикаторы геодинамического режима метаморфизма на конвергентной границе литосферных плит. *Геохимия* **66** (3), 199-215.

Silantyev S.A., Gryaznova A.S., Shabykova V.V. (2021) Amphibolites of the Stalemate Ridge and Shirshov Rise, Northwest Pacific: Indicators of the Geodynamic Regime

of Metamorphism at the Convergent Plate Boundary. *Geochem. Int.* **59**(3), 213-228.

Allen C.R. (1975) The Petrology of a Portion of the Troodos Plutonic Complex, Cyprus. Ph.D. thesis. Cambridge University, 465.

Bartley J. (1986) Evaluation of REE mobility in low-grade metabasalts using mass-balance calculations. *Norsk Geologisk Tidsskrift, Oslo* 66, 145-152.

Brunelli D., Seyler M., Cipriani A., Ottolini L., Bonatti E. (2006) Discontinuous Melt Extraction and Weak Refertilization of Mantle Peridotites at the Vema Lithospheric Section (Mid-Atlantic Ridge). *J. of Petrology* **47**(4), 745-771.

Cox K.G., Bell J.D., Pankhurst R.J. (1979) *The interpretation of igneous rocks*. London: Allen and Unwin, 450 p.

Cruise Report SO249 (2016) Helmholtz-Zentrum fur Ozeanforschung Kiel. (30), 31p.

Delacour A., Früh-Green G.L., Frank M. et al. (2008) Srand Nd-isotope geochemistry of the Atlantis Massif (30° N, MAR): Implications for fluid fluxes and lithospheric heterogeneity. *Chemical Geology* **254**, 19-35.

Gasperini L., Bonatti E., Ligi M., Sartori R., Borsetti A., Negri A., Ferrari A., Sokolov S. (1997) Stratigraphic numerical modeling of a carbonate platform on the Romanche transverse ridge, equatorial Atlantic. *Marine Geology* **136**, 245-257.

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

Ghatak A., Basu A.R., Wakabayashi J. (2012) Element mobility in subduction metamorphism: Insight from metamorphic rocks of the Franciscan complex and Feather River ultramafic belt, California. *International Geology Review* **54**, 654-685.

Hanyu T., Nakamura E. (2000) Constraints on HIMU and EM by Sr and Nd isotopes re-examined. *Earth Planets Space* **52**, 61-70.

Jackson M.G., Dasgupts R. (2008) Compositions of HIMU, EM1, and EM2 from global trends between radiogenic isotopes and major elements in ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters* **276**, 175-186.

Kastens K., Bonatti E., Caress D., Carrara G., Dauteuil O., Frueh-Green G., Ligi M., Tartarotti P. (1998) The Vema Transverse Ridge (Central Atlantic). *Marine Geophysical Researches* **20**, 533-556. Kimura J.-I., Gill J.B., van Keken P.E., Kawabata H., Skora S. (2017) Origin of geochemical mantle components: Role of spreading ridges and thermal evolution of mantle. *Geochem. Geophys. Geosyst* **18**, 697-734.

Lonsdale P. (1988) Paleogene history of the Kula plate: Offshore evidence and onshore implications. *Geological Society of America Bulletin* **100**, 733-754.

Miyashiro A., Shido F. (1980) Differentiation of gabbros in the Mid'Atlantic Ridge near 24° N. *Geochemic. J.* 14 (4), 145-154.

Nadin E.S., Kentner A.E., Nye C.J., Izbekov P.E. (2014) Petrogenesis of mafic and ultramafic enclaves from the Central Aleutian Arc, and implication for the formation of new crust. *AGU Fall Meeting* Abstract Volume, T11A-4533.

Piepgras D.J., Wasserburg G.J. (1987) Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from isotopic observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1257-1271.

Rudnik R.L., Gao S. (2003) Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry* **3**, 1-62.

Snow J.E., Reisberg L. (1995) Os isotopic systematics of the MORB mantle: results from altered abyss al peridotites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **133**, 411-421.

Sun S.-S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *In: Magnatism in Ocean Basins*, Ed. by Saunders A.D., Norry M.J. Geol. Soc. Spec. Publ. London. **42**, 313-345.

Tachikawa K., Athias V., Jeandel C. (2003) Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications. *J. Geophys. Res.* **108**, 10-1-10-13.

Verma S.P. (1992) Seawater alteration effects 0n REE, K, Rb, Cs, Sr, U, Th, Pb and Sr-Nd-Pb isotope systematic 0f Mid-Ocean Ridge Basalt. *Geochemical Journal* **26**, 159-177.

Wilson M. (1989) *Igneous petrogenesis*. *London*: Unwin Hyman, Boston–Sidney–Wellington, 466 p.

Workman R.K., Hart S.R. (2005) Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth and Planet. Sci. Lett.* **231**(1–2), 53-72.

Xiao Y., Niu Y., Song S., Davidson J., Liu X. (2013) Elemental responses to subduction-zone metamorphism: Constraints from the North Qilian Mountain, NW China. *Lithos* **160–161**, 55-67.

ГЕОХИМИЯ ВЕНДСКИХ (?) МЕТАОСАДОЧНЫХ ПОРОД БЫРКИНСКОЙ СЕРИИ АРГУНСКОГО СУПЕРТЕРРЕЙНА

© 2022 г. Ю. Н. Смирнова^{*a*,} *, С. И. Дриль^{*b*,} **

^аИнститут геологии и природопользования ДВО РАН, пер. Релочный, 1, г. Благовещенск, Амурская обл., 675000 Россия А.П. Виноградова СО РАН уг. Фаворского 14-г. Иркутск, Иркут

^bИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1А, г. Иркутск, Иркутская обл., 664033 Россия

*e-mail: smirnova@ascnet.ru **e-mail: sdril@igc.irk.ru Поступила в редакцию 12.02.2021 г. После доработки 13.04.2021 г. Принята к публикации 13.04.2021 г.

В публикации представлены первые результаты геохимических и Sm-Nd изотопно-геохимических исследований условно вендских метаосадочных пород быркинской серии Аргунского супертеррейна. Анализ химического состава пород позволил установить, что источниками сноса кластического материала послужили образования как кислого, так и основного составов. Данный вывод согласуется с наличием в разрезе свит прослоев метаэффузивов кислого и основного составов. Изотопногеохимические исследования метаосадочных пород быркинской серии свидетельствуют о присутствии в области сноса пород, характеризующихся палеопротерозойским Nd-модельным возрастом. Основными источниками сноса кластического материала для метаосадочных отложений быркинской серии, вероятно, послужили докембрийские магматические и метаморфические комплексы, расположенные на территории Аргунского супертеррейна в пределах Восточного Забайкалья и на сопредельной территории Китая.

Ключевые слова: Аргунский супертеррейн, быркинская серия, метаосадочные породы, источники сноса, геохимия, Nd-модельный возраст

DOI: 10.31857/S0016752522030086

введение

Восточная часть Центрально-Азиатского складчатого пояса представляет собой коллаж таких крупных супертеррейнов, как Аргунский, Бурея-Цзямусинский и Ханкайский, и разделяющих их разновозрастных складчатых поясов (рис. 1), которые, согласно (Зоненшайн и др., 1990), рассматриваются в составе крупного микроконтинента "Амурия". К настоящему времени накоплен значительный объем информации для посткембрийских осадочных толщ и магматических комплексов Аргунского супертеррейна (Котов и др., 2009а, 2009б, 2013; Смирнова и др., 2013, 2015, 2016; Сорокин, Кудряшов, 2017; Сорокин и др., 2004, 2014; Ge et al., 2005; Wu et al., 2011; Zhou et al., 2011 и др.). Докембрийская история супертеррейна менее изучена. Наиболее древние образования, слагающие фундамент Аргунского супертеррейна в пределах Восточного Забайкалья, представлены протерозойскими глубокометаморфизованными породами урульгинского и ишагинского комплексов. Геохронологический возраст тектонитов, сложенных породами урульгинского комплекса в районе пос. Досатуй, составляет 1800-1630 млн лет (Шивохин и др., 2010). Метаморфические породы ишагинского комплекса развиты в Урюмканском и Ишагинском гранито-гнейсовых куполах на северо-востоке Аргунского супертеррейна. Согласно Sm-Nd изотопно-геохимическим исследованиям, модельный возраст формирования континентальной коры Ишагинского купола мезопротерозойско-неопротерозойский (Гордиенко и др., 2019). К позднему протерозою отнесены условно рифейские и вендские осадочные и вулканогенно-осадочные породы даурской и быркинской серий, а также позднедокембрийские гранитные комплексы (Анашкина и др., 1977; Бибикова и др., 1979; Бутин, 1990; Голубев и др., 2010; Решения ..., 1994; Шивохин и др., 2010) (рис. 2). Согласно существующим представлениям накопление отложений даурской и быркинской серий Аргунского супертеррейна происходило в обстановке активной континентальной окраины (Шивохин и др., 2010). В пределах современного Забайкалья в этот период времени существовала система островных дуг и сопряженных окраинных бассейнов (Гордиенко и др., 2019). Ранее нами были изучены осадочные породы уру-



Рис. 1. Тектоническая схема восточной части Центрально-Азиатского складчатого пояса. Составлена по (Парфенов и др., 2003). Условные обозначения: *1* – супертеррейны АР – Аргунский, БЦ – Бурея-Цзямусинский: террейны Буре-инский (Б), Малохинганский (М), Ханкайский (Х), *2* – палеозойские–раннемезозойские складчатые пояса (ЮМ – Южно-Монгольско–Хинганский, СЛ – Солонкерский, ВД – Вундурмиао); *3* – позднеюрско-раннемеловые орогенные пояса; *4* – район исследований.

люнгуйской и дырбылкейской свит даурской серии. Результаты U-Th-Pb датирования цирконов показали, что в песчаниках урулюнгуйской и дырбылкейской свит наиболее молодые популяции детритовых цирконов имеют возраст 899 и 771 млн лет соответственно. Эти данные свидетельствуют о том, что нижняя возрастная граница накопления отложений урулюнгуйской и дырбылкейской свит приходится на неопротерозой, а именно тоний (Смирнова и др., 2021). Однако из-за ограниченного объема изотопно-геохимических и геохронологических данных для докембрийских образований Аргунского супертеррейна затруднено понимание эволюции супертеррейна в докембрии. В этой связи нами были проведены геохимические и Sm-Nd изотопно-геохимические исследования метаосадочных пород кличкинской и белетуйской свит быркинской серии с целью выявления основных источников сноса кластического материала и уточнения тектонической эволюции Аргунского супертеррейна в позднем протерозое.

Рис. 2. Районная карта (а) и геологические схемы (6-r) северо-западной части Аргунского супертеррейна. Составлены по (Озерский, Винниченко, 2002; Озерский и др., 2001а, 20016; Шивохин и др., 2010) с изменениями авторов. Условные обозначения: 1 – кайнозойские рыхлые отложения, 2 – меловые вулканогенные и осадочные комплексы, 3 – юрские терригенные отложения, 4 – мезозойские гранитоиды, 5 – палеозойские терригенные и терригенно-карбонатные отложения, 6 – позднепалеозойские и раннемезозойские гранитоиды, 7 – позднепалеозойские и раннемезозойские герригенные и терригенно-карбонатные отложения, 8 – условно кембрийские терригенные и терригенно-карбонатные отложения, 8 – условно кембрийские терригенные и терригенно-карбонатные отложения, 10 – нижней подсвиты белетуйской свиты, 11 – кличкинской свиты, 12-13 – условно вендские образования быркинской серии: 9 – верхней подсвиты белетуйской свиты, 13 – метагаббро, 14-15 – условно верхнее и терригенные и терригенные и терригенно-карбонатные от ского комплекса: 12 – гранитоиды, 13 – метагаббро, 14-15 – условно верхнее и терригенные и терригенные и терригенно-карбонатные от ского комплекса: 12 – гранитоиды, 13 – метагаббро, 14-15 – условно верхнее перригенные и терригенно-карбонатные отложения аргунской свиты, 17 – позднепалеозования быркинской свиты, 16 – разломы, 17 – метагаббро а свиты, 15 – дырбылкейской свиты, 16 – разломы, 17 – метагабора образцов для Sm-Nd изотопно-геохимических исследований и их номера.



КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследований являются метаосадочные породы кличкинской и белетуйской свит. которые рассматриваются в составе быркинской серии Аргунского супертеррейна. Породы быркинской серии распространены на территории Забайкальского края, протягиваясь от поселка Кличка на юго-западе до бассейна реки Уров на северо-востоке (Шивохин и др., 2010). Отложения кличкинской свиты характеризуются резкой фациальной изменчивостью. Так единичные выходы кличкинской свиты, выделенные в бассейне пади Кадавасун, ранее рассматривались в составе милозанской (Анашкина и др., 1977) или кадавасунской (Павлова и др., 2001) свиты. В разрезе свиты преобладают пестроцветные переслаивающиеся кремнистые, глинистые, глинисто- и известковисто-кремнистые сланцы, известковистые песчаники, известковистые брекчии, кислые эффузивы и туфы. Также в составе свиты присутствуют линзы фтанитов и яшмоидов. Среди обломков в брекчиях выявлены доломиты и кварц. Отличительной особенностью верхней части разреза является более тонкое переслаивание пород (Анашкина и др., 1977).

Восточнее, а именно в бассейнах падей Дарбыкей, Дальняя Бырка и на правобережье реки Верхняя Борзя, представлен наиболее полный разрез кличкинской свиты общей мощностью 1500 м. Здесь на отложениях нортуйской свиты залегают мелкозернистые аркозовые или кварцевые песчаники мощностью 200-300 м, которые сменяются более крупнозернистыми разностями и гравелитами. Обломки в песчаниках и гравелитах представлены кварцем и калиевыми полевыми шпатами. Среди песчаников отмечаются прослои кварц-двуслюдяных и кварц-углеродистослюдистых сланцев, алевропесчаников и алевролитов. Верхняя часть разреза сложена алевролитами, переслаивающимися с песчаниками, алевропесчаниками, доломитами и известняками. Свита насыщена рассланцованными и преврашенными в зеленые сланны метаэффузивами. которые также включаются в состав кличкинской свиты (Анашкина и др., 1977; Озерский, Винниченко, 2002).

В отложениях кличкинской свиты органические остатки не выявлены, а возраст свиты принят условно вендским. Во всех разрезах породы кличкинской свиты согласно перекрывают отложения нортуйской свиты даурской серии через постепенное переслаивание карбонатных и терригенных отложений, а в районе падей Бол. Колторотуй и Белетуй на сланцах кличкинской свиты с угловым несогласием залегают метаморфизованные конгломераты белетуйской свиты, образуя базальную пачку мощностью 120–150 м.

Белетуйская свита разделена на две подсвиты. В составе нижней подсвиты выделены филлитовидные сланцы, песчаники, алевропесчаники, алевролиты, аргиллиты с прослоями известняков и доломитов. Верхняя подсвита сложена полимиктовыми, аркозовыми и кварцевыми песчаниками, гравелитами, конгломератами, алевролитами, сланцами с прослоями известняков и доломитов. Граница между подсвитами проводится по горизонту, сложенному карбонатными породами. Среди галек конгломератов присутствует кварц, кварциты, кремнистые и филлитовидные сланцы, мрамор и калиевый полевой шпат. Для верхней подсвиты белетуйской свиты характерно присутствие метаэффузивов кислого, среднего и основного состава, а также их туфов, туфоконгломератов, туфопесчаников и туфоалевролитов. Породы белетуйской свиты повсеместно претерпели контактовый метаморфизм и динамометаморфизм с образованием разнообразных сланцев, метаморфизованных в эпидот-амфиболитовой, зеленосланцевой и контактово-роговиковой фациях. Общая мощность свиты 3000 м (Шивохин и др., 2010).

Вендский возраст белетуйской свиты принят на основании находок строматолитов Boxonia sp., Columnacollenia sp., Columnaefacta sp., Newlandia sp., Stratifera sp. и онколитов Ambigolamellata horridus Z. Zhur., Osagia sp., O. columnata Reitl., O. tenuilamellata Reitl., O. gigantea Korol., O. mongolica Korol., Osagia nimia Z. Zhur., O. minuta Z. Zhur., O. donatella Korol., O. globulosa Korol., катаграфии Nubecularites sp., Vesicularites sp., Vesicularia Schulgini. B то же время Г.Н. Пономаренко выделен спектр растительных микрофоссилий Leiomargomasculina Naum., Dictyopsophosphaera Naum., D. simplex Naum., D. modica Pon., D. limata Pon., Trachypsophosphaera vadumbrata Pon., Trematopsophosphaera ordinate Pon., Leiopsophosphaera sp. 1, Leiomargomasculina sp. 5, L. sp. 3a, L. sp. 1, Dictyomasculina sp. 4, Trachimasculina sp., Leiomasculina sp. 7, L. sp. 2, Rifenites Naum, большинство из которых имеет кембрийский облик (Петрук, Козлов, 2009; Стецюк, 1977; Шивохин и др., 2010).

На общей схеме (рис. 2а) показано расположение участков исследований пород кличкинской и белетуйской свит быркинской серии. Образцы пород были отобраны в окрестностях сел Солонцы, Горный Зерентуй (рис. 26, 2в) и поселка Бырка (рис. 2г). Координаты образцов, выбранных для Sm-Nd изотопно-геохимических исследований, приведены в табл. 1.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование химического состава метаосадочных пород быркинской серии проводилось с использованием методов РФА (основные петрогенные оксиды, Zr) в Институте геологии и при-

№ п/п	№ образца	Координаты [x°x′x″]	Петрографические особенности пород
			Кличкинская свита
1	Ю-114-11	50°31′34.2″	Вулканомиктовый метапесчаник темно-серого цвета. Обломочный мате-
		118°47′33.6″	риал (0.10-0.70 мм) угловатой и полуугловатой форм и представлен преиму-
			щественно обломками вулканических пород и серицит-кварцевых сланцев
			(до 50%), кварца и полевых шпатов (до 20%). Слюдистый материал пред-
			ставлен мусковитом (до 7%).
			Нижняя подсвита белетуйской свиты
2	Ю-104	51°30′14.4″	Метаалевролит светло-серого цвета, сложенный полуокатанными и полу-
		118°52′18.8″	угловатыми обломками (0.05–0.10 мм) кварца – 20%, полевых шпатов – 5%,
			слюдисто-кварцевых сланцев – до 5%, а также чешуйками биотита (часто
			хлоритизированного) и мусковита (до 30%).
3	Ю-110-9	51°14′45.7″	Метаалевролит темно-серого цвета, сложенный полуокатанными и полу-
		119°30′08.6″	угловатыми обломками (0.05–0.10 мм) кварца (35%), полевых шпатов (25%),
			слюдисто-кварцевых сланцев (до 10%). Среди слюд наблюдаются биотит
4	10, 11(50020/00 1//	(часто хлоритизированныи) и мусковит (до 13%).
4	Ю-116	50°39 09.1	Метапесчаник серого цвета. Ооломки полуокатанной и полуугловатой форм
		118-39-30.7	(0.10-0.25 мм), среди которых выделены кварц $(50%)$, полевые шпаты $(15%)$,
			серицит-кварцевые сланцы (до 5%). Слюдистый материал представлен био-
	l I		питом и мусковитом (до 8%). Вархида подерита базаружиетой срити
5	IO 100 2	51010/23 6"	Берляя поосвити оелетуиской свиты Матапасцации свята, сарого ирата, Обломощи и матариал (0,10, 0,40 мм)
5	10-109-2	110°34'00 6"	полистание светло-серого цвета. Обломочный материал (0.10–0.40 мм)
		117 54 00.0	полуокатапной и полуупловатой форм. Кварц (40.6), полевые шпаты (17.6),
			и слодиство и слодисто-кварцевые сланцы (10/0). wyokoвит и оиотит (редко
			люритизированный) встречаются в виде единичных чешуск.

Таблица 1. Координаты мест отбора образцов метаосадочных пород быркинской серии Аргунского супертеррейна, отобранных для Sm-Nd изотопно-геохимических исследований, и их краткое описание

родопользования ДВО РАН (г. Благовешенск) и ICP-MS (Li, Rb, Sr, Ba, REE, Y, Th, U, Nb, Ta, Zn, Pb, Co, Ni, Sc, V, Cr) в Институте тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН (г. Хабаровск). Гомогенизация порошковых проб для рентген-флуоресцентного анализа выполнялась путем сплавления со смесью метабората и тетрабората лития в муфельной печи при температуре 1050-1100°С. Измерения проводились на рентгеновском спектрометре Pioneer 4S. Величины интенсивности аналитических линий корректировались на фон, эффекты поглощения и вторичной флуоресценции. Для анализа образцов методом ICP-MS проводилось их кислотное разложение. Измерения осуществлялись на приборе Elan 6100 DRC в стандартном режиме. Калибровка чувствительности прибора по всей шкале масс выполнена с помощью стандартных растворов, содержащих все анализируемые в пробах элементы. Относительная погрешность определения содержаний петрогенных и малых элементов составляет 3-10%.

Sm-Nd изотопно-геохимические исследования пород проводились в ЦКП Изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН (г. Иркутск). Около 100 мг истертого образца разлагалось в смеси кислот HF, HNO3 и HCLO4. Перед

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022

разложением к образцу добавлялся смешанный изотопный 149 Sm- 150 Nd трассер. Сумма редкоземельных элементов выделялась с использованием ионообменной смолы BioRad AGW50-X8 (200–400 меш) по традиционным методикам (Richard et al., 1976; Pin et al., 1994; Makishima et al., 2008). Чистые фракции Sm и Nd выделялись из суммы редких земель при помощи ионообменной смолы LN-Spec (100–150 меш) согласно (Yang et al., 2011).

Измерения изотопного состава Sm и Nd проводились на 9-коллекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой MC-ICP-MS Neptune Plus в статическом режиме. В течение проведения измерений бланк составил 0.1-0.2 нг для Sm и 0.2-0.5 нг для Nd. Погрешности определения отношений ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd и ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd составили не более 0.003% и 0.4% соответственно. Полученные данные были нормализованы к отношению 146 Nd/ 144 Nd = 0.7219. Результаты измерений международного изотопного стандарта JNdi-1 (n = 40) составили ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512107 ± 4 при рекомендованном значении ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = $= 0.512115 \pm 7$ (Tanaka et al., 2000). Для изотопного состава Nd и концентраций Nd и Sm в международных породных стандартах получены следующие значения: 1) BCR-2 (n = 28), ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd =

= 0.512630 ± 14 ; Nd = $28.8 \pm 0.1 \text{ MKr/r}$; Sm = $6.52 \pm \pm 0.03 \text{ MKr/r}$; 2) AGV-2 (n = 8) $-^{143}$ Nd/ 144 Nd = 0.512769 ± 16 ; Nd = $30.3 \pm 0.1 \text{ MKr/r}$; Sm = $5.42 \pm \pm 0.03 \text{ MKr/r}$.

Исследование изотопного состава Nd в международном образце BCR-2, подготовленного к анализу по описанной выше методике, проводилось также с использованием 7-коллекторного термоионизационного масс-спектрометра Finnigan MAT-262 (ЦКП Геодинамика и геохронология ИЗК СО РАН). Измерения изотопного состава неодима выполнялись с использованием 2-х-ленточного источника ионов с рениевыми катодами в статическом режиме. Количество наносимого образца составляло в среднем 100-200 нг. Ионный ток ¹⁴⁶Nd обычно был равен $0.5-1.0 \times 10^{(-11)}$ A. Присутствие в спектре неодима следов самария контролировалось по величине отношения ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd, которое всегда было ниже 0.00005. Правильность результатов определения изотопного состава оценивалась по результатам измерения стандартных образцов JNdi-1 и BCR-2, которые в процессе проведения аналитических работ составили 143 Nd/ 144 Nd = 0.512107 ± 4 (2SD, *n* = 35) μ^{143} Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512629 ± 8 (2SD, n = 18) cootBetственно. Полученные результаты свидетельствуют о полной сопоставимости Sm-Nd изотопных данных, полученных с использованием как высокоточной масс-спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой, так и классического термоионизационного изотопного анализа. При расчете величин $\varepsilon_{Nd(T)}$ и модельных возрастов $T_{Nd(DM)}$ использованы современные значения однородного хондритового резервуара (CHUR) по (Jacobsen, Wasserburg, 1984) и деплетированной мантии (DM) по (Goldstein, Jacobsen, 1988).

ОСНОВНЫЕ ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Вулканомиктовые метапесчаники кличкинской свиты темно-серого и зеленовато-серого цвета с массивной текстурой и бластопсаммитовой мелко-крупнозернистой структурой (размер обломков от 0.10 до 0.70 мм). Обломочный материал угловатой и полуугловатой форм, представленный преимущественно обломками вулканических пород, углеродисто-кварц-серицитовых и серициткварцевых сланцев. В меньшем количестве в образцах присутствуют моно- и поликристаллический кварц, полевые шпаты, чешуйки мусковита и хлоритизированногобиотита. Цементрегенерационный или контактово-поровый кварц-серицитового состава. Акцессорные минералы: циркон, апатит, гидроксиды железа и магнетит.

В нашей коллекции образцов, представляющей нижнюю подсвиту белетуйской свиты, преобладают метаалевролиты и мелко- среднезернистые ме-

тапесчаники. Метаалевролиты характеризуются светло-серой до темно-серой окраской, массивной текстурой и бластоалевритовой структурой. Обломочный материал (0.05–0.10 мм) имеет полуокатанную и полуугловатую формы и представлен кварцем, полевыми шпатами, слюдисто-кварцевыми сланцами. Среди слюд в изученных образцах наблюдаются биотит (часто хлоритизированный) и мусковит. Цемент базальный слюдисто-кварцевого состава. Акцессорные минералы: циркон, сфен, гранаты, апатит, магнетит и гидроксиды железа.

Метапесчаники нижней подсвиты белетуйской свиты серого и зеленовато-серого цвета. Структура бластопсаммитовая мелко-среднезернистая, текстура массивная. Они состоят из полуокатанных, полуугловатых, реже угловатых обломков (0.10–0.35 мм) кварца (моно- и поликристаллического), полевых шпатов, слюдистых и серицит-кварцевых сланцев. В породах также присутствуют чешуйки биотита и мусковита. Цемент базального типа слюдисто-кварцевого состава. Среди акцессорных минералов наблюдаются циркон, сфен, апатит, гранат, магнетит и гидроксиды железа. Для метапесчаников характерно присутствие углеродистого вещества.

Метапесчаники верхней подсвиты белетуйской свиты светло- и темно-серого цвета с массивной текстурой и бластопсаммитовой мелко-крупнозернистой структурой с плохой сортировкой обломочного материала. Размер обломков варьирует от 0.10 до 1.00 мм. Единичные обломки достигают 1 см. Метапесчаники сложены полуугловатыми и полуокатанными обломками кварца (моно- и поликристаллического), полевых шпатов, слюдистых и слюдисто-кварцевых сланцев, редко встречаются обломки карбонатов, слюды (мусковит, биотит (редко хлоритизированный)). Цемент базальный слюдисто-кварцевый. Для метапесчаников характерны прослои и линзы углеродистого вещества, количество которого в шлифе может достигать 20%. Акцессорные минералы представлены цирконом, гранатом, сфеном, апатитом, магнетитом и гидроксидами железа.

Метаосадочные породы быркинской серии характеризуются значительными вариациями основных породообразующих компонентов (табл. 2). Фигуративные точки составов вулканомиктовых метапесчаников кличкинской свиклассификационной ты на диаграмме $lg(SiO_2/Al_2O_3)-lg(Na_2O/K_2O),$ предложенной (Петтиджон и др., 1976), тяготеют к полю аркозов (рис. 3а). В то же время на диаграмме lg(SiO₂/Al₂O₃)-lg(Fe₂O₃/K₂O) (Herron, 1988) эти метапесчаники отвечают ваккам и литоидным аренитам (рис. 3б). В свою очередь, для метаосадочных пород белетуйской свиты типичны существенные вариации значений Na₂O/K₂O, Fe₂O₃/K₂O и SiO₂/Al₂O₃ в связи с чем на дискриминационной



Рис. 3. Диаграммы lg(SiO₂/Al₂O₃)–lg(Na₂O/K₂O) (Петтиджон и др., 1976) (a), lg(SiO₂/Al₂O₃)–lg(Fe₂O₃/K₂O) (Herron et al., 1988) (б) для метаосадочных пород быркинской серии Аргунского супертеррейна. Условные обозначения: *1* – вулканомиктовые метапесчаники кличкинской свиты, *2*–*4* – метаосадочные породы белетуйской свиты: *2* – метапесчаники нижней подсвиты, *3* – метаалевролиты нижней подсвиты, *4* – метапесчаники верхней подсвиты.

диаграмме $lg(SiO_2/Al_2O_3)-lg(Na_2O/K_2O)$ (Петтиджон и др., 1976) фигуративные точки составов метаосадочных пород белетуйской свиты расположены в поле граувакк, литоидных аренитов, аркозов и субаркозов. На диаграмме $lg(SiO_2/Al_2O_3)-lg(Fe_2O_3/K_2O)$ они по составу соответствуют преимущественно сланцам, ваккам и железистым песчаникам. Для классификации метаалевролитов белетуйской свиты наиболее информативна диаграмма $lg(SiO_2/Al_2O_3)-lg(Fe_2O_3/K_2O)$, которая разработана для типизации не только песчаников, но и глинистых пород.

В вулканомиктовых метапесчаниках кличкинской свиты суммарные содержания лантаноидов относительно невысокие ($\Sigma REE = 61-122$ г/т) при незначительном преобладании легких редкоземельных элементов над тяжелыми ([La/Yb]n = = 4.0-9.1) и явно выраженной отрицательной европиевой аномалии (Eu/Eu* = 0.57-0.73) (рис. 4а). Содержания большинства элементов-примесей в породах кличкинской свиты близки к таковым в верхней континентальной коре, за исключением дефицита Nb, Ta, Sr, Th (рис. 5а).

Метаалевролиты и метапесчаники нижней подсвиты белетуйской свиты по распределению редкоземельных элементов характеризуются обогащением легких лантаноидов над тяжелыми ([La/Yb]n = 7.7–16.0). Европиевая аномалия в них четко проявленная отрицательная (Eu/Eu* = 0.61–0.72) (рис. 4б, 4в). По содержанию лантаноидов метаалевролиты и метапесчаники нижней подсвиты различаются (табл. 2). Так в метаалев-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022

ролитах $\Sigma REE = 155-207$ г/т, а в метапесчаниках $\Sigma REE < 107$ г/т. В метапесчаниках верхней подсвиты белетуйской свиты отмечаются значительные вариации концентраций лантаноидов ($\Sigma REE = 58-152$ г/т) при обогащении легкими редкоземельными элементами над тяжелыми ([La/Yb]n = = 7.8-14.3) и отрицательной европиевой аномалии (Eu/Eu* = 0.59-0.72) (рис. 4г).

В метаалевролитах нижней подсвиты белетуйской свиты концентрации микроэлементов соответствуют верхнекоровым при небольшом дефиците Nb, Ta и Sr (рис. 5б). В то же время уровень концентраций большинства микроэлементов в метапесчаниках нижней и верхней подсвитах белетуйской свиты ниже такового в верхней континентальной коре (рис. 5в, 5г). В метапесчаниках верхней подсвиты белетуйской свиты наблюдается наибольшая вариативность концентраций Ta, Sr, Co. Также стоит отметить, что для всех изученных образцов кличкинской и белетуйской свит быркинской серии характерны повышенные содержания Cr и Ni, которые близки к таковым в позднепротерозойских базальтах (рис. 6а, 6б).

Для реконструкции состава пород в областях сноса нами использовались диаграммы, в основе которых лежит анализ содержаний и соотношений элементов-примесей. Положение фигуративных точек состава метаосадочных пород быркинской серии на диаграммах Th/Co–La/Sc (Cullers, 2002), Hf–La/Th (Floyd, Leveridge, 1987), Th–La–Sc (Wronkiewicz, Condie, 1987) (рис. 6в–д) свидетельствует о кислом составе материнских пород. На различный по кремнекислотности состав пород

СМИРНОВА, ДРИЛЬ

	KJ	ичкин	ская сви	пта			Них	княя по	дсвита	белетуй	ской св	иты		
Компо-	B	улканом метапес	миктовн счаники	ые Г				Ν	Летаале	вролит	Ы			
пспты	Ю- 113_10	Ю- 114_1	Ю-	Ю-	Ю-104	Ю-	Ю- 104 3	Ю- 104 5	Ю- 104_6	Ю- 104-7	Ю- 104-8	Ю-	Ю- 110-2	Ю- 110 9
<u> </u>	76.01	77.00	(0.05	02.50	50.40	104-1	104-3	104-5	104-0	104-7	104-0	104-7	(0.(2	71.02
S10 ₂	/6.01	//.09	68.05	82.59	59.40	60.71	61.88	61.08	60.55	60.43	60.35	60.59	60.62	/1.83
T_1O_2	0.35	0.55	0.88	0.38	0.97	0.87	0.90	0.94	0.99	1.01	0.94	0.95	0.98	0.99
Al_2O_3	8.40	11.80	18.42	9.20	18.08	17.08	14.58	15.70	15.72	16.72	16.28	15.09	17.67	9.47
$Fe_2O_3^*$	3.44	3.67	2.57	2.14	7.44	7.41	8.41	7.38	6.43	6.68	6.65	8.02	7.15	8.55
MnO	0.10	0.02	0.02	0.01	0.13	0.12	0.10	0.11	0.11	0.13	0.11	0.13	0.07	0.11
MgO	0.69	0.52	0.74	0.63	3.02	2.48	2.99	3.18	4.20	4.04	3.61	3.41	2.26	0.96
CaO	4.14	1.08	0.84	0.64	1.85	2.02	3.58	3.82	3.32	2.76	3.48	3.78	1.02	1.15
Na ₂ O	0.13	0.23	0.32	0.20	1.85	1.56	2.71	1.98	3.01	1.80	2.34	2.86	1.39	1.28
K ₂ O	1.78	2.26	4.20	1.94	4.12	3.79	2.24	3.22	3.23	3.87	3.56	3.01	3.21	1.50
P_2O_5	0.09	0.04	0.05	0.05	0.19	0.20	0.20	0.18	0.21	0.22	0.19	0.19	0.16	0.21
П.п.п.	4.29	2.15	3.19	1.71	2.65	2.83	1.79	1.62	2.18	2.15	1.83	1.47	4.52	3.36
Сумма	99.42	99.41	99.28	99.49	99.70	99.07	99.38	99.21	99.95	99.81	99.34	99.50	99.05	99.41
Rb	74	117	209	81	156	158	111	134	122	137	140	120	147	63
Sr	33	51	72	49	94	95	312	148	158	113	165	174	62	98
Ba	455	1260	1897	1855	482	452	369	411	448	525	495	454	491	362
La	11.59	10.24	20.92	12.18	37.80	37.33	31.84	36.51	37.08	39.33	37.65	35.86	30.59	41.11
Ce	21.15	22.44	48.98	24.86	84.44	80.93	69.94	78.43	80.74	85.05	80.68	78.04	64.92	92.97
Pr	3.00	3.09	6.38	3.36	8.69	8.49	7.89	8.93	9.15	9.58	9.08	8.73	7.29	10.22
Nd	12.13	13.49	27.37	14.00	34.99	34.26	30.20	34.19	34.84	36.45	34.58	33.69	28.51	38.40
Sm	2.55	2.95	5.60	2.94	6.57	6.46	5.86	6.60	6.71	6.94	6.59	6.61	5.56	6.83
Eu	0.62	0.56	1.18	0.54	1.30	1.41	1.32	1.42	1.48	1.46	1.39	1.39	1.13	1.30
Gd	2.65	2.86	4.63	2.71	5.80	5.68	5.20	6.30	6.13	6.34	5.90	6.20	5.16	5.53
Tb	0.41	0.38	0.56	0.36	0.76	0.73	0.71	0.92	0.86	0.88	0.82	0.88	0.74	0.76
Dy	2.54	2.05	2.36	2.02	3.86	3.68	3.53	4.87	4.44	4.32	4.13	4.62	4.15	3.90
Но	0.53	0.42	0.41	0.36	0.60	0.57	0.64	0.90	0.82	0.77	0.77	0.86	0.86	0.72
Er	1.67	1.40	1.32	1.21	1.79	1.72	1.80	2.62	2.40	2.21	2.26	2.50	2.62	2.16
Tm	0.25	0.22	0.20	0.18	0.22	0.22	0.24	0.35	0.33	0.29	0.29	0.33	0.39	0.31
Yb	1.70	1.74	1.56	1.37	1.61	1.63	1.63	2.36	2.15	2.10	2.03	2.32	2.71	2.12
Lu	0.25	0.30	0.26	0.21	0.24	0.24	0.24	0.34	0.32	0.31	0.30	0.33	0.41	0.33
Y	14	11	9	9	13	13	14	22	20	18	18	21	19	17
Th	5.47	3.44	2.99	2.82	11.37	11.30	11.36	12.75	12.81	13.46	13.00	12.68	12.69	14.16
U	3.88	2.92	1.19	2.17	1.88	2.43	1.98	2.24	2.25	2.50	2.21	2.19	2.31	2.21
Zr	123	122	216	105	161	150	187	182	184	180	177	184	176	131
Hf	2.59	2.94	2.84	2.04	2.98	3.01	2.66	2.92	2.98	3.18	2.97	2.92	4.13	3.62
Nb	5	1	4	2	16	15	16	17	15	15	16	16	12	12
Та	0.30	0.10	0.34	0.14	1.16	1.15	1.27	1.29	1.18	1.16	1.18	1.17	1.13	0.92
Co	12	4	3	2	12	14	9	11	12	15	9	12	13	11
Ni	44	31	24	26	36	40	36	35	40	39	35	38	42	39
Sc	6	14	18	7	15	14	16	16	16	16	16	15	20	9
V	41	223	118	82	135	129	124	119	124	128	132	118	143	109
Cr	88	100	62	160	99	95	98	101	94	104	86	93	91	166
Eu/Eu*	0.73	0.58	0.69	0.57	0.62	0.69	0.72	0.66	0.69	0.66	0.67	0.65	0.63	0.62
$[La/Yb]_n$	4.6	4.0	9.1	6.1	16.0	15.5	13.3	10.5	11.7	12.7	12.6	10.5	7.7	13.2
ΣREE	61	62	122	66	189	183	161	185	187	196	186	182	155	207

Таблица 2. Химический состав представительных образцов метаосадочных пород быркинской серии Аргунского супертеррейна

				Ниж	княя подс	вита беле	туйской о	свиты			
Компо-					Me	етапесчан	ики				
ненты	Ю-116	Ю-116-1	Ю-116-2	Ю-116-3	Ю-116-4	Ю-116-5	Ю-116-6	Ю-116-7	Ю-116-8	Ю-116-9	Ю-116-10
SiO ₂	72.58	72.91	79.30	75.12	74.64	79.84	80.75	78.47	71.79	71.93	74.63
TiO ₂	0.64	0.63	0.56	0.55	0.56	0.51	0.43	0.53	0.64	0.69	0.63
Al_2O_3	9.44	11.34	7.32	8.89	9.62	8.87	7.34	9.36	12.91	12.85	9.90
$Fe_2O_3^*$	11.24	8.48	7.50	9.51	9.09	5.40	6.69	5.91	6.99	6.91	7.94
MnO	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.13	0.02	0.02	0.04	0.05
MgO	0.92	0.98	1.32	1.07	0.93	0.91	0.83	0.86	0.91	1.18	1.35
CaO	0.85	0.82	0.85	0.81	0.84	0.78	0.85	0.77	0.92	0.82	0.83
Na ₂ O	0.75	0.81	0.23	0.61	0.77	0.28	0.28	0.57	0.44	0.57	0.51
K ₂ O	1.39	1.79	0.52	1.24	1.38	1.03	0.79	1.57	2.63	1.63	1.03
P_2O_5	0.17	0.13	0.13	0.12	0.12	0.09	0.10	0.07	0.12	0.14	0.11
П.п.п.	1.69	2.01	1.81	1.79	1.68	1.94	2.01	1.60	2.32	2.84	2.73
Сумма	99.69	99.92	99.57	99.74	99.65	99.68	100.20	99.73	99.69	99.60	99.71
Rb	48	69	21	48	56	44	35	70	109	66	42
Sr	41	70	23	48	61	37	29	44	44	52	53
Ba	185	260	99	246	207	131	148	247	425	255	89
La	13.93	17.18	13.82	13.38	14.60	15.20	12.81	12.37	20.34	19.98	15.79
Ce	30.87	37.63	30.74	29.29	31.74	33.10	28.25	26.98	45.12	44.56	34.66
Pr	3.74	4.55	3.71	3.50	3.94	4.02	3.37	3.30	5.44	5.32	4.17
Nd	14.54	17.93	14.58	13.70	15.35	15.66	13.22	12.95	21.64	20.92	16.48
Sm	3.10	3.69	3.11	2.94	3.30	3.17	2.66	2.65	4.47	4.29	3.30
Eu	0.69	0.75	0.64	0.62	0.68	0.61	0.50	0.51	0.92	0.84	0.65
Gd	2.95	3.11	2.90	2.57	2.82	2.68	2.26	2.13	3.72	3.58	2.72
Tb	0.34	0.37	0.36	0.30	0.33	0.31	0.28	0.25	0.42	0.43	0.31
Dy	1.45	1.58	1.56	1.32	1.37	1.34	1.10	1.18	1.74	1.84	1.37
Но	0.25	0.27	0.26	0.22	0.22	0.23	0.18	0.21	0.29	0.31	0.24
Er	0.75	0.84	0.77	0.69	0.69	0.69	0.57	0.71	0.94	1.00	0.79
Tm	0.11	0.13	0.11	0.10	0.11	0.10	0.09	0.11	0.15	0.16	0.13
Yb	0.90	1.06	0.86	0.84	0.85	0.84	0.70	0.88	1.19	1.26	1.00
Lu	0.15	0.17	0.14	0.14	0.14	0.14	0.11	0.15	0.20	0.20	0.17
Y	6	6	6	5	5	6	5	5	7	7	6
Th	5.48	5.72	4.60	4.78	5.09	4.57	3.76	4.37	6.59	5.66	4.76
U 7-	1.30	1.33	1.08	1.23	1.10	1.08	0.89	1.10	1.59	1.24	1.09
	225	100	2 21	104	144	132	115	193	100	276	220
ПI Nh	2.07	2.23	2.51	1.90	1.84	1.97	1.38	1.98	2.77	2.70	2.55
To	0.20	0.22	2 0.15	2 0.16	2 0.18	2 0.13	1	2	0.20	0.21	2 0 20
Ta Co	0.20	0.22	0.15	10	0.18 Q	5	5	0.14 Q	0.20	10	0.20
Ni	29	38	35	29	31	40	32	31	35	35	29
Sc	8	9	5	2) 7	8	-10 6	6	7	12	12	2) 7
V	71	81	55	53	76	65	58	57	93	85	71
Cr	116	96	154	106	95	168	100	97	81	100	99
Eu/Eu*	0.69	0.66	0.64	0.67	0.66	0.62	0.61	0.64	0.67	0.63	0.64
[La/Yb]	10.6	11.0	11.0	10.8	11.6	12.4	12.5	9.6	11.6	10.8	10.7
ΣREE	74	89	74	70	76	78	66	64	107	105	82

СМИРНОВА, ДРИЛЬ

Таблица 2.	Продолжение
------------	-------------

					Bep	хняя по	дсвита	белетуй	іской св	виты				
Компо-]	Метапе	счаник	И					
ненты	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-
	109	109-1	109-2	109-3	109-4	109-5	109-6	109-7	109-8	109-9	109-10	109-11	109-12	109-13
SiO ₂	60.45	55.29	70.58	71.62	65.39	55.54	71.91	73.47	73.33	60.09	73.99	74.83	72.82	74.71
TiO ₂	0.91	0.70	0.74	0.69	0.71	0.64	0.72	0.60	0.69	0.45	0.64	0.63	0.67	0.73
Al_2O_3	17.37	11.07	12.06	10.12	11.31	10.72	11.21	9.31	10.31	7.83	10.41	10.18	10.76	10.96
Fe ₂ O ₃ *	7.70	6.33	7.06	7.12	7.34	4.73	6.59	5.20	6.19	3.51	5.21	5.44	6.72	5.40
MnO	0.12	0.12	0.04	0.04	0.05	0.12	0.04	0.04	0.02	0.14	0.04	0.03	0.05	0.04
MgO	2.46	4.23	2.14	2.17	3.08	4.26	2.38	1.79	2.25	1.37	2.28	1.82	1.82	1.66
CaO	2.01	7.22	1.13	2.42	3.65	8.13	1.39	2.43	1.30	13.17	1.59	1.41	0.90	0.89
Na ₂ O	1.67	1.16	1.10	1.37	1.37	1.40	1.18	1.14	1.18	1.04	1.44	1.06	1.48	1.26
K ₂ O	3.86	1.91	1.37	0.99	1.21	1.83	1.13	1.18	1.24	0.95	1.24	1.19	1.23	1.20
P_2O_5	0.17	0.17	0.16	0.13	0.16	0.13	0.15	0.12	0.15	0.12	0.15	0.12	0.13	0.17
П.п.п.	2.70	11.44	3.28	3.67	5.45	12.09	3.06	4.15	2.94	10.80	3.00	2.98	2.35	2.71
Сумма	99.42	99.64	99.66	100.34	99.72	99.59	99.76	99.43	99.60	99.47	99.99	99.69	98.93	99.73
Rb	153	76	58	44	48	78	48	51	55	38	52	51	55	56
Sr	100	109	39	65	66	141	39	65	45	273	39	43	44	36
Ba	492	320	201	187	177	254	191	203	220	165	181	188	185	186
La	32.38	24.86	23.51	24.40	24.13	21.10	18.77	20.08	21.57	17.06	20.60	18.89	21.17	22.82
Ce	65.85	55.30	53.04	54.51	54.49	46.02	41.74	44.51	46.58	38.18	45.77	41.84	48.04	51.20
Pr	7.56	6.24	5.84	5.98	6.15	5.35	4.85	5.03	5.22	4.32	5.11	4.58	5.20	5.78
Nd	27.90	23.85	22.52	22.50	23.29	20.51	18.91	18.59	20.02	17.20	19.58	17.79	20.05	22.68
Sm	4.86	4.49	4.25	4.05	4.36	4.01	3.80	3.40	3.94	3.34	3.70	3.46	3.80	4.53
Eu	1.13	0.89	0.82	0.77	0.82	0.85	0.69	0.70	0.78	0.72	0.74	0.68	0.71	0.83
Gd	4.62	3.85	3.52	3.29	3.73	3.50	3.11	2.96	3.35	3.00	3.14	2.91	3.06	3.71
Tb	0.65	0.48	0.41	0.42	0.44	0.46	0.37	0.34	0.42	0.41	0.38	0.36	0.38	0.45
Dy	3.20	2.21	1.82	1.87	1.96	2.11	2.10	1.45	1.75	2.08	2.07	1.49	1.70	1.97
Но	0.55	0.40	0.33	0.34	0.35	0.40	0.28	0.25	0.30	0.37	0.29	0.26	0.29	0.33
Er	1.61	1.28	1.05	1.03	1.08	1.21	0.90	0.84	0.99	1.22	0.95	0.88	0.93	1.08
Tm	0.24	0.19	0.17	0.16	0.17	0.19	0.14	0.13	0.16	0.18	0.14	0.14	0.14	0.16
Yb	1.60	1.48	1.20	1.16	1.31	1.39	1.06	1.04	1.21	1.49	1.09	1.10	1.11	1.23
Lu	0.24	0.23	0.19	0.19	0.21	0.23	0.18	0.18	0.18	0.22	0.17	0.17	0.18	0.20
Y	13	9	7	7	8	9	6	6	7	8	6	6	6	8
Th	8.67	8.20	7.86	7.88	7.95	7.24	7.76	6.97	7.96	6.10	6.87	7.19	7.50	8.04
U	2.68	1.36	1.12	1.14	1.26	1.32	1.06	1.12	1.08	1.02	1.20	1.08	1.06	1.50
Zr	165	161	154	153	136	155	153	125	158	129	125	126	133	159
HI	3.01	2.50	2.19	2.26	2.32	2.40	1.90	1.86	2.12	1.80	1.86	1.85	1.99	2.16
Nb Ti	6	6	6	5	5	5	4	4) 0.47	4	5	5	5	Э 0.49
Ta Ci	1.21	0.50	0.53	0.46	0.48	0.76	0.80	0.42	0.47	0.51	0.48	0.46	0.49	0.48
	26	22	13	8	14		8	9	9	8	9	10	11	10
N1	36	32	3/	32	3/	36	29	30	36	26	33	34	32	31
SC V	1/	11	9	8	10	11	9	8	9	8	8	8	9 79	9
v Cr	141	/8	90	80	90	83	92	52	81 111	55 (5	00	62 112	/8	69 121
Ur En /E-*	98	81	124	102	91	/4	9/	102		65	140	112	107	121
Eu/Eu [*]	0.72	0.64	0.63	0.62	0.61	0.68	0.59	0.66	0.64	0.68	0.64	0.63	0.61	0.60
$[La/YD]_n$	15./	11.4	15.5	14.3	12.5	10.3	12.0	13.1	12.1	/.ð	12.9	11.6	12.9	12.6
ΣREE	152	126	119	121	122	107	97	100	106	90	104	95	107	117

455

Таблица 2. (Экончание
--------------	-----------

					Bep	хняя по	дсвита	белетуй	ской св	иты				
Компо-]	Метапе	счаники	1					
ненты	IO 111	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-	Ю-
	Ю-111	111-1	111-2	111-3	111-4	111-5	111-6	111-7	111-8	111-9	111-10	111-11	111-12	111-13
SiO ₂	81.85	79.38	79.15	67.41	65.44	69.09	83.35	70.01	73.42	69.36	75.69	69.76	71.05	66.37
TiO ₂	0.40	0.44	0.50	0.67	0.73	0.67	0.41	0.73	0.61	0.73	0.50	0.70	0.69	0.77
Al_2O_3	6.72	7.33	8.73	13.94	16.32	14.47	7.15	15.74	13.41	16.55	10.81	14.73	14.28	17.29
$Fe_2O_3^*$	5.97	7.63	4.93	9.21	7.70	6.92	4.12	4.37	4.79	4.56	5.69	6.18	5.05	6.55
MnO	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	1.80	1.28	2.15	1.40	1.58	1.03	1.18	0.78	1.04	0.71	1.14	0.93	1.32	1.50
CaO	0.72	0.73	0.78	0.79	0.71	0.77	0.72	0.81	0.78	0.73	0.79	0.76	0.77	0.81
Na ₂ O	0.24	0.35	0.80	1.01	1.37	1.03	0.45	1.02	0.92	1.47	0.76	1.27	1.04	1.15
K ₂ O	0.65	1.05	0.93	2.47	2.90	3.02	1.14	3.37	2.64	3.36	1.85	2.74	2.69	3.33
P_2O_5	0.06	0.09	0.13	0.08	0.06	0.07	0.02	0.05	0.09	0.07	0.05	0.05	0.09	0.05
П.п.п.	1.41	1.41	1.82	2.56	2.82	2.51	1.16	2.36	2.08	2.01	2.34	2.42	2.76	1.87
Сумма	99.85	99.72	99.93	99.56	99.65	99.60	99.71	99.25	99.79	99.56	99.63	99.55	99.75	99.70
Rb	26	41	37	87	100	106	45	138	105	120	111	105	116	78
Sr	31	35	31	39	42	36	35	42	36	40	49	47	47	41
Ba	113	216	92	381	341	363	129	430	296	382	428	335	379	288
La	11.68	15.03	15.40	19.76	25.44	21.54	14.06	25.82	18.72	27.23	24.66	26.65	26.26	15.83
Ce	25.10	31.22	32.31	43.84	55.54	47.08	29.98	59.20	42.22	60.75	56.04	60.62	59.69	34.60
Pr	3.05	3.87	3.88	5.40	6.70	5.74	3.70	7.00	5.18	7.37	6.72	7.36	7.27	4.24
Nd	11.68	15.00	15.01	21.11	26.36	22.86	14.68	27.33	20.33	29.11	26.46	29.03	28.60	16.78
Sm	2.12	2.82	2.75	4.24	5.16	4.52	2.67	5.38	4.05	5.77	5.19	5.58	5.65	3.29
Eu	0.38	0.52	0.53	0.81	0.94	0.83	0.48	0.96	0.76	1.02	0.95	1.01	1.02	0.62
Gd	1.43	1.91	2.14	3.18	3.48	3.19	1.80	3.51	2.91	3.73	3.59	3.81	3.72	2.41
1b D	0.17	0.22	0.28	0.39	0.41	0.39	0.20	0.41	0.37	0.42	0.42	0.42	0.42	0.29
Dy	0.82	1.02	1.43	1.8/	1.94	2.01	1.03	2.07	1.82	2.05	2.15	2.12	2.13	1.51
по Fr	0.10	0.20	0.28	0.50	0.39	0.40	0.20	0.41	0.50	0.40	0.43	0.41	0.42	0.51
Tm	0.34	0.71	0.89	0.10	0.21	0.21	0.00	0.22	0.10	0.21	0.22	0.21	0.23	0.16
Yh	0.08	0.10	0.14	1 41	1.56	1.54	0.10	1.65	1 44	1.57	1.65	1.57	0.23	1 18
In	0.01	0.17	0.55	0.23	0.25	0.25	0.10	0.26	0.24	0.26	0.27	0.26	0.29	0.19
Y	4	5	7	9	10	10	5	10	9	9	10	10	10	8
Th	3.35	4.22	4.42	7.48	8.24	7.69	4.02	8.74	7.04	8.85	8.39	8.52	9.07	6.14
U	0.75	1.07	1.07	1.62	1.86	1.65	0.92	1.66	1.52	1.77	1.90	1.47	1.84	1.38
Zr	98	109	227	144	161	152	144	182	163	181	159	183	177	127
Hf	1.30	1.63	2.33	2.70	3.11	2.96	1.72	3.30	2.95	3.01	3.34	3.23	3.60	2.38
Nb	1	1	2	2	2	3	2	3	3	2	3	3	3	2
Та	0.12	0.14	0.18	0.22	0.27	0.24	0.14	0.23	0.27	0.23	0.30	0.28	0.29	0.23
Co	11	7	7	8	12	3	3	1	4	1	2	9	7	9
Ni	42	32	46	30	38	41	50	28	35	21	23	31	36	30
Sc	4	5	5	11	13	13	4	14	12	13	13	12	15	8
V	43	53	40	99	110	98	45	113	74	96	101	83	108	67
Cr	101	118	104	89	91	106	102	90	97	97	89	89	94	93
Eu/Eu*	0.64	0.64	0.64	0.65	0.64	0.64	0.63	0.63	0.65	0.63	0.63	0.63	0.63	0.64
$[La/Yb]_n$	13.0	13.3	10.6	9.5	11.1	9.5	12.6	10.6	8.8	11.8	10.2	11.5	10.2	9.1
ΣREE	58	74	76	104	130	112	70	136	100	141	130	140	139	82

Примечание. Оксиды в мас. %, элементы в г/т. $Fe_2O_3^*$ – общее железо в форме Fe_2O_3 .



456





Рис. 6. Диаграммы Ni–Cr (a), Cr/Ni–Ni/Ba (б), La/Sc–Th/Co (Cullers, 2002) (в), Hf–La/Th (Floyd, Leveridge, 1987) (г), Th–La–Sc (Wronkiewicz, Condie, 1987) (д), Th–La–Sc (Bhatia, Crook, 1986) (е) для метаосадочных пород быркинской серии Аргунского супертеррейна. Условные обозначения на рис. 3. Крупные значки (а, б) по данным (Condie, 1993): *I* – базальты и коматииты позднепротерозойские, *2* – андезиты позднепротерозойские, *3* – граниты протерозойские. Поля составов *4* – метаосадочных пород даурской серии Аргунского супертеррейна по данным (Смирнова и др., 2022), *5* – гранито-гнейсов массива Ухусишань (Wuhuxishan) по данным (Liu et al., 2020). Сокращения (д): GR – граниты, TON – тоналиты, TH – толеиты, KOM – коматииты. Поля (е), характеризующие песчаники из тектонических обстановок: А – океанические островные дуги, В – континентальные островные дуги, С – активные континентальные окраины, D – пассивные континентальные окраины.

№ п/п	Номер образца	Sm, г/т	Nd, r/t	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	+/—2σ изм.	$\epsilon_{\rm Nd(0)}$	$\epsilon_{Nd(T)}$	T _{Nd(DM)} , млн лет
				Кличкинска	<i>пя свита</i>				
1	Ю-114-11	3.90	17.5	0.1354	0.512295	7	-6.7	-2.2	1663
			Нижня	я подсвита бе	глетуйской св	иты	1		
2	Ю-104	6.83	35.6	0.1168	0.512006	6	-12.3	-6.5	1796
3	Ю-110-9	7.41	41.3	0.1094	0.512019	6	-12.1	-5.7	1650
4	Ю-116	4.75	22.1	0.1308	0.512149	7	-9.5	-4.7	1836
			Верхня	я подсвита б	елетуйсой сви	ты	1		
5	Ю-109-2	5.21	27.0	0.1175	0.511938	10	-13.6	-7.9	1915

Таблица 3. Результаты Sm-Nd изотопно-геохимических исследований метаосадочных пород быркинской серии Аргунского супертеррейна

Примечание. Величины $\epsilon_{Nd(T)}$ пород рассчитаны на возраст 570 млн лет. Концентрации Sm и Nd определены методом изотопного разбавления.

питающей провинции указывают вариации индикаторного отношения Th/Cr. В метаосадочных породах кличкинской и белетуйской свит значения Th/Cr варьируют от 0.02 до 0.15. Стоит также отметить, что исследуемые породы быркинской серии по составу перекрываются с областью составов метаосадочных пород даурской серии.

Для реконструкции палеотектонической обстановки накопления использовались диаграммы, основанные на распределении микроэлементов. На диаграммах Sc-Th-Zr/10, Th-La-Sc (рис. 6е), Th-La (Bhatia, Crook, 1986) составы метаосадочных пород кличкинской и белетуйской свит соответствуют песчаникам, сформированным в обстановках островных дуг.

РЕЗУЛЬТАТЫ Sm-Nd ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты Sm-Nd изотопно-геохимических исследований приведены в таблице 3. Из приведенных результатов следует, что вулканомиктовый метапесчаник кличкинской свиты характеризуется палеопротерозойским значением модельного Nd-возраста Т_{Nd(DM)} = 1.7 млрд лет при $\varepsilon_{Nd(T)} = -2.2$. Для метапесчаников и метаалевролитов нижней подсвиты белетуйской свиты типичны отрицательные значения величины $\varepsilon_{Nd(T)} = -4.7...-6.5$ при палеопротерозойских значениях Nd-модельного возраста ($T_{Nd(DM)} = 1.6-$ 1.8 млрд лет). В свою очередь, в метапесчанике верхней подсвиты белетуйской свиты установлено более низкое значение $\varepsilon_{Nd(T)} = -7.9$ при T_{Nd(DM)} = 1.9 млрд лет. Согласно этим данным, основными источниками сноса для метаосадочных пород быркинской свиты являлись палеопротерозойские образования и (или) более молодые изверженные породы, исходные расплавы которых сформировались за счет переработки континентальной коры палеопротерозойского возраста.

ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано выше, метаосалочные породы кличкинской и белетуйской свит быркинской серии Аргунского супертеррейна характеризуются значительным разбросом содержаний основных породообразующих компонентов (рис. 3). В этой связи в дальнейшем для реконструкции источников сноса кластического материала нами был проведен анализ содержаний и соотношений микроэлементов, которые менее подвержены вариациям при постседиментационных преобразованиях. Установлено, что источниками сноса кластического материала для метаосадочных пород кличкинской и белетуйской свит быркинской серии являлись различные по кремнекислотности материнские породы. Высокие значениями соотношений Th/Co, La/Sc и La/Th, обогащение легкими редкоземельными элементами по сравнению с тяжелыми и наличие отчетливо выраженной отрицательной европиевой аномалии в метаосадочных породах быркинской серии свидетельствует о присутствии в области сноса пород кислого состава. Близкие вариации этих индикаторных показателей (рис. 6в-6д) типичны для гранито-гнейсов массива Ухусишань (Wuhuxishan) Аргунского супертеррейна, локализованного вблизи одноименной деревни на территории Китая, который, вероятно, является одним из потенциальных источников сноса. В то же время повышенные концентрации Cr и Ni в метаосадочных породах кличкинской и белетуйской свит указывают на участие в осадконакоплении магматических пород основного состава. На присутствие в областях размыва базальтов и андезитов свидетельствуют низкие значения Th/Cr. Подобные значения микроэлементов типичны для осадочных пород урулюнгуйской и дырбылкейской свит даурской серии Аргунского супертеррейна (Смирнова и др., 2022) (рис. 6). В связи с этим не исключено, что для последних характерны близкие по составу источники сноса кластическо-



Рис. 7. Диаграмма возраст – $\varepsilon_{Nd(T)}$ для метаосадочных пород быркинской серии Аргунского супертеррейна. Условные обозначения: поля Nd-изотопного состава метаосадочных пород: 1 – кличкинской свиты, 2 – верхней подсвиты белетуйской свиты, 3 – нижней подсвиты белетуйской свиты, 4 – урулюнгуйской и дырбылкейской свит даурской серии Аргунского супертеррейна (Смирнова и др., 2022), 5 – поле Nd-изотопного состава гранитов урулюнгуйского (урулюнгуевского) комплекса по данным (Голубев и др., 2010), 6 – поле Nd-изотопного состава гранито-гнейсов массива Ухусишань (Wuhuxishan) по данным (Liu et al., 2020).

го материала. Вывод о различном по кремнекислотности составе пород питающей провинции согласуется с наличием в составе быркинской серии прослоев метаэффузивов как кислого, так и основного составов.

Особенности распределения микроэлементов, лежащих в основе тектонических дискриминационных диаграмм, свидетельствуют о накоплении метаосадочных пород быркинской серии в обстановках островных дуг. Учитывая геологические критерии, а именно присутствие в разрезе быркинской серии метаэффузивов (Шивохин и др., 2010), то, наиболее вероятно, что осадконакопление происходило при активной магматической деятельности. Данный вывод согласуется с предложенными ранее моделями формирования Аргунского супертеррейна (Шивохин и др., 2010; Гордиенко и др., 2019).

Согласно результатам Sm-Nd изотопно-геохимических исследований вулканомиктовые метапесчаники кличкинской свиты имеют более высокие значения $\varepsilon_{Nd(0)} = -6.7$, $\varepsilon_{Nd(T)} = -2.2$ при $T_{Nd(DM)} = 1.7$ млрд лет, которые близки к оценкам $\varepsilon_{Nd(0)} = -6.7...-7.9$ и $T_{Nd(DM)} = 1.6-1.7$ млрд лет неопротерозойских гранитов урулюнгуевского комплекса, расположенных в междуречье Урулюнгуй – Аргунь (Голубев и др., 2010) (рис. 7). В метаосадочных породах белетуйской свиты величины $\varepsilon_{Nd(0)}$, $\varepsilon_{Nd(T)}$ и $T_{Nd(DM)}$ изменяются в диапазонах –9.5...–13.6, –4.7...–7.9 и 1.6–1.9 млрд лет соответственно. Подобные значения $\varepsilon_{Nd(0)}$ и $T_{Nd(DM)}$ типичны для неопротерозойских гранито-гнейсов массива Ухусишань (Wuhuxishan) Аргунского супертеррейна ($\varepsilon_{Nd(0)} = -8.7...-14.0$; $T_{Nd(DM)} = 1.6-$ 1.8 млрд лет) (Liu et al., 2020). Стоит отметить, что для метаосадочных пород дырбылкейской свиты даурской серии Аргунского супертеррейна ранее были получены близкие значения Nd-изотопного возраста ($T_{Nd(DM)} = 1.7-1.9$ млрд лет) (Смирнова и др., 2022) (рис. 7).

В то же время терригенные породы Ольдойского террейна, Верхнеамурского и Зея-Депского прогибов, расположенные в северо-восточной части Аргунского супертеррейна, характеризуются более молодыми значениями Sm-Nd модельного возраста ($T_{Nd(DM)} = 1.0-1.5$ млрд лет) (Смирнова и др., 2015; Сорокин и др., 2015). Эти данные позволяют предполагать, что при накоплении верхнепротерозойских метаосадочных пород и посткембрийских терригенных отложений Аргунского супертеррейна принимали участие существенно разные по изотопному составу Nd исходные породы.

Выше приведенные результаты в совокупности с региональным положением метаосадочных пород кличкинской и белетуйской свит быркинской серии дают основание полагать, что основными источниками сноса для них послужили докембрийские магматические и метаморфические комплексы широко развитые на территории Аргунского супертеррейна в пределах Восточного Забайкалья (Шивохин и др., 2010; Голубев и др., 2010 и др.) и на сопредельной территории Китая (Liu et al., 2020; Gou et al., 2013; Tang et al., 2013; Zhao et al., 2016 и др.). В качестве одних из таких источников сноса, вероятно, можно рассматривать граниты урулюнгуевского комплекса и гранито-гнейсы массива Ухусишань.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно проведенным геохимическим исследованиям при формировании метаосадочных пород кличкинской и белетуйской свит быркинской серии принимали участие породы с различной кремнекислотностью. Данный вывол согласуется с наличием в разрезе серии прослоев метаэффузивов кислого и основного составов. Результаты Sm-Nd изотопно-геохимических исследований свидетельствуют о присутствии в областях сноса пород с палеопротерозойскими значениями Nd-модельного возраста. В качестве главных источников можно рассматривать неопротерозойские граниты и гранито-гнейсы Аргунского супертеррейна, которые характеризуются близкими вариациями Nd-изотопного состава.

Авторы благодарят сотрудников Аналитического центра Института геологии и природопользования ДВО РАН (А.И. Палажченко, В.И. Рождествину, Е.С. Сапожник, Е.В. Ушакову) и Института тектоники и геофизики ДВО РАН (В.Е. Зазулину, Е.М. Голубеву, А.В. Штареву). Авторы признательны рецензентам за конструктивные замечания и дискуссию.

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-05-00195), а также в рамках выполнения государственного задания (проект 0350-2019-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анашкина К.К., Афанасов М.Н., Писцов Ю.П., Рутштейн И.Г., Стецюк М.И., Шульдинер В.И. (1977) Верхний докембрий южного Приаргунья. *Протерозойские комплексы восточной части Забайкалья* (Под ред. Радкевич Е.А.). Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 83-111. Бибикова Е.В., Грачева Т.В., Макаров В.А., Воробьев В.С. (1979) Геохронологические рубежи для южной части Восточного Забайкалья по данным U-Pb метода датирования. *Геохимия*. (2), 204-215.

Бутин К.С. (1990) О стратиграфии докембрийсконижнепалеозойских отложений Аргунской зоны Восточного Забайкалья. Новые данные по биостратиграфии палеозоя и мезозоя юга Дальнего Востока. Владивосток: ДВО АН СССР, 14-23.

Голубев В.Н., Чернышев И.В., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Гольцман Ю.В., Баирова Э.Д., Яковлева С.З. (2010) Стрельцовский урановорудный район: изотопно-геохронологическая (U-Pb, Rb-Sr и Sm-Nd) характеристика гранитоидов и их место в истории формирования урановых месторождений. *Геология рудных месторождений*. **52**(6), 553-571.

Гордиенко И.В., Метелкин Д.В., Ветлужских Л.И. (2019) Строение Монголо-Охотского складчатого пояса и проблема выделения Амурского микроконтинента. *Геология и геофизика.* **60**(3), 318-341.

Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натапов Л.М. (1990) *Тектоника литосферных плит территории СССР.* Т. 1. М.: Недра, 327 с.

Котов А.Б., Великославинский С.Д., Сорокин А.А., Котова Л.Н., Сорокин А.П., Ларин А.М., Ковач В.П., Загорная Н.Ю., Кургузова А.В. (2009а) Возраст амурской серии Бурея-Цзямусинского супертеррейна Центрально-Азиатского складчатого пояса: результаты Sm-Nd изотопных исследований. ДАН. **428**(5), 637-640.

Котов А.Б., Сорокин А.А., Сальникова Е.Б., Сорокин А.П., Ларин А.М., Великославинский С.Д., Беляков Т.В., Анисимова И.В., Яковлева С.З. (2009б) Мезозойский возраст гранитоидов бекетского комплекса (Гонжинский блок Аргунского террейна Центрально-Азиатского складчатого пояса). ДАН. **429**(6), 779-783.

Котов А.Б., Мазукабзов А.М., Сковитина Т.М., Великославинский С.Д., Сорокин А.А., Сорокин А.П. (2013) Структурная эволюция и геодинамическая позиция Гонжинского блока (Верхнее Приамурье). *Геотектоника*. (5), 48-60. Озерский А.Ф., Винниченко Е.Л. (2002) Государственная геологическая карта Российской Федерации маситаба 1 : 200000. Издание второе. Приаргунская серия. M-50-XVII (Краснокаменск) (Под ред. Старченко В.В.). СПб.: ВСЕГЕИ.

Озерский А.Ф., Винниченко Е.Л., Кривицкий А.В., Ступина Т.А., Шивохин Е.А. (2001а) Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1: 200000. Издание второе. Приаргунская серия. М-50-XII (Нерчинский Завод) (Под ред. Старченко В.В.). СПб.: ВСЕГЕИ.

Озерский А.Ф., Винниченко Е.Л., Кривицкий А.В., Ступина Т.А., Шивохин Е.А. (20016) Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 200000. Издание второе. Приаргунская серия. М-50-V (Газимурский Завод) (Под ред. Старченко В.В.). СПб.: ВСЕГЕИ.

Павлова В.В., Грознова Т.Н., Афанасов М.Н., Платонов Е.Г., Лейкум М.С. (2001) Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1: 200000. Издание второе. Приаргунская серия. М-50-XVI (Под ред. Амантова В.А.). СПб.: ВСЕГЕИ.

Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И., Бодарч Г., Беличенко В.Г., Булгатов А.Н., Дриль С.И., Кириллова Г.Л., Кузьмин М.И., Ноклеберг У.Дж., Прокопьев А.В., Тимофеев В.Ф., Томуртогоо О., Янь Х. (2003) Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии. *Тихоокеанская геология.* **22**(6), 7-41.

Петрук Н.Н., Козлов С.А. (2009) Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:1000000. Лист N-51 (Сковородино), (М-51). Третье поколение. Дальневосточная серия (Под ред. Вольского А.С.). СПб.: ВСЕГЕИ.

Петтиджон Ф.Дж., Поттер П., Сивер Р.М. (1976) *Пески и песчаники*. М.: Мир, 535 с.

Решения IV межведомственного регионального стратиграфического совещания по докембрию и фанерозою юга Дальнего Востока и Восточного Забайкалья. Комплект схем (1994). Хабаровск: ХГГГП.

Смирнова Ю.Н., Сорокин А.А., Попеко Л.И., Смирнов Ю.В. (2013) Геохимические особенности палеозойских терригенных отложений Ольдойского террейна восточной части Центрально-Азиатского складчатого пояса как отражение геодинамических условий седиментации. *Геохимия*. (4), 344-365.

Smirnova Yu.N., Sorokin A.A., Popeko L.I., Smirnov Yu.V. (2013) Geochemistry of Paleozoic terrigenous sediments from the Oldoi Terrane, Eastern Central Asian Orogenic Belt, as an indicator of geodynamic conditions during deposition. *Geochem. Int.* **51**(4), 306-325.

Смирнова Ю.Н., Сорокин А.А., Котов А.Б., Ковач В.П. (2015) Источники юрских терригенных отложений Верхнеамурского и Зея-Депского прогибов восточной части Центрально-Азиатского складчатого пояса: результаты изотопно-геохимических (Sm-Nd) и геохронологических (U-Pb, LA-ICP-MS) исследований. ДАН. 465(6), 706-710.

Смирнова Ю.Н., Сорокин А.А., Попеко Л.И. (2016) Геохимические особенности, обстановки накопления и источники материала нижнепалеозойских отложений Мамынского террейна Центрально-Азиатского складчатого пояса. *Литология и полезные ископаемые*. (6), 564-582. Смирнова Ю.Н., Овчинников Р.О., Сорокин А.А., Смирнов Ю.В. (2021) Возраст и источники сноса осадочных пород даурской серии (рифей) Аргунского континентального массива: результаты U-Th-Pb и Lu-

Нf изотопных исследований детритового циркона. Стратиграфия. Геологическая корреляция. 29(1), 3-10.

Смирнова Ю.Н., Овчинников Р.О., Смирнов Ю.В., Дриль С.И. (2022) Источники кластического материала и условия накопления осадочных пород даурской серии Аргунского континентального массива. *Тихоокеанская геология*. **41**(1), 13-31.

Сорокин А.А., Кудряшов Н.М. (2017) Кембрий-ордовикская диорит-гранодиорит-гранитная ассоциация Мамынского террейна (Центрально-Азиатский складчатый пояс): U-Pb геохронологические и геохимические данные. ДАН. 472(3), 326-332.

Сорокин А.А., Кудряшов Н.М., Ли Цзиньи, Журавлев Д.З., Ян Пин, Сун Гуйхуа, Гао Лиминг (2004) Раннепалеозойские гранитоиды восточной окраины Аргунского террейна, Приамурье: первые геохронологические и геохимические данные. *Петрология*. **12**(4), 415-425.

Сорокин А.А., Котов А.Б., Ковач В.П., Пономарчук В.А., Саватенков В.М. (2014) Источники позднемезозойских магматических ассоциаций северо-восточной части Амурского микроконтинента. *Петрология*. **22**(1), 72-84.

Сорокин А.А., Смирнова Ю.Н., Котов А.Б., Ковач В.П., Сальникова Е.Б., Попеко Л.И. (2015) Источники и области сноса палеозойских терригенных отложений Ольдойского террейна Центрально-Азиатского складчатого пояса: результаты Sm-Nd изотопно-геохимических и U-Pb геохронологических (LA-ICP-MS) исследований. *Геохимия*. (6), 539-550.

Sorokin A.A., Smirnova Yu.N., Kotov A.B., Kovach V.P., Sal'nikova E.B., Popeko L.I. (2015) Provenances of the Paleozoic terrigenous sequences of the Oldoi Terrane of the Central Asian Orogenic Belt: Sm–Nd isotope geochemistry and U–Pb geochronology (LA–ICP–MS). *Geochem. Int.* 53(6), 534-544.

Стецюк М.И. (1977) Верхний докембрий и кембрий Аргунь-Газимурского междуречья. *Протерозойские* комплексы восточной части Забайкалья (Под ред. Радкевич Е.А.). Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 76-82.

Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. (1988) Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 384 с.

Шивохин Е.А., Озерский А.Ф., Куриленко А.В., Раитина Н.И., Карасев В.В. (2010) Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 1000000. Серия Алдано-Забайкальская. Лист М-50. Третье поколение. (Под ред. Старченко В.В.). СПб.: ВСЕГЕИ.

Bhatia M.R., Crook K.A.W. (1986) Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contrib. Miner. Petrol.* (92), 181-193.

Condie K.C. (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.* **104**, 1-37.

Cullers R.L. (2002) Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chem. Geol.* **191**(4), 305-327.

Floyd P.A., Leveridge B.E. (1987) Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: frame-work mode and geochemical evidence from turbiditic sand-stones. *J. Geol. Soc. London.* **144**(4), 531-542.

Ge W., Wu F., Zhou C., Abdel Rahman A.A. (2005) Emplacement age of the Tahe granite and its constraints on the tectonic nature of the Ergun block in the northern part of the Da Hinggan Range. *Chin. Sci. Bull.* **50**(18), 2097-2105. Goldstein S.J., Jacobsen S.B. (1988) Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications

for crustal evolution. *Earth and Planet Sci. Lett.* 1988(87), 249-265.

Gou J., Sun D.Y., Ren Y.S., Liu Y.J., Zhang S.Y., Fu C.L., Wang T.H., Wu P.F., Liu X.M. (2013) Petrogenesis and geodynamic setting of Neoproterozoic and Late Paleozoic magmatism in the Manzhouli-Erguna area of Inner Mongolia, China: geochronological, geochemical and Hf isotopic evidence. *J. Asian Earth Sci.* (67–68), 114-137.

Herron M.M. (1988) Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *J. Sediment. Petrol.* **58**(5), 820-829.

Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. (1984). Sm-Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites, II. *Earth and Planet. Sci. Lett.* (67), 137-150.

Liu H., Li Y., Wan Z., Lai Ch.-K. (2020) Early Neoproterozoic tectonic evolution of the Erguna Terrane (NE China) and its paleogeographic location in Rodinia supercontinent: Insights from magmatic and sedimentary record. *Gondwana Res.* (88), 185-200.

Makishima A., Nagender B., Nakamura E. (2008) New sequential separation procedure for Sr, Nd and Pb isotope ratio measurement in geological material using MC-ICP-MS and TIMS. *Geochemical J.* (42), 237-246.

McDonough W.F., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223-253.

Pin C., Briot D., Bassin C., Poitrasson F. (1994) Concominant separation of strontium and samarium–neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta*. (298), 209-217.

Richard P., Shimizu N., Allègre C.J. (1976)¹⁴³Nd/¹⁴⁶Nd A Natural Tracer: An Application to Oceanic Basalts. *Earth Plan Sci Lett*. (31), 269-278.

Tanaka T., Togashi S., Kamioka H., Amakawa H., Kagami H., Hamamoto T., Yuhara M., Orihashi Y., Yoneda S., Shimizu H., Kunimaru T., Takahashi K., Yanagi T., Nakano T., Fujimaki H., Shinjo R., Asahara Y., Tanimizu M., Dragusanu C. (2000) JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.* (168), 279-281.

Tang J., Xu W.L., Wang F., Wang W., Xu M.J., Zhang Y.H. (2013) Geochronology and geochemistry of Neoproterozoic magmatism in the Erguna Massif, NE China: petrogenesis and implications for the breakup of the Rodinia supercontinent. *Precambr. Res.* (224), 597-611.

Yang Y.H., Chu Z.Y., Wu F.Y., Xie L.W., Yang J.H. (2011) Precise and accurate determination of Sm, Nd concentrations and Nd isotopic compositions in geological samples by MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom*. (26), 1237-1244.

Wronkiewicz D.J., Condie K.C. (1987) Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: source-area weathering and provenance. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**(9), 2401-2416.

Wu F.Y., Sun D.Y., Ge W.C., Zhang Y.B., Grant M.L., Wilde S.A., Jahn B.M. (2011) Geochronology of the Phanerozoic granitoids in northeastern China. *J. Asian Earth Sci.* **41**(1), 1-30.

Zhao S., Xu W.L., Tang J., Li Y., Guo P. (2016) Timing of formation and tectonic nature of the purportedly Neoproterozoic Jiageda Formation of the Erguna Massif, NE China: constraints from field geology and U-Pb geochronology of detrital and magmatic zircons. *Precambrian Res.* (281), 585-601.

Zhou J.B., Wilde S.A., Zhang X.Z., Ren S.M., Zheng C.Q. (2011) Early Paleozoic metamorphic rocks of the Erguna block in the Great Xing'an Range, NE China: evidence for the timing of magmatic and metamorphic events and their tectonic implications. *Tectonophysics.* **499**(1–4), 105-117.

ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОМОЛЕКУЛ В КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И БАКТЕРИАЛЬНОМ МАТЕ СТЕПНОГО ЩЕЛОЧНОГО ОЗЕРА (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

© 2022 г. О. В. Серебренникова^{*a*}, С. В. Борзенко^{*b*}, Е. А. Ельчанинова^{*a*}, *, Е. Б. Стрельникова^{*a*}, И. В. Русских^{*a*}, **

^аИнститут химии нефти СО РАН, просп. Академический, 4, Томск, 634055 Россия ^bИнститут природных ресурсов экологии и криологии СО РАН, ул. Бутина, 26, Чита, 672090 Россия

*e-mail: helene@ipc.tsc.ru **e-mail: rus@ipc.tsc.ru Поступила в редакцию 18.09.2020 г. После доработки 14.01.2021 г. Принята к публикации 18.01.2021 г.

Идентифицирован широкий ряд липидных биомаркеров в бактериальном мате (БМ) и колонке карбонатных отложений озера Доронинское (0–90 см). Определены основные биопродуценты и экологические условия, приволящие к ломинированию тех или иных прелставителей биоты и к особенностям протекающих в них биохимических процессов. Показана специфичность состава биомолекул на отдельных участках разреза донных отложений (ДО), которая может быть обусловлена изменением климата в Восточном Забайкалье на протяжении последних столетий. По всей исследованной колонке в ДО обнаружены биомолекулы, продуцированные бактериями, микроводорослями и наземными растениями в различном соотношении. На основании состава и распределения в БМ и ДО стероидов, тритерпеноидов, алканов, алканолов, алканонов, α-токоферола, перилена, дигидроактинидиолида, метиловых эфиров насыщенных нормальных и разветвленных, а также ненасыщенных жирных кислот, минерального и элементного состава ДО, исследованный разрез подразделен на три участка. Эти участки отличаются содержанием и соотношением ряда химических элементов и биомолекул, наличием специфических органических соединений в составе липофильных экстрактивных веществ, а также направленностью изменения по разрезу отдельных показателей и их совокупности. Нижняя, наиболее древняя часть отложений содержит органическое вещество (ОВ), продуцированное преимущественно наземными растениями. Вверх по разрезу в составе стероидов возрастает доля стигмастерола и ситостерола, снижается доля брассикастерола и холестерола, стероидных кетонов и величина отношения стигмастерол/ситостерол. В последующем, на глубине, соответствующей ориентировочно середине 19-го века, состав ОВ меняется. В составе стероидов возрастает доля 3-кетозамещенных структур и холест-5-ен-3-ола, появляются эргоста-5,7,22-триен-3-ол, стигмаста-5,7,22-триен-3-ол, эргост-7-ен-3-ол и стигмаст-7-ен-3-ол, повышается содержание α-токоферола и дигидроактинидиолида. Уменьшается содержание высокомолекулярных гомологов в составе н-алканов и метиловых эфиров жирных кислот. Выше по разрезу в ДО, отлагавшихся в течение 20-го века, состав ОВ и направленность его изменения обратна отмеченному в нижней части разреза. Полученные данные свидетельствуют о последовательности изменений окружающей среды. произошелших в Забайкалье за последние ~250 лет. Потепление климата при накоплении нижней части осадочной колонки озера Доронинское, переходящее во второй половине 19-го века в жаркий засушливый период, сменяется затем похолоданием, затянувшимся до последнего десятилетия. Повышение в середине 20-го века радиационного фона привело к накоплению в ДО 4-метилзамещенных стероидов – промежуточных продуктов биосинтеза стеролов. Проведенное исследование демонстрирует дополнительные приемы для изучения прошлых экологических и климатических изменений.

Ключевые слова: биомолекулы, бактериальный мат, озерные донные отложения, минеральный и элементный состав, Восточное Забайкалье, климат

DOI: 10.31857/S0016752522050107

введение

Геохимическая характеристика органического вещества (OB) донных отложений (ДО) представляет ценную информацию о среде, в которой оно накапливалось. Это могут быть морские условия (Ding et al., 2019; Brassell, 1993), озерные (Hanisch et al., 2003; Muri, Wakeham, 2006; Pearson et al., 2007; Routh и др., 2007; Serebrennikova et al., 2015), либо торфяники (Ortiz et al., 2010; Bingham et al., 2010; Serebrennikova et al., 2017).

Изменения в составе липидов биопродуцентов ОВ, связанные с флуктуациями в локальных и региональных условиях окружающей среды, фиксируются в ДО озер. Информация о составе липидов в ДО может служить для восстановления палеоклиматической обстановки в период их отложения (Lattaud et al., 2019; Atwood et al., 2014; Ortiz et al., 2013). В большинстве случаев ОВ представляет собой смесь компонентов из многих источников и с различной степенью сохранности. Но, несмотря на изменение первоначального ОВ при погружении на дно озера и последующего захоронения, осадочный органический материал сохраняет ключевую информацию об его источнике и экологической обстановке на окружающей водоем территории (Meyers, 2003; Kaiser et al., 2017; Su et al., 2017; Ivanić et al., 2018). В работах по геохимии ДО некоторых малых озер Сибири показаны особенности состава ОВ озер различных природно-климатических зон (Серебренникова и др., 2017), трансформация группового состава ОВ с образованием керогена в процессе диагенеза (Мальцев и др., 2017; Леонова и др., 2018), направленность изменения и отличия индивидуального состава ОВ в ДО пресного и гиперсоленого озер с увеличением глубины захоронения (Serebrennikova et al., 2017a).

Наличие карбонатных осадков в содовых континентальных озерах, таких как озеро Доронинское (Забайкалье), обеспечивает сохранность попадающего в осадок OB. Распределение и уровень преобразованности OB могут варьировать в связи с периодичностью его захоронения и специфическими условиями геологической, термодинамической и биогеохимической трансформации. При этом обнаруженные в ДО органические молекулярные маркеры способны указывать на изменение в наборе биопродуцентов по мере осадконакопления, которое обусловлено флуктуациями экосистемы, вызванными природными и антропогенными факторами или ее сукцессией.

Целью работы является выявление закономерностей изменения во времени и возможных факторов, определяющих особенности состава органических биомолекул и неорганического материала в БМ и ДО озера Доронинское.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Озеро Доронинское — это содовый меромиктический водоем Восточной Сибири, находится в 150 км к юго-западу от г. Читы в днище Читино-Ингодинской межгорной впадины, одной из наиболее крупных мезозойских впадин забайкальского типа.

В ландшафтном комплексе водосборного бассейна выделяются горно-таежный, степной и лугово-степной, а также кустарниково-лугово-болотный пояса растительности. Степь занимает пониженный заболоченный участок депрессии, где и расположено оз. Доронинское. На северовосточной прибрежной части оз. Доронинское на склонах наблюдается пятнистая луговая степь. Между пятнами растет пырей, дикий чеснок, полынь и астрагал. На северном склоне котловины озера наблюдаются заросли ильма, на южном берегу — березовый колок. Воздушно-водные растения водоема представлены тростником обыкновенным, камышом и клубнекамышом плоскостебельным.

Современная площадь акватории бессточного оз. Доронинское равна 5 км², максимальная глубина, отмеченная в центральной части водоема, составляет 6.5 м, колебания уровня воды в последние годы не превышают 0.5 м и определяются климатическими характеристиками, т.е. сменой влажного периода на засушливый (Борзенко и др., 2015). По классификации О.А. Алекина вода оз. Доронинское относится к карбонатному классу, группе натрия, первому типу. Усредненный химический состав ее при общей солености 28.2 г/л в %-эквивалентном отношении выражается форму-

лой: $M_{28.2}$ (HCO₃⁻ + CO₃²⁻)70 Cl⁻ 29/Na⁺ 98. Величина pH воды изменяется в пределах 9.56–10.49 ед. Минерализация воды в верхнем слое варьирует от 10 до 36 г/л, в нижнем слое она не выходит за пределы 28–37 г/л. Активность сульфатредуцирующих бактерий в придонном слое достигает 28 мг S/(л сут), содержание сероводорода – 370 мг/л, а окислительно-восстановительный потенциал (Eh) составляет около –430 мВ (Borzenko et al., 2018). Накопление ДО в озере, судя по скорости осадконакопления в близких по геоморфологическим и гидрогеохимическим условиям водоемов региона (Замана и др., 2011), составляет в среднем около 3 мм/год.

Высокая соленость и щелочность озерной воды, а также наличие сероводородного слоя ограничивают в озере видовой состав зоопланктона до 5 видов, основным доминатом из которых является *Metadiaptomus asiaticus*, с величиной его биомассы 63 г/м³ (Итигилова, 2010). В отличие от зоопланктона микробное сообщество озера характеризуется высоким таксономическим разнообразием (Горленко и др., 2010), формируя в озере бактериальный мат (БМ).

Все этапы работ, связанные с отбором проб ДО озера, их хранением, до начала пробоподготовки, и, собственно аналитические работы, проводились по единой методике. Точка отбора (51°25' N и 112°28" Е) выбиралась в наиболее глубоководной части озера и была удалена на 1 км от берега. Глубина озера в ней составляла 6.5 м. Ближайший к точке опробования берег озера пологий, руслового стока нет, формы водной эрозии, которые могли бы указывать на обильное поступление



Рис. 1. Содержание групп органических соединений в БМ оз. Доронинское: ЛАБ – линейные алкилбензолы; МЭ – метиловые эфиры: 1 – насыщенных *н*-жирных кислот; 2 – ненасыщенных кислот; 3 – разветвленных насыщенных жирных кислот.

терригенного материала с ливневым стоком, отсутствуют. Ненарушенные колонки ДО длиной 90 см взяты со льда озера в марте 2013 г. Отбор их производился ручным ударным способом металлопластиковой трубкой длиной 125 см, с внутренним диаметром 68 мм. После послойного разделения полученного из скважин керна образцы из разных горизонтов осадочной колонки (0-90 см), а также БМ, отобранный с водной поверхности озера, помещали в стеклянные емкости и транспортировали в химические лаборатории ИХН СО РАН (г. Томск) и ИПРЭК СО РАН (г. Чита). Образцы высушивали до воздушно-сухого состояния, удаляли посторонние включения, измельчали и просеивали через сито. Липофильные экстрактивные вещества (липиды) выделяли из ДО и БМ экстракцией 7%-м раствором метанола в хлороформе при 60°С. Анализ состава органических соединений проводили на магнитном хроматомасс-спектрометре DFS фирмы "Thermo Scientific" (Германия), предоставленном центром коллективного пользования ТомЦКП СО РАН. Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной хроматографической колонке фирмы "Agilent" с внутренним диаметром 0.25 мм, толщиной 0.25 мм, длиной 30 м и неподвижной фазой DB-5MS; газ-носитель – гелий.

Рентгенофазовый анализ применялся для исследования минералогического состава ДО в аналитическом центре ИЗК СО РАН (г. Иркутск). Общий азот определяли колориметрическим методом в модификации Н.А. Соловьевой и А. Рихтера, органический углерод — методом И.В. Тюрина в модификации ЦИНАО, с фотометрическим окончанием на спектрофотометре Сесіl 1011. Ацидиметри-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022

ческим методом определяли С_{карб}. Погрешность методов определения общего азота, органического и карбонатного углерода не превышала 10%.

Обработку отобранных для микроэлементного анализа образцов ДО проводили на микроволновой индукционной печи Milestone ETHOS PLUS. Разложение осуществляли смесью 50% азотной кислоты и концентрированной перекиси водорода. Определение микроэлементов в кислотных вытяжках ДО выполнено методом ИСП-МС в Аналитическом центре Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно связанной плазме ELEMENT 2 фирмы Finnigan МАТ. Показатели погрешности измерений концентраций компонентов соответствовали международным требованиям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав органических компонентов в бактериальном мате оз. Доронинское

В составе липидных компонентов БМ, состоящего в основном из цианобактерий родов *Synechococcus, Nodularia, Phormidium,* многочисленных нематод и меньшего количества нитчатых цианобактерий (*Oscillatoria* sp. и *Spirulina* sp.), зеленых (*Euglena* sp. и *Chlorella* sp.) и диатомовых (*Nitzschia* sp и *Surirella* sp.) водорослей, доминируют *н*-алканы (рис. 1). Они представлены гомологами C_{13} – C_{32} с преобладанием *н*- C_{17} (13.4 мкг/г), несколько меньше содержится *н*- C_{15} (6.7 мкг/г), остальные гомологи *н*-алканов присутствуют в низкой концентрации. Высока концентрация мо-



Рис. 2. Состав стероидов бактериального мата озера Доронинское.

ноненасыщенного 8-гептадецена (15.2 мкг/г). Наличия разветвленных алканов, за исключением 7-метилгептадекана (0.9 мкг/г), в БМ не зафиксировано.

Высокое содержание в БМ 8-гептадецена, C_{17} и C_{15} *н*-алканов, отвечающее распределению алканов в цианобактериях *Prochlorococcus* and *Synechococcus* (Lea-Smith et al., 2015), в зеленых и красных микроводорослях (Sorigué et al., 2016), свидетельствует о доминирующем участии цианобактерий и микроводорослей в формировании состава алканов БМ.

В составе *ациклических кислородсодержащих соединений* (КОС) БМ повышено содержание метиловых эфиров жирных кислот (МЭ) и преимущественно С₁₆ *н*-алканолов (рис. 1).

Среди МЭ насыщенных н-жирных кислот С12-С30 (МЭ1) в БМ озера Доронинское преобладает эфир пальмитиновой кислоты (C_{16}), имеется также слабо выраженный субмаксимум, приходящийся на эфиры кислот С₂₂-С₂₆. В небольших количествах в БМ обнаружены МЭ ненасыщенных кислот (МЭ2) – гексадеценовой (С_{16:1}) и олеиновой (С₁₈₋₁). Присутствие этих кислот связывают с ОВ микроводорослей и бактерий (Gutiérrez et al., 2012; Sahu et al., 2012; Karan, Erenler, 2018). В БМ обнаружены МЭ разветвленных насыщенных жирных кислот С14-С16 (МЭЗ) изо- и антиизостроения общей формулы HOOC(CH₂), CH(CH₃)₂ и $HOOC(CH_2)_nCH_2(CH_3)CH_2CH_3$ в количестве 1.2 мкг/г. Кислотам подобного строения обычно приписывают бактериальное происхождение (Dobbs, Guckert, 1988), но они встречаются и в

симбиотических организмах, в частности, в губках (Rod'kina et al., 2003). Следовательно, состав МЭ жирных кислот БМ, как и *н*-алканов, соответствует в большей части набору соединений, продуцируемых группами организмов, которыми сложен БМ исследованного озера.

Ряд *н-алкан-2-онов* включает соединения $C_{11}-C_{31}$, причем преобладают низкомолекулярные нечетные гомологи $C_{13}-C_{17}$, а максимум приходится на пентадеканон. Ряд *н*-альдегидов в БМ представлен четными гомологами $C_{20}-C_{28}$.

В составе ациклических изопреноидов, идентифицированных в БМ, обнаружены фитол, 6,10,14триметилпентадекан-2-ол и кетоны (6,10-диметилундекан-2-он и 6,10,14-триметилпентадекан-2он). Фитол является боковой цепью хлорофилла большинства фотосинтезирующих организмов, а 6,10,14-триметилпентадекан-2-он образуется из него под действием денитрифицирующих бактерий в аэробных условиях, в анаэробной среде из фитола образуется насыщенный спирт 6,10,14триметилпентадекан-2-ол (Rontani, 1999). Источник 6,10-диметилундекан-2-она остается пока неопределенным.

Основными представителями *циклических соединений* БМ являются стероиды (3.6 мкг/г). Они обогащены (рис. 2) производными эргостана (C_{28}) – стероидами с метильной группой в положении 24 молекулы холестана (C_{27}).

В максимальном количестве (22 отн. %) присутствует брассикастерол — эргоста-5,22-диен-3ол, характерный для диатомовых и криптофитовых водорослей, а также для продуктов жизнедеятель-

ности беспозвоночных гидробионтов (Rampen et al., 2010). Вторым по концентрации (17 отн. %) является холестерол (С27), который характерен для животных форм, в частности, для морского зоопланктона (Mühlebach et al., 1999). В озерной фауне его преобладание среди стеролов показано для дафнии (Martin-Creuzburg, Merkel, 2016), но среди представителей растительного мира он встречается редко, хотя сообщалось о присутствии холестерола в цианобактериях (Singh et al., 2017), а также было обнаружено, что он является основным стеролом пресноводных водорослей Nannochloropsis limnetica (Martin-Creuzburg, Merkel, 2016). Следует отметить довольно высокое содержание в составе стероидов в БМ С₂₇ и С₂₈ β-изомеров станолов и станонов, образующихся под воздействием микрофлоры в пищеварительном тракте животных форм (Cuevas-Tena et al., 2018).

Типичные для высших растений и присутствующие в микроводорослях в подчиненном количестве производные стигмастана (C_{29}), содержащие в положении 24 молекулы холестана этильную группу — стигмастерол (стигмаста-5,22-диен-3-ол) и ситостерол (стигмаст-5-ен-3-ол), а также другие представители стероидов C_{29} находятся в БМ в невысокой концентрации, не превышающей 5 отн. % (ситостерол). Соотношение суммы соединений C_{27} : C_{28} : C_{29} составляет 31: 45: 24, что отвечает незначительному вкладу или даже отсутствию привнесенных с суши растительных остат-ков в формирование состава стероидов БМ.

В целом, для состава стероидов БМ характерно преобладание спиртов, суммарная концентрация которых в 2.4 раза превышает содержание кетонов, и доминирование (71%) ненасыщенных структур.

В БМ оз. Доронинское зафиксировано два ряда *пентациклических тритерпеноидов* (ПЦТ). Первые, характерные для липидных компонентов мембран бактериальных клеток (Sáenz et al., 2015; Zarzycki et al., 2017), включают диплоптен, незначительное количество его изомерных форм, ацетат диплоптерола, гопанон и тетрагиманол с преобладанием последнего. Второй серией ПЦТ являются типичные для цветковых растений производные олеанана, фриеделана, урсана и лупана (Peters et al., 2005; Nelson, Ferro, 2005). Эта серия представлена лупеолом и соединениями с ядром пергидропицена: α - и β -амиринами и амиронами, ацетатом тараксерола, фриеделином и фриеделинолом, преобладает α -амирин.

Несмотря на высокую долю цианобактерий в общей биомассе БМ, концентрация в нем продуцированных бактериями ПЦТ мала (0.3 мкг/г). Невелико содержание диплоптена и других гопенов, не содержащих функциональных групп. Не обнаружены 2-метилзамещенные гопаноиды, присутствие которых предложено и используется в качестве биомаркеров цианобактерий в древних бассейнах седиментации (Brocks, Summons, 2003; Peters et al., 2005). Их отсутствие в БМ оз. Доронинское, может быть, связано с отличием цианобактерий, слагающих этот БМ, от других исследованных ранее разновидностей. Преобладание среди бактериальных ПЦТ тетрагиманола указывает на возможное присутствие в БМ оз. Доронинское продуцирующих его бактериоядных инфузорий (Harvey, McManus, 1991), или развития азотфиксирующих микроорганизмов (Banta et al., 2015).

Содержание в БМ ПЦТ, продуцированных цветковыми растениями, больше (1.2 мкг/г), чем бактериальных. Их источником могут служить попадающие в водоем фрагменты прибрежных растений. В частности, сообщалось (Сzop et al., 2013) о наличии лупеола в осоке и камыше, представители которых присутствуют в растительном сообществе прибрежной зоны Доронинского озера.

Ароматические углеводороды (УВ), представленные моно-, би-, три- и тетрациклическими соединениями, присутствуют в БМ в концентрациях, не превышающих 0.28 мкг/г. Преобладают фенантрены, фенилалканы – так называемые линейные алкилбензолы (ЛАБ) с алкильным заместителем, разветвленным по α-связи к бензольному кольцу – возможные продукты деградации моющих поверхностно-активных веществ (Oberteganhouser, Pontolillo, 2008), а также частично восстановленные биарены, представленные 1,2дигидро-1,1,6-триметилнафталином и 1,2,3,4-тетрагидро-1,1,6-триметилнафталином. В составе гетероциклических соединений обнаружены изомеры алкилтиофенов С20, следовое количество дибензофурана и его метилзамещенных гомологов. Идентифицированы α-токоферол (витамин Е) и продукт распада каротиноидов – дигидроактинидиолид, присутствующий в цианобактериях и микроводорослях, а также в высших растениях (Hamid et al., 2017; Ramel et al., 2012) и образуюшийся, в частности, в результате окисления β-каротина при воздействии на растения сильного светового стресса (Ramel et al., 2012; Shumbea et al., 2014).

Таким образом, сообщество организмов БМ оз. Доронинское характеризуется высоким содержанием 8-гептадецена, *н*-алканов C_{17} и C_{15} , и брассикастерола, отвечающим микроводорослям и цианобактериям, холестерола, характерного для животных клеток, и тетрагиманола, вероятно, продуцированного бактериоядными инфузориями. Присутствует незначительное количество ПЦТ, входящих в состав цветковых растений. Состав КОС неспецифичен и отвечает многим растительным и бактериальным формам, а ароматические УВ имеют, скорее всего, антропогенный генезис.



Рис. 3. Содержание основных минералов (a), Ca + Mg и Na (б) по разрезу керна донных осадков оз. Доронинское.

Для оценки вклада того или иного источника в органический материал ДО водоемов традиционно используют коэффициенты, рассчитываемые по составу *н*-алканов (CPI, TAR, P_{aq}). Величина $P_{aq} = (C_{23} + C_{25})/(C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$ (Ficken et al., 2000; Lopez-Dias et al., 2013) отражает участие в формировании органического вещества макрофитов в сравнении с наземными травами и кустарничками, TAR = $(C_{31} + C_{29} + C_{27})/(C_{15} + C_{17} + C_{19})$ (Silliman et al., 1996; Ortiz et al., 2013) – отношение наземных растений к водорослям, а относительное содержание *н*-алканов C_{27} , C_{29} , C_{31} – вклад древесных, кустарничковых и травянистых разновидностей, (С₁₅ + С₁₇) – микроводорослей, $(C_{23} + C_{25})$ – макрофитов, $(C_{27} + C_{29} + C_{31})$ – наземных растений. Коэффициент нечетности (СРІ) характеризует преобладание в ОВ н-алканов с нечетным (>1), или четным (<1) числом атомов углерода в молекуле. Величина отношения пристана к фитану (П/Ф) характеризует окислительно-восстановительные условия диагенеза ОВ: меньше 1.5 – восстановительные, больше 2 -окислительные (Peters et al., 2005).

Чтобы учесть возможное участие сообщества организмов БМ в формировании состава органического вещества ДО оз. Доронинское были рассчитаны все эти коэффициенты. Значение ТАR для БМ оз. Доронинское мало (0.11), что отражает очень низкий вклад наземных растений. Доля макрофитов по отношению к наземным кустарничкам и травам (P_{aq}) также невелика (0.36). Резко преобладают низкомолекулярные ($C_{14}-C_{20}$) гомологи *н*-алканов, характеризующиеся очень высоким значением СРІ (14.0), для высокомолекулярных *н*-алканов ($C_{26}-C_{32}$) величина СРІ ни-

же (2.5), среди них преобладает гомолог С₂₇. Доля микроводорослей (С₁₅ + С₁₇) в формировании состава экстрагируемых компонентов БМ составляет 71 отн. %, макрофитов (С₂₃ + С₂₅) – 2.8 отн. %, наземных растений (С₂₇ + С₂₉ + С₃₁) – 7.6 отн. %.

Характеристика разреза донных отложений оз. Доронинское

Исследованный разрез ДО оз. Доронинское представлен глинами преимущественно каолинит-гидрослюдистого состава с примесью смектита, кварца, полевого шпата (в основном альбита) и Ca–Mg–Na-карбонатов, доля которых в осадочном разрезе непостоянна (рис. 3а). В нижней части разреза доминируют Na-карбонаты (трона Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O + сода Na₂CO₃ · 10H₂O + + гейлюссит Na₂Ca(CO₃)₂ · 5H₂O), в то время как магнезиальные кальциты (CaCO₃ + CaCO₃ · MgCO₃) присутствуют в следовых количествах. Относительно высокое содержание последних отмечается в слое 10–20 см. По всему разрезу ДО сохраняются щелочные условия и резко восстановительная среда (табл. 1).

В кислоторастворимой части ДО содержание Са и Mg с глубиной снижается, количество Na – растет. Неравномерное распределение содержания основных макрокомпонентов в осадке обусловлено формированием различного состава карбонатов при изменении гидрогеохимических параметров среды (Шварцев, Ван, 2006; Гаськова, др., 2011). Выполненная нами оценка минеральных равновесий по данным анализов химического состава озерной воды за последние 10 лет (по программе HG32 (Букаты, 1997)) показала,

Параметры	Глубина отбора осадка от поверхности дна озера, см											
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90			
С _{карб.} , %	8.46	8.46	8.46	9.21	9.28	9.35	9.43	9.53	9.63			
Eh, мB	-515	-420	-420	-409	-417	-414	-410	-410	-410			
pН	9.89	9.50	9.48	9.30	9.53	9.60	9.60	9.60	9.60			
Na, г/кг	9.20	11.0	13.3	11.1	13.2	14.3	17.0	17.0	17.4			
Mg, г/кг	10.0	15.3	12.3	10.4	10.0	6.5	6.4	6.0	6.0			
Са, г/кг	23.3	32.1	25.0	23.2	13.4	13.2	16.4	16.5	17.0			
²³⁸ U, мкг/кг	2.26	2.58	4.40	2.80	2.80	1.35	1.12	1.80	1.80			
С _{орг.} , %	6.8	5.2	4.74	4.97	4.90	4.92	4.89	4.84	4.84			
N _{общ.} , %	0.53	0.50	0.49	0.75	0.75	0.75	0.75	0.73	0.78			
C _{орг} /N _{общ}	12.83	10.4	9.67	6.63	6.5	6.6	6.5	6.6	6.21			
Липилы. %	1.31	2.1	4.02	1.14	0.58	1.69	0.65	0.52	0.36			

Таблица 1. Физико-химические параметры и распределение в ДО оз. Доронинское отдельных химических элементов и липидных компонентов

что максимальное насыщение Na-карбонатами отмечается на фоне роста минерализации воды. Напротив, в опресненной воде формируются преимущественно магнезиальные кальциты (Борзенко, 2014). Очевидно, что разбавление озерной воды сказалось на гидрохимическом состоянии озера и, как следствие, на минералообразовании в нем. При этом низкие концентрации Са и Mg и высокие Na (табл. 1) тяготеют к фазам минимального уровня воды в озере и относительно высокой солености его вод, в противоположном случае — к максимальному уровню и низкой солености.

По геохимическим показателям ДО можно отнести к биогенным карбонатным осадкам (Скарб = = 8.46 - 9.63%). Но относительно неравномерное, снижающееся вверх по разрезу отложений, распределение содержаний Скарб свидетельствует о неустойчивости гидрогеохимического режима озера за последние два столетия, довольно явном изменении его после отложения слоя 30-40 см, когда в осадке заметно снизилась роль Ca-Mg-карбонатов и содержание $N_{\rm ofm},$ значение отношения $C_{\rm opr}/N_{\rm ofm}$ увеличилось. Незначительная вариабельность в распределении по колонке содержаний гумуса свидетельствует о равномерной степени преобразования ОВ. Содержание липидов в верхних 60 см ДО меняется неравномерно, в нижней части снижается с увеличением глубины захоронения.

Суммарное содержание идентифицированных органических соединений в ДО озера изменяется от 5.0 до 61.3 мкг/г с максимальной концентрацией на поверхности ДО и резким снижением, начиная с глубины 10 см, всплеском на глубине 40— 50 см и минимальной концентрацией в нижней (80–90 см) части керна (табл. 2).

Самой представительной группой соединений в ДО являются *н*-алканы, концентрация которых вниз по разрезу снижается неравномерно от 23.9 до 1.1 мкг/г, соответствуя направленности изменения общего содержания липидов ($R^2 = 0.86$). По всему разрезу присутствуют изопреноидные алканы пристан i-С₁₉ (П) и фитан i-С₂₀ (Ф) с преобладанием последнего (табл. 3). В образцах большей части интервалов разреза их доля в составе алканов меняется от 1.3 до 8.0%, резко возрастая до 21% в интервале 20-30 см. Значение отношения Π/Φ варьирует от 0.9 до 0.1, что отвечает восстановительным и резко восстановительным условиям при деградации фитольной цепи хлорофилла. Максимальная доля пристана приходится на обогащенные алканами поверхностные осадки, в которых величина Π/Φ составляет 0.9, ниже она резко падает. Это согласуется, с одной стороны, с восстановительными условиями в осадочной толще, но с другой – находится в некотором противоречии с минимальной величиной окислительно-восстановительного потенциала в поверхностном слое осадка. Такое расхождение может быть связано с двоякой природой пристана на границе вода-осадок: 1) вкладом продуктов жизнедеятельности зоопланктона, характеризующихся доминирующей ролью пристана в составе УВ (Hunt J.M., 1996), и 2) восстановлением фитола у захороняющихся в осадке бактериальных и растительных хлорофиллов.

В молекулярно-массовом распределении *н*-алканов (рис. 4) в верхнем слое ДО преобладает гомолог C_{16} , основной компонент смеси гетеротрофных аммонифицирующих микроорганизмов (Svarovskaya et al., 2017). Ниже по разрезу в составе *н*-алканов резко возрастает относительная доля гомологов C_{25} - C_{31} , отвечающих высшим водным

СЕРЕБРЕННИКОВА и др.

Таблица 2. Содержание отдельных групп органических соединений в ДО (мкг/г сухого осадка) оз. Доронинское

Соетинение	Глубина отбора ДО от поверхности дна, см									
Соединение	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	
н-Алканы	23.94	5.58	4.68	5.93	8.08	4.19	2.90	2.23	1.14	
Пристан	0.15	0.04	0.19	0.02	0.13	0.04	0.02	0.02	0.11	
Фитан	0.16	0.30	0.80	0.07	0.52	0.08	0.05	0.08	0.50	
Сквален	0.015	0	0	0	0	0	0	0	0.003	
МЭ1	4.91	0.38	0.09	0.30	0.69	0.10	0.04	0.99	0.12	
МЭ2	0.76	0.02	0	0.01	0.03	0	0	0.60	0.04	
МЭЗ	0.97	0.06	0	0.02	0.03	0	0	0.56	0.03	
н-Алкан-2-оны	0.72	0.24	0.58	0.97	1.13	0.42	0.88	0.08	0.06	
н-Альдегиды	0.54	0.07	0.54	0.06	0.37	0.11	0.04	0.05	0.21	
н-Алканолы	5.62	1.98	1.28	1.49	3.95	1.04	0.65	0.62	0.16	
Изопреноидные кетоны	1.66	0.52	0.14	0.49	1.09	0.24	0.09	0.09	0.10	
Фитол	0.16	0.08	0.21	0.03	0.19	0.08	0.02	0.15	0.26	
ЛАБ	1.08	0.08	0.01	0.26	0.27	0.07	0.03	0.03	0.003	
Нафталины	0.17	0.14	0.03	0.08	0.20	0.03	0.01	0.03	0.04	
Ди- и тетрагидронафталины	0.28	0.37	0.01	0.11	0.37	0.12	0.07	0.10	0.17	
Фенантрены	0.70	0.17	0.29	0.13	0.24	0.02	0.01	0.05	0.07	
Ретен	0.04	0.04	0.01	0.01	0.04	0.01	0.002	0.01	0.006	
Тетрагидроретен	0.01	0.02	0	0.01	0.01	0.01	0.004	0.01	0.004	
Флуорантены и пирены	0.12	0.02	0.003	0.02	0.06	0.01	0.004	0.003	0.005	
Перилен	0.08	0.03	0	0.02	0.05	0.01	0.01	0.001	0.005	
Тритерпеноиды	2.29	0.57	0.82	0.69	2.03	0.66	0.34	0.45	0.12	
Стероиды	19.89	10.48	1.93	4.08	29.73	4.07	0.87	2.55	16.97	
Дигидроактинидиолид	1.8	0.83	0.25	0.69	2.14	0.66	0.41	0.31	0.13	
Токоферолы	0.28	0.34	0.07	0.14	0.63	0.11	0.04	0.09	0.07	
Дибензофураны	0.09	0.01	0.01	0.02	0.04	0.01	0	0	0	
Алкилтиофены	1.51	1.0	0.12	0.71	1.27	0.32	0.16	0.34	0.17	
Сумма	61.3	22.9	12.0	20.7	52.5	12.8	6.6	7.3	5.0	

и наземным растениям (Pancost et al., 2002), а в низкомолекулярной части преобладает гомолог C_{17} , характерный для микроводорослей и цианобактерий (Lea-Smith et al., 2015; Sorigué et al., 2016) и доминирующий в БМ этого озера.

Следует отметить, что ни в одном из исследованных образцов ДО не обнаружен 8-гептадецен — алкен, присутствующий в высокой концентрации в БМ. Это может быть следствием гидрирования связи алкена с образованием алкана *н*-С₁₇ в резко восстановительной среде осадка.

В более глубоко захороненных осадках чередуются слои с преобладанием той или иной доли *н*-алканов, соответствующих отдельным группам биопродуцентов (табл. 3). Значение СРІ в области $C_{14}-C_{20}$ больше единицы отвечает вкладу в ОВ осадков микроводорослей и цианобактерий, ве-

личины меньше единицы (доминирование C_{16}) – гетеротрофных микроорганизмов. Судя по высокому значению величины ТАR, на большинстве участков разреза среди источников OB большую роль играли высшие наземные растения по сравнению с водорослевым материалом и биомассой бактерий. Сопоставимые количества *н*-алканов из этих источников фиксируются в поверхностном слое ДО и на глубине от 30 до 50 см. Вклад в формирование состава OB доли макрофитов по сравнению с кустарничками и травами (P_{aq}) по разрезу практически не меняется.

Соотношение относительного содержания гомологов C_{27} , C_{29} и C_{31} демонстрирует превалирующее участие древесных растений (C_{27}) в составе участвовавших в формировании ОВ наземных разновидностей.



Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение н-алканов в слоях донных отложений оз. Доронинское.

В составе ациклических КОС в ДО озера Доронинское идентифицированы МЭ насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, *н*-алкан-2-оны, *н*-альдегиды и *н*-алканолы (табл. 2).

н-Алканолы включают преимущественно четные гомологи ряда C₁₆-C₂₈, преобладают структуры $C_{22}-C_{26}$, указывающие на смешанный источник OB осадков (Ficken et al., 1998; Meyers, 2003).

Состав *н*-алкан-2-онов включает гомологи ряда $C_{21}-C_{31}$. В интервале глубин 20–70 см доминирует C_{31} , на границе вода-осадок — C_{25} , а в основании керна в сопоставимых количествах присут-

Πορογοτρι	БМ	Глубина отбора ДО от поверхности дна, см								
Параметры		0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90
Π/Φ	Отс.	0.9	0.1	0.2	0.3	0.2	0.5	0.33	0.3	0.2
CPI $(C_{14} - C_{20})^1$	14.0	0.7	2.2	0.4	3.3	3.7	2.9	2.9	4.11	1.7
CPI $(C_{26} - C_{32})^2$	2.5	2.5	2.8	3.3	8.6	5.4	3.2	3.5	2.7	3.0
(C ₁₅ + C ₁₇), отн. %	71.0	13.1	10.5	2.9	21.3	23.8	10.2	8.37	8.30	7.4
(C ₂₃ + C ₂₅), отн. %	2.8	13.0	16.5	18.6	21.5	17.0	23.8	22.01	21.2	16.8
$(C_{27} + C_{29} + C_{31})$, отн. %	7.6	16.3	32.2	25.4	26.7	25.6	34.3	35.59	33.6	34.5
С ₂₇ , отн. %	2.7	9.4	12.6	9.3	12.9	12.4	12.0	15.74	12.4	11.2
С ₂₉ , отн. %	2.6	4.7	9.9	6.6	7.2	5.8	12.0	10.16	9.8	10.8
С ₃₁ , отн. %	2.3	3.1	7.6	4.0	6.2	5.3	9.3	8.60	9.4	9.7
TAR	0.1	1.0	2.6	5.0	1.2	1.0	3.1	3.6	3.4	3.6
P _{aq}	0.4	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.4
Стигмастерол/ситостерол	0.6	2.5	3.1	3.0	2.2	1.3	3.0	3.6	4.2	4.2

Таблица 3. Некоторые параметры состава стеролов, изо- и н-алканов в ДО оз. Доронинское

Примечание. ¹CPI (C₁₄-C₂₀) = 2 × ((C₁₅ + C₁₇ + C₁₉)/(C₁₄ + C₁₆ + C₁₈) + (C₁₆ + C₁₈ + C₂₀)); ²CPI (C₂₆-C₃₂) = 2 × ((C₂₇ + C₂₉ + C₃₁)/(C₂₆ + C₂₈ + C₃₀) + (C₂₈ + C₃₀) + (C₃₈ + C₃₀



Рис. 5. Доля низко- и высокомолекулярных метиловых эфиров *н*-жирных кислот в осадках и БМ оз. Доронинское.

ствуют нечетные гомологи C₂₅-C₃₁. По одной из гипотез источником *н*-алкан-2-онов в отложениях может являться микробиологическое окисление н-алканов и н-алкановых кислот с последующим декарбоксилированием последних (Volkman et al., 1983). Однако сопоставление характера распределения н-алкан-2-онов с составом н-алканов и эфиров кислот в ДО свидетельствует об отсутствии связи между этими группами соединений. В биомассе многих растений были обнаружены н-алкан-2-оны ряда С23-С31 с преобладанием нечетных гомологов, но максимум их распределения в растениях одного и того же вида по данным разных авторов не совпадает (Ortiz, 2016). Это затрудняет соотнесение состава н-алкан-2-онов с определенным биологическим источником. Можно лишь заключить, что они не были продуцированы цианобактериями и микроводорослями, поскольку резко отличаются от набора *н*-алкан-2-онов в БМ. Состав н-альдегидов, наоборот, по всему исследованному осадочному разрезу близок к зафиксированному в БМ.

Среди МЭ насыщенных жирных кислот $h-C_{12}-C_{30}$ в ДО, как и в БМ, существенно преобладает эфир пальмитиновой кислоты, наличие которого характерно для очень широкого круга растений и микроорганизмов. Имеется также субмаксимум, приходящийся на нечетные гомологи кислот $h-C_{22}-C_{26}$, часть из которых ($C_{24}-C_{30}$) являются основными компонентами воска листьев, цветов и пыльцы наземных растений. Их доля в составе *н*-кислот осадков невысока (рис. 5) и меняется по разрезу обратно содержанию МЭ $C_{12}-C_{18}$ кислот, характерных для водорослей и бактерий (Cranwell et al., 1987).

В большей части исследованных образцов ДО зафиксированы МЭ *н*-жирных кислот C_{16} и C_{18} с одной двойной связью, присущие микроводорослям и бактериям, а также МЭ разветвленных насыщенных кислот, продуцируемые бактериями и

симбиотическими организмами (Gutiérrez et al., 2012; Sahu et al., 2012; Karan, Erenler, 2018; Dobbs, Guckert, 1988). Они отсутствуют только в интервале 20–30 см и на глубине от 50 до 70 см, а в максимальном количестве содержатся в БМ, верхнем (0-10 см) слое ДО и на глубине 70–80 см, для которой наблюдается повышенное содержание эфиров всех групп кислот.

Ациклические кислородсодержащие изопреноиды представлены в ДО, как и в БМ, 6,10-диметилундекан-2-оном и 6,10,14-триметилпентадекан-2оном — продуктами воздействия на фитол денитрифицирующих бактерий (Rontani, 1999) с максимальным содержанием на глубинах 0–10 и 40–50 см.

Таким образом, в качественно однотипном составе ациклических соединений, присутствующих в исследованном нами разрезе ДО оз. Доронинское, наблюдаются существенные вариации содержания их основных представителей. Это свидетельствует о меняющемся вкладе отдельных групп живых организмов, поставлявших в осадок OB, среди которых на большей части участков разреза доминирующую роль играли наземные растения. Их вклад в формирование OB ДО падает только в интервалах 30–40 и 40–50 см, когда возрастает доля липидов микроводорослей.

Содержание в ДО исследованного озера ароматических УВ, представленных моно-, би-, трии тетра- и пентациклическими структурами, имеет тенденцию к снижению вниз по разрезу (табл. 2). В большинстве образцов ДО среди ароматических соединений преобладают нафтеноароматические ди- и тетрагидротриметилнафталины – 1,2-дигидро-1,1,6-триметилнафталин и 1,2,3,4-тетрагидро-1,1,6-триметилнафталин, генетически связанные с каротиноидами (Martano et al., 2011). В отличие от БМ, в ДО присутствует перилен, являющийся показателем вклада в осадки наземного органического материала, в частности, почвенных грибков (Zhanga et al., 2014). Получены подтверждения гипотезы о связи перилена с активным развитием дереворазрушающих грибов (Grice et al., 2009; Marynowski et al., 2013).

Моноарены по всему разрезу состоят из ЛАБ, происхождение которых связывают обычно с продуктами деградации моющих поверхностноактивных веществ (Oberteganhouser, Pontolillo, 2008). Однако, наличие этих соединений в осадках, отлагавшихся во времена, когда такие моющие средства еще отсутствовали, ставит под сомнение предположение об этом единственном источнике ЛАБ. Возможно в качестве их родоначальников в осадках, отлагавшихся в доиндустриальный период, следует рассматривать моноароматические структурные звенья лигнина, трансформировавшегося под воздействием грибов-базидиомицетов. О допустимости такого предположения свидетельствует


Рис. 6. Распределение стероидов и ПЦТ в разрезе донных отложений оз. Доронинское.

наблюдаемая прямая связь содержания ЛАБ в ДО с периленом ($R^2 = 0.86$).

Гетероциклические соединения в ДО и БМ представлены метилированным фенолом α -токоферолом (витамин Е), лактоном дигидроактинидиолидом, а также дибензофуранами и тиофенами (табл. 2). Содержание алкилтиофенов и токоферола меняется по разрезу ДО неравномерно, дибензофуранов — снижается с глубиной. Дигидроактинидиолид, присутствующий в высших растениях, например, цветковых, а также в цианобактериях и микроводорослях (Hamid et al., 2017; Ramel et al., 2012), образуется в результате окисления β -каротина при воздействии на растения сильного светового стресса (Ramel et al., 2012; Shumbea et al., 2014). В повышенной концентрации он присутствует в верхнем слое ДО и на глубине 40–50 см.

Среди попадающих в осадок циклических органических соединений выделяются стероиды и ПЦТ, наличие отдельных представителей которых более детально показывает вклад определенных разновидностей биологических продуцентов в формирование состава ОВ и часто также отражает экологические условия их существования. По всему исследованному разрезу преобладают стероиды (табл. 2, рис. 6). Их концентрация на порядок превышает содержание ПЦТ. Но изменение содержания стероидов и ПЦТ по разрезу, за исключением интервала 20–30 см, имеет однонаправленный характер.

В исследованных ДО, как и в БМ, ПЦТ представлены двумя генетически различными сериями, продуцированными бактериями и цветковыми растениями.

В верхней части ДО (0–10 см) в составе ПЦТ, по сравнению с БМ, резко возросло содержание гопаноидов (рис. 7), дополнительным источником которых, судя по составу *н*-алканов, могли служить аммонифицирующие микроорганизмы. Снизилась доля ПЦТ, присутствующих в цветковых растениях. В частности, не обнаружены зафиксированные в БМ ПЦТ фриедоолеанового строения. В остальном набор отдельных ПЦТ аналогичен присутствующим в БМ. Среди ПЦТ, продуцированных цветковыми растениями, как и в БМ, преобладает α-амирин, в составе бактериальных – тетрагиманол.

Ниже по разрезу (10-20 см) доля гопаноидов в составе ПЦТ продолжает расти. Среди них появляется 22,29,30-трисноргопан-21-он, продуцируемый метанотрофными бактериями (Smit et al., 2019), в максимальном количестве содержится кетозамещенный гопан-3-он. Этот набор гопаноидов фиксируется до глубины 40 см, затем в интервале 40-50 см на фоне некоторого снижения доли гопаноидов исчезает 22,29,30-трисноргопан-21-он, а доминирующую роль вновь приобретает тетрагиманол, сменяющийся на ацетат диплоптерола в слое 50-60 см, гопан-3-он – в интервалах 60-70 и 70-80 см и снова тетрагиманол в основании керна. 22.29.30-Трисноргопан-21-он в нижней части разреза ДО присутствует только на глубине 70-80 см. Полученные данные о составе гопаноидов свидетельствуют об изменчивости условий, существовавших в бассейне оз. Доронинское в процессе накопления ДО, обусловивших преимущественное развитие отдельных разновидностей микроорганизмов.

Вариации в составе ПЦТ, продуцированных цветковыми растениями, затрагивают интервал 40–50 см, где в осадках, наряду с производными олеанана, урсана и лупана, присутствующими в верхней части ДО, зафиксирован один из представителей фриеделановой серии (фриедоолеанан-3-он), встречающийся не только в высших растениях, но также в бурых водорослях и лишайниках (Chandler, Hooper, 1979). В некоторых ин-



Рис. 7. Изменение относительного содержания отдельных групп ПЦТ по разрезу донных отложений оз. Доронинское.



Рис. 8. Относительное содержание основных стеролов и суммы кетонов в составе стероидов донных осадков и бактериального мата озера Доронинское.

тервалах отсутствует лупеол, в других — соединения со скелетом пергидропицена (рис. 7), а в интервалах 50—60 и 80—90 см ПЦТ, присущие цветковым растениям, не обнаружены. Такие аномалии в составе ПЦТ указывают на непостоянство в наборе биопродуцентов, поставлявших в осадок органический материал в различные отрезки времени.

Более детальные сведения об условиях существования основных биопродуцентов OB, захоронявшегося в осадках, несет в себе состав *стероидов*.

Вверх по разрезу от подошвы исследованной серии ДО оз. Доронинское до глубины 50 см на фоне увеличения содержания в ДО липидных компонентов (табл. 2) и снижения общей кон-

центрации стероидов (табл. 3) уменьшается доля стероидных кетонов (рис. 8). Параллельно снижается относительное содержание брассикастерола, присущего цианобактериям, диатомовым и криптофитовым водорослям, а также продуктам жизнедеятельности беспозвоночных гидробионтов (Gladu et al., 1990), и холестерола, продуцируемого преимущественно зоопланктоном. До глубины 60 см снижается, а затем в интервале 50–60 см несколько увеличивается относительное содержание стигмаст-22-ен-3-ола – основного стерола некоторых амеб (Long, Coe, 1974). Вверх по нижней части колонки ДО в составе стероидов нарастает относительное содержание стигмастерола и ситостерола, характерных для многих наземных

ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОМОЛЕКУЛ

Соелинения			Глубина отбора осадка от поверхности дна озера, см							
	ципения	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90
Производные	Спирты	0.65	2.44	0.59	0.11	0.29	3.08	0.14	0.06	0.13
холестана, мкг/г	Кетоны	0.20	1.33	0.16	0	0.31	3.23	0.04	0.02	0.05
	4-Метил-замещенные	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0
Производные	Спирты	0.99	4.74	0.79	0.11	0.40	2.77	0.20	0.04	0.27
24-метилхолестана	Кетоны	0.29	0.75	0.13	0	0.20	0.98	0	0.01	0.04
	4-Метил-замещенные	0	0	0.21	0.07	0	0.07	0.11	0.03	0.19
Производные	Спирты	0.35	5.81	5.12	0.76	1.38	10.37	2.35	0.43	1.10
24-этилхолестана	Кетоны	0.34	3.31	2.40	0.20	1.45	7.30	0.52	0.14	0.39
	4-Метил-замещенные	0	1.48	1.08	0.66	0.05	2.11	0.85	0.15	0.35
Содержание	C ₂₇ *	30	19	7	6	15	21	4	8	7
группы, %	C ₂₈ *	46	28	11	9	14	14	7	10	20
	C ₂₉ *	24	53	82	85	71	66	89	82	73

Таблица 4. Содержание групп стероидов в донных осадках оз. Доронинское, мкг/г

* Включает 4-метилзамещенные.

растений, и 4-метил-стигмаст-22-ен-3-ола – промежуточного соединения в биосинтезе основных стеролов растений и животных (Darnet, Schaller, 2019) и распространенного также в микроводорослях (Volkman et al., 1983; Luo et al., 2015). Растет относительное содержание спинастерона (стигмаста-7,22-диен-3-она), обнаруженного в сушенице топяной (Sharonova et al., 2019) и в одном из представителей наземных травянистых растений семейства сложноцветных (Nazaruk, 2006). То есть в нижних сорока сантиметрах ДО с течением времени снижался вклад в ОВ водных и увеличивался — наземных организмов. В составе стероидных кетонов на глубине 80-90 и 70-80 см преобладает стигмаст-22-ен-3-он, в интервале 60-70 см β-стигмастан-3-он, а на глубине 50–60 см вновь доминирует стигмаст-22-ен-3-он.

Винтервале 40-50 см общее содержание липидов снижается, концентрация всех идентифицированных биомолекул и, в частности, стероидов резко возрастает, а доля в них стигмастерола и 4метил-стигмаст-22-ен-3-ола падает (рис. 8). В составе стероидов увеличивается относительное содержание кетозамещенных соединений и ситостерола. Выше, чем в подстилающих отложениях, доля производных холестана (табл. 4), что может быть связано с более благоприятными условиями для развития в бассейне зоопланктона при отложении этого слоя. Отличительной особенностью набора стероидов на этой глубине является наличие незначительного количества шоттенола (стигмаст-7-ен-3-ола), идентифицированного в зеленых микроводорослях (Atwood et al., 2014), мелколепестнике едком (Nazaruk, 2006), в семенах и масле африканских и других южных растений (Kharrassi et al., 2014; Shinbo et al., 2006). В

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022

осадках появляются стигмаста-5,7,22-триен-3-ол (корбистерол), зафиксированный в составе стеролов грибов (Weete, 1980), фунгистерол (эргост-7-ен-3-ол) и эргостерол (эргоста-5,7,22-триен-3ол), наличие которых обычно связывают с амебами и плесневыми грибами (Smith, Korn, 1968; Weete. 1980; Gutarowska et al., 2015), а также 24-метиленциклоартанол, присутствующий в растениях семейства молочайных (Букреева и др., 2011; Tereza et al., 1987), в железнице (Fraga et al., 2009) и в ряде тропических растений и спонгестерол - стерол, присутствующий в морских губках (Blunt et al., 2007). В составе кетонов преобладают В-стигмастан-3-он и стигмаст-22-ен-3-он (10.1 и 9.9% от суммы стероидов). В целом, состав стероидов свидетельствует об изменении набора основных источников ОВ.

На глубине 30—40 см состав биомолекул меняется несущественно. Немного возрастает доля стигмастерола. Количество стероидов с кетогруппой продолжает расти, а 4-метил-стигмаст-22-ен-3-ола — снижаться. Незначительно снижается также относительное содержание шоттенола, фунгистерола, эргостерола и производных холестана. Исчезает корбистерол. В составе кетонов резко преобладают β-стигмастан-3-он и стигмаст-22-ен-3-он (15.9 и 15.8% от суммы стероидов).

Последующий слой ДО на глубине 20–30 см по набору и содержанию отдельных представителей стероидов заметно отличается от нижележащих. Исчезли спонгестерол, шоттенол, фунгистерол и эргостерол. Упала концентрация кетонов, содержание которых на этом участке разреза ДО в 7 раз меньше спиртов. Резко возросло относительное содержание 4-метил-стигмаст-22-ен-3-ола и не так существенно – стигмастерола, а среди кетонов – спинастерона.

По мере дальнейшего накопления ДО в интервале 10–20 см вновь появился спонгестерол, значительно возросла доля стигмастерола (33% от суммы стероидов), снизилась – 4-метилзамещенных структур, увеличилось содержание кетонов с преобладанием β-стигмастан-3-она.

В верхней части (0–10 см) ДО озера продолжило снижаться относительное содержание 4-метилзамещенных стероидов, понизилась доля стигмастерола, резко возросла – брассикастерола. Увеличилось содержание холестерола и других производных холестана. Состав стероидов приблизился к БМ, за исключением более высокого содержания производных 24-этилхолестана и наличия 4-метилзамещенных стероидов, спинастерона и стигмаст-22-ен-3-ола, отсутствующих в БМ.

Можно заключить, что верхняя часть разреза (0–50 см) ДО оз. Доронинское характеризуется значительным разнообразием в наборе биопродуцентов ОВ и его вариабельностью во времени по мере осадконакопления.

Вклад отдельных биопродуцентов в формирование состава OB, попадающего в осадок, определяется условиями, связанными с влиянием абиотических факторов — благоприятными, или вредными для развития того или иного вида организмов и биосинтеза в нем определенного набора молекул. Эти условия, меняясь во времени, обуславливают изменения в составе OB в ДО озера. Поэтому по составу биомолекул в ДО можно судить не только об источнике OB, но и об экологической обстановке в регионе в момент отложения осадка.

Увеличение относительного содержания стигмастерола, называемого "стресс-стеролом", часто обусловлено его образованием в растениях из ситостерола при пониженных температурах (Renkova et al., 2019), а также под воздействием патогенных бактерий (Griebel, Zeier, 2010). В работе (Aboobucker, Suza, 2019) проанализировано влияние нескольких абиотических факторов на образование в растениях стигмастерола из ситостерола. Показано, что наличие NaCl в среде обитания стимулирует трансформацию, приводящую к увеличению отношения стигмастерол/ситостерол (Magdy et al., 1994; Hassanein et al., 2012), а поставка в среду Ca²⁺ уменьшает эффект такого воздействия (Shabala et al., 2003). Слабая освещенность территории, наоборот, способствует снижению уровня стигмастерола и накоплению в растениях ситостерола (Izzo, Navari-Izzo, 1981).

Вариации солености при изменении уровня воды в озере могут влиять на развитие прибрежно-водных растений и, как следствие, на соотношение синтезируемых ими стеролов. Так, в камыше, растущем в пресноводном озере, в составе стеролов из пары стигмастерол и ситостерол зафиксирован только последний (Серебренникова и др., 2014), а в солоноватой обстановке в камыше присутствуют оба представителя этих C_{29} стеролов (Сгор et al., 2013).

Вверх по разрезу ДО озера Доронинское на фоне незначительного снижения содержания ионов натрия и кальция в интервале от 90 до 40 см (табл. 1) наблюдается отчетливое уменьшение величины отношения стигмастерола к ситостеролу (табл. 3). Но, маловероятно, что слабое уменьшение солености могло привести к резкому торможению процесса десатурации положения 22 молекулы ситостерола и явилось основной причиной уменьшения величины отношения стигмастерол/ситостерол. Возможное снижение освещенности территории, способствующее накоплению в растениях ситостерола и снижению уровня стигмастерола, не согласуется с повышенной концентрацией в слое 40-50 см дигидроактинидиолида (табл. 2), образующегося из В-каротина при воздействии на растения сильной световой нагрузки (Ramel et al., 2012; Shumbea et al., 2014). Более правдоподобным представляется постепенное потепление климата во время отложения осадка на глубине от 90 до 50 см, способствующее сохранению структуры ситостерола. Последующее похолодание, наряду с возрастанием количества атмосферных осадков, вызвавшее опреснение озера, способствовало интенсификации процесса десатурации положения 22 молекулы ситостерола. связанного с адаптацией растений к более холодным условиям и возможного бактериального инфицирования растений – продуцентов ОВ в холодных влажных условиях. В этих условиях в растениях вновь возросла доля стигмастерола, нашедшая отголосок в его повышенной доле в осадках верхней части разреза.

Отмеченные в слое 40-50 см, отлагавшемся в соответствии со скоростью осадконакопления во второй половине 19-го века, пониженные доли стероидов С29, н-алканов С27-С31 и МЭ высокомолекулярных н-жирных кислот, поставляемых высшими растениями, указывают на истошение наземного поставщика органического материала в осадок к моменту его отложения. О возросшей роли зоопланктона, водорослей и других специфических групп гидробиоса (амеб и водных разновидностей грибов) в формировании состава осадочного ОВ свидетельствует появление в осадке отвечающих им дополнительных видов стеролов, повышенное относительное содержание в составе ОВ на этой глубине стероидов С27 и С28, а также *н*-алканов C₁₅ и C₁₇. Зафиксированный в этом интервале специфический состав ПЦТ может быть следствием изменения видового состава наземной и водной растительности, а повышенное содержание дигидроактинидиолида и являющегося антиоксидантом α-токоферола – ответом

растений, помогающих им противостоять негативному воздействию окружающей среды. Это, а также аномально низкая величина отношения стигмастерола к ситостеролу указывают на вероятность того, что отложению слоя 40-50 см предшествовали жаркие засушливые условия на территории, прилегающей к озеру, ограничившие развитие наземного источника OB. Это согласуется со свидетельством современников о продолжительном периоде сильных засух на территории Забайкалья во второй половине 19-го века (Записки ..., 2016), с данными ВНИИГМИ-МЦД об аномально высоких температурах в районе г. Читы в конце 19-го века (Архив погоды ...), а также с результатами региональной древесно-кольцевой хронологии, показавшей резкое увеличение температуры на территории Забайкалья с середины 19 столетия (Vakhnina et al., 2019).

Входящие в состав растений стеролы в период засухи могли претерпевать трансформацию в 3кетозамещенные стероиды, изменяющие мембранные свойства клеток, активность транспортера ауксина и, следовательно, рост и развитие растения (Kim et al., 2012), что могло обусловить повышенное содержание стероидных кетонов в этой и вышележащей точках разреза.

С другой стороны, дополнительным фактором, влияющим на состав ОВ, являются процессы, протекающие уже после попадания растительных остатков в осадок. Как было показано для торфяных залежей (Серебренникова и др., 2014), щелочные условия накопления и трансформации ОВ в диагенезе ограничивают образование стероидных кетонов (стенонов и станонов), способствуя сохранению в торфе стеролов. Основываясь на этом наблюдении, повышенная доля кетонов в составе стероидов ДО в сформированных после засухи интервалах 40-50 и 30-40 см, наряду с поступлением генетически измененного наземного растительного материала, может быть следствием снижения шелочности бассейна, возможно, за счет повышенной интенсивности выпадения атмосферных осадков на этом отрезке времени, сменившем засушливый период. Так, в ДО с глубины 30-40 см наблюдается минимальное значение величины рН. В то же время, прямая связь между содержанием кетонов в ДО озера Доронинское и концентрацией насыщенных структур ($R^2 = 0.97$) может указывать на дополнительное образование из стеролов их насыщенных производных с кетонной группой в результате микробного воздействия на органическое вещество в анаэробных условиях ДО (Nishimura, 1982).

В ДО на глубине 20–30 см, соответствующей ориентировочно середине 20-го века, резко повышено содержание урана (табл. 1), что может свидетельствовать об общем повышении в это время радиационного фона в регионе, способно-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022

го повлиять на химический состав организмов, продуцировавших поступавшие в осадок биомолекулы. Особенностью состава ОВ в этом интервале является низкое общее содержание стероидов, аномально высокая доля в их составе 4-метилзамешенных структур и пониженная – стигмастерола и ситостерола. Эти 4-метилзамещенные стероиды являются промежуточными продуктами в биосинтезе стеролов живых организмов. Их накопление в интервале 20-30 см может быть связано с радиационным воздействием на биопродуценты, обусловившим биохимическое торможение при биосинтезе стеролов (Darnet, Schaller, 2019). Следует также отметить отсутствие в ДО на этой глубине ненасыщенных кислот. Это согласуется с данными (Afify et al., 2013), показавшими, что эффектом воздействия радиации на некоторые наземные растения является снижение содержания основных представителей стеролов и ненасыщенных кислот в составе их липидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

БМ, накапливавшийся в щелочных карбонатных водах озера Доронинское, сложен в основном из нескольких родов цианобактерий, многочисленных нематод, зеленых и диатомовых водорослей. В составе органических соединений БМ доминируют типичные для цианобактерий и других микроводорослей алканы *н*-С₁₇, *н*-С₁₅ и 8-гептадецен, в меньшем количестве присутствуют МЭ насыщенных, ненасыщенных и разветвленных жирных кислот, изопреноидные кетоны с преобладанием С₁₈, изопреноидный спирт С₁₈, дигидроактинидиолид и изомеры алкилтиофенов С20. В малой концентрации содержатся ароматические УВ и токоферол. В составе стероидов основным соединением является эргоста-5,22-диен-3-ол, незначительно ниже содержание холест-5-ен-3ола, еще ниже - эргост-5-ен-3-ола, эргост-22-ен-3-она и β-холестан-3-она. В составе стероидов С₂₉ преобладает стигмаст-5-ен-3-ол. Остальные стероиды присутствуют в малом количестве. В составе ПЦТ идентифицированы характерные для бактерий диплоптен, незначительное количество его изомерных форм, ацетат диплоптерола, гопан-3-он и тетрагиманол с преобладанием последнего, и продуцируемые цветковыми растениями производные олеанана, фриеделана, урсана и лупана.

Благодаря восстановительным условиям и преимущественно карбонатному составу ДО озера Доронинское присутствующее в них ОВ состоит в основном из хорошо сохраненных соединений, продуцированных главным образом наземными растениями и фитопланктоном с участием аэробных и анаэробных бактерий. Набор бактериальных ПЦТ в ДО идентичен присутствующим в БМ, но отличается по разрезу соотношением содержания отдельных соединений. Отмечены вариации по разрезу отложений состава ПЦТ цветковых растений, отражающие изменение во времени растительности, продуцировавшей ОВ. Выявлена прямая связь содержания присутствующего в ДО перилена и концентрации обнаруженных в них линейных алкилбензолов.

В вертикальном разрезе ДО проявляются две крупные последовательности изменения содержания отдельных представителей ОВ, обусловленные переменами в экологической обстановке в районе озера. Эти две серии разделены участком, отлагавшимся в период, приходящийся ориентировочно на вторую половину девятнадцатого века, и характеризующимся специфическим, отличающимся от выше- и нижележащих отложений составом и относительным содержанием отдельных биомолекул. До этого периода, в нижней части осадочной колонки на фоне повышенного содержания в составе н-алканов нечетных гомологов С₂₇-С₃₁, а в составе МЭ жирных кислот – гомологов C₂₅-C₃₁, характерных для наземных растений, накопление осадков сопровождалось постепенным нарастанием в составе стероидов доли стигмаст-5,22-диен-3-ола и стигмаст-5-ен-3-ола — основных стеролов наземных растений и снижением доли эргост-5,22-диен-3-ола, преобладающего в микроводорослях, и холест-5-ен-3ола, характерного для зоопланктона. Одновременно снижалась доля кетозамещенных стероидов и величина отношения стигмастерол/ситостерол. Промежуточный период отличался резким падением содержания в ДО липидных компонентов в целом и, в частности, доли основных представителей стеролов, характерных для наземных растений, возрастанием доли холестерола и 3-кетозамещенных стероидных структур, повышенным содержанием α-токоферола и дигидроактинидиолида, наличием стигмаста-5,7,22-триен-3-ола, эргоста-5,7,22-триен-3-ола, стигмаст-7-ен-3-ола и эргост-7-ен-3-ола, возрастанием доли характерных для фитопланктона и цианобактерий *н*-алканов C_{15} , C_{17} и МЭ жирных кислот $C_{12}-C_{18}$, изменением состава ПЦТ цветковых растений, среди которых присутствует фриедоолеанан-3он. Выше по разрезу в ДО вновь увеличилось отношение стигмастерола к ситостеролу, возросла доля продуцируемых наземными растениями высокомолекулярных гомологов в составе н-алканов и МЭ жирных кислот, понизилось содержание стероидов с 3-кетогруппой. В слое ДО, соответствующему середине 20-го века, отмечено повышенное содержание урана, сопровождающееся аномально высокой долей в составе стероидов 4-метил-стигмаст-22-ен-3-ола.

Анализ вероятных факторов, приводящих к формированию в ДО того или иного набора органических соединений позволил предложить объяснение последовательности изменения состава ОВ в вертикальном разрезе ДО оз. Доронинское. Постепенное потепление климата в Забайкалье при накоплении нижней части исследованной осадочной серии, способствовавшее сохранению структуры ситостерола в растениях, продуцировавших ОВ, привело к снижению величины отношения стигмастерол/ситостерол. Наступление во второй половине 19-го века на территории, прилегающей к озеру, жаркого засушливого периода ограничило развитие и поступление в водоем наземного источника ОВ. В дальнейшем теплый засушливый период сменился периодом дождей и похолоданием, продолжавшимся с возможными эпизолическими отклонениями, в течение всего 20-го века и обусловившим возрастание в ДО величины отношения стигмастерол/ситостерол на фоне повышенной доли наземных растений в составе продуцентов ОВ. Повышение в середине 20-го века радиационного фона привело к накоплению в ДО 4-метилзамещенных стероидов промежуточных продуктов биосинтеза стеролов.

Полученные результаты могут быть полезны для мониторинга окружающей среды и экологических реконструкций с использованием кернов озерных карбонатных отложений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7) и ИПРЭК СО РАН (№ FUFR-2021-0006), финансируемых Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Архив погоды по городам СНГ (19 и 20 века). http:// thermo.karelia.ru/weather/w_history.php?town=chi&month= 6&year=1898).

Борзенко С.В. (2014) Механизм и гидрогеохимические условия образования гейлюссита в озерах Доронинской группы (Восточное Забайкалье). *Геохимия* (7), 667-672.

Borzenko S.V. (2014) Mechanism and hydrogeochemical conditions of the gaylussite formation in the Doroninskaya Group lakes, Eastern Transbaikal region. *Geochem. Int.* **52**(7), 608-612.

Борзенко С.В., Замана Л.В., Носкова Е.В. (2015) Меромиксия озера Доронинское (Восточное Забайкалье). Успехи современного естествознания **1–3**, 420-425.

Букаты М.Б. (1997) Разработка программного обеспечения в области нефтегазовой гидрогеологии. *Разведка и охрана недр* **2**, 37-39.

Букреева Т.В., Шаварда А.Л., Антимонова О.И., Морозкина С.Н., Гельтман Д.В. (2011) Лупенон, 24-метиленциклоартанол и эллаговая кислота в надземной части Euphorbia aristata (Euphorbiaceae). *Растительные ресурсы* **47**(1), 106-112.

Гаськова О.Л., Солотчина Э.П., Склярова О.А. (2011) Реконструкция эволюции состава растворов по данным осадочной летописи соленых озер Приольхонья. *Геология и геофизика* **52** (5), 704-711. Горленко В.М., Бурюхаев С.П., Матюгина Е.Б., Борзенко С.В., Намсараев З.Б., Брянцева И.А., Болдарева Е.Н., Сорокин Д.Ю., Намсараев Б.Б. (2010) Микробные сообщества стратифицированного содового озера Доронинское (Забайкалье). *Микробиология* **79** (3), 410-421.

Замана Л.В., Птицын А.Б., Чу Гуосянь, Решетова С.А., Дарьин А.В., Калугин И.А. (2011) Оценка скорости современного осадкообразования в озере Зун-Торей (Восточное Забайкалье) по ¹³⁷CS. ДАН **437**(3), 370-374.

Записки забайкальских казаков XIX века (2016). История Сибири: первоисточники. Выпуск 15, 214 с.

Итигилова М.Ц. (2010) Зоопланктон меромиктического озера Доронинское. Эрдем шинжилгээний бичиг. МУИС-ийн Уланбатор сургууль технологийн факультет. Улан-Батор **6**, 57-67.

Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Меленевский В.Н., Мирошниченко Л.В., Кондратьева Л.М., Бобров В.А. (2018) Геохимия диагенеза органогенных осадков на примере малых озер юга Западной Сибири и Прибайкалья. *Геохимия* (4), 363-382.

Leonova G.A., Mal'tsev A.E., Miroshnichenko L.V., Bobrov V.A., Melenevskii V.N., Kondrat'eva L.M. (2018) Geochemistry of Diagenesis of Organogenic Sediments: An Example of Small Lakes in Southern West Siberia and Western Baikal Area. *Geochem. Int.* **56**(4), 344-361.

Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Меленевский В.Н., Бобров В.А. (2017) Основные закономерности превращения органического вещества в раннем диагенезе современных осадков континентальных водоемов Сибири. Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы. ГЕОХИ РАН, 217-221.

Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Гулая Е.В., Кадычагов П.Б., Прейс Ю.И., Дучко М.А. (2014) Особенности химического состава растений пресноводного карбонатного озера подтайги Западной Сибири. *Химия растительного сырья* **3**, 139-144.

Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В. (2017) Особенности состава органических соединений донных отложений озер таежных и степных районов Сибири. *Геохимия* (12), 1100-1114. Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. (2017) Composition of organic compounds in bottom sediments of lakes in the taiga and steppe zones in Siberia. *Geochem. Int.* **55**(12), 1090-1104.

Шварцев С.Л., Ван Я. (2006) Геохимия содовых вод межгорного бассейна Датун провинция Шаньси, Северо-Западный Китай. *Геохимия* (10), 1097-1109

Shvartsev S.L., Wang Y. (2006) Geochemistry of sodic waters in the Datong Intermountain Basin, Shanxi Province, Northwestern China. *Geochem. Int.* **44**(10), 1015-1026.

Aboobucker S.I., Suza W.P. (2019) Why do plants convert sitosterol to stigmasterol? *Front. Plant Sci.* https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00354

Afify A.M.R., Rashed M.M., Ebtesam A.M., El-Beltagi H.S. (2013) Effect of gamma radiation on the lipid profiles of soybean, peanut and sesame seed oils. *Int. J. Fats Oils* **64**(4), 356-368.

Atwood A.R., Volkman J.K, Sachs J.P. (2014) Characterization of unusual sterols and long chain diols, triols, ketools and n-alkenols in El Junco Lake, Galápagos. *Org. Geochem.* **66**, 80-89. Banta A.B., Wei J.H., Welander P.V. (2015) A distinct pathway for tetrahymanol synthesis in bacteria. *Proc Natl Acad Sci US A*, **112** (44), 13478-13483.

Bingham E., Mc Clymont E., Vliranta M., Mauquoy D., Roberts Z., Chambers F., Pancost R., Evershed R. (2010) Conservative composition of n-alkane biomarkers in Sphagnum species: implications for palaeoclimate reconstruction in ombrotrophic peat bogs. *Org. Geochem.* **41**, 214-220.

Blunt J.W., Copp B.R., Hu W.P., Munro M.H.G., Northcote P.T., Prinsep M.R. (2007) Marine natural products. *Nat. Prod. Rep.* **24**(1), 31-86.

Borzenko S.V., Zamana L.V., Usmanova L.I. (2018) Basic formation mechanisms of the Lake Doroninskoye soda water (East Siberia, Russia). *Acta Geochim.* **37**(4), 546-558.

Brassell S.C. (1993). Applications of biomarkers for delineating marine paleoclimate fluctuations during the Pleistocene. *Org. Geochem.* **34**, 699-738.

Brocks J.J., Summons R.E. (2003) Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. *Treatise Geochem.* **8**, 63–115.

Cranwell P.A., Eglinton G., Robinson N. (1987) Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Org. Geochem.* **11**, 513–527.

Cuevas-Tena M., Alegría A., Lagarda M.J. (2018) Relationship between dietary sterols and gut microbiota. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **120**, 12.

Chandler R.F., Hooper S.N. (1979) Friedelin and associated triterpenoids. *Phytochem.* **18**, 711-724.

Czop M., Janyszek M., Och A., Och M., Bogucka-Kocka A. (2013) Sterols and triterpenoids in selected plant species of the family Cyperaceae. *Cur. Iss. Phar. Med. Sci.* **26**(2), 215-220.

Darnet S., Schaller H. (2019) Metabolism and Biological Activities of 4-Methyl-Sterols. *Mol.* **24**(3), 451.

Ding Y., Bi R., Chen X., Zhang H., Li L., Zhao M., Sachs J. (2019). Lipid biomarker production by marine phytoplankton under different nutrient and temperature regimes. *Org. Geochem.* **131**, 3449.

Dobbs F., Guckert J. (1988) Microbial food resources of the macrofaunal-deposit feeder Ptychodera bahamensis (He-michordata: Enteropneusta). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **45**, 127-136.

Ivanić M., Jurina I., Mikac N., Lojen S., Grozić D., Juračić M., Škapin S.D., Troskot-Čorbić T., Sondi I. (2018) Geochemistry of sedimentary organic matter and trace elements in modern lake sediments from transitional karstic land-sea environment of the Neretva river delta (Kuti lake, Croatia). *Quaternary Int.* **494**, 286-299.

Izzo R., Navari-Izzo F. (1981) Sterol composition and accumulation in Glycine max (L.) Merr leaves under different filtered sunlight conditions. *Plant Physiol.* **67**, 1073-1077.

Ficken K.J., Barber K.E., Eglinton G. (1998) Lipid biomarker, δ 13C and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia. *Org. Geochem.* **28**, 217-237.

Ficken K.J., Li, B., Swain D.L. and Eglinton G. (2000) An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Org. Geochem.* **31**, 745-749.

Fraga B.M., Hernández M.G., Fernández C., Santana J.M. (2009) A chemotaxonomic study of nine Canarian Sideritis species. *Phytochem.* **70**(8), 1038-1048.

Gladu P.K., Patterson G.W., Wikfors G.H., Chitwood D.J., Lusby W.R. (1990) The occurrence of brassicasterol and epibrassicasterol in the chromophycota. *Com.* Biochem. Physiol.: Biochem. *Mol. Biol.* **97**(3), 491-494.

Grice K., Lu H., Atahan P., Asif M., Hallmann C., Greenwood P., Maslen E., Tulipani S., Williford K., Dodson J. (2009) New insights into the origin of perylene in geological samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 6531-6543.

Griebel T., Zeier J. (2010) A role for beta-sitosterol to stigmasterol conversion in plant-pathogen interactions. *Plant J.* **63**(2), 254-68.

Gutarowska B., Skóra J., Pielech-Przybylska K. (2015) Evaluation of ergosterol content in the air of various environments. *Aerobiologia (Bologna)*, **31**(1), 33-44.

Gutiérrez M.H., Pantoja S., Lange C.B. (2012) Biogeochemical significance of fatty acid distribution in the coastal upwelling ecosystem off Concepción (36 S), Chile. *Org. Geochem.* **49**, 56-67.

Hanisch S., Ariztegui D., Puttmann W. (2003) The biomarker record of Lake Albano, central Italy-implications for Holocene aquatic system response to environmental change. *Org. Geochem.* **34**, 1223-1235.

Hunt J.M. (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2nd Edition, W.H. Freeman, San Francisco, 743 p.

Hassanein R.A., Hashem H.A., Khalil R.R. (2012) Stigmasterol treatment increases salt stress tolerance of faba bean plants by enhancing antioxidant systems. *Plant Omics* **5**, 476-485.

Harvey H.R. and McManus G.B. (1991) Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3-ol in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3387-3390.

Hamid H.A., Kupan S., and Yusoff M.M. (2017). Dihydroactinidiolide from thermal degradation of β -carotene, *Int. J. food properties* **20**(3), 674-680.

Kaiser J., Arz H.W., Meer M.T.J. (2017) Long-chain alkenones in Baltic sea surface sediments: new insights. *Org. Geochem.* **112**, 93104.

Karan T., Erenler R. (2018) Fatty acid constituents and anticancer activity of Cladophora fracta (OF Müller ex Vahl) Kützing. *Tropic. J. Pharm. Res.* **17**(10), 1977–1982.

Kim B., Kim G., Fujioka S., Takatsuto S., Choe S. (2012) Overexpression of 3beta-hydroxysteroid dehydrogenases/C-4 decarboxylases causes growth defects possibly due to abnormal auxin transport in Arabidopsis. *Mol. Cells* **34**, 77-84.

Kharrassi Y., Samadi M., Lopez T., Nury T., El Kebbaj R., Andreoletti P., El Hajj HI., Vamecq J., Moustaid K., Latruffe N., El Kebbaj MS., Masson D., Lizard G., Nasser B., Cherkaoui-Malki M. (2014) Biological activities of Schottenol and Spinasterol, two natural phytosterols present in argan oil and in cactus pear seed oil, on murine miroglial BV2 cells. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **446**(3), 798-804.

Lattaud J., Meer M.T.J., Sinninghe Damsté J.S., Schouten S., Lo L., Zeeden C., Liu Y.J., Song S.R. (2019) A multiproxy study of past environmental changes in the sea of Okhotsk during the last 1.5 MA. *Org. Geochem.* 132, 50-61.

Lea-Smith D.J., Biller S.J., Davey M.P., Cotton C.A.R., Perez B.M., Turchyn S.A.V., Scanlan D.J., Smith A.G., Chisholm S.W., Howe C.J. (2015) Contribution of cyanobacterial alkane production to the ocean hydrocarbon cycle. *PNAS* **112** (44), 13591-13596. Long B.H, Coe E.L. (1974) Changes in Neutral Lipid Constituents during Differentiation of the Cellular Slime Mold, Dictyostelium discoideum. *J. Biol. Chem.* **249**(2), 521-529. Lopez-Dias V., Urbanczyk J., Blanco C.G., Borrego A.G. (2013) Biomarkers as paleoclimate proxies in peatlands in coastal high plains in Asturias, N Spain. *Int. J. Coal Geol.* **116–117**, 270–280.

Luo X., Su P., Zhang W. (2015) Advances in Microalgae-Derived Phytosterols for functional food and pharmaceutical applications. *Mar. Drugs* **13**(7), 4231-4254.

Magdy M., Mansour F., Hasselt P.R., Kuiper P.J.C. (1994) Plasma membrane lipid alterations induced by NaCl in winter wheat roots. *Physiol. Plant.* **92**, 473-478.

Martano G., Vogl C., Bojaxhi E., Bresgen N., Eckl P., Stutz H. (2011) Solid-phase extraction and GC-MS analysis of potentially genotoxic cleavage products of β -carotene in primary cell cultures. *Anal. Bioanal. Chem.* **400**, 2415-2426.

Marynowski L., Smolarek J., Bechtel A., Philippe M., Kurkiewicz S., Simoneit B.R.T. (2013) Perylene as an indicator of conifer fossil wood degradation by wood-degrading fungi. *Org. Geochem.* **59**, 143-151.

Martin-Creuzburg D., Merkel P. (2016) Sterols of freshwater microalgae: potential implications for zooplankton nutrition. *J. Plankton Res.* **38**(4), 865-877.

Meyers P.A. (2003) Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org. Geochem.* **34**, 261-289. Mühlebach A., Albers C., Kattner G. (1999) Differences in the sterol composition of dominant Antarctic zooplankton. *Lipids.* **34**(1), 45-51.

Muri G., Wakeham S.G. (2006) Organic matter and lipids in sediments of Lake Bled (NW Slovenia): source and effect of anoxic and oxic depositional regimes. *Org. Geochem.* **37**, 1664-1679.

Nazaruk J. (2006) Flavonoid aglycones and phytosterols from the Erigeron acris L. herb. *Acta poloniae pharmaceutica* **63**(4), 317-319.

Nelson A., Ferro E.A. (2005) Bioactive Triterpenes and Related Compounds from Celastraceae. *Studies in Natural Products Chemistry* **30**, 635-702.

Nishimura M. (1982) 5 β -Isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 423-432.

Oberteganhouser R.P., Pontolillo J. (2008) Susceptibility of synthetic long-chain alkylbenzenes to degradation in reducing marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6361-6368.

Ortiz J.E., Torres T., Delgado A., Llamas J.F., Soler V., Valle M., Moreno L., DHaz-Bautista A. (2010) Palaeoenvironmental changes in the Padul Basin (Granada, Spain) over the last 1 Ma based on the biomarker content. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **298**, 286-299.

Ortiz J.E., Moreno L., Torres T., Vegas J., García-Cortés Á., Galán L., Ruiz-Zapata B., Pérez-González. (2013) A. A 220 ka palaeoenvironmental reconstruction of the Fuentillejo maar lake record (Central Spain) using biomarker analysis. *Org. Geochem.* **55**, 85-97.

Ortiz J.E., Sánchez-Palencia Y., Torres T., Domingo L., PilarMata M., Vegas J., España J.S., Morellón M., Blanco L. (2016) Lipid biomarkers in Lake Enol (Asturias, Northern Spain): coupled natural and human induced environmental history. *Org. Geochem.* **92**, 70-83.

Pearson E.J., Farrimond P., Juggins S. (2007) Lipid geochemistry of lake sediments from semiarid Spain: relationships with source inputs and environmental factors. *Org. Geochem.* **38**, 1169-1195.

Pancost R.D., Baas M., van Geel B., Sinninghe Damsté J.S. (2002) Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Org. Geochem.* **33**, 675-690.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) The Biomarker Guide: II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. *Cambridge University Press.* 2, 704 c.

Ramel F., Birtic S., Ginies C., Soubigou-Taconnat L., Triantaphylidès C., Havaux M. (2012) Carotenoid oxidation products are stress signals that mediate gene responses to singlet oxygen in plants. *PNAS* **109**, 5535-5540.

Rampen S.W., Abbas B.A., Schouten S., Sinninghe Damste J.S. (2010) A comprehensive study of sterols in marine diatoms (Bacillariophyta): Implications for their use as tracers for diatom productivity. *Limnol. Oceanogr.* **55**(1), 91-105.

Renkova A., Valitova J., Schaller H., Minibayeva F. (2019) The homoeologous genes encoding C24-sterol methyltransferase 1 in Triticum aestivum: structural characteristics and effects of cold stress. *Biol. Plantarum* **63**, 59-69.

Rod'kina S.A., Latyshev N.A., Imbs A.B. (2003) Fatty acids from the sea of Japan Sponge Halichondria panacea. *Russ. J. Bioorg. Chem.* **29**(4), 382-386.

Rontani J.F., Bonin P.C., Volkman J.K. (1999) Biodegradation of free phytol by bacterial communities isolated from marine sediments under aerobic and denitrifying conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **65**(12), 5484-5492.

Routh J., Meyers P.A., Hjorth T., Baskaran M., Rolf Hallberg R. (2007) Sedimentary geochemical record of recent environmental changes around Lake Middle Marviken, Sweden. *J. Paleolimnol.* **37**, 529-545.

Sáenz J.P., Grosser D., Bradley A.S., Lagny T.J., Lavrynenko O., Broda M., Simons K. (2015) Hopanoids as functional analogues of cholesterol in bacterial membranes. *PNAS* **112**(38), 11971-11976.

Sahu A., Pancha I., Jain D., Paliwal C., Ghosh T., Patidar S., Bhattacharya S., Mishra S. (2012) Fatty acids as biomarkers of microalgae. *Phytochem.* **89**, 53-58.

Sharonova N.L., Terenzhev D.A., Bushmeleva K.N., Gumerova S.K., Lyubina A.P., Fitsev I.M., Belov T.G. (2019) Phytochemical Contents, Antimicrobial and Antioxidant Properties of Gnaphalium uliginosum L. Ethanolic Extract and Essential Oil for Agricultural Uses. *Asian J. Chem.* **31**(11), 2672-2678.

Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Duchko M.A., Kadychagov P.B., Russkikh I.V. (2015) Organic matter chemistry in bottom sediments of freshwater and salt lakes in Southern Siberia. *Water Res.* 42(6), 798-809.

Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. and Duchko M.A. (2017) Composition of the lipids of the sphagnum and cotton grass peats in the forest steppe and southern and middle taigas of West Siberia. *Solid Fuel Chem.* **51**(4), 195-204.

Serebrennikova O.V., Russkikh I.V., Strel'nikova E.B., El'chaninova E.A., Kadychagov P.B. (2017a) Vertical distribution of organic compounds in the bottom sediments of two steppe lakes in Southern Siberia. *Water Res.* **44**(5), 774-783. Silliman J.E., Meyers P.A., Bourbonniere R.A. (1996) Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of lake Ontario. *Org. Geochem.* **24**(4), 463-472.

Singh R., Parihar P., Singh M., Bajguz A., Kumar J., Singh S. Singh V.P., Prasad S.M. (2017) Uncovering Potential Applications of Cyanobacteria and Algal Metabolites in Biology, Agriculture and Medicine: Current Status and Future Prospects. *Front. Microbiol.*

https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00515

Shabala S., Shabala L., Volkenburgh E.V. (2003). Effect of calcium on root development and root ion fluxes in salinised barley seedlings. *Funct. Plant Biol.* **30**, 507-514.

Shinbo Y., Nakamura Y., Altaf-Ul-Amin M., Asahi H., Kurokawa K., Arita M., Saito K., Ohta D., Shibata D., Kanaya S. (2006) KNApSAcK: A Comprehensive Species-Metabolite Relationship Database. *Plant Metabolomics* **57**, 165-181.

Shumbea L., Bottd R., Havaux M. (2014) Dihydroactinidiolide, a High Light-Induced β -Carotene Derivative that Can Regulate Gene Expression and Photoacclimation in Arabidopsis. *Mol. Plant* 7, 1248-1251.

Smit N.T., Rush D., Sahonero-Canavesi D.X., Verweij M., Rasigraf O., Guerrero-Cruz S., Jetten M.S.M., Sinninghe Damsté J.S., Schouten S. (2019) Demethylated hopanoids in 'Ca. Methylomirabilis oxyfera' as biomarkers for environmental nitrite-dependent methane oxidation. *Org. Geochem.* 137, 103899.

Smith F.R., Korn E.D. (1968) 7-Dehydrostigmasterol and ergosterol: the major sterols of an amoeba. *J. Lipid Res.* **9**(4), 405-408.

Sorigué D., Légeret B., Cuiné S., Morales P., Mirabella B., Guédeney G., Li-Beisson Y., Jetter R., Peltier G., and Beisson F. (2016) Microalgae synthesize hydrocarbons from long-chain fatty acids via a light-dependent pathway. *Plant Physiol.* **171**, 2393-2405.

Svarovskaya L.I., Serebrennikova O.V., Duchko M.A., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. (2017) Changes in the composition of the bituminous components of valley peat under stimulated microbial action. *Solid Fuel Chem.* **51**(2), 67-77.

Su Y., Lammers M., Zhang Y., van Bree L., Liu Z.; Reichart G.-J., Middelburg J.J. (2017) Sources of organic matter for bacteria in sediments of Lake Rotsee, Switzerland. *J. Paleolimnol.* **58**(3), 391-402.

Tereza J.P., Urones J.G., Marcos I.S., Basabe P., Cuadrado J.S., Moro R.F. (1987) Triterpenes from Euphorbia broteri. *Phytochem.* **26**(6), 1767-1776.

Vakhnina I.L., Taynik A.V., Sidorova M.O., Noskova E.V. (2019) 19th International Multidisciplinary Scientific Geo-Conference SGEM, 739-744.

Volkman J.K., Farrington J.W., Gagosian R., Wakeham S.G. (1983). Lipid composition of coastal sediments from the Peru upwelling region. *In Adv. Org. Geochem.* (Eds. Bjoroy M.), Willey, Chichester, 228-240.

Weete J.D. (1980) *Lipid biochemistry of fungi and other or*ganisms. New York, 387 p.

Zhanga X., Xuab Y., Ruana J., Dinga Su, Huang X. (2014) Origin, distribution and environmental significance of perylene in Okinawa Trough since last glaciation maximum. *Org. Geochem.* **76**, 288-294.

Zarzycki P.K., Fenert B., Kaleniecka A., Zarzycka M.B. (2017) Hopanoids in cyanobacteria biomass and related samples. *Stud. Nat. Prod. Chem.* **54**(3), 87-107.

МИГРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕННЫХ ВОДАХ ВАЛДАЙСКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ

© 2022 г. Д. Ю. Баранов*

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия *e-mail: dmitrybaranovjob@gmail.com

> Поступила в редакцию 11.01.2021 г. После доработки 23.01.2021 г. Принята к публикации 01.02.2021 г.

В статье представлены результаты исследований химического состава лизиметрических вод северной части Валдайской возвышенности. Изучены природные геохимические и антропогенные факторы формирования лизиметрических вод. Рассмотрено влияние почв (минерального, гранулометрического и химического состава) на формирование почвенных вод в сезонном срезе. Дана оценка специфики накопления и транспорта элементов при прохождении атмосферных осадков через почвенный слой. При использовании статистических методов анализа выделены факторы, определяющие миграционною активность элементов в различные сезоны года и дана оценка влияния минерального состава почв, биогеохимических процессов и антропогенных выпадений на химический состав вод зоны аэрации.

Ключевые слова: миграция элементов, почвенный раствор, сезонная динамика, Валдайская возвышенность

DOI: 10.31857/S0016752522050028

введение

Почвенные воды являются ключевым звеном в миграции и перераспределении элементов зоны аэрации. Важность изучения жидкой фазы почв ненарушенного строения отмечалась в работах многих авторов (Трофимов, Караванова, 2009; Fölster et al., 2003: Hitus et al., 2000). Поведение металлов в почвах определяется рядом химических и физико-химических гомогенных и гетерогенных процессов. Металлы могут находиться в растворенном состоянии во влаге зоны аэрации, адсорбироваться на неорганических элементах почв, связываться с нерастворимым органическим веществом, осаждаться, а также входить в структуру минералов. Поведение металлов в почвенных растворах определяют следующие процессы: массоперенос, осаждение-растворение, комплексообразование, гидролиз, ионный обмен, окисление-восстановление. Мобильность тяжелых металлов в почвах зоны аэрации зависит от их концентрации, химических форм и растворимости (Путилина, 2009).

Наиболее информативным методом изучения химического состава почвенных растворов является анализ лизиметрических вод. Важным объектом изучения распределения элементов в ландшафтах являются территории, не подверженные или слабо подверженные антропогенному влиянию. Такой территорией является исследуемый район северной части Валдайской возвышенности. Характерным элементом ландшафта Валдайской возвышенности являются грядово-холмистые формы образования рельефа. Для исследуемого района свойственно образование озер в понижениях. В исследовании рассматривается влияние почвы Валдайской территории на изменение состава почвенных вод в сезонном срезе. Формирование химического состава почвенных вод зависит от таких биогеохимических факторов, как принос биогенных элементов и разложения органических веществ в лесной подстилке, а также от состава атмосферных осадков.

Первые обобщения данных исследуемого района в системе "атмосферные осадки-почвенные воды" были представлены в работе Гашкиной и др. (2020). Авторами (Dinu et al., 2020; Барановым и др., 2020) дана оценка состава атмосферных выпадений исследуемого участка Валдайской возвышенности. Стоит отметить, что дополнительный принос основных катионов (Ca, Mg, Na, K), органического вещества, азота, Fe, Mn, Zn, Cu с атмосферными осадками в почвенные воды осуществляется за счет смыва компонентов с крон деревьев и вклада биогенного фактора.

Целью исследования являлось изучение миграции элементов в почвенных водах и оценка влияния геохимических, биологических и антропогенных факторов на формирование химического состава вод зоны аэрации в сезонном срезе (на примере Валдайской возвышенности).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследуемый участок Валдайской возвышенности располагается в северо-западной части Русской плиты. Осадочные породы перекрывают кристаллический фундамент, сложенный сложно дислоцированными гнейсами, амфиболитами и сланцами, мощным чехлом (Атласов, 2005). Рельеф района исследования сформировался в результате взаимодействия разнообразных процессов длительной континентальной денудации и ледниковой аккумуляции. На характер современного рельефа значительное влияние оказала морфология поверхности, сформировавшейся к началу валдайского оледенения (Давыдова, 1966). В условиях умеренно-континентального, избыточно-влажного климата с нежарким коротким летом на моренных, флювиогляциальных и аллювиальных осадках, с преобладанием хвойных и хвойнолиственных лесов с хорошо развитым травяным покровом сформировались дерново-подзолистые почвы. Они бедны гумусом и питательными веществами, часто переувлажнены. Пласты песчаных и супесчаных наносов подстилают дерново-подзолистый слой (Апарин, Рубилин, 1975).

В основу обобщения легли результаты исследований, которые проводились в период с 2015 по 2018 гг. На исследуемом участке в почвенный субстрат было заложено 6 лизиметрических установок (лизиметры). Опираясь на иерархию мировой реферативной базы почвенных ресурсов IUSS WRB (2015), было определено, что участок исследования слагают подзолистые почвы (PZ). В исследуемом профиле почвы выделено 3 слоя:

№ 1 — Folic horizon. Органический горизонт, мощностью до 7 см, представлен лесной подстил-кой с грубым гумусом.

№ 2 – Albic horizon. Элювиальный горизонт, мощностью до 12 см, сложен светло-серым и светло-коричневым песком.

№ 3 — Spodic horizon. Иллювиальный горизонт, мощностью более 10 см, сложен буро-коричневым песком.

Исследуемый участок располагался в 20 км на C3 от г. Валдай рядом с оз. Гусиное. Шесть лизиметрических установок были заложены в почву с ненарушенным строением на глубине 20 и 30 см попарно. Выбранные мощности характеризуют переход органически преобразованной части почвенного профиля в минерализованную. На рис. 1 представлена схема лизиметра. Для предотвращения попадания крупной взвеси в принимающую емкость, у основания лизиметра устанавливался

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022



Верхняя граница

Почва лизиметра

толща

емая

Рис. 1. Схема лизиметрической установки (Шеин, 2005).

инертный фильтр. Принимающая емкость объемом 2 л состояла из инертного материала. Фильтрат отбирался систематически в весенне-осенний сезон в среднем один раз в 1.5 мес. Исследования проводились в период устойчивого сохранения положительных температур воздуха и жидких выпадений атмосферных осадков, начиная с середины апреля и заканчивая началом-серединой ноября, что связано с ограничениями в работе лизиметрических установок.

Химический состав вод определялся согласно методике, изложенной в Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Eaton A. et al., 1992): рН, электропроводность, мутность, цветность, щелочность, кислотность, содержание нитратов, сульфатов и фосфатов определялось в течение 48 ч после отбора проб. Широкий спектр элементов в почвах и почвенных растворах определяли методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после соответствующей пробоподготовки и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в Аналитическом центре ФГБУН Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, а также в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН). Достоверность результатов подтверждалась сходимостью материального баланса и электронейтральности системы. Минералогический анализ образцов почвы выполнен на геологическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Гранулометрический анализ почв определялся в испытательной лаборатории ООО "МГУ-геофизика". Статистический анализ данных проводился при помощи программы Statistica 10.0.

№ слоя	Проба	Кварц	Альбит	Микроклин	Кальцит	Иллит	Каолинит	Хлорит	Смектит	
	Tipoou	масса в слое, %								
1	Супесь песчанистая	61.8	11.9	11.8	0.4	7.8	3.4	1	1.8	
2	Песок средний светло- коричневый	70.9	13.9	7.8	0.6	4.8	1.1	1	_	
3	Песок средний желтый	66.5	12.5	6.6	4.2	6.6	1.8	1.8	_	

Таблица 1. Гранулометрический и минералогический состав почв

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика гранулометрического и минералогического состава почв

В исследуемом почвенном профиле было выделено три слоя, в каждом из которых был проведен гранулометрический и минералогический анализ (табл. 1). Мощность слоя (№ 1) самого близкого к дневной поверхности составляла не более 5–7 см, поэтому изучение влияния данного слоя на миграцию почвенных вод не проводилось. Однако по гранулометрическому составу он существенно отличается от нижележащих. Фракция размером от 2 до 0.05 мм (физический песок, классификация Охотина) составляла 60% всех частиц, а фракция <0.05 мм (пылеватые и глинистые частицы, классификация Охотина) более 30% навески (Трофимов и др., 2005). В слоях № 2 и № 3 частицы размером от 2 до 0.1 мм составляли более 90% пробы.

По данным минералогического анализа во всех отобранных образцах основными породообразующими минералами являются кварц и полевые шпаты. В слое № 1 доля глинистых минералов составляет почти 15%, так как количество иллита и смектита в слое № 1 больше, чем в двух других, то этот слой обладает наивысшей катионнообменной емкостью (КОЕ). Иллит является переходным минералом при преобразовании альбита и микроклина в каолинит в процессе выветривания. Так как количество иллита и каолинита в первом слое больше, чем в слоях № 2 и № 3, то слой № 1 является наиболее сильно изменившемся под действием агентов выветривания. В слое № 3 преобладает содержание кальцита, что может говорить о формировании сорбционного барьера за счет преобладания обменного кальция.

Химический состав почв

В табл. 2 представлены результаты химического анализа почв. Анализ данных выявил преобладание соединений Na и K в слое № 1, которое объясняется более высоким содержанием полевых шпатов (ПШ), по сравнению со слоем № 2 и № 3. На преобладающее количество калия в слое № 1 влияет то, что ионы калия в иллите не являются обменными. Аl составляет основную часть кристаллической решетки, а Ca, Mg и Fe являются типичными примесями ПШ и глинистых минералов (ГМ), поэтому преобладание соединений Al, Ca, Mg и Fe в слое № 1 соответствует преобладанию ПШ и ГМ по сравнению с их содержанием в слоях № 2 и № 3. Образование кальцита в слое № 3 обусловливает более высокое содержание Са по сравнению с его содержанием в слое № 2. В слое № 1 отмечается самое высокое содержание Са. Соединения фосфора имеют органический генезис, что объясняет его преобладание в верхнем слое над нижележащими. Преобладание оксида Mn в слое № 3, вероятно, связано с его преоблалаюшей концентрацией на пылевато-песчаной фракции почв (Водяницкий, 2005). Увеличение содержания титана по мере возрастания глубины, можно связать со способностью его оксидов к процессам выветривания (Алексеенко, 2000).

Li и Rb изоморфно замещают K, Sr и Ba-Na в породообразующих и глинистых минералах анализируемых проб и являются типичными примесями полевых шпатов. Можно предположить, что преобладание Li, Rb, Sr соответствует более высокому содержанию породообразующих минералов. Ва является главным изоморфным заместителем Са, который в свою очередь изоморфно замещает К и Na в полевых шпатах, и является типичной примесью кварца; с этим связаны его высокие содержания во всех слоях почвы (Waldron, 1993). Сг является типичной примесью минералов группы хлорита и кальцита, а в составе смектита является элементом кристаллической решетки наряду с Zn и Ni. Можно предположить, за счет преобладания смектита в верхнем горизонте почвы содержание Cr, Ni и Zn выше, чем в двух нижележащих слоях (Андрусенко, 1971; Наzen et al., 2013). Сѕ является типичной примесью микроклина, его преобладание в верхнем горизонте соответствует повышенному содержанию микроклина. Zr главным образом встречается в минерале ширкон. Его относительно высокие содержания во всех слоях обуславливаются высокой степенью устойчивости к выветриванию и накоплению в песчаной фракции (Краснобаев, 1986). Превалирующее содержание Zr в слое № 2 можно связать с поверхностным поступлением циркона (за счет переноса пыли и вместе с временными водными потоками) в почву. Рь являет-

МИГРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕННЫХ ВОДАХ

почв	
octab	
кий с	
оэним	
. Хи	
ua 2	
Табли	

Pb		14.9	42.6	16.5
Ba		465	323	333
Cd		0.03	0.10	0.10
Zr		68.6	146	122
Sr		110	79.2	84.7
Rb		72.7	39.0	40.4
As		1.1	1.5	0.16
Ga	r/r	8.7	6.9	7.5
Zn	MK	31.5	20.0	16.3
Cu		8.1	4.2	3.9
Ni		11.7	4.9	3.7
Co		5.6	2.9	4.2
Cr		21.7	15.1	16.8
>		30.1	26.8	33.3
C		1.6	0.9	0.8
E		12.7	6.8	6.7
Fe ₂ O ₃		1.9	1.3	1.4
MnO		0.062	0.063	0.098
TiO ₂		0.29	0.32	0.37
CaO		0.62	0.38	0.47
K20		2.0	1.3	1.3
Soom	%	0.0047	0.013	0.0068
P ₂ O ₅		0.12	0.083	0.069
Al ₂ O ₃		9.7	4.9	4.9
MgO		0.50	0.21	0.23
Na ₂ O		1.2	0.76	0.77
 Полоба		Супесь песчанистая	Песок сред- ний светло- коричневый	Песок средний желтый

ся типичной примесью кальцита и микроклина, однако самое высокое содержание свинца наблюдается в слое, где суммарное количество кальцита и микроклина не является преобладающим (Fitz Gerald, McLaren, 1982). Повышенные содержания Си и Со в верхнем слое, вероятно, связаны с их накоплением в минеральной части почвы изза интенсивного вовлечения в биогеохимический круговорот.

Основные показатели химического состава почвенных вод

В табл. 3 представлены данные по основным показателям химического состава почвенных вод в зависимости глубины заложения лизиметров и сезонам года. Средние значения рН почвенных растворов изменяются от слабокислых (5.5 < pH < 5.9) до околонейтральных (6.2 < pH < 6.6), что типично для таежных ландшафтов. Значения рН почвенных растворов на глубине 20 см ниже, чем на глубине 30 см во все сезоны года. Корреляционная связь (r) между содержанием органического вещества и величиной рН снижается по мере возрастания глубины (r (20 см) = -0.65; r (30 см) = -0.4)). Летом зарегистрированы самые низкие значения рН независимо от глубины отбора проб. Интенсивное разложение органических остатков происходит при $t = 25^{\circ}$ С и влажности воздуха 60% (Симонов, 2015). Данный температурный режим и влажность характерны для летнего сезона исследуемого района. Исходя из этих данных можно утверждать, что температура и содержание органического вещества влияют на величину рН. Уменьшение объема отобранных проб, с возрастанием глубины происходит из-за внутрипочвенного бокового стока и более интенсивного потребления влаги растениями. Отмечено, что осенью объем гравитационной влаги, поступающей в поровые пространства почвы, ниже чем летом. Данное явление связано не только с уменьшением количества выпадения атмосферных осадков, но и с увеличением мощности лесной подстилки.

Сумма катионов. Все основные катионы (Са, Mg, Na, K) являются обменными в почвах и необходимы для оптимального функционирования почвенной системы. Они вовлечены в процесс минерализации гумусовых веществ, таким образом, почвенные растворы обеспечиваются биологически необходимыми компонентами, что обуславливает их способность к ионообменному поглошению корнями растений (Самофалова, 2009). Средние концентрации суммы катионов почвенных растворов на глубине 20 см более чем в три раз превышают соответствующие показатели на глубине 30 см. Снижение содержания основных катионов с глубиной связано с потреблением элементов живыми организмами. Наиболее активное потребление, как правило, протекает в течение всего летнего сезона. Полученные данные подтверждают это предположение, так как летом зарегистрированны самые низкие содержания суммы катионов.

Сульфаты и биогенные элементы. Средние концентрации сульфатов почвенных растворов возрастают с глубиной, что обусловлено полиметаллической сульфидной минерализацией. Максимальные значения отмечаются весной и осенью — 7.7 и 9.2 мгS/л соответственно, однако средние значения варьируют от 0.5 до 3 мгS/л. Для сульфатов характерна активная сорбция минералами иллювиального горизонта при рН ниже 6 (Courchesne, Hendershot, 1990). Поэтому содержание сульфатов увеличивается по мере возрастания глубины.

Соединениям Р и N принадлежит важнейшая роль в питании растений. Обогащение верхнего горизонта органическим веществом характеризует более высокие содержания Р (Bowen, 1979). Также содержание фосфора в лизиметрических водах коррелирует с его содержанием в почвах. Поведение N имеет противоположную тенденцию, его содержание в верхних слоях ниже, чем в нижележащих. Живые организмы и растения интенсивно фиксируют азот в процессе жизнедеятельности и переводят его в форму нитратов и нитритов при отмирании (Шипунов, 1980). Вероятно, в верхних слоях идет интенсивная азотфиксация, а в нижние слои выносится N в оксидной форме. На глубине 20 см содержание N и P увеличивается от весны к осени, что соответствует спаду активности потребления элементов живым веществом. Можно предположить, что менее интенсивное нарастание содержания N от весеннего периода к осеннему, в отличие от Р, свидетельствует о преобладающей роли азота в питании растений.

Макроэлементы и основные изоморфные заместители основных почвенных минералов. Аl и Si являются главными элементами кристаллической решетки минералов, составляющих основную массу исследуемых почв. Формирование почвенного профиля на песчаных отложениях способствует увеличению выщелачивания Si с глубиной. Содержание Al и Si имеет однонаправленную сезонную динамику.

Средние содержания Mn в лизиметрических водах уменьшается с возрастанием глубины примерно на порядок. Летом зарегистрированы самые высокие содержания Mn независимо от глубины. Соединения Mn активно мигрируют в слабокислой и кислой средах. При повышении pH они переходят в труднорастворимые соли и становятся почти недоступным для питания растений (Мурашкина, 2004). Следовательно, снижение содержания Mn в почвенных водах по мере возрастания глубины, связано с повышением pH.

						t ind towing	HOR VINO						
	Тибина	2	Сезон						Показате	ИЦС			
-	, brind (IC)	W	0000			V, литр		Ηd		$T, ^{\circ}C$		COD M	п, мг О/л
	0.2	B	есна		0).6/(0.02-2	2.2)	5.9(3.5-7	()	11(10-1	2)	46/(2480)
		Г	ето			1.5/(0.02-2	2.5)	5.5/(3.4-)	7)	13/(8-1)	7)	64/(4–210)
		0	сень		0	.9/(0.02-2	2.3)	5.8/(4.2-)	7.5)	11/(7-1	5)	60/0	16-110)
	0.3	B	есна		0.	07/(0.02-0	.1)	6.6/(6-7)		13/(11-	14)	24/(10–39)
		Ц	ето			1/(0.2-2)		6.2/(5.2-	7.3)	13/(11-	17)	37/(4–121)
		0	сень		0.	25/(0.02-0	.(6)	6.4/(5.9–	7.1)	12/(10-	14)	60/0	18—96)
Глуби- на, м	Сезон	∑катионов, мг/л	$N_{o6m}, \mathrm{Mr}N/\pi$	Р _{обш} , мі	Р/л S	О ₄ , мгS/л	Si, Mr/JI	АІ, мг/л	Cu, мг/л	Zn, Mr/JI	Fe, мкг/л	Mn, mkr/	I Ni, MKI/JI
0.2	Весна	7/ (4–18)	0.13/(0.02-0.37)	0.8/	.5) (5)	0.6/	0.7/	0.7/ (0.04–1.7)	0.3/(0.03-0.8)	0.5/ (0.03–1.9)	3.3/ (0.5-6.7)	190/(30-380)	5/ (2.6–9.7)
	Лето	6.2/ (2-27)	0.4/ (0.03–1.3)	1.5/		1.3/ (0.5-3.3)	1.3/ (0.7–1.9)	(0.1-1.9)	0.3/ (0.01-0.5)	0.4/ (0.08–1.1)	2.8/ (0.5–5.2)	280/ (50—540)	3.5/ (0.9–8)
	Осень	7.2/ (2—28)	0.5/	2.4/	0	2.1/ (0.5-9.2)	1.7/ (0.8–3.1)	1.2/ (0.4–1.9)	0.3/	0.4/	5/ (1-11)	110/ (34-420)	4.1/
0.3	Весна	9.6/ (2.2–24)	2/ (0.7–3.2)	0.06/).1)	2.8/ (0.3-7.7)	1.2/ (0.5–2.3)	0.3/(0.2-0.4)	0.23/	3.8/ (2.4–5.8)	67/ (51–90)	41/ (25–52)	5.9/ (4.4–7.8)
	Лето	6.4/ (2.3–13)	1.2/ (0.3–2.2)	0.3/(0.04-	1.1)	2/ (0.5-4)	1.6/ (0.6–2.7)	0.5/ (0.2-1)	0.29/ (0.05-0.66)	3.6/ (1.1–6.3)	78/ (24—160)	90/ (20–280)	3.8/ (2.5–6.4)
	Осень	11/ (3–22)	2/ (0.1–4.5)	0.1/	.2) (0	3.2/ (0.5–6.3)	2.5/ (1.6—4)	0.8/ (0.7–0.9)	0.47/ (0.36-0.55)	5.6/ (3.3–8)	120/ (77–180)	112/ (43—220)	4.5/ (3.7–6.1)
Lny61	1на, м	Сезон	Co, M	1КГ/Л	Pb, _M	икг/л	Cd, мкг/л	As, _N	икг/л	Ва, мкг/л	Li, MKI	г/л	Rb, мкг/л
0	.2	Весна	0.5/(0.1	-0.9)	4.5/(0.5	i-16) (0.3/(0.1-1)	0.2/(0.0)5-0.3) 4(0/(20-67)	0.8/(0.5-	1.5))/(0.8–31)
		Лето	0.5/(0.1	-1.2)	1.6/(0.3)	3-4.3)	0.2/(0.1-0.7)	0.4/(0.1)	-0.8) 42	7/(25–97)	1.4/(0.8-	2.3) 8.	6/(0.9–56)
		Осень	0.6/(0.2	(-1.5)	2.7/(0.6	() () () ()	0.3/(0.2-0.5)	0.3/(0.2	2-1) 4(6/(30–74)	1.8/(1-3.	3) 5.	5/(2.7-11)
0		Весна	0.2/(0.1	-0.3)	2.7/(1.3	-4)	0.3/(0.2-0.5)	0.2/(0.1	-0.5) 22	2/(11-30)	1.1/(0.3-	2.7) 1)/(3-18)
	_	Лето	0.2/(0.1	-0.4)	0.9/(0.3	(-2.4) 0	.14/(0.1-0.2)	0.3/(0.1	-0.6) 3(0/(12-60)	1/(0.3-	1.5)	7/(3-18)
		Осень	0.2/(0.1	-0.3)	2.3/(1.6	-3.2)	0.2/(0.13-0.23	() 0.4/(0.2	2-0.6) 43	3/(39–45)	1.4/(1.2-	1.6) 1	3/(5-33)

Таблица 3. Основные показатели и химический состав лизиметрических вод

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022

МИГРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕННЫХ ВОДАХ

487

Ba, Li и Rb являются типичными примесями породообразующих минерал почвы и главными изоморфными заместителями основных катионов, характеризующих катионообменные свойства почв. Содержание Ва в почвенных растворах снижается с глубиной, что связано со снижением его подвижности по мере возрастания рН. Средние концентрации Li в почвенных растворах на глубине 20 см возрастают от весеннего сезона к летнему, а на глубине 30 см варьируют примерно в одном диапазоне. Li является очень важным элементом для нормального функционирования всех живых организмов. В растениях он влияет на водно-солевой обмен, участвует в синтезе витаминов группы В, усиливает фотохимическую активность хлоропластов в листьях и синтез никотина, а также улучшает транспорт К (Кашин, 2019). По геохимическим свойствам Rb близок к К, однако Кабата-Пендиас и Пендиас (1989) указывают на невозможность заменять К в процессах метаболизма, а также на токсичность высоких концентраций Rb для растений. Содержание Rb в почвенных растворах на глубине 20 см уменьшается от весеннего сезона к осеннему, а на глубине 30 см летом отмечаются самые низкие показатели средних значений. Li имеет однонаправленную динамику распределения средних содержаний с главными биогенными элементами на глубине 20 см, что говорит о его преобладающей миграции с органическими образованиями (Иванов, 1994). Для Ва и Rb преобладающими будут процессы выщелачивания/осаждения при контакте раствора с минералами почвы.

Микроэлементы в почвенных растворах. Zn и Си являются биофильными элементами. Самые низкие средние содержания Zn отмечаются летом, а самые высокие - осенью, что связано со спадом вегетативной активности. Динамика изменения Zn в почвенных растворах зависит от биопотребления/биоразложения и вышелачивания из минералов. Концентрация Zn увеличивается с возрастанием глубины вследствие более интенсивного выщелачивания и снижающегося биопотребления. Содержание Си снижается с возрастанием глубины, что обусловлено более низкой подвижностью элемента. На глубине 20 см содержание Си остается примерно на одном уровне вне зависимости от сезона, а на глубине 30 см возрастает от весны к осени. Стоит отметить, что в наших исследованиях были зарегистрированы содержания Zn и Си, превышающие более чем на порядок данные многих авторов (Gallet, Keller, 1999; Zhao et al., 2009; Rutkowska, Szulc, 2014; Плеханова, Абросимова, 2016).

Среднее содержание Со уменьшается с глубиной и незначительно меняется в зависимости от сезона. Со является незаменимым элементом для жизнедеятельности растений и организмов за счет активизации ферментов белкового обмена (Барсуков, Бирюков, 2013). Однако высокие концентрации Со могут привести к угнетению растений и гибели микроорганизмов. По данным Добровольского (1996) доля содержания растворимого Со варьирует от 0.06 до 0.014 мг/л. При сравнении концентраций Со с литературными данными, можно предположить, что элемент в дефиците у растений.

Самые низкие средние концентрации Ni в почвенных растворах всех лизиметров отмечаются летом. На глубине 30 см отмечается небольшое увеличение содержания Ni по сравнению с глубиной 20 см. По данным Волошина (2007) активная сорбция Ni отмечается в почвах с тяжелым гранулометрическим составом. Поэтому возрастание содержания Ni в почвенных водах с глубиной можно объяснить снижением количества тяжелой фракции и увеличением интенсивности выщелачивания.

Средние содержания Аѕ в почвенных водах варыируют от 0.2 до 0.4 мкг/л и слабо изменяются при смене сезона. Поступление As в почвенный раствор контролируется растворением почвенными бактериями арсенатов из минералов и выщелачиванием, (Водяницкий, 2009), также антропогенным воздействием. Средние концентрации Pb и Cd в почвенных растворах сезонно снижаются с глубиной, самые низкие значения отмечаются летом. По данным Минеева и др. (2003) Рb и Cd активно мигрируют в почвенных горизонтах в составе органических комплексов, которые могут задерживаться в верхних слоях почв. Уменьшение концентрации металлов в лизиметрических водах с глубиной, обусловлено снижением количества органического вещества.

Статистический анализ физико-химических параметров водных проб

Оценка вклада геохимических и биологических процессов на миграцию элементов и формирование химического состава почвенных вод проводилась методами определения взаимосвязи между количественными признаками лизиметрических вод (основные показатели и содержание микроэлементов). Для нахождения переменных, которые различают возникающие группы элементов при формировании химического состава почвенных вод, применялся дискриминантный анализ. Для сокращения числа переменных и определения структуры взаимосвязи между ними применялся анализ главных компонент (РСА). Результаты анализа данных в зависимости от сезона представлены на (рис. 2, табл. 4). Выявлены достоверные различия химического состава почвенных вод, отобранных весной, летом и осенью.

Полученные данные указывают на достаточные различия в формировании химического соста-



Рис. 2. Канонический анализ параметров проб лизиметрических вод.

ва лизиметрических вод между тремя сезонами. Наибольший вклад в сезонные различия химического состава вод вносят такие показателями, как pH (F = 6.4) и содержания N (9.2), Ni(8.5), Rb(4.3). Можно предположить, что изменение pH и содержания N, Ni (необходимых элементов для питания растений), Rb (изморфный заместитель K) в почвенных водах в зависимости от сезона, глав-

Показатель	Критерий Вилкса	Ламбда	F-(2.10)	<i>Р</i> -значение
pН	0.10	0.44	6.37	0.02
T, °C	0.07	0.63	2.92	0.10
Электропроводность	0.06	0.78	1.37	0.30
COD Mn	0.06	0.76	1.55	0.26
∑ катионов	0.05	0.86	0.80	0.48
Ν	0.13	0.35	9.22	0.01
Р	0.06	0.80	1.24	0.33
SO ₄	0.08	0.59	3.50	0.07
Si	0.05	0.91	0.51	0.62
Al	0.08	0.60	3.40	0.07
Fe	0.07	0.61	3.25	0.08
Cu	0.05	0.85	0.90	0.44
Ni	0.12	0.37	8.49	0.01
Co	0.08	0.57	3.77	0.06
Zn	0.07	0.69	2.29	0.15
Cd	0.06	0.77	1.45	0.28
As	0.06	0.69	2.22	0.16
Ba	0.06	0.76	1.61	0.25
Rb	0.08	0.54	4.29	0.05

Таблица 4. Основные параметры дискриминантного анализа



Рис. 3. Многомерный анализ РСА (весна).

ным образом, связано с изменением динамики вегетативной атктивности, а также зависит от температурно-водного режима, характеризующего каждый сезон.

Для определения групп элементов со сходным поведенеием в каждом рассматриваемом сезоне применялись корреляционный и факторный статистические анализы. Критериями для выделения взаимосвязанных групп по сезонам являлись коэффициент корреляции (г) и величина общей дисперсии группы (Ev). Судя по данным факторного анализа предполагалась сделать заключение об основном параметре, влияющем на миграцию поступления выбранной группы элементов.

В результате проведенных анализов была выделена группа элементов: Fe, Co, Mn, которая весной, летом и осенью имеет высокую внутригрупповую прямую связь (r > 0.8). Так как все элементы данной группы являются биофильными, можно предположить, что основным источником поступления элементов в почвенные воды является биогенный фактор.

Для выявления преобладающих факторов, влияющих на поступление и миграцию элементов в почвенных водах в зависимости от смены сезона, применялся анализ главных компонент (РССА). В качестве независимых переменных были выбраны показатели COD_{Mn} , отражающие влияние органического вещества на миграцию элементов; рН — определяющий условия миграции; SO_4 — влияние техногенных факторов и преобладающего механизма поступления микроэлементов, а также фосфор, как показатель биогенной миграции (рис. 3, 4, 5).

Такие элементы, как Fe, Al, Mn, Co в пробах почвенных вод, отобранных весной и летом, характеризуются наибольшим сродством к органическому веществу. Осенью Mn преимущественно находится в соединении с сульфатами, а у Fe, Al, Cu, Pb, Cd отмечается сопряжение с биогенным независимым компонентом (Робщ). Весной и осенью Si, Li, As обладают наибольшим сродством к сульфатам, а летом сопряжение данной группы элементов отмечается с органическими компонентами. Вероятно это связано с активным поглощением данных элементов биотой в период активной вегетации.

Для Ni, Zn характерно сродство с pH в весенний и летний сезоны. Осенью, как для Ni, Zn, так и для для большинства изучаемых элементов отмечается наибольшее сродство к биогеным элементам.











ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование химического состава почвенных вод зависит от типа почв и сезона года. На формирование вод зоны аэрации влияют геохимические (выщелачивание, сорбция и др.) и биологические (разложение растительных остатков, микробиологические процессы и др.) процессы. Изменение основных показателей почвенных вод и поведение каждого рассмотренного элемента зависит от комплексного воздействия биогенной и геохимической составляющих.

Верхний слой почвы отличен от нижележащих за счет преобладания глинистых и пылеватых частиц. Частицы размером менее 0.05 мм оказывают преимущественное влияние на поведение Ni в почвенном профиле. Преобладание кварца и ПШ среди минералов исследуемого профиля почв характеризует повышенные содержания Si, Al, K, Na, Fe.

Кислотность лизиметрических вод главным образом зависит от содержания органического вещества в почве. Значение pH почвенного раствора преимущественно определяет поведение сульфатов, Zn, Ni. Ряд элементов: P, N, Fe Zn, Cu, Co, Mn активно потребляются живыми организмами и растениями в период вегетации. Преобладающая миграция Pb и Cd в почвенных водах происходит в составе органических комплексов.

Проведенная статистическая обработка полученных данных показала достоверные различия в формировании химического состава почвенных вод в зависимости от сезона по ряду показателей – pH, N, Ni, Rb. Независисмо от времени года и глубины отбора лизиметрических вод выявлена группа элементов Fe, Co, Mn, характеризующаяся сходным поведением. Основные отличия формирования химического состава почвенных вод определяются биогеохимическимии факторами.

Статья выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 18-77-00018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеенко В.А. (2000) Экологическая геохимия. М.: ЛОГОС, 627 с.

Андрусенко Н.И. (1971) Минералогия и генезис исландского шпата Сибирской платформы. М.: Наука, 228 с.

Атласов А.И. (2005) Тектонико-геоморфологические особенности района национального парка "Валдайский". Исследования природного и историкокультурного комплексов национального парка "Валдайский". Валдай, 55-57.

Апарин Б.Ф., Рубилин Е.В. (1975) Особенности почвообразования на двучленных породах северо-запада Русской равнины. Ленинград: Наука, 195 с.

Баранов Д.Ю., Моисеенко Т.И., Дину М.И. (2020) Геохимические закономерности формирования атмосферных выпадений в условно фоновом районе Валдайского Национального Парка. *Геохимия* **65**(10), 1025-1040.

Baranov D. Yu., Moiseenko T. I., Dinu M. I. (2020) Geochemical trends in the formation of atmospheric precipitation in the conditionally background area of the Valdai National Park. *Geochem. Int.* **58**(10), 1211-1222.

Барсуков В.И., Бирюков А.В. (2013) определение кобальта в почвах методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией пробы. *Вестник ТГТУ.* **19**(3), 648-652.

Водяницкий Ю.Н. (2005) Оксиды марганца в почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 96 с.

Водяницкий Ю.Н. (2009) Хром и мышьяк в загрязненных почвах. *Почвоведение*. (5), 551-559.

Волошин Е.И. (2012) Особенности фонового содержания микроэлементов в пахотных почвах Красноярского края. *Вестник КрасГАУ*. 5, 147-149.

Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И., Дину М.И., Таций Ю.Г., Баранов Д.Ю. (2020) Биогеохимическая миграция элементов в системе "атмосферные осадкикроновые воды-почвенные воды-озеро" в фоновом регионе (Валдайский Национальный Парк). *Геохимия* **65** (7), 693-710.

Gashkina N.A., Moiseenko T.I., Dinu M.I., Tatsii Yu.G., Baranov D.Yu. (2020) Biogeochemical migration of elements in the system "atmospheric Precipitation–crown waters–soil waters–lake" in the background region (Valdai National Park). *Geochem. Int.* **58** (7), 835-849.

Давыдова М.И. (1966) Физическая география СССР. М.: Просвещение, 847 с.

Добровольский Г.В. (1996) Значение почв в сохранении биоразнообразия. *Почвоведение*. (6), 694-699.

Иванов В.В. (1994) Экологическая геохимия элементов. Кн. 1: s-элементы. М.: Недра, 304 с.

Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. (1989) Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 439 с.

Кашин В.К. (2019) Литий в почвах и растениях западного Забайкалья. *Почвоведение*.(4), 400-411.

Краснобаев А.А. (1986) Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука 152 с.

Минеев В.Г., Макарова А.И., Тришина Т.А. (2003) Распределение свинца и кадмия в профиле дерновоподзолистой почвы при длительном удобрении ее осадками сточных вод. *Агрохимия*. (1), 45-49.

Мурашкина-Миис М.А., Копцик Г.Н., Саузард Р.Д., Чижикова Н.П. (2004) Соединения железа, алюминия, кремния и марганца в почвах лесных экосистем таежной зоны. *Почвоведение*. (1), 40-49.

Плеханова И.О., Абросимова Г.В. (2016) Влияние атмосферных выпадений на микроэлементный состав почв модельных экосистем почвенных лизиметров. *Почвоведение*. (3), 47-53.

Путилина В. С. (2009) Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 155 с.

Самофалова И.А. (2009) Химический состав почв и почвообразующих пород. Пермь: ФГОУ ВПО "Перм-ская ГСХА" 132 с.

Симонов Ю.В. (2015) Влияние температуры среды на гумификацию растительного опада. Вестник СамГУ, **132** (10), 199-204.

Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А., Голодковская Г.А., Васильчук Ю.Г., Зиангиров Р.С. (2005) *Грунтоведение*. М.: МГУ, 1024 с.

Трофимов С.Я., Караванова Е.И. (2009) Жидкая фаза почв. М.: Университетская книга, 111 с.

Шеин Е.В. (2005) Курс физики почв. М.: МГУ, 432 с.

Шипунов Ф.Я. (1980) *Организованность биосферы*. М.: Наука, 292 с.

Bowen H.J.M. (1979) *Environmental chemistry of the elements. L.*: Acad. Press, 333 p.

Courchesne F., Hendershot W.H. (1990) The role of basic aluminum sulfate minerals in controllig sulfate retention in the mineral horizons of two spodosols. *Soil Sci.* **150** (3), 571-578.

Dinu M., Moiseenko M., Baranov D. (2020) Snowpack as indicators of atmospheric pollution: the Valday upland. *Atmoshere*. **11**(462), 1-14.

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. American Public Health Association (APHA); Washington, DC.

Fitz Gerald J.D., McLaren, A.C. (1982) The microstructures of microcline from some granitic rocks and pegmatites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **80**, 219-229.

Fölster J., Bringmark L., Lundin L. Temporal and spatial variations in soil water chemistry at three acid forest sites. *Water Air Soil Pollut.* **146**, 171-195.

Gallet C., Keller C. (1999) Phenolic composition of soil solutions: comparative study of lysimeter and centrifuge waters. *Soil Biol. Biochem.* **31**, 1151-1160.

Hazen R.M., Sverjensky D.A., Azzolini D., Bish D.L., Elmore S.C., Hinnov L., Milliken R.E. (2013) Clay mineral evolution. *Am. Mineral.* **98**, 2007-2029.

Rutkowska B, Szulc W. (2014) Speciation of Cu and Zn in soil solution in a long-term fertilization experiment. *Soil Sci. Annual.* **65** (1), 25-28.

Titus B.D., Kingston D.G.O., Pitt C.M., Mahendrappa, M.K. (2000) A lysimeter system for monitoring soil solution chemistry. *Can. J. Soil Sci.* **80**, 219-226.

Waldron K.A., Parsons I., Brown W.L. (1993) Solution-redeposition and the orthoclase-microcline transformation: evidence from granulites and relevance to 18O exchange. *Minerad. Mag.* **57**, 687-695.

Zhao L.Y.L., Schulin R., Nowack B. (2009) Cu and Zn mobilization in soil columns percolated by different irrigation solutions. *Environ. Pollut.* **157**, 823-833.

ПРИМЕНЕНИЕ *IN SITU* МЕТОДОВ ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛЕЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВОДОРОД-СОДЕРЖАЩИХ ФАЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2022 г. Н. В. Черткова^{*a*, *}, Ю. А. Литвин^{*a*, **}, В. С. Ефимченко^{*b*}, А. В. Спивак^{*a*}, Е. С. Захарченко^{*a*, *b*}, О. Г. Сафонов^{*a*}, К. П. Мелетов^{*a*, *b*}, А. И. Бурова^{*a*, *c*}

^аИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, ул. Академ. Осипьяна, 4, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия ^bИнститут физики твердого тела РАН, ул. Академ. Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия ^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия *e-mail: nadezda@iem.ac.ru **e-mail :litvin@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 14.02.2021 г. После доработки 05.06.2021 г. Принята к публикации 05.06.2021 г.

Разработана и испытана методика генерирования молекулярного водорода при термическом разложении борана аммиака BH_3NH_3 в рабочем объеме ячейки высокого давления с алмазными наковальнями и внешним резистивным нагревом. Диссоциация борана аммиака с выделением молекулярного H_2 исследована в диапазоне давлений 2–5 ГПа при нагреве до температур выше 198°С в присутствии SiO₂. В интервале температур 25–250°С сохраняется постоянный оптический доступ к исследуемым водородсодержащим веществам, обеспечивая идентификацию и определение свойств фаз *in situ*. Разработанный метод перспективен для проведения исследований водородсодержащих систем коры и мантии Земли в восстановительных условиях.

Ключевые слова: ячейка с алмазными наковальнями, внешний резистивный нагрев, боран аммиака, водород, *in situ* фазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света **DOI:** 10.31857/S0016752522050041

введение

Водород является одним из ключевых компонентов флюидных систем глубинных оболочек Земли и принимает активное участие в процессах глобальной мантийной конвекции и геохимической эволюции. Наряду с кислородом, он определяет окислительно-восстановительные условия образования минералов и пород, причем роль водорода возрастает с глубиной при переходе от относительно окислительных условий (буфер фаялит-магнетит-кварц) в самых верхних слоях мантии до восстановительных (буфер железо-вюстит) на глубинах свыше 200 км (Frost, McCammon, 2008). При взаимодействии водорода с минералами группы оливина при давлениях ~10 ГПа и температурах до ~1000°С происходит распад последних на ряд различных летучих (SiH₄, H₂O) и твердых соединений (MgO, Fe, FeH, FeSiO₃) (Shinozaki et al., 2013; Efimchenko et al., 2019, 2021), что говорит о важности учета влияния водорода на высокобарные фазовые ассоциации. Кроме того, водород может входить в состав полиморфов оливина — вадслеита и рингвудита, устойчивых при высоких давлениях (Kohlstedt et al., 1996; Litasov et al., 2011; Mrosko et al., 2013). Таким образом, изучение полей стабильности водородсодержащих фаз при *P-T* параметрах нижних горизонтов коры и мантии Земли является актуальной экспериментальной задачей, направленной на раскрытие физико-геохимических условий вхождения водорода как в состав глубинных флюидных фаз, так и в структуры мантийных минералов.

Экспериментальные исследования в данном направлении требуют создания специализированной аппаратуры высоких давлений и температуры с внутренним источником элементарного водорода. В этом отношении особый интерес представляет твердый боран аммиака (амминоборан) ВН₃NH₃, который был впервые испытан Антоновым с соавторами (Antonov et al., 2017) как эффективный источник водорода. Эксперименты проводили методом закалки в твердофазовой аппаратуре высоких давлений и температур типа "тороид" с внутренним резистивным нагревом (Khvostantsev et al., 2004). Использование амминоборана как источника водорода позволило впервые синтезировать сверхпроводящий гидрид лантана с рекордно высокой критической температурой $T_c = 250$ K (Drozdov et al., 2019).

Условия стабильности ВН₃NH₃ в системах с силикатными компонентами детально не исследовались, тогда как его фазовое состояние изучалось при давлениях до 16 ГПа (например, Andersson et al., 2011; Lin, Mao, 2014), а кривые диссоциации при высоких давлениях описаны в ряде работ (Стороженко и др., 2005; Nylén et al., 2009). Реакции термического диспропорционирования борана аммиака многоступенчатые с образованием промежуточных продуктов (Стороженко и др., 2005). При температурах ниже 300°С разложение с выделением молекулярного водорода не является полным и сопровождается образованием соединений $(BH_2NH_2)_x$ и $(BNH_y)_x$ (y < 0.5) (Nylén et al., 2009). Важное значение имеют экспериментальные данные о полном разложении борана аммиака на молекулярный водород Н₂ и аморфизованный нитрид бора BN в интервале 300-800°С до 8 ГПа, полученные в твердофазовом аппарате типа "тороид" методом закалки (Шолин, 2020). Отличаясь высокой химической инертностью и термоустойчивостью, BN состоит из легких элементов и в рентгеноструктурных исследованиях не вносит искажения в рентгенограммы изучаемых кристаллических материалов.

Целями данной работы являются разработка и применение in situ методов исследования сильно сжатого вещества в ячейке с алмазными наковальнями и внешним резистивным нагревом (с внутренним источником элементарного водорода) для определения полей стабильности и составов водородсодержащих кристаллических и флюидных фаз при высоких давлениях. При внешнем нагреве оптический доступ к образцу сохраняется вплоть до максимальных температур, что дает возможность проводить спектроскопический анализ сосуществующих фаз непосредственно во время эксперимента. Разработанная методика впервые применена для исследования условий диссоциации борана аммиака в системе с силикатным компонентом (BH₃NH₃-SiO₂) в диапазоне давлений 2-5 ГПа и температур 25-250°С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования выполнялись в аппарате высоких давлений и температур с алмазными наковальнями и системой внешнего резистивного нагрева (Черткова и др., 2021), с использованием вспомогательного технологического оборудования и измерительных приборов,

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022

в лаборатории мантии Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН.

Регулировка усилия на алмазные наковальни ячейки типа "поршень-цилиндр" осуществляется посредством винтового механизма (Новиков и др., 2019). Широкий оптический доступ к образцу, помещенному в отверстие в рениевой или стальной прокладке между двумя алмазными наковальнями с диаметром кулеты от 0.4 до 0.6 мм обеспечивается конусными отверстиями с апертурой 60° с двух сторон. Нагревательный элемент расположен вокруг прокладки с образцом внутри ячейки и соединяется с внешними платиновыми электродами по схеме, описанной в работе Чертковой H.B. с соавторами (Chertkova et al., 2018). В тестовых экспериментах было опробовано несколько типов нагревательных элементов, изготовленных из металлов платиновой группы, включая иридий и платину, однако низкие значения тока при плавлении этих элементов (порядка 10 А для проволочного нагревательного элемента с диаметром 0.25-0.3 мм) не позволяют использовать их при температурах выше 400°С. Целесообразным оказалось применение рениевого нагревательного элемента, характеризующегося более высокими удельными сопротивлениями и температурами плавления.

Общая схема подключения установки к внешним системам и приборам вспомогательного оборудования приведена на рис. 1. Постоянный ток подается на нагреватель с помощью регулируемого линейного источника питания Ningbo JiuYuan Electronic (OJ3020E). Нагрев ячейки контролируется с помощью PtRh-Pt термопары, R-типа (13% Rh) или S-типа (10% Rh), спай которой расположен в непосредственной близости от прокладки с образцом, с подключением к микропроцессорному измерителю-регулятору OVEN (ТРМ101). Точность соответствия измеренной температуры реальной температуре образца внутри прокладки, определенная в тестах по плавлению NaNO₃, составила ±6°С. Ячейка с блоком охлаждения устанавливается под микроскоп Olympus BX51 на усиленную опорную площадку с прорезью для проходящего света, размешенную на трехкоординатном столике с микрометрическим приводом. К микроскопу подключена цифровая камера GigE uEye (SUXGA, 2048х1536) и спектрограф Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70°С детектором ССД Ріхis2K. Измерение спектров комбинационного рассеяния (КР) проводится в геометрии обратного рассеяния с использованием непрерывного твердотельного лазера с длиной волны $\lambda = 532$ нм с диодной накачкой и краевого фильтра с полосой ~100 см⁻¹. Лазерный пучок диаметром ~2 мкм фокусируется на образец при помощи объектива Olympus 20х с рабочим расстоянием 25 мм.



Рис. 1. Общая схема подключения экспериментальной установки к внешним системам и приборам для проведения оптических наблюдений и высокотемпературных спектроскопических измерений *in situ*.



Рис. 2. Схема расположения стартовых веществ и маркера давления в рабочей камере ячейки с алмазными наковальнями.

В качестве стартовых материалов для экспериментов использованы порошок кристаллического борана аммиака (99% ВН₃NH₃), приготовленный по методике, описанной в работе Антонова с соавторами (Antonov et al., 2017), и тонкий срез кварцевого стекла (SiO₂). Эти вещества помещались в рабочую камеру вместе с микрокристаллом рубина, выполняющего роль маркера давления (рис. 2). Усилие на алмазные наковальни создавалось внешними винтами, после чего осуществлялся нагрев ячейки со скоростью ~150°С/ч, с выдержкой 10-15 минут при каждой заданной температуре. Спектры КР образца и спектры люминесценции рубина регистрировались непосредственно во время эксперимента. Давление в рабочей камере рассчитывалось по положению линии флуоресценции R₁ в спектре рубина в соответствии с калибровочными данными (Zha et al., 2000; точность определения давления 1%) и поправкой на температуру (Ragan et al., 1992; точность в пределах

0.5 ГПа). Полученные спектры обрабатывались с помощью программного комплекса PeakFit.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Примеры микрофотографий рабочей камеры с образцом и маркером давления, а также спектров КР, записанных во время нагрева образца в ячейке высокого давления, приведены на рис. 3.

При комнатной температуре и атмосферном давлении боран аммиака представляет собой кристаллическое вещество со структурой тетрагональной симметрии, пространственной группы *I4mm* (Andersson, 2011), которая с повышением давления и температуры претерпевает ряд твердофазовых переходов. В диапазоне давлений от 2 до 9 ГПа и температурах выше 110°С происходит переход в фазу с пространственной группой симметрии *Pnma* (1') (Nylén et al., 2013). Спектр КР этой фазы (рис. 36) характеризуется линиями ва-



Рис. 3. Микрофотографии рабочей камеры с образцом и спектры КР за вычетом базисной линии, снятые при соответствующих параметрах температуры и давления во время эксперимента (область анализа обозначена звездочкой). Интенсивная линия алмазной наковальни первого порядка (на частотах КР ~1335 см⁻¹) удалена из спектров.

лентных колебаний В–N около ~825 см⁻¹, деформационных В–H₃ около ~1200 см⁻¹, деформационных N–H₃ около ~1580 см⁻¹. В области частот 2250–2550 см⁻¹ отчетливо видны линии симметричных и асимметричных валентных колебаний В–H (около ~2340 см⁻¹ и ~2440 см⁻¹ соотвественно), а в области 3200–3350 см⁻¹ наибольшей интенсивностью обладают линии симметричных валентных колебаний N–H (около ~3240 см⁻¹) (Hess et al., 2008).

В системе BH_3NH_3 —SiO₂ в интервале давлений 2—5 ГПа первая стадия термического разложения борана аммиака с выделением водорода наблюдается при температурах 198—215°С. Водород выделяется в виде темных пузырей (рис. 3в), а в высокотемпературных спектрах КР появляются ротационные линии H_2 на частотах ~600 см⁻¹. Наряду с этим происходит изменение спектра борана аммиака с потерей интенсивности линий валентных колебаний B–N, деформационных B–H₃ и N–H₃. Согласно литературным данным (Nylén et al., 2009), продуктом диссоциации BH₃NH₃ при высоких давлениях является полимерная фаза (BH₂NH₂)_x, что соответствует наблюдаемым в высокотемпературных спектрах КР линиям валентных колебаний B–H и N–H (рис. 3в).

В ходе закалки образца до комнатной температуры водород сконцентрировался у стенок рабочей камеры, что позволило получить спектры КР с высокой интенсивностью линий молекулярного H₂. При давлении 2.1 ГПа в низкочастотной области спектра хорошо различимы ротационные линии,



Рис. 4. Спектры КР водорода, зарегистрированные при давлении 2.1 ГПа в ячейке с алмазными наковальнями после закалки: а – ротационные пики $S_0(0)$ и $S_0(1)$, отвечающие пара- и ортоводороду соответственно; б – вибрационный пик с доминирующей составляющей ортоводорода $Q_1(1)$ (Goncharov et al., 2001; Fang et al., 2018). Положение пиков указано цифрами.



Рис. 5. *P*-*T*-параметры фазовых переходов в системе BH₃NH₃—SiO₂, по данным *in situ* измерений в ячейке с алмазными наковальнями и внешним нагревом. Прерывистой черной линией обозначен переход в фазу с пространственной группой *Pnma*, сплошной черной линией — первая стадия диссоциации борана аммиака с выделением молекулярного водорода. Серыми линиями показаны границы фазовых переходов в системе BH₃NH₃ (Nylén et al., 2009) с учетом влияния температуры на положение линий флуоресценции рубина и значения давлений. Квадраты, ромбы и круги обозначают положение экспериментальных точек.

отвечающие пара- и орто-водороду (рис. 4а), а в высокочастотной — вибрационные линии с преобладанием орто-водорода (рис. 4б).

Фазовая диаграмма системы BH₃NH₃-SiO₂, построенная на основе полученных во время экспериментов спектроскопических данных, приведена на рис. 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для корректного сравнения построенных линий фазовых переходов в системе BH_3NH_3 -SiO₂ с литературными данными для BH_3NH_3 , был проведен пересчет давлений, указанных в работе (Nylén et al., 2009), учитывающий влияние температуры на положение линий флуоресценции рубина (Ragan et al., 1992). Как видно из диаграммы (рис. 5), в системе BH_3NH_3 —SiO₂ наклон линии фазового перехода борана аммиака в фазу с пространственной группой *Pnma*, а также линии термического разложения с выделением водорода, более пологий, чем в простой системе BH_3NH_3 . Разница между температурами диссоциации увеличивается с давлением и составляет свыше 50°C при давлениях >4.5 ГПа. Этот тренд согласуется с данными о понижении температуры выделения H_2 в процессе термического разложения борана аммиака BH_3NH_3 в присутствии наночастиц SiO₂ (Shin et al., 2020).

Изменение наклона линии термического разложения борана аммиака в системе с кварцевым стеклом может быть связано с реакцией ВН₃NH₃ с SiO₂. Так как спектры КР, зарегистрированные при температурах выше 200°С, не выявили продуктов диссоциации, отличных от образующихся в простой системе BH₃NH₃, то можно предположить, что эта реакция происхолит путем отшепления молекулярного водорода и его взаимодействия с SiO₂. По данным Ефимченко и др. (Efimchenko et al., 2012), растворимость водорода в стекле SiO₂ (H₂/SiO₂ в мольных долях) увеличивается с 0.24 при 2 ГПа до 0.42 при 5 ГПа, что, повидимому, приводит к более активному взаимодействию между этими двумя компонентами при высоких давлениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН разработан и апробирован комплекс *in situ* методов исследования образцов при высоких давлениях в ячейке с алмазными наковальнями и внешним резистивным нагревом.

Разработанный комплекс применен для исследования устойчивости борана аммиака BH_3NH_3 в присутствии стекла SiO_2 в интервале давлений 2–5 ГПа и температур 25–250°С. В системе BH_3NH_3 –SiO₂ термическое разложение BH_3NH_3 с выделением молекулярного водорода H_2 и продукта разложения $(BH_2NH_2)_x$ зафиксировано при 198°С, 2.2 ГПа и 215°С, 4.5 ГПа.

P-Т-параметры экспериментов в аппарате с алмазными наковальнями могут быть существенно расширены при использовании *in situ* лазерного нагрева, а технология создания восстановительных условий в рабочем объеме при диссоциации BH_3NH_3 и выделении H_2 имеет широкие перспективы применения в физико-геохимических исследованиях глубинных водород-содержащих систем коры и мантии Земли, а также других планет земной группы. Авторы выражают благодарность сотрудникам ИЭМ РАН О.А. Мищенчуку, Л.Г. Полетаевой, Е.П. Мартынову, Г.В. Кирдееву за изготовление технологического оборудования, А.В. Кузюре, В.М. Полукееву, Н.Н. Жданову, Е.В. Лиманову и В.Г. Бутвиной за помощь в проведении работы. Особая благодарность Л.С. Дубровинскому за техническую поддержку.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-77-00079) и частично в рамках государственного задания АААА-А18-118020590140-7 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Новиков А.П., Ляпин С.Г., Стишов С.М. (2019) Ячейка высокого давления с алмазными наковальнями для оптических исследований при низких температурах. *Приб. техн. эксперим.* (1), 131-136.

Стороженко П.А., Свицын Р.А., Кецко В.А., Буряк А.К., Ульянов А.В. (2005) Синтез и физико-химические свойства амминоборана. *Журн. неорг. хим.* **50**(7), 1066-1071.

Черткова Н.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Литвин Ю.А., Сафонов О.Г., Новиков А.П., Ефимченко В.С., Мелетов К.П. (2021) Установка высокого давления с внешним нагревом для in situ исследований фазовых переходов. *Приб. техн. эксперим.* (3), 158-160.

Шолин И.А. (2020) Термодинамические свойства гидридов высокого давления. Дисс. канд. Физ.-мат. Наук. Черноголовка: Институт физики твердого тела, 126 с.

Andersson O., Filinchuk Y., Dmitriev V., Quwar I., Talyzin A.V., Sundqvist B. (2011) Phase coexistence and hysteresis effects in the pressure-temperature phase diagram of NH₃BH₃. *Phys. Rev. B* **84**(2), 024115.

Antonov V.E., Bulychev B.M., Fedotov V.K., Kapustin D.I., Kulakov V.I., Sholin I.A. (2017) NH_3BH_3 as an internal hydrogen source for high pressure experiments. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 22454-22459.

Chertkova N., Ohfuji H., Nomura R., Kadobayashi H., Irifune T. (2018) A step toward better understanding of behavior of organic materials at simultaneous high pressures and high temperatures. *High Press. Res.* **38**(3), 337-347.

Drozdov A.P., Kong P.P., Minkov V.S. et al. (2019) Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressure. *Nature* **569**, 528-531.

Efimchenko V.S., Fedotov V.K., Kuzovnikov M.A. et al. (2013) Hydrogen solubility in amorphous silica at pressures up to 75 kbar. *J. Phys. Chem. B* **117** (1), 422-425.

Efimchenko V.S., Barkovskii N.V., Fedotov V.K., Meletov K.P., Chernyak V.M., Khryapin K.I. (2019) Destruction of fayalite and formation of iron and iron hydride at high hydrogen pressures. *Phys. Chem. Min.* **46**, 743-749.

Efimchenko V.S., Barkovskii N.V., Fedotov V.K., Meletov K.P., Prokoshin A.V. (2021) Chemical reactions in the $Fe_2SiO_4-D_2$ system with a variable deuterium content at 7.5 GPa. *Am. Min.*, in press. https://doi.org/10.2138/am.2021.7607

https://doi.org/10.2138/am-2021-7697

Fang J., Chou I.M., Chen Y. (2018) Quantitative Raman spectroscopic study of the H_2 —CH₄ gaseous system. J. Raman Spectrosc. **49**(4), 710-720.

Frost D.J., McCammon C.A. (2008) The redox state of Earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **36**, 389-420.

Goncharov A.F., Strzhemechny M.A., Mao H.K., Hemley R.J. (2001) Low-frequency Raman excitations in phase I of solid H₂: Role of crystal fields. *Phys. Rev. B* **63**(6), 064304.

Hess N.J., Bowden M.E., Parvanov V.M., Mundy C., Kathmann S.M., Schenter G.K., Autrey T. (2008) Spectroscopic studies of the phase transition in ammonia borane: Raman spectroscopy of single crystal NH₃BH₃ as a function of temperature from 88 to 330 K. *J. Chem. Phys.* **128**(3), 034508.

Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. (2004) Toroidal type high-pressure device: history and prospects. *High Press. Res.* **24**(3), 371-383.

Kohlstedt D.L., Keppler H., Rubie D.C. (1996) Solubility of water in the α , β and γ phases of (Mg, Fe)₂SiO₄. *Contr. Mineral. Petrol.* **123**(4), 345-357.

Lin Y., Mao W.L. (2014) High-pressure storage of hydrogen fuel: ammonia borane and its related compounds. *Chinese Sci. Bull.* **59**(36), 5235-5240.

Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E., Katsura T. (2011) Systematic study of hydrogen incorporation into Fe-free wadsleyite. *Phys. Chem. Min.* **38**(1), 75-84. Mrosko M., Lenz S., McCammon C.A., Taran M., Wirth R., Koch-Müller M. (2013) Hydrogen incorporation and the oxidation state of iron in ringwoodite: A spectroscopic study. *Am. Min.* **98**(4), 629-636.

Nylén J., Eriksson L., Benson D., Häussermann U. (2013) Characterization of a high pressure, high temperature modification of ammonia borane (BH₃NH₃). *Journ. Chem. Phys.* **139**(5), 054507.

Nylén J., Sato T., Soignard E., Yarger J.L., Stoyanov E., Häussermann U. (2009). Thermal decomposition of ammonia borane at high pressures. *J. Chem. Phys.* **131**(10), 104506.

Ragan D.D., Gustavsen R., Schiferl D. (1992) Calibration of the ruby R, and R2 fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K *J. Appl. Phys.* **72**(12), 5539-5544.

Rumyantsev V.N. (2016) Hydrogen in the Earth's outer core, and its role in the deep Earth geodynamics. *Geodynam. Tectonophys.* 7(1), 119-135.

Shin S., Jin J.H., Jung J. (2020) Thermolytic dehydrogenation of cotton-structured SiO_2 -Ammonia borane nano-composite. *J. Ind. Eng. Chem.* **88**, 278-284.

Shinozaki A., Hirai H., Ohfuji H., Okada T., Machida S., Yagi, T. (2013) Influence of H_2 fluid on the stability and dissolution of Mg_2SiO_4 forsterite under high pressure and high temperature. *Am. Min.* **98**, 1604-1609.

Zha C.S., Mao H.K., Hemley R.J. (2000) Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa. *Proceed. Nat. Acad. Sci.* **97**(25), 13494-13499.