СОДЕРЖАНИЕ

-

_

Том 66, номер 1, 2021

Алмазы в океанической литосфере. Вулканические алмазы и алмазы в офиолитах	
Э. М. Галимов, Ф. В. Каминский	3
Поздненеопротерозойский гранитоидный магматизм Байкало-Муйского складчатого пояса, офиолитовые и постофиолитовые плагиограниты	
А. В. Сомсикова, Ю. А. Костицын, А. А. Федотова, А. А. Разумовский, Е. В. Хаин, О. В. Астраханцев, В. Г. Батанова, М. О. Аносова	15
Равновесно-кинетический расчет серпентинизации оливина. Сопоставление с модельным экспериментом	
М. В. Мироненко, Е. С. Сидкина, В. Б. Поляков	37
Послойное распределение элементов группы платины в железомарганцевых конкрециях Капской котловины Атлантического океана	
А. В. Дубинин, Е. Д. Бережная	45
Геохимическое моделирование поведения урана в подземных водах вблизи шламохранилищ при биоремедиации	
А. В. Сафонов, А. Е. Богуславский, К. А. Болдырев, О. Л. Гаськова, О. С. Наймушина, Н. М. Попова	63
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Эволюция пироксенов Ловозерского редкометального месторождения (нижняя зона)	
И. И. Шубин, М. И. Филина, Л. Н. Когарко	73
Исследование физико-химических свойств цеолитсодержащих туфов, модифицированных магнетитом	
В. А. Никашина, А. А. Новакова, А. В. Демьяненко, И. Б. Серова, О. Н. Катасонова	81
Химический и минеральный состав частиц, осажденных из плазменно-пылевого слоя на иллюминаторах спускаемых космических аппаратов во время прохождения атмосферы Земли	
В. Ю. Тугаенко, Д. С. Овчинников, М. Г. Исаенкова, Н. И. Каргин, О. А. Крымская, А. А. Тимофеев, Я. А. Бабич	89
Поправка к статье в № 11 2020 г. "изотопный состав Аг и N и элементные отношения Ar, N, He, C во флюидных включениях в ультраосновных породах Гулинского массива (Полярная Сибирь)"	
А. И. Буйкин, А. Б. Верховский, А. М. Асавин, Л. Н. Когарко	96

АЛМАЗЫ В ОКЕАНИЧЕСКОЙ ЛИТОСФЕРЕ. ВУЛКАНИЧЕСКИЕ АЛМАЗЫ И АЛМАЗЫ В ОФИОЛИТАХ

© 2021 г. Э. М. Галимов^{а,} *, Ф. В. Каминский^{а,} **

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

*e-mail: galimov@geokhi.ru **e-mail: kaminsky@geokhi.ru Поступила в редакцию 10.06.2020 г. После доработки 25.07.2020 г. Принята к публикации 25.07.2020 г.

За последние годы появился ряд данных о находках адмазов в хромититах из офиолитов и в вулканических продуктах извержений вулканов. Алмазы, обнаруживаемые в этих породах, несмотря на существенные различия в их тектонической позиции, идентичны по своим небольшим размерам, кубооктаэдрическому габитусу, примесным и изотопным характеристикам. Предлагается модель их образования в едином цикле развития океанической литосферы, на разных этапах ее развития, связанного с геохимическими и динамическими особенностями восходящего потока мантийного вещества, который формирует океаническую кору в области срединно-океанических хребтов. В отличие от материковой литосферы, где проявление мантийной алмазоносности связано, как правило, с магматизмом кимберлитового и лампроитового типа, характеризующимся обильным углекислым флюидом, алмазообразование в океанической литосфере происходит в условиях среды, бедной флюидом и содержащей углерод преимущественно в его восстановленных формах. В астеносферной части восходящего потока углерод может присутствовать в форме нано-размерного алмаза. В верхних частях океанической литосферы происходит наращивание алмазов до микроалмазов размером 0.2-0.7 мм. Кристаллизация алмаза протекает в парагенезисе с формированием хромититов. После экстракции базальтовой магмы, реститовые гарцбургиты с линзами алмазоносных хромититов движутся в процессе спрединга к конвергентным границам литосферных океанических плит, где могут происходить два процесса. В случае коллизии океанической литосферы и континентальной плиты, в результате обдукции материал океанической литосферы выводится на поверхность континентальной окраины и образует офиолитовые массивы, содержащие алмазоносные хромититы. В случае субдукции океанической литосферы, в ней происходит новое плавление уже обогащенного летучими реститового перидотита. В состав выплавляющихся островодужных магм входят образовавшиеся ранее в хромититах микрокристаллы алмаза, которые попадают в продукты извержений вулканов и встречаются в вулканических лавах и пеплах.

Ключевые слова: алмаз, океаническая литосфера, офиолиты, хромититы, вулканы **DOI:** 10.31857/S0016752521010040

ВВЕДЕНИЕ

В ряде предшествующих публикаций мы рассмотрели особенности состава и возможное происхождение вулканогенных алмазов на примере алмазов, найденных в продуктах извержения вулкана Толбачик (Галимов и др., 2016а, б; Galimov et al., 2020). Помимо алмазов из Толбачика, алмазы были найдены в лавах и пирокластическом материале других камчатских вулканов, а также в россыпях и ультраосновных породах Камчатки. Впервые алмазы в вулканитах Камчатки были описаны Кутыевым и Кутыевой (1975), Каминским и др. (1979). Позже алмазы были найдены в меймечитах и лампроитоподобных туфах Валагинского хребта на восточной Камчатке (Seliverstov, Kaminsky, 1994; Селиверстов, 2009), в лавах вулкана Алаид на острове Атласова на севере Курильской гряды (Аникин и др., 2018), выделены из меланократового базальта на склоне вулкана Авача (Байков и др., 1995; Kaminsky et al., 2016). Зерна поликристаллического алмаза, сцементированного карбидом кремния и силицидами, были обнаружены на полуострове Валижген в Корякии и названы "камчатитами" (Kaminsky et al., 2019). На вулкане Толбачик алмазы были обнаружены в продуктах трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. Первые кристаллы были идентифицированы Л.П. Аникиным в декабре 2012 г. в образцах пористых базальтов. Г.А. Карпов обнаружил зерна алмаза желтовато-зеленого цвета в пробе свежевыпавшего горячего пепла (Карпов и др., 2014).

Вулканогенные алмазы имеют достаточно специфический габитус и характер примесей (Galimov et al., 2020). Но главное, они не несут признаков прямого парагенезиса с другими минералами высокого давления, что так характерно для кимберлитовой алмазоносности. Высказываются разные мнения об их происхождении вплоть до крайних представлений о том, что подобные находки являются артефактами и представляют не более, чем случайное загрязнение участков отбора синтетическими алмазами (Похиленко и др., 2019).

Другой ряд находок алмазов в пределах океанической литосферы связан с алмазами, обнаруженными в породах офиолитового комплекса. Офиолиты – фрагменты бывшей океанической коры. Из-за постоянного обновления океанической коры никакие ее остатки старше поздне-мезозойского возраста не сохранились в современной океанической литосфере (Dilek, Furnes, 2014). Офиолитовые разрезы многообразны. Но, в обобщенном виде, офиолитовый разрез состоит из перидотитов, обычно включающих лерцолиты и гарцбургиты, а также линзы дунитов, содержащих хромититы (Dilek, Furnes, 2014). Гарцбургиты характеризуются почти полным отсутствием клипопироксена, утраченного в процессе частичного плавления. Гарцбургиты и присутствующие в них линзы дунитов - это мантийная часть тектонической плиты. Выше залегают габбро. Это уже материал коры. Граница между ними рассматривается как поверхность Мохоровичича, отделяющая кору от мантии. Габбро представляют сложно расслоенную интрузию, завершающуюся, как правило, более однородным массивом. Слой габбро, мощность которого составляет обычно 2-3 км, сменяется сверху характерным для офиолитов слоем столбчатых структур — даек долеритов, образование которых является следствием и свидетельством спрединга океанического ложа и связанных с ним растягивающих напряжений в океанической коре. В верхней части офиолитового разреза присутствуют подушечные базальты, покрытые материалом океанических осадков.

Алмазы офиолитов, как правило, приурочены к хромититам. Впервые алмазы были установлены в офиолитах Тибета (Fang, Bai, 1981) и в дальнейшем подтверждены многократно. Позже они были найдены в разных районах мира. Примеров очень много. Только в последние годы это: Тибет, Луобуса (Robinson et al., 2004; Howell et al., 2015; Xu et al., 2015; Griffin et al., 2016) и Внутренняя Монголия (Huang et al., 2015) в Китае; Рай-Из на Полярном Урале в России (Yang et al., 2015; Xu et al. 2017), Турция, Пазанти-Карсанти (Lian et al., 2017; 2018); Мьянмар (Chen et al., 2018); Нидар в офиолитовой зоне Индус, Индия (Das et al., 2017), Мирдита в Албании (Xiong et al., 2017; Wu et al., 2019), и другие (рис. 1). Происхождение вулканогенных алмазов и алмазов в офиолитах никогда не рассматривались в рамках какого-либо общей модели. Действительно, условия залегания этих алмазов совершенно различны. Вулканические алмазы встречаются в базальтовых лавах и в вулканическом пепле, в то время как алмазы в офиолитах приурочены к хромититам, которые, в свою очередь, преимущественно залегают в дунитах. Дуниты образуют локальные, иногда крупные, тела в гарцбургитах, являющихся мантийной частью литосферных плит.

Поскольку алмазы в породах офиолитового комплекса локализуются, как правило, в хромититах, дискуссия о природе алмазов из офиолитов сводится к механизму образования хромититов.

В ранних работах предполагалось, что хромититы в офиолитах формировались в результате смешивания магм и кристаллизации на сравнительно небольших глубинах, не превышающих 30 км (Arai, Matsukage, 1998; Zhou et al., 2001). Однако, необходимость объяснить присутствие алмазов, муассанита, коэсита, связанных с хромититами, вызвала обращение к моделям, включающим более глубинные процессы и минералы. Современные модели предполагают, что в момент закрытия океана, в результате погружения тектонической плиты начинается подъем астеносферы и поступление мантийного вещества в надсубдукционное пространство (Lian et al., 2017). Декомпрессия приводит к плавлению мантийного материала и генерированию базальтовых магм. Ультраосновной кумулат (дуниты) кристаллизовался из такого расплава. Считается, что алмазы поступили с глубин более 300 км. При изучении минералов, содержащихся в перидотитах из офиолитов Дингкинг (Тибет, Китай), исследователи пришли к выводу, что алмазы, инкапсулированные в зерна хромита, были принесены с глубин более 380 км (Xiong et al., 2017). Поднимающаяся магма ассимилирует из опускающейся плиты коровые минералы, такие как циркон, рутил, монацит. С добавлением флюидов из состава плиты в мантийный клин обедненные мантийные перидотиты плавятся и продуцируют бонинитовую магму. Смешение бонинитовой магмы с магмой, богатой примесями из астеносферы и реакций между расплавом и породой приводит к кристаллизации больших объемов хромита (Lian et al., 2017). Некоторые исследователи (Zhou et al., 2014) полагают, что перидотиты, содержащие хромит, а также минералы высокого давления и минералы, требующие глубоко восстановительной обстановки своего образования, сформировались еще в срединно-океанических хребтах. Хромититы же, характерные для офиолитов (подиформные хромититы), возникли на стадии закрытия океанического бассейна. Считается, что присутствие таких минералов как циркон, рутил, апатит, иногда включенных в состав хромититов (Robinson et al., 2015),



Рис. 1. Положение известных алмазоносных хромититов в офиолитовых комлексах (по Dilek, Furnes, 2011 и Yang et al., 2018).

свидетельствует об их происхождении из погружающейся плиты в процессе субдукции. Имеются также гипотезы, согласно которым образование хромититов происходит на глубинах порядка 5–10 км, при температурах между 1050–1200°С и давлениях 1–1.7 ГПа (Ridley, 2013).

В отношении природы вулканогенных алмазов также нет согласия. Вероятным представляется их образование посредством какого-то механизма амазообразования при низких давлениях. Об этом, прежде всего, говорит отсутствие барофильных минералов в окружающей их среде. В отношении алмазов Толбачика отмечались: 1) связь проявлений алмазоносности с флюидной динамикой вулканического извержения Толбачик (алмазы присутствовали в продуктах только самой ранней энергичной фазы извержения); 2) плоскогранная морфология алмазов, указывающая на отсутствие их окисления в результате длительной миграции в условиях высоких температур. В недавней публикации мы указали на то, что алмазы, наблюдавшиеся в продуктах извержения вулкана Толба(Галимов и др., 2016а), предложенном в свое время (Galimov, 1973) и в последствии экспериментально подтвержденном (Галимов и др., 2004) и теоретически развитым (Днестровский и др., 2011). Возможность кавитационного синтеза алмаза снимает главное ограничение на проявление алмазоносности в среде, не несушей признаков существования в ее объеме в целом высокого давления. Решающее значение имеет возникновение алмазной фазы как таковой, даже микро- или нано-размерности, так как известно, что при наличии алмазной затравки кристалл алмаза легко наращивается вне области его термодинамической стабильности. Известны механизмы эпитаксильного наращивания (Дерягин, Федосеев, 1970), CVD-синтез (Chemical Vapor Deposition; напр., Dischler, Wild, 1998).

чик, могли образоваться по механизму кавитации

Механизм кавитации в процессе алмазообразования может иметь место в определенных условиях и на определенных этапах процесса алмазообразования. Но в данном случае нас интересует

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021



Рис. 2. Кубооктаэдрические алмазы: а – из вулкана Толбачик (Силаев и др., 2015); б – из хромититов в Тибетских офиолитах (Yang et al., 2014).

другая проблема. Насколько увязаны между собой проявления алмазоносности вулканитов, типа камчатских, в том числе алмазов Толбачика, и алмазов, наблюдаемых в офиолитах? Отражают ли они разные проявления некого общего процесса, характерного для океанической литосферы? Обсуждение этого является целью настоящей статьи.

СОПОСТАВЛЕНИЕ АЛМАЗОВ В ВУЛКАНИТАХ И ОФИОЛИТАХ

Обращаясь к поставленному вопросу, мы прежде всего видим, что вулканические алмазы и алмазы из офиолитов очень близки между собой по своим характеристикам. Эти алмазы даже по внешнему виду, цвету (от бледно-желтого до желто-зеленого), преобладающей размерности (0.2– 0.5 мм), кубооктаэдрическому габитусу, весьма похожи (рис. 2). Алмазы из вулкана Толбачик в большинстве своем представлены изометричными плоскогранными кристаллами кубооктаэдрического габитуса (Galimov et al., 2020), – такими же, как алмазы из хромититов в офиолитах (Yang et al., 2014; Howell et al., 2015).

Существенно, что в хромититах встречаются алмазы *in situ* в породах, как показано на рис. 2б(c,d). Алмаз находится в оболочке аморфного углерода. Причем эта оболочка включает фрагменты вмещающего хромитита.

Алмазы из офиолитов и вулканические алмазы имеют близкий изотопный состав. Для изотопного состава углерода вулканогенных алмазов характерен диапазон значений δ^{13} C от -25.29 до -28.93%. Изотопный состав углерода алмазов Толбачика (δ^{13} C от -25.55 до -24.56%) лежит в том же диа-

пазоне значений, что и рассеянный углерод лавы $(\delta^{13}$ C от -25.29 до -28.93%). Хотя алмазы такого изотопного состава встречаются и в кимберлитах, но все же для большинства кимберлитовых алмазов характерен диапазон δ^{13} C от -4 до -10% (Galimov, 1991). Алмазы из офиолитов также обогащены легким изотопом углерода. Изотопный состав углерода их характеризовался величинами δ^{13} C от -18.8 до -28.4%, при средней величине δ^{13} C = -25% (Xu et al., 2017).

Характерной особенностью алмазов, как из вулканитов, так и из офиолитов, является присутствие примесного азота в неагрегированной форме (Howell et al., 2015). В кимберлитовых же алмазах азот, как правило, присутствует в форме агрегатов, включающих группу атомов. Исключение составляют алмазы II типа (по Орлову), которые, кстати, по цвету и габитусу весьма напоминают рассматриваемые здесь алмазы. Они также содержат неспаренный азот. Присутствие неспаренного азота рассматривается как признак короткого времени пребывания алмаза в области высоких температур, вследствие чего атомы примесного азота не успевают продиффундировать и сгруппироваться в азотных центрах.

Еще одной особенностью, присущей как толбачинским алмазам, так и алмазам из офиолитов, является наличие в качестве примесей нативных металлов и их сплавов типа Fe–Ni–Mn. В вулканитах вместе с алмазами иногда присутствовали удлиненные, своеобразно закрученные, зерна самородного железа (нередко с примесью Ti, Mn, Cr, Ni и Si), а также удлиненные зерна самородного алюминия (чистого, либо с примесью Mn, Cu и Si), изометричные зерна самородной меди (иногда с примесью Fe и Sn), самородного цинка,

самородного молибдена, а также зерна дельталюмита (без примесей или с примесью Fe и Cu), редко - зерна муассанита (Карпов и др., 2014). В пепловом материале извержения вулкана Ключевского 1988 г. некоторые алмазы образуют сростки с самородным Al. Это – свидетельства глубоко восстановительной обстановки. Аналогично этому формирование алмазоносности хромититов также разворачивается в восстановительной среде. Об этом говорит обилие металлов, присутствующих в нативной форме, например коэсит-прорастание в FeTi сплаве, или алмаз, включенный в Os-Ir сплав из хромитита в офиолитах Луобуса (Yang et al., 2007). Муассанит (SiC) образуется в чрезвычайно восстановленных условиях при фугитивности кислорода на 5-6 логарифмических единиц ниже IW буфера (Mathez et al., 1995).

Представленный выше сравнительный анализ свидетельствует об определенном геохимическом сходстве алмазов из вулканитов и офиолитов, несмотря на различные условия нахождения этих алмазов. В обоих случаях идентифицируется глубоко восстановительная среда образования этих алмазов. Существенную роль играют агрегаты металлов. Источник алмазов в обоих случаях представлен углеродом специфического изотопного состава, обогащенным легким изотопом. Углерод такого изотопного состава характерен для рассеянного углерода мантии (Галимов, 1968). В офиолитах распознаются минералы, возникающие при повышенных давлениях. Например, коэситкианитвое прорастание вокруг Fe-Ti сплава указывает на давление >9 ГПа (глубина >280 км) (Yang et al., 2007). Предполагают, что приблизительно с этих глубин поступают и алмазы (Dobrzhinetskaya et al., 2009; Xiong et al., 2017). Bo3можно, эти минеральные фазы являются реликтами глубинного минералообразования. Однако, формирование кристаллов алмаза на значительных глубинах, в зоне высоких температур, и их длительный транспорт в составе глубинной магмы, неизбежно должны были привести хотя бы к частичной агрегации атомов азота в примесном составе алмазов. Между тем, присутствие азота в неспаренной форме является характерной чертой как вулканогенных, так и алмазов из офиолитов. Это говорит о том, что алмазы были образованы и закалены быстро, или формировались при относительно низких температурах, когда диффузия примесных атомов азота мала. В этих же условиях были сформированы главные минералы-спутники алмаза в хромититах, включающие не барофильные минералы (гранат-пироп, хромдиопсид, пикроильменит), а многочисленные минералы литосферного типа (Robinson et al., 2015; Xiong et al., 2017). Рассмотрение этих и некоторых другиех особенностей позволило заключить, что алмазы как в офиолитах (Howell et al., 2015; Yang et al., 2020), так и в вулканитах (Galimov et al., 2020) образовались в необычных условиях, отличающихся от условий как в кимберлитах и лампроитах, так и при синтезе в условиях высоких температур и давлений.

ГЕНЕЗИС АЛМАЗОВ В ОКЕАНИЧЕСКОЙ ЛИТОСФЕРЕ

Совокупность наблюдаемых фактов укладывается, на наш взгляд, в следующий сценарий генезиса алмазов в океанической литосфере. Конвективная ветвь мантийного вещества, поднимающаяся в район срединно-океанического рифта и питающая формирование океанической коры, имеет свои геохимические и линамические особенности. В отличие от быстро прорывающихся флюидо-насыщенных мантийных магм, в частности образующих кимберлитовые трубки, мантийное вещество под срединно-океаническими хребтами поднимается медленно, со скоростью спрединга океанической коры, т.е. приблизительно от 2-4 до 10-12 см в год. Это связано с низким содержанием флюида, отсутствием в этой связи обширных участков плавления. Имеет место пластичное течение практически твердого вещества. Углерод присутствует главным образом в рассеянной форме. В этой форме углерод может присутствовать в нескольких агрегатных состояниях в зависимости от преобладающей атомной гибридизации (Inagaki, 2000). В частности, наноразмерные кристаллиты могут иметь sp3-гибридизацию, соответствующую алмазу, приобретаемую в условиях высоких температур и давлений. и сохранять ее в силу высокой поверхностной энергии алмазной решетки при попадании в условия, не соответствующие термодинамической стабильности. Более того, алмаз может наращиваться в этих условиях (Федосеев, 1976; Badziag et al., 1982; Чайковский, Розенберг, 1984).

Отличительной особенностью геохимической среды в этом сегменте мантии, на наш взгляд, является низкая фугитивность кислорода и дефицит воды. В этих условиях основным углеродсодержащим компонентом флюида нам представляется моноксид углерода СО. При температуре выше 1000° С система C + $2CO_2$ + $H_2 \leftrightarrow 3CO + H_2O$ сильно сдвинута вправо (Люпис, 1989). Моноксид углерода СО устойчив и, в свою очередь, склонен к образованию карбонильных соединений с металлами, включая Fe, Pt, Rh, Os. Металлы в карбонильной форме приобретают подвижность и при изменении условий могут формировать выделения металлов. Твердый углерод в этих условиях не наращивается, и алмаз продолжает пребывать в составе ультраосновных мантийных пород в виде нано-размерных зародышей.

При подъеме на подкоровые глубины, в верхние этажи мантии, температура и давление снижаются. В результате происходит распад карбо-

нильных соединений, высвобождаются и агрегируют нативные металлы: Fe, Ni, Mn, и элементы платиновой группы Pt, Ir, Pd, Os, присутствие которых в вулканитах и породах офиолитового комплекса отмечается многими исследователями. Например, в хромитах офиолитового комплекса Восточных Саян установлены многочисленные проявления Rh-Pt-Pd-содержащей минерализации, включая Pt-Ir-Ru-Os в твердых растворах (Киселева и др., 2014). По мнению этих авторов наиболее вероятно, что процессы ремобилизации элементов платиновой группы происходили на этапе ранней серпентинизации при $T = 450-600^{\circ}$ С, P = 1.3-1.6 ГПа.

Одновременно неустойчивой становится форма СО. Это приводит к смещению выше записанной реакции влево. В рамках ее происходит диспропорционирование углерода по механизму реакции Будуара. При наличии затравки может формироваться алмаз. Нано-размерные кристаллиты алмаза, поступавшие в составе мантийного вещества из глубоких недр, представляли зародыши, которые наращиваясь приобретали габитус алмазов, характерных для океанической литосферы. Кристаллы алмаза в этом случае формиуются на относительно небольших глубинах при низких температурах (500-700°С) и давлениях. В этих условиях синтез метастабильного алмаза возможен, но барофильные минералы не возникают. Не происходит агрегация примесных включений в алмазе, в частности, азот остается в неагрегированной форме. В то же время специфичны включения нативных металлов и их сплавов, которые, в свою очередь, могут играть роль катализаторов, способствующих нуклеации алмаза. Алмазы преимущественно приобретают кубооктаэдрический габитус. Эти алмазы во многих отношениях напоминают синтетические алмазы, что смущало некоторых исследователей, принимавших находки подобных алмазов в вулканитах и офиолитах за загрязнение синтетическими алмазами, что, конечно, не так.

Источником углерода этих алмазов является рассеянный углерод мантии. Его изотопный состав характеризуется величинами преимущественно в диапазоне δ^{13} С от -20 до -28% (Галимов, 1968), Такой же изотопный состав имеет рассеянный углерод в перидотитах и в базальтовых лавах. Этот изотопный состав становится характерным для алмазов океанической литосферы.

Декомпрессия приводит к плавлению мантийного материала и генерированию магм MORBтипа. Ультраосновной кумулат кристаллизовался из такого первичного базальтового расплава.

Образование обширных участков расплава в гарцбургитах приводит к дифференциации их вещества на базитовую составляющую и оливиновый кумулат (дунит). Хромистость [Cr# = Cr/(Cr + Al)]

дунитов заметно выше (Cr# = 0.6-0.8), чем хромистость вмещающих перидотитов (Cr# = 0.3-0.5) (Савельев, Федосеев, 2019). Хромититы, так же как алмазы, концентрируются в кумулате. Более того, в процессе кристаллизации они вытесняются из ультраосновной массы, образуя обогащенную алмазами хромититовую рудную фацию. Базитовый расплав, скорее всего, выжимается из первоначального объема. В результате возникают локальные образования дунита в гарцбургитах. При этом дуниты содержат хромититы и алмазы, включенные в хромититы.

В соответствии со сказанным нам представляется, что историю формирования алмаза в океанической литосфере можно разбить на несколько этапов.

Первый этап

Начало истории относится к эволюции восхоляших мантийных потоков в обшем шикле мантийной конвекции¹ (рис. 3). Зарождаясь у границы ядро/мантия, эти твердофазные потоки недеплетированного (или слабо-деплетированного) материала поднимаются к районам срединно-океанических хребтов. Имеет место пластичное течение практически твердого вещества, содержащего 10-30 ppm углерода (Dasgupta, Hirschmann, 2010), ~125 ppm азота (Kaminsky, Wirth, 2017), и ~170 ppm водорода (Каминский, 2018) в связанном состоянии. Рассеянный углерод кристаллизуется в виде алмаза, образующего нано-зародыши этого минерала. Примером таких нано-зародышей могут являться нано-кристаллы алмаза в расплавном включении из гранатового перидотита, вынесенного на поверхность вулканическими продуктами Гавайского плюма на о-ве Оаху, где они ассоциируют с многочисленными фазами, включая нативные Fe и Cu (Wirth, Rocholl, 2003).

Второй этап

В верхней мантии, при медленном (2–12 см/год) подъеме мантийного материала, в его минералогическом составе происходит структурная трансформация главных фаз. Оксиды приобретают структуры силикатов. Бриджманит трансформируется в рингвудит и далее в вадслеит и оливин; на смену CaSi-перовскиту приходят брейит, затем пироксены; мэйджорит переходит в гранатпироп, который в верхних частях мантии сменяется шпинелевой фазой. Формируются шпинелевые перидотиты. В итоге в составе ультраосновного

¹ В нашей модели мы принимаем концепцию обще-мантийной конвекции, которая, помимо давно установленных данных по сейсмическим скоростям в мантии (напр., Grand 1994; Yoshida, 2014), имеет подтверждение в данных по изотопным соотношениям ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, δ^{18} O и δ^{13} C в нижне-мантийных минералах.



Рис. 3. Схема образования алмазов в океанической литосфере. Красные цифры в кружках отвечают основным этапам алмазообразования. Объяснения в тексте.

пиролитового материала отсутствуют неустойчивые здесь барофильные минералы (пироп, хромдиопсид, пикроильменит), сопутствующие алмазам в быстро выходящих на поверхность кимберлитовых и лампроитовых трубках взрыва. Наноразмерные зародыши самого алмаза, находясь в верхах мантии в метастабильном состоянии, могут не только сохраняться, но являться центрами кристаллизации микроалмазов в условиях сильно восстановительной металлической среды формирования хромититов в верхах мантии, где на глубине нескольких десятков километров из верхнемантийного пиролита происходит выплавление первичных базальтов и образование реститовых гарцбургитов (напр., Ridley, 2013). После экстракции базальтовой магмы, реститовые гарцбургиты продолжают движение в апвеллинге в виде твердого материала. В то же время продолжающие выплавляться базальты просачиваются сквозь этот материал, который остается в горячем состоянии (рис. 4)

Эти просачивающиеся выплавки образуются на глубине в условиях равновесия с ортопироксеном и оливином, однако при подъеме в неглубокой мантии они не находятся более в равновесии с ортопироксеном. В процессе продолжающихся реакций первичный срединно-океанический базальт взаимодействует с вмещающим его гарцбургитом, растворяя ортопироксен и замещая его оливином. В итоге образуются дуниты. В результате этой реакции происходит обогащение гибридного расплава кремнеземом и сдвиг его состава к полю хромита, что приводит к кристалли-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

зации хромититов (рис. 5) (напр., Arai, Abe, 1995; Zhou et al., 1996).

Зерна хромита содержат включения реликтового расплава, которые показывают, что исходным для них материалом являлся не ультраосновной, а основной расплав. Процесс образования линз хромититов происходит в самых верхах океанической мантии, непосредственно под границей Мохоровичича, при температурах между 1050-1200°С и давлении 1-1.7 ГПа (Ridley, 2013). Зерна хромита могут включать ранее образованные кристаллы алмаза и минералы, образовавшиеся в высоковосстановительных условиях (Xiong et al., 2017). В то же время, образование здесь высокобарических минералов-спутников алмаза, известных в кимберлитах и лампроитах (граната-пиропа, хромдиопсида, пикроильменита), невозможно, и потому хромит и алмазы в хромититах не сопровождаются этими минералами. Вместе с тем, именно кристаллизация алмаза в металлической среде в присутствии силикатных фаз обусловливает, как это было показано экспериментально, появление кубооктаэдрических форм кристаллов (Chepurov et al., 2020).

Предполагается, что различия петрологической эволюции мантийного материала в различных зонах активного спрединга могут обусловить наличие хромититов в одних зонах и их отсутствие в других. Различная степень плавления мантийного материала определяет состав остаточного материала: гарцбургитовый в случае высокой степени плавления, и лерцолитовый для низкой степени плавления. В свою очередь, степень плавления материала зависит от скорости



Рис. 4. Схема строения коры и верхней мантии под раздвигающимся срединно-океаническим хребтом. Первичные базальтовые выплавки просачиваются через твердую океаническую мантию и реагируют с ними с образованием дунитов и хромититов. Хромититы образуются под срединно-океаническими хребтами в поднимающейся мантии и участвуют в твердофазном потоке по обе стороны хребта. По Ridley, 2013.

спрединга. Гарцбургиты образуются при быстром спрединге с высокими температурами как под срединно-океаническими хребтами, так и в них, — благодаря более высокой степени плавления и большей деплетированности по сравнению с лерцолитами (Ridley, 2013).

Результаты глубоководного бурения показывают, что, вне зависимости от скорости спрединга, хромититы образуются в реакции первичного расплава как с гарцбургитами, так и с лерцолитами. Подтверждением такого процесса формирования хромититов под срединно-океаническими хребтами являются находки прослоев хромититов в дунитах, вскрытых скважинами глубоководного бурения как в быстро раздвигающемся Срединном Восточно-Тихоокеанском хребте (Matsukage, Агаі, 1998), так и в медленно раздвигающихся Срединно-Атлантическом (Abe, 2011) и Срединном Южно-Индийском хребтах (Payot et al., 2014).

Третий этап

Деплетированные мантийные гарцбургиты, содержащие линзы дунитов и ассоциирующие с ними алмазоносные хромититы, в процессе пассивного спрединга движутся в стороны от срединно-океанических хребтов, составляя основание океанической коры на глубине 6—8 км. По трещинам в литосферу проникает сверху океанская вода, которая реагирует с перидотитами верхней мантии, вызывая их серпентинизацию (Аплонов, 2001). В дальнейшем, при погружении океанических плит в зонах субдукции, наличие продуктов серпентинизации является источником летучих при новообразованиях в этих плитах.

Алмазы в этих низкотемпературных условиях остаются стабильными и, вместе с вмещающими их хромититами, движутся к конвергентным границам литосферных океанических плит.

Четвертый этап

В результате четвертого этапа формируются проявления алмазов, которые мы наблюдаем в офиолитовых зонах и в продуктах вулканических извержений.

Четвертый-А этап. В случае коллизии океанической литосферы и континентальной плиты, в результате обдукции материал океанической литосферы выводится на поверхность континентальной окраины и образует хорошо изученные офиолитовые массивы в различных областях Мира. Рис. 1 иллюстрирует приуроченность известных алмазоносных хромититов к офиолитовым комлексам двух возрастных групп: альпийско-гималайского цикла и каледонско-герцинского цикла (Yang et al., 2018).

В хромититовых линзах сохраняются микроалмазы, сформированные в восходящем мантийном потоке, ассоциирующие с высоко-восстановительными минералами, такими, как самородные железо и тантал, интерметаллиды (Fe–Ni, Fe–Ni–Cr, Mn–Ni, Fe–Cr и др.), карбиды железа, вольфрама и бора, нитрид титана осборнит, и др., а также с металлами платиновой группы, но, при этом, не сопровождаемые высокобарическими минералами-спутниками алмаза в кимберлитах и лампроитах.

Четвертый-Б этап. Субдукция океанической литосферы происходит на границах литосферных плит, в результате чего на поверхности образуются вулканические дуги с высокой вулканической активностью, проявлениями преимущественно известково-щелочного (андезитового) вулканиз-



Рис. 5. Диаграмма, показывающая реакцию между расплавом срединно-океанического базальта (MORB) и вмещающим мантийным перидотитом. Реакция между магмой и ортопироксеном в гарцбургите приводит к образованию хромшпинели в офиолитах. По Arai and Abe (1995), с дополнениями.

ма. Процесс субдукции ежегодно поставляет в земные глубины около 20-25 км³ обогащенного ультраосновного материала. При погружении плиты под океаническую кору на ее фронте и в надплитной части (захватывая часть плиты) происходит плавление материала, - как в пределах литосферы, так и в мантийной области, где происходит реакция расплав – обогащенный летучими (в первую очередь водой в результате серпентинизации) реститовый перидотит. Добавление флюидов, выделяющихся из погружающейся плиты, приводит к дальнейшему плавлению уже деплетированной мантии. В этом случае расплав имеет известково-шелочной или толеитовый состав. Разнообразие островодужных магм определяется широкими вариациями глубин их зарождения в фронтальной или тыловой частях островных дуг (в условиях давлений от 0.5 до 2 ГПа и температур от 1100 до 1300°С) и степени плавления реститового ультраосновного материала (от 5 до 35-40%). В этом процессе алмазы, образованные в хромититах и сопровождаемые сплавами металлов и минералами глубокого восстановления, попадают в продукты извержений вулканов и встречаются в вулканических лавах и пеплах. Таково происхождение алмазов, обнаруживаемых в продуктах вулканических извержений.

С другой стороны интенсивная флюидодинамика процесса вулканического извержения может создать условия для кавитационного синтеза алмазов, о которм мы упомянали в качестве возможного механизма образования алмазов при извержении вулкана Толбачик (Галимов и др., 2017). В процесс магмообразования могут вовлекаться участки коры, что ведет к гибридизму магматического расплава и растворению микрокристаллов алмаза в этих участках. Поэтому не следует ожидать наличия алмазов во всех районах островодужного вулканизма. Наконец, в случае быстрого подъема астеносферного вещеста, обогащенного коровым материалом погружающейся плиты, в надсубдукционную зону, возможен вынос алмазов и минералов относительно высокого давления с значительных глубин (порядка 300 км согласно Lian et al., 2017). Но при всем разнообразии возможных конкретных форм алмазообразования и минералобразования, главным остается специфический набор условий, позволяющий выделить алмазообразование в океанической литосфере в качестве особого типа алмазообразования в природе. Принадлежность к этому типу алмазообразования объединяет вулканогенные алмазы и алмазы офиолитов.

выводы

В океанической литосфере мы имеем дело со специфическим типом алмазообразования. Оно связно с геохимическими и динамическими особенностями восходящего потока мантийного вещества, питающего формирующуюся океаническую кору в области срединно-океанических хребтов.

В отличие от материковой литосферы, где проявление мантийной алмазоносности связано, как правило, с магматизмом кимберлитового типа, характеризующимся обильным углекислым флюидом, алмазообразование в океаническом секторе литосферы развивается в условиях среды, бедной флюидом и содержащей углерод преимущественно в его восстановленных формах. В астеносферной части восходящего потока, углерод может присутствовать в форме нано-размерного алмаза. В верхних частях океанической литосферы происходит наращивание алмазов до микроалмазов размером 0.2-0.7 мм. Одновременно из верхне-мантийного пиролита происходит выплавление первичных базальтов и образование реститовых гарцбургитов. Кристаллизация алмаза протекает в парагенезисе с формированием хромититов.

После экстракции базальтовой магмы, реститовые гарцбургиты с линзами алмазоносных хромититов движутся в процессе спрединга к конвергентным границам литосферных океанических плит. В результате взаимодействия с океанической водой, перидотиты верхней мантии подвергаются серпентинизации и обогащением летучими компонентами. В конвергентных зонах могут происходить два процесса. В случае коллизии океанической литосферы и континентальной плиты, в результате обдукции материал океанической литосферы выводится на поверхность континентальной окраины и образует офиолитовые массивы, содержащие алмазоносные хромититы. В случае субдукции океанической литосферы в ней происходит новое плавление уже обогащенного летучими реститового перидотита. В состав выплавляющихся островодужных магм входят образовавшиеся ранее в хромититах микрокристаллы алмаза, которые попадают в продукты извержений вулканов и встречаются в вулканических лавах и пеплах.

В качестве заключительного замечания, интересно отметить, что в работе, опубликованной более 50-ти лет назад один из нас высказал представление о двух линиях эволюции углерода Земли, унаследованных от периода ее аккреции (Галимов, 1967, 1968). Одна из них - это линия концентрированного углерода, подобного углероду углистых хондритов, с изотопным составом δ^{13} C около -5...-7%. Таков средний изотопный состав углерода земной коры, образованного за счет дегазации углерода мантии. Таков же преобладающий изотопный состав углерода алмазов в кимберлитах. Другая генетическая линия углерода – рассеянный углерод мантии, подобный рассеянному углероду обыкновенных хондритов, имеющему изотопный состав δ^{13} С около -22...-28%. Таков изотопный состав рассеянного углерода мантийных перидотитов. Похоже, что выделенные нами две генетические линии алмазообразования корреспондируют с этими двумя линиями эволюции углерода Земли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аникин Л.П., Делемень И.Ф., Рашидов В.А., Чубаров В.М. (2018) Акцессорные минералы в продуктах извержений вулканов Алаид (Курильская островная дуга). Вулканизм и связанные с ними процессы: Матер. XXI регион. конф. Петропавловск-Камчатский: Изд. ИВиС ДВО РАН, 157-160.

Аплонов С.В. (2001) Геодинамика. С.-Пб: Изд. С.-Петербургского университете, 352 с.

Байков В.А., Аникин Л.П., Дунин–Барковский Р.Л. (1995) Находка карбонадо в вулканитах Камчатки. *ДАН*. **343**(3), 72-74.

Галимов Э.М. (1967) Об эволюции углерода Земли. Геохимия. (5), 530-536.

Галимов Э.М. (1968) Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 226 с.

Галимов Э.М., Кудин А.М., Скоробогатский В.Н., Плотниченко В.Г., Бондарев О.Л., Зарубин Б.Г., Страздовский В.В., Аронин А.С., Фисенко А.В., Быков И.В., Баринов А.Ю. (2004) Экспериментальное подтверждение синтеза алмаза в процессе кавитации. ДАН. 395 (2), 187-191. Галимов Э.М., Карпов Г.А., Севастьянов В.С., Шилобреева С.Н., Максимов А.П. (2016а) Алмазы в продуктах извержения вулкана Толбачик (Камчатка, 2012–2012) и механизм их образования. *Геохимия*. (10), 868-872.

Galimov E.M., Karpov G.A., Sevast'yanov V.S., Shilobreeva S.N., Maksimov A.P. (2016a) Diamonds in the Products of the 2012–2013. Tolbachik Eruption (Kamchatka) and Mechanism of Their Formation. *Geochem. Int.* **54**(10), 829-833.

Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Шилобреева С.Н., Максимов А.П. (2016б) Микрокристалличенские алмазы в океанической литосфере и их возможная природа. *ДАН*. **469**(1), 61-64

Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. (1970) Эпитаксиальный синтез алмаза в метастабильной области. *Успехи химии.* **39**(9), 1661-1671.

Днестровский А.Ю., Воропаев С.А., Пономарева Е.А. (2011). Моделирование условий образования алмаза при кавитации в бензоле. *ДАН*. **436**(5), 611-614.

Каминский Ф.В. (2018) Вода в нижней мантии Земли. *Геохимия*. **56**(12), 1099-1117.

Kaminsky Felix V. (2018) Water in the Earth's Lower Mantle. *Geochem. Int.* **56**(12), 1117-1134.

Каминский Ф.В., Патока М.Г., Шеймович В.С. (1979) О геолого-тектоническом положении алмазоносных базальтов Камчатки. *ДАН*. **246**(3), 679-682.

Карпов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П., Ракин В.И., Васильев Е.А., Филатов С.К. (2014) Алмазы и сопутствующие минералы в продуктах Трещинного Толбачинского извержения 2012—2013 гг. Вулканология и сейсмология. (6), 3-20.

Киселева О.Н., Жмодик С.М., Дамдинов Б.Б., Агафонов Л.В., Белянин Д.К. (2014) Состав и эволюция платинометалльной минерализации в хромитовых рудах Ильчирского офиолитового комплекса (Оспино-Китойский и Харанурский массивы, Восточный Саян). *Геология и геофизика*. **55**(2), 333-349.

Кутыев Ф.Ш., Кутыева Г.В. (1975) Алмазы в базальтоидах Камчатки. ДАН. **221**(1), 183-186.

Люпис К. (1989) Химическая термодинамика материалов. М.: Изд. Металлургия, 503 с.

Похиленко Н.П., Шумилова Т.Г., Афанасьев В.П., Литасов К.Д. (2019) Находки алмазов на Камчатке (вулканы Толбачик и Авачинский): природный феномен или контаминация синтетическим материалом? *Геология и геофизика*. **60**(5), 605-618.

Савельев Д.Е., Федосеев В.Б. (2019) Твердофазное перераспределение минеральных частиц в восходящем мантийном потоке, как механизм концентрации хромита в офиолитовых ультрамафитах (на пример офиолитов Крака, Южный Урал). *Георесурсы.* **21**(1), 31-46.

Федосеев Д.В. (1976) Влияние размера частиц на равновесие графит—алмаз. *Коллоидный журн.* **40**(2), 402-403.

Чайковский Э.Ф., Розенберг Г.Х. (1984) Фазовая диаграмма углерода и возможность получения алмаза при низких давлениях. *ДАН*. **279**, 1372-1375.

Arai S., Abe N. (1995) Reaction of orthopyroxene in peridotite xenoliths with alkali basalt melt and its implication for genesis of Alpine-type chromitite. *Am. Mineral.* **80**, 1041-1047. Arai S., Matsukage K. (1998) Petrology of a chromitite micropod from Hess Deep, equatorial Pacific: a comparison between abyssal and alpine-type podiform chromitites. *Lithos.* **43**(1), 1-14.

Badziag P., Verwoerd W.S., Ellis W.P., Greiner N.R. (1982) Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite. *Nature*. **343**, 244-245.

Chen Y., Yang J., Xu Z., Tian Y., Lai S. (2018) Diamonds and other unusual minerals from peridotites of the Myitkyina ophiolite, Myanmar. *J. Asian Earth Sci.* **164**, 179-193.

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

Das S., Basu A.R., Mukherjee B.K. (2017) In situ peridotitic diamond in Indus ophiolite sourced from hydrocarbon fluids in the mantle transition zone. *Geology*. **45**(8), 755-758.

Dasgupta R., Hirschmann M.M. (2010) The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet. Sci. Lett.* **198** (1–2), 1-13.

Dilek Y., Furnes H. (2011) Ophiolite genesis and global tectonics: Geochemical and tectonic fingerprinting of ancient oceanic lithosphere. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **123**(3–4), 387-411.

Dilek Y., Furnes H. (2014) Ophiolites and their origins. *Elements*. **10**, 93-100.

Dischler B., Wild C. (eds.) (1998) *Low-Pressure Synthetic Diamond*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 384 p.

Dobrzhinetskaya L.F., Wirth R., Yang J., Hutcheon I.D., Weber P.K., Green H.W., II (2009) High-pressure highly reduced nitrides and oxides from chromitite of a Tibetan ophiolite. *PNAS*. **106**(46), 19233-19238.

Fang Q.S., Bai W.J. (1981) The discovery of Alpine-type diamond-bearing ultrabasic intrusions in Tibet. *Geol. Rev.* **5**, 455-457 (in Chinese).

Galimov E.M. (1973) On possibility of natural diamond synthesis under conditions of cavitation, occurring in a fast-moving magmatic melt. *Nature*. 243, 389-391.

Galimov E.M., Kaminsky F.V, Shilobreeva S.N., Sevastyanov V.S., Wirth R., Schreiber A., Saraykin V.V., Karpov G.A., Anikin L.P. (2020) Enigmatic diamonds from the Tolbachik volcano, Kamchatka. *Am. Mineral.* **105**(4), 495-509.

Grand S.P. (1994) Mantle shear structure beneath the Americas and surrounding oceans. J. Geophys. Res. 99, 11591-11621.

Howell D., Griffin W.L., Yang J., Gain S., Stern R.A., Huang J.-X., Jacob D.E., Xu X., Stokes A.J., O'Reilly S.Y., Pearson N.J. (2015) Diamonds in ophiolites: Contamination or a new diamond growth environment? *Earth Planet. Sci. Lett.* **430**, 284-295.

Huang Z., Yang J., Robinson P.T., Zhu Y., Xiong F., Liu Z., Zhang Z., Xu W. (2015) The discovery of diamonds in chromitites of the Hegenshan ophiolite, Inner Mongolia. *Acta Geol. Sin.* **89**(2), 341-350.

Kaminsky F., Wirth R. (2017) Nitrides and carbonitrides from the lower mantle and their importance in search for Earth's "lost" nitrogen. *Am. Mineral.* **102**(8), 1667-1676.

Kaminsky F.V., Wirth R., Anikin L.P., Morales L., Schreiber A. (2016) Carbonado-like diamond from the Avacha active volcano in Kamchatka, Russia. *Lithos* **265**, 222-236.

Kaminsky F.V., Wirth R., Anikin L.P., Schreiber A. (2019) "Kamchatite" diamond aggregate from northern Kamchat-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

ka, Russia: New find of diamond formed by gas phase condensation or chemical vapor deposition. *Am. Mineral.* **104**(1), 140-149.

Lian D., Yang J., Dilek Y., Wu W., Zhang Z., Xiong F., Liu F., Zho W. (2017) Deep mantle origin and ultra-reducing conditions in podiform chromitite: Diamond, moissanite, and other unusual minerals in podiform chromitites from the Pozanti-Karsanti ophiolite, southern Turkey. *Am. Mineral.* **102**, 1101-1113.

Lian D., Yang J., Wiedenbeck M., Dilek Y., Rocholl A., Wu W. (2018) Carbon and nitrogen isotope, and mineral inclusion studies on the diamonds from the Pozanti–Karsanti chromitite, Turkey. *Contrib. Mineral. Petrol.* **173**, 72.

Mathez E.A., Fogel R.A., Hutcheon I.D., Marshintsev V.K. (1995) Carbon isotopic composition and origin of SiC from kimberlites of Yakutia, Russia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**(4), 781-791.

Matsukage K., Arai S. (1998) Jadeite, albite and nepheline as inclusions in spinel of chromitite from Hess deep, equatorial Pacific: Their genesis and implications for serpentinite diapir formation. *Contrib. Mineral. Petrol.* **131**, 111-122.

Payot B.D., Arai S., Dick H.J.B., Abe N., Ichiyama Y. (2014) Podiform chromitite formation in a low-Cr/high-Al system: An example from the Southwest Indian Ridge (SWIR). *Mineral. Petrol.* **108**, 533-549.

Ridley J. (2013) *Ore Deposit Geology*. Cambridge University Press, 409 p.

Robinson P., Bai W.-J., Malpas J., Yang J.-S., Zhou M.-F., Fang Q.-S., Hu X.-F., Cameron S., Staudigel H. (2004) Ultra-high pressure minerals in the Luobusa Ophiolite, Tibet, and their tectonic implications. In: *Aspects of the tectonic evolution of China* (Eds. Malpas J., Fletcher J.C., Aitchison J.C. and All J.). Geol. Soc. London, Spec. Publ. 226, 247-272.

Robinson P., Trumbull R., Schmitt A., Yang J.S., Li J., W., Zhou M.F., Erzinger J., Dare S., Xiong F. (2015) The origin and significance of crustal minerals in ophiolitic chromitites and peridotites. *Gondwana Res.* **27**(2), 486-506.

Seliverstov V.A., Kaminsky F.V. (1994) High-pressure mineral associations in alkaline ultramafic volcanics of Kamchatka Peninsula, Russia. International Volcanological Congress, Ankara. Volume of Abstracts, Ankara, Turkey, 160-163.

Wirth R., Rocholl A. (2003) Nano-crystalline diamond from the Earth mantle underneath Hawaii. *Earth Planet*. *Sci. Lett.* **211**(3–4), 357-369.

Wu W., Yang J., Wirth R., Zheng J., Lian D., Qiu T., Milushi I. (2019) Carbon and nitrogen isotopes and mineral inclusions in diamonds from chromitites of the Mirdita ophiolite (Albania) demonstrate recycling of oceanic crust into the mantle. *Am. Mineral.* **104**, 485-500.

Xiong F., Yang J., Robinson P.T., Dilek Y., Milushi I., Xu X., Zhou W., Zhang Z., Rong H. (2017) Diamonds discovered from high-Cr podiform chromitites from Bulqiza, eastern Mirdita ophiolite, Albania. *Acta Geol. Sin.* **91**(2), 455-468.

Xu X., Yang J., Robinson P.T., Xiong F., Ba D., Guo G. (2015) Origin of ultrahigh pressure and highly reduced minerals in podiform chromitites and associated mantle peridotites of the Luobusa ophiolite, Tibet. *Gondwana Res.* 27, 686-700.

Xu X., Cartigny P., Yang J., Dilek Y., Xiong F., Guo G. (2017) Fourier transform infrared spectroscopy data and carbon isotope characteristics of the ophiolite-hosted diamonds from the Luobusa ophiolite, Tibet, and Ray-Iz ophiolite, Polar Urals. *Lithosphere* **10**(1), 156-169.

Yang J., Dobrzhinetskaya L., Bai W., Fang Q., Robinson P.T., Zhang J., Green H.W. (2007) Diamond-and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite, Tibet. *Geology* **35**(10), 875-878.

Yang J., Robinson P.T., Dilek Y. (2014) Diamonds in ophiolites. *Elements* **10**(2), 127-130.

Yang J., Meng F., Xu X., Robinson P.T., Dilek Y., Makeyev A.B., Wirth R., Wiedenbeck M., Cliff J. (2015) Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals. *Gondwana Res.* **27**, 459-485.

Yang J., Robinson P.T., Xu X., Xiong F., Lian D. (2018) Diamond in oceanic peridotites and chromitites: Evidence for deep recycled mantle in the global ophiolite record. International Symposium on Deep Earth Exploration and Practices. Beijing, China, October 24–26, 3 pp.

Yang J., Simakov S.K., Moe K., Scribano V., Lian D., Wu W. (2020) Comment on "Comparison of enigmatic diamonds from the Tolbachik arc volcano (Kamchatka) and Tibetan ophiolites: Assessing the role of contamination by synthetic materials" by Litasov et al., (2019). *Gondwana Res.* **79**, 301-303.

Yoshida M. (2014) A new conceptual model for whole mantle convection and the origin of hotspot plumes. *J. Geodyn.* **78**, 32-41.

Zhou M.F., Robinson P.T., Malpas J., Li Z. (1996) Podiform chromitites in the Luobusa Ophiolite (Southern Tibet): Implications for melt-rock interaction and chromite segregation in the upper mantle. *J. Petrol.* **37**, 3-21.

Zhou M., Robinson P.T., Malpas J., Aitchison J., Sun M., Bai W., Hu X., Yang J. (2001) Melt/mantle interaction and melt evolution in the Sartohay high-Al chromite deposits of the Dalabute ophiolite (NW China). *J. Asian Earth Sci.* **19**(4), 517-534.

Zhou M.F., Robinson P.T., Su B.X., Gao J.F., Li J.W., Yang J.S., Malpas J. (2014) Compositions of chromite, associated minerals, and parental magmas of podiform chromite deposits: The role of slab contamination of asthenospheric melts in suprasubduction zone environments. *Gondwana Res.* **26**, 262-283.

ПОЗДНЕНЕОПРОТЕРОЗОЙСКИЙ ГРАНИТОИДНЫЙ МАГМАТИЗМ БАЙКАЛО-МУЙСКОГО СКЛАДЧАТОГО ПОЯСА, ОФИОЛИТОВЫЕ И ПОСТОФИОЛИТОВЫЕ ПЛАГИОГРАНИТЫ

© 2021 г. А. В. Сомсикова^{*a*, *b*, *, Ю. А. Костицын^{*a*}, А. А. Федотова^{*b*}, А. А. Разумовский^{*b*}, Е. В. Хаин^{*b*}, О. В. Астраханцев^{*a*}, В. Г. Батанова^{*a*, *c*}, М. О. Аносова^{*a*}}

^{*a}</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия* ^{*b*}Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия ^{*c*}Université Grenoble Alpes, Institute Science de la Terre (ISTerre), CNRS, Grenoble, F-38041 France</sup>

> *e-mail: alinaorlova87@gmail.com Поступила в редакцию 28.02.2019 г. После доработки 10.07.2020 г. Принята к публикации 10.07.2020 г.

Исследованы три разновозрастные серии жильных и дайковых тел гранитоидов Байкало-Муйского складчатого пояса. Две из них ассоциируют с супрасубдукционными офиолитами Среднемамаканского комплекса восточной ветви складчатого пояса, представляя плагиограниты офиолитового комплекса и первые постофиолитовые плагиограниты. В западной части Байкало-Муйского складчатого пояса изучены породы гипабиссального комплекса тоналитов-плагиогранитов-лейкогранитов Кичерской зоны. Состав и изотопно-геохимические характеристики ($\epsilon_{Nd}(T) = -0.9; -1.3$) плагиогранитов из жильных тел мощностью не более 60 см, и величины $\epsilon_{Nd}(T)$ (-1.8...+0.2) вмещающих лейкократовых полосчатых габбро в Среднемамаканском офиолитовом комплексе, согласуются с ранее установленной супрасубдукционной природой офиолитовой ассоциации. Система даек тоналитов и плагиогранитов постофиолитовой магматической серии пересекает дунит-пироскенит-габбровую полосчатую серию Среднемамаканских офиолитов восточной части Байкало-Муйского складчатого пояса. По высоким Sr/Y отношениям и низким концентрациям Y и тяжелых редкоземельных элементов установлена их принадлежность к адакитовым сериям. Методом лазерной аблянии (LA-ICP-MS) опрелелен возраст кристаллизании ниркона постофиолитовых плагиогранитов. 629 ± 5 млн лет. Sm-Nd изотопно-геохимические характеристики плагиогранитоидов – ($\varepsilon_{Nd}(T)$ = = +2.5; +4.0) в комплексе с геохимическими данными подтверждают их происхождение вследствие частичного плавления мафитового субстрата, отвечающего неопротерозойской коре океанического типа. В Кичерской зоне западной части Байкало-Муйского складчатого пояса гранитоиды с геохимическими признаками адакитов входят в дифференцированную от тоналитов до лейкогранитов серию пород гипабиссального комплекса, не имеющего прямой пространственной связи с однозначно интерпретируемыми офиолитовыми ассоциациями. Состав и Sm-Nd изотопно-геохимические характеристики этих пород (є_{Nd}(T) =+3.2...+7.1) указывают на неоднородность преимущественно ювенильной неопротерозойской коры островодужного или океанического типа, испытавшей частичное плавление на рубеже 595 ± 5 млн лет.

Ключевые слова: плагиограниты, адакиты, офиолиты, эволюция вещества, геохронология, циркон, неопротерозой, Байкало-Муйский складчатый пояс, Центрально-Азиатский складчатый пояс **DOI:** 10.31857/S0016752521010106

введение

Во многих офиолитовых комплексах присутствуют плагиограниты, которые традиционно считаются конечным продуктом дифференциации мафитовых магм (Колман, 1979; Савельева и др., 2008). Гранитоидные дериваты часто внедрены в габброиды, в ряде случаев они образуют небольшие интрузивные штоки или отдельные дайки внутри комплекса долеритовых параллельных даек (Хаин и др., 2008; Рязанцев и др., 201; Furnes, Dilek, 2017). На примере современных спрединговых хребтов и офиолитовых комплексов разработана модель формирования магм кислого состава при частичном плавлении гидротермально измененных базальтов и габброидов (Силантьев и др., 2014; Furnes, Dilek, 2017).

Вместе с тем, известны случаи внедрения интрузий лейкократовых пород после становления офиолитовых комплексов. В этих ситуациях возможно образование адакитов – гранитоидов с



Рис. 1. Положение объектов исследования в геологической структуре региона. а – Тектоническая схема южного обрамления Сибирской платформы. Составлена по данным: (Парфенов и др., 2003; Parfenov et al., 2010). 6 – Схема геологического строения Северного Прибайкалья и Забайкалья. Составлена по данным: (Конников и др., 1999; Федотова и др., 2014) с изменениями. I – Сибирская платформа; 2 – Байкало-Патомский пояс; 3 – Байкало-Муйский пояс; 4 – Енисей-Забайкальский пояс; 5 – Монголо-Охотский пояс; 6 – Тувино-Монгольский и Аргунский супертеррейны; 7 – Сибирская платформа: a – чехол, 6 – фундамент – Акитканский вулкано-плутонический пояс; 8 – Байкало-Патомский пояс; 9 – Котерская зона – вулканогенно-осадочные комплексы котерской и горбылокской свит; 10-13 – Байкало-Муйский пояс: 10 – Муйский блок; 11 – Сыннырская рифтогенная структура, 12 – венд-нижнекембрийские карбонатные комплексы, 13 – магматические и метаморфические комплексы Байкало-Муйского пояса, нерасиленные; 14 – палеозойские гранитоиды. Цифрами в кружочках отмечены районы работ: 1 – Среднемама-канский массив, 2 – междуречье рек Слюдянка – Рель, 3 – прибрежная часть северной оконечности оз. Байкал, между м. Курла (СВ окраина г. Северобайкальск) и р. Туркин.

определенными геохимическими характеристиками (высокоглиноземистые, натровые породы с высоким содержанием Sr и низкими концентрациями Ү и тяжелых лантаноидов). Их происхождение связывают с частичным плавлением мафитового субстрата, при котором гранат и (или) амфибол являются реститовыми фазами (Drummond et al., 1996; Туркина, 2002; Лучицкая, 2002; Condie, 2005; Martin et al., 2005; Ефремов, 2010). Возможность образования адакитов ограничена узким диапазоном условий. Это делает адакиты важным геодинамическим репером, указывающим на возраст частичного плавления мафитовой части литосферы океанического типа в глубинных частях зон субдукции (Defant, Drummond, 1990; Defant, Kepezhinskas, 2001 и др.) либо на плавление в нижней части мощной континентальной коры над зоной субдукции (Petford, Atherton, 1996), или вне действующей субдукционной системы (Xu et al., 2002 и др.).

Определение соотношений плагиогранитов с породами офиолитового комплекса, их индика-

торных геохимических и изотопных параметров, возраста, состава источника и генезиса плагиогранитов, позволяет восстановить историю геологических процессов в палеообластях конвергентных границ плит.

Решение этих задач выполняется на примере Среднемамаканского офиолитового комплекса (Конников, Цыганков, 1992; Конников и др., 1994; Переляев, 2003; Цыганков, 2005), расположенного в Каралон-Мамаканской зоне восточной части Байкало-Муйского складчатого пояса (рис. 1, 2). Типичный набор пород офиолитовой ассоциации вскрывается в тектонических линзах, пластинах (покровах) в западной части Средне-Витимской горной страны в пределах Мамаканского блока Каралон-Мамаканской зоны. "Все они локализуются в Якорно-Каалинской сутурной зоне, являющейся аналогом и западным продолжением Янгудо-Парамского сдвигово-надвигового "шва" (Переляев, 2003, стр. 7). К основанию разреза относятся гипербазиты и серпентиниты Каалинского "массива", расположенного на водоразделе



Рис. 2. Схема геологического строения Среднемамаканского офиолитового массива. Составлена по данным: (Переляев, 2003; Станевич, Переляев, 1997). 1 – четвертичные аллювиально-пролювиальные отложения; 2 – палеозойские гранитоиды; 3 – вендские граниты, гранодиориты, диориты лесного комплекса; 4 – венд-кембрийские карбонатнообломочные породы; 5 – рифей-вендские грубообломочные граувакки; 6 – рифей-вендская вулканогенно-осадочная Якорная серия; 7-12 – Среднемамаканская офиолитовая ассоциация: 7 – габбро-долериты, долериты (жилы и дайки), базальты, кремни, 8 – амфиболовое габбро, габбро, частично силицитизированное, 9 – габбронориты, габбро, 10 – оливиновые меланогаббро, габбронориты, габбро, 11 – верлиты, дуниты, оливиновые меланогаббро, троктолиты, 12 – дунит-гарцбургитовый комплекс; 13 – тектонический (терригенный, полимиктовый) меланк; 14 – разломные нарушения: a – достоверные, 6 – предполагаемые; 15 – геологические границы: a – достоверные, 6 – предполагаемые; 16 – жилы гранитоидов (вне масштаба), места отбора и номера проб: плагиограниты **2768A** (N56°57,172′ E114°26,74′), **2774** в составе Среднемамаканской офиолитовой ассоциации (коорд. также приведены ранее (Кгöner et al., 2015)); тоналиты **2792** (N 57°01,020′ E 114°23,885′), плагиограниты **2793** (N 57°01,056′ E 114°23,875′; координаты приведены в системе Пулково 1942), из даек в верховьях руч. Дремучий, секущих дунит-пироксенит-габбровый полосчатый комплекс Среднемамаканской офиолитовой ассоциации.

рек Каалу и Средний Мамакан. Перидотиты и габбро расслоенного комплекса вскрываются в пределах Среднемамаканского "массива", занимающего территорию более 100 км² в междуречье Среднего и Правого Мамакана (рис. 2). Для Среднемамаканского "массива" одноименного офиолитового комплекса ранее получены оценки возраста:

1) по минеральной изохроне для лейкократовых габброноритов (*OPx*, *CPx*, *Pl*), равная 704 \pm \pm 71 млн лет (Рыцк и др., 2001), 2) по изохроне по четырем образцам пород из одного ритма расслоенной серии (клинопироксениты, габброиды, в том числе лейкократовые габбронориты, содержащие минералы приведенного выше изохронного определения), равная 774 \pm 67 млн лет (Рыцк и др., 2001);

3) по циркону (данные SHRIMP) из двух рассматриваемых ниже даек плагиогранитов Мамаканской офиолитовой ассоциации, 640 \pm 4 и 650 \pm 6 млн лет (Kröner et al., 2015).

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

Породы Среднемамаканского "массива" отнесены Е.Ю. Рыцком с соавторами к этапу формирования расслоенных плутонов 0.7—0.8 млрд лет назад (Рыцк и др., 2007). Вместе с тем, Среднемамаканская офиолитовая ассоциация, включающая одноименный "массив" и "массив" Каалу (далее: массивы, традиционно выделяемые элементы строения складчатого пояса с интрузивными или тектоническими контактами), интерпретируется как реликт коры окраинного моря (Станевич, Переляев, 1997; Переляев, 2003) или ультрамафит-мафитовый массив островодужного типа (Цыганков, 2005).

Объектом исследования являются плагиограниты, которые находятся в секущих взаимоотношениях с породами дунит-пироксенит-габбровой полосчатой серии Среднемамаканского офиолитового комплекса. Для сравнения приведены данные, полученные в результате изучения плагиогранитов, входящих в состав Среднемамаканской офиолитовой ассоциации, и гранитоидных даек Кичерской зоны западной части Байкало-Муйского пояса, по геохимическим характеристикам отвечающих адакитам (рис. 1, 3).

ДАЙКИ ПОЗДНЕНЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ ГРАНИТОИДОВ В СТРУКТУРЕ БАЙКАЛО-МУЙСКОГО ПОЯСА

В Байкало-Муйском складчатом поясе выделяются несколько зон развития неопротерозойских островодужных метавулканитов и офиолитовых комплексов (рис. 1), ассоциирующих с разновозрастными габброидами, гранитоидами и осадочными породами (Клитин и др., 1975; Добрецов, 1983, Цыганков, 1998). Эти зоны граничат с комплексами неопротерозойского палеобассейна, формировавшегося на краю Сибирской платформы (рис. 1).

Наиболее широким распространением метавулканиты и породы офиолитовой ассоциации пользуются в Мамаканском и Таллаинском блоках Каралон-Мамаканской зоны на востоке (Dobretsov et al., 1992; Конников и др., 1999; Рыцк и др., 2001) и в Кичерской на западе Байкало-Муйского складчатого пояса (Конников и др., 1999, Цыганков А.А., 2005 и др.). В Каралон-Мамаканской зоне метавулканиты представлены вулканогенноосадочными породами каралонской и якорной толщ, в северной части зоны (Мамаканском блоке) находятся ультрамафиты, мафиты и метавулканиты Среднемамаканского офиолитового комплекса (Dobretsov et al., 1992; Конников и др., 1999; Станевич, Переляев, 1997; Переляев, 2003).

Изученные плагиограниты поздненеопротерозойских даек слагают 1) небольшие (мощностью до 60 см) жильные тела в габброидах Среднемамаканской офиолитовой ассоциации, 2) протяженные дайки мощностью до 40 м (прослеживаются не менее, чем на 350 м), секущие дунит-клинопироксенит-габбровый полосчатый комплекс Среднемамаканских офиолитов восточной части Байкало-Муйского пояса, а также 3) дайки и жильные тела тоналитов-плагиогранитов гипабиссального комплекса Кичерской зоны западной части Байкало-Муйского пояса. Время кристаллизации даек гранитоидов, секущих породы Среднемамаканского массива, определяет верхнюю возрастную границу формирования Среднемамаканского офиолитового комплекса.

При проведении геологосъемочных работ первоначально все развитые в пределах Среднемамаканского массива гранитоиды выделялись как раннепротерозойские гнейсограниты и граниты муйского комплекса (Тихонов, 1957). Позднее, данные образования выделялись как лесной комплекс раннекембрийского (556 \pm 16 млн лет) возраста (Срывцев и др., 1992; Переляев, 2003). На геологических картах нового поколения изученные нами гранитные тела отнесены к мезозойским гранит-порфирам аглан-янского комплекса (Владимиров, Коробейников, 2004).

Плагиограниты с возрастом кристаллизации 645 ± 10 млн лет, входящие в состав Среднемамаканского офиолитового комплекса Каралон-Мамаканской зоны восточной части Байкало-Муйского пояса (рис. 2), образуют небольшие жилы, секущие лейкократовое расслоенное габбро, и обнажаются в верховьях одного из правых притоков реки Средний Мамакан (Kröner et al., 2015). Мощность жил этих плагиогранитов составляет от 15 до 40 см (образец 2768А) (табл. 1) и 60 см (образец 2774) (табл. 1) соответственно, расстояние между ними — около 25 м.

Дайки гранитоидов (образцы 2792 и 2793) (табл. 1), секущие дунит-клинопироксенит-габбровую полосчатую серию Среднемамаканкого комплекса изучены в Каралон-Мамаканской зоне восточной части Байкало-Муйского пояса (рис. 2). Мощность даек составляет 35—40 м. Контакты тел гранитоидов с породами дунит-пироксенит-габбрового комплекса четкие, дайки расположены практически под прямым углом к магматической полосчатости. Для одного из образцов проведено U-Pb изотопное изучение циркона (табл. 2), для гранитоидов даек получены Sm-Nd изотопные данные (табл. 3).

Гипабиссальный комплекс тоналитов-плагиогранитов Кичерской зоны западной ветви Байкало-Муйского пояса (рис. 3) изучался на примере наиболее обнаженной ее части, междуречья Слюдянка — Рель. Этот комплекс подробно описан в работе (Федотова и др., 2014). Гранитоиды слагают серию даек и морфологически разнообразных жильных тел, секущих метаморфические породы гранулитовой фации в северо-западной части Бо-



Рис. 3. Геологическое строение западного берега оз. Байкал между губой Слюдянская и Лударская: а – обзорная схема; б, в, г – схемы геологического строения междуречья Слюдянка – Рель с использованием данных (В.П. Сафронов, А.И. Трепалин, В.И. Смолькин и др., 1969 г.) и (Конников и др., 1999) по (Федотова и др., 2014) с изменениями. I – четвертичные отложения нерасчлененные (аллювиальные, пролювиальные, делювиальные, лимнические, ледниковые, водно-ледниковые): глины, сунглинки, супеси, пески, галька, шебень, валуны, глыбы; 2 – образования Олокитской зоны нерасчлененные: зеленые сланцы, амфиболиты, известняки, гнейсы; 3 – тектониты: милониты, бластомилониты; 4-12 – неопротерозойские образования Байкало–Муйского пояса: 4 – нерасчлененные; 5 – двупироксеновые кристаллосланцы, амфиболовые габбро, нерасчлененные; 8 – габбро, габбронориты, оливиновое габбро, троктолиты, пироксениты, нерасчлененные; 9 – амфиболовые габбро; 10 – габбро, габбронориты, оливиновое габбро, троктолиты; 11 – перидотиты, пироксениты; 12 – жилы и дайки вне масштаба: a – комплекса гранодиоритов –лейкогранитов, редко гранатовых плагиогранитов, 6 – меланогаббро; 13 – разрывные нарушения: a – достоверные, 6 – предполагаемые; 15 – элементы залегания: a – первичной минеральной полосчатости (магматически), 6 – места отбора и номера проб. Примечание: координаты проб, отобранных за рамкой рис. 3a (см. район работ 3 на рис. 1): 2965 – плагиогранит из

Примечание: координаты проб, отобранных за рамкой рис. За (см. район работ 3 на рис. 1): **2965** – плагиогранит из жилы гранитоидов с гранатом, отобран в техногенной осыпи под коренным обнажением (N55°39,39' E109°22,04'); коренные выходы в руч. Туркин: **2962**, гнейсовидный лейкогранит (N55°44,32' E109°29,31') и **2963**, лейкогранит (N55°44,54' E109°28,92)

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

к и жил Кичерской зоны западной части Бай-	эсчатой серии Среднемамаканского офиоли-	офиолитового комплекса
Таблица 1. Содержания петрогенных оксидов (мас. %) и редких (г/т) элементов в: <i>I</i> – гранитс	кало-Муйского пояса; 2 – в дайках плагиогранитов, секуших породы дунит-пироксенит-габ	тового комплекса восточной части Байкало-Муйского пояса; 3 – в плагиогранитах Среднема

								Гтипа			4				
Компо-						,		т рушца							
нент						Ι							2		~
	2963	SB0715A	2962	2810	SB072R16	SB071R4	SB0710A	SB098D	2965	SB0712G	SB072R17	2793	2792	2768A	2774
SiO ₂	75.16	74.69	74.51	74.15	73.91	72.49	71.90	71.15	70.88	68.44	65.01	74.10	67.63	73.99	72.57
TiO_2	0.05	0.05	0.06	0.02	0.15	0.20	0.18	0.34	0.09	0.38	0.43	0.10	0.27	0.16	0.21
Al_2O_3	14.50	15.70	14.50	17.12	13.50	13.82	15.24	13.87	20.46	15.70	16.90	14.87	18.31	14.83	14.92
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	1.17	0.54	0.41	0.09	0.87	1.94	1.68	2.82	0.32	3.24	3.08	0.89	2.15	1.06	1.31
MnO	0.02	0.02	0.01	0.05	0.03	0.06	0.03	0.03	0.01	0.04	0.05	0.02	0.03	0.01	0.02
MgO	0.09	0.10	0.07	0.10	0.80	09.0	0.68	1.06	0.10	1.69	2.55	0.35	0.85	0.41	0.60
CaO	0.93	0.48	0.87	1.34	1.93	2.11	2.80	2.45	1.07	5.16	5.03	1.73	2.71	1.08	0.77
Na_2O	4.13	7.93	3.80	5.64	4.03	4.21	4.25	3.26	6.31	3.90	4.76	6.08	5.67	6.29	7.39
K_2O	3.60	0.18	4.99	1.15	3.53	2.82	2.79	4.49	0.19	0.71	0.98	1.06	0.84	1.03	0.78
P_2O_5	0.01	0.02	0.03	0.025	0.07	0.07	0.06	0.09	0.072	0.10	0.15	н.о.	0.11	н.о.	0.04
п.п.п	0.34	0.48	0.53	0.27	0.35	0.74	0.40	0.46	0.42	0.65	1.06	0.92	1.44	0.96	0.79
Сумма	66.66	100.17	99.77	99.95	99.15	99.03	99.94	99.89	99.92	99.92	99.83	100.09	99.88	99.81	99.40
Be	Ι	I	I	I	1.35	0.696	0.849	1.10	I	0.979	0.886	1.35	1.4	2.32	2.58
V	I	I	I		5.79	4.64	6.31	24.9	I	36.4	40.1	6.84		18.3	15.3
Cr	I	I	I		41.4	25.5	31.6	34.6	I	24.8	42.8	18.9		9.36	11.6
Mn	Ι	I	I	I	216	410	133	201	Ι	236	331	87.6	I	110	108
Co	I	I	I	l	1.22	2.01	1.55	4.16	I	6.76	9.49	1.64	I	2.20	2.14
Zn	Ι	I	I	I	12.2	31.6	11.1	24.7	I	32.7	44.4	6.54	I	36.0	12.5
Ga	Ι	I	I	I	15.1	17.1	17.0	13.1	I	17.8	18.2	16.4	17.9	19.9	20.3
Rb	I	I	I	I	23.9	21.4	15.7	68.5	I	10.3	11.8	15.2	18.5	35.8	21.0
Sr	I	I	I	I	265	274	190	337	I	398	582	487	679	214	180
Y	Ι	Ι	Ι	I	6.83	6.66	3.57	6.41	Ι	4.36	4.28	3.42	2.2	4.29	7.24
Zr	Ι	Ι	I	I	26	122	138	161	I	65	64	122	100	113	182
Hf	Ι	I	I	I	0.90	3.37	3.07	3.39	I	1.36	1.52	3.24	2.4	3.56	4.93
Nb	Ι		Ι	Ι	2.55	6.04	2.72	2.05	Ι	1.25	1.77	2.04	1.05	6.65	11.6

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1

2021

СОМСИКОВА и др.

Окончание	
Ϊ.	
Таблица	

ХИМИЯ	том 66	
химия	том 66	

Компо-						I							2		3
	2963	SB0715A	2962	2810	SB072R16	SB071R4	SB0710A	SB098D	2965	SB0712G	SB072R17	2793	2792	2768A	2774
Cs	1	1		I	0.19	0.09	0.12	0.35	1	0.23	0.07	0.19	0.66	1.54	0.41
Ba	I	I	I	Ι	1116	881	304	1285	I	191	309	769	_	548	368
La	I	I		Ι	4.16	23.9	33.1	14.1	I	9.23	8.57	11.1	10.6	16.8	28.9
Ce	I	I	I	I	8.65	47.4	65.4	44.5	I	17.3	17.8	20.1	19	29.7	57.4
Pr	I	I	I	Ι	0.93	4.95	7.15	2.73	I	2.03	1.99	1.97	2.10	2.64	5.09
PN	Ι	I	I	I	3.56	17.30	25.30	8.87	Ι	7.71	7.68	6.62	7.5	8.42	15.80
Sm	I	I	I	I	0.86	2.79	3.81	1.51	I	1.45	1.54	1.10	1.2	1.02	2.44
Eu	I	I	I	Ι	0.43	0.77	1.24	0.58	I	0.45	0.56	0.55	0.59	0.29	0.39
Gd	I	I	I	I	0.88	1.86	2.07	1.25	I	1.15	1.26	0.82	0.94	0.92	1.56
Tb	I	I	I	I	0.17	0.25	0.21	0.19	I	0.16	0.16	0.11	0.10	0.12	0.22
Dy	I	I	I	I	1.08	1.32	0.88	1.06	I	0.84	0.87	0.56	0.46	0.70	1.25
Но	Ι	I	I	I	0.24	0.26	0.15	0.24	Ι	0.17	0.16	0.12	0.08	0.13	0.24
Er	Ι	Ι	Ι	Ι	0.71	0.71	0.41	0.82	Ι	0.42	0.43	0.36	0.23	0.44	0.68
Tm	Ι	Ι	Ι	Ι	0.13	0.11	0.06	0.14	Ι	0.06	0.06	0.06	0.03	0.05	0.11
Yb	Ι	Ι	Ι	Ι	0.88	0.76	0.43	0.99	Ι	0.40	0.42	0.38	0.24	0.46	0.69
Lu	I	I	I	I	0.15	0.14	0.09	0.19	Ι	0.07	0.07	0.06	0.06	0.08	0.11
Ta	I	I		Ι	0.805	0.278	0.091	0.153	I	0.200	0.318	0.138		0.591	0.850
Th	Ι	Ι	Ι	Ι	0.8	1.5	2.1	9.0	Ι	1.2	1.1	3.8	3.6	13.2	10.9
D	Ι	Ι	Ι	Ι	0.30	0.28	0.17	0.86	Ι	0.31	0.39	0.90	0.48	2.82	1.75
Sr/Y	Ι	Ι	Ι	Ι	38.8	41.1	53.2	52.6	Ι	91.3	136.0	142.4	308.6	49.9	24.9
(La/Lu) _N	I	I	I	Ι	3.0	17.7	39.4	7.8	Ι	14.0	13.0	18.5	17.7	23.2	28.5
Yb _N	Ι	I	I	Ι	2.4	5.0	5.6	3.4	Ι	3.1	3.4	2.2	2.5	2.5	4.2
Eu/Eu*	I	I	I	I	1.5	1.0	1.3	1.3	I	1.1	1.2	1.8	1.7	0.9	0.6

ПОЗЛНЕНЕОПРОТЕРОЗОЙСКИЙ ГРАНИТОИЛНЫЙ МАГМАТИЗМ

21

СОМСИКОВА и др.

Номер	Концен	грации	TE1 /II I		Из	отопные от	ношені	ИЯ		DI	Возрас (млн ле	T (T	
точки	Th, г/т	U, г/т	Th/U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	±lσ	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	±lσ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	±1σ	Rho	206 Pb/ 238 U	±2σ	D, %
I-01	1013	2497	0 41	0.0609	0.0007	0.861	0.013	0.1026	0 0014	0.70	629.9	16.5	-01
I-02	349	1205	0.29	0.0616	0.0007	0.869	0.013	0.1024	0.0014	0.70	628.5	16.1	-1.0
I-04	1474	2472	0.60	0.0635	0.0008	0.926	0.014	0.1058	0.0014	0.70	648.2	16.7	-2.6
I-08	431	1950	0.22	0.0625	0.0007	0.872	0.012	0.1013	0.0013	0.71	621.9	15.8	-2.3
I-09	1448	2149	0.67	0.0624	0.0009	0.916	0.015	0.1065	0.0015	0.69	652.4	17.3	-1.2
I-10	1940	4842	0.40	0.0618	0.0008	0.924	0.015	0.1084	0.0015	0.69	663.8	17.5	-0.1
I-12	107	291	0.37	0.0645	0.0015	0.896	0.022	0.1008	0.0016	0.64	619.3	18.2	-4.7
I-14	175	483	0.36	0.0623	0.0007	0.862	0.012	0.1004	0.0013	0.70	617.0	15.0	-2.3
I-15	2763	3770	0.73	0.0635	0.0007	0.923	0.013	0.1055	0.0014	0.70	646.4	15.9	-2.6
I-17	521	1321	0.39	0.0616	0.0007	0.873	0.013	0.1029	0.0014	0.70	631.5	16.1	-0.9
I-18	191	194	0.98	0.0624	0.0008	0.892	0.013	0.1037	0.0014	0.69	636.4	15.8	-1.8
I-19-1	476	1894	0.25	0.0615	0.0009	0.888	0.016	0.1048	0.0015	0.69	642.4	17.6	-0.4
I-19-2	481	1980	0.24	0.0611	0.0009	0.884	0.015	0.1049	0.0015	0.69	643.4	17.2	0.1
I-20	485	340	1.42	0.0635	0.0008	0.885	0.014	0.1011	0.0014	0.69	620.8	15.8	-3.6
II-01	29	111	0.26	0.0604	0.0009	0.840	0.012	0.1009	0.0010	0.62	619.9	12.0	0.1
II-04	293	756	0.39	0.0614	0.0007	0.852	0.010	0.1007	0.0010	0.64	618.6	11.4	-1.2
II-05	190	417	0.46	0.0626	0.0008	0.853	0.010	0.0987	0.0010	0.64	607.2	11.3	-3.0
II-10	744	1895	0.39	0.0636	0.0008	0.857	0.010	0.0977	0.0010	0.65	600.8	11.6	-4.4
II-12	297	705	0.42	0.0614	0.0007	0.862	0.010	0.1018	0.0010	0.65	624.9	11.6	-1.0
II-14-1	254	517	0.49	0.0626	0.0007	0.842	0.009	0.0976	0.0010	0.65	600.7	11.2	-3.2
II-14-2	277	526	0.53	0.0614	0.0007	0.834	0.011	0.0986	0.0012	0.70	606.4	14.6	-1.6
II-15	109	327	0.33	0.0620	0.0008	0.846	0.010	0.0990	0.0010	0.64	608.5	11.3	-2.2
II-16	97	333	0.29	0.0609	0.0007	0.858	0.010	0.1022	0.0010	0.64	627.4	11.7	-0.3
II-17-1	307	625	0.49	0.0663	0.0008	0.922	0.013	0.1008	0.0013	0.69	619.2	14.8	-6.7
II-17-2	1117	1657	0.67	0.0633	0.0007	0.890	0.010	0.1018	0.0010	0.65	625.1	11.9	-3.3
II-18-1	297	303	0.98	0.0605	0.0009	0.915	0.013	0.1096	0.0011	0.63	670.5	13.2	1.6
II-18-2	396	312	1.27	0.0622	0.0007	0.859	0.012	0.1002	0.0013	0.70	615.7	14.8	-2.2
II-19	501	1327	0.38	0.0607	0.0007	0.857	0.009	0.1023	0.0010	0.65	628.2	11.7	0.0
II-20-1	438	1018	0.43	0.0610	0.0007	0.824	0.011	0.0979	0.0013	0.70	602.4	14.7	-1.2
II-20-2	589	1288	0.46	0.0608	0.0008	0.905	0.011	0.1079	0.0011	0.65	660.8	12.9	0.9
III-01	223	847	0.26	0.0628	0.0012	0.868	0.018	0.1002	0.0013	0.63	615.9	14.8	-2.9
III-03	377	454	0.83	0.0617	0.0011	0.886	0.016	0.1041	0.0012	0.63	638.6	14.2	-0.9
III-04	744	1900	0.39	0.0639	0.0008	0.971	0.014	0.1102	0.0013	0.66	674.0	15.0	-2.2
III-05	216	676	0.32	0.0607	0.0007	0.855	0.012	0.1022	0.0013	0.70	627.2	15.7	-0.1
III-08-1	101	231	0.44	0.0603	0.0008	0.861	0.013	0.1035	0.0013	0.68	635.1	15.5	0.7
III-08-2	457	1436	0.32	0.0632	0.0008	0.903	0.012	0.1036	0.0011	0.65	635.6	13.0	-2.7
III-09-1	308	875	0.35	0.0612	0.0007	0.848	0.012	0.1005	0.0013	0.70	617.4	15.4	-1.0
III-09-2	931	1912	0.49	0.0613	0.0008	0.903	0.012	0.1067	0.0012	0.67	653.5	14.4	0.0
III-11-1	645	698	0.92	0.0623	0.0008	0.889	0.013	0.1035	0.0014	0.69	635.1	16.3	-1.7
III-11-2	295	926	0.32	0.0624	0.0008	0.891	0.012	0.1036	0.0011	0.65	635.4	13.4	-1.7
III-12	77	212	0.36	0.0618	0.0009	0.871	0.013	0.1022	0.0012	0.64	627.4	13.5	-1.4
III-14	78	391	0.20	0.0627	0.0008	0.911	0.014	0.1054	0.0014	0.69	646.2	16.3	-1.7

Таблица 2. Результаты U-Pb изотопного анализа (LA-ICP-MS) циркона тоналитов из дайки, секущей породы Среднемамаканского офиолитового комплекса (проба 2792)

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

Таблица 2.	Окончание
------------	-----------

Номер	Концен	трации	Th/U		Из	отопные от	ношені	ия		Rho	Возрас (млн ле	ст ст)	D, %
точки	Th, г/т	U, г/т		²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	$\pm 1\sigma$	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	±lσ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	±lσ		²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	$\pm 2\sigma$	
III-15	52	114	0.46	0.0637	0.0011	0.909	0.015	0.1034	0.0012	0.63	634.4	13.8	-3.4
III-16-1	40	48	0.82	0.0639	0.0014	0.905	0.020	0.1028	0.0012	0.61	631.1	14.2	-3.6
III-16-2	47	63	0.75	0.0612	0.0010	0.844	0.014	0.1001	0.0013	0.65	614.9	14.8	-1.0
III-18	146	445	0.33	0.0614	0.0008	0.846	0.013	0.0999	0.0013	0.69	614.2	15.5	-1.3
III-19-1	56	161	0.35	0.0623	0.0009	0.866	0.014	0.1008	0.0013	0.68	619.2	15.7	-2.2
III-19-2	252	382	0.66	0.0647	0.0008	0.915	0.012	0.1025	0.0011	0.65	629.2	12.8	-4.6
III-22	1642	3191	0.51	0.0616	0.0007	0.832	0.012	0.0981	0.0013	0.71	603.2	15.4	-1.9
III-23-1	229	420	0.55	0.0608	0.0008	0.858	0.014	0.1023	0.0014	0.69	627.9	16.3	-0.2
III-23-2	226	497	0.45	0.0638	0.0008	0.899	0.011	0.1021	0.0011	0.66	627.0	12.8	-3.7
III-27	232	1141	0.20	0.0613	0.0008	0.862	0.014	0.1020	0.0014	0.70	626.2	16.6	-0.8
III-29	104	306	0.34	0.0860	0.0010	1.233	0.017	0.1040	0.0013	0.70	638.0	15.2	-21.8
III-30-1	191	284	0.67	0.0614	0.0009	0.886	0.013	0.1045	0.0012	0.64	640.7	14.0	-0.5
III-30-2	196	285	0.69	0.0615	0.0008	0.879	0.014	0.1037	0.0014	0.69	636.3	16.5	-0.7
III-31	239	601	0.40	0.0610	0.0008	0.860	0.013	0.1024	0.0014	0.70	628.5	16.4	-0.3
III-32	235	366	0.64	0.0605	0.0008	0.905	0.014	0.1085	0.0014	0.69	664.1	16.6	1.5
III-37	244	985	0.25	0.0624	0.0009	0.936	0.013	0.1089	0.0012	0.64	666.5	14.0	-0.7
III-38	390	912	0.43	0.0619	0.0008	0.875	0.013	0.1025	0.0014	0.70	629.3	16.5	-1.4
III-46-1	322	274	1.18	0.0627	0.0009	0.868	0.012	0.1005	0.0011	0.64	617.2	12.6	-2.8
III-46-2	110	592	0.19	0.0608	0.0008	0.849	0.013	0.1013	0.0014	0.69	622.3	16.1	-0.3
III-47-1	226	276	0.82	0.0617	0.0008	0.854	0.013	0.1005	0.0013	0.70	617.2	15.8	-1.6
III-47-2	302	313	0.96	0.0631	0.0010	0.859	0.014	0.0986	0.0011	0.63	606.3	13.2	-3.7
III-48	322	319	1.01	0.0618	0.0008	0.886	0.012	0.1039	0.0011	0.64	637.2	12.9	-1.1
III-49	224	255	0.88	0.0603	0.0008	0.854	0.014	0.1027	0.0014	0.69	630.1	16.3	0.5

Примечания. Rho – коэффициент корреляции погрешностей изотопных отношений ²⁰⁷Pb/²³⁵U и ²⁰⁶Pb/²³⁸U; D – степень дискордантности.

Таблица 3. Sm-Nd изотопные данные для гранитоидов Кичерской зоны западной части Байкало-Муйского пояса (1); плагиогранитов из даек, секущих породы дунит-пироксенит-габбровой расслоенной серии Среднемамаканского офиолитового комплекса восточной части Байкало-Муйского пояса (2) и плагиогранитов Среднемамаканского офиолитового комлекса (3)

Образец	Группа	Sm	Nd	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	143 Nd/ 144 Nd $\pm 2\sigma$	$\epsilon_{Nd}(T)\pm 2\sigma$	Т _{Nd} (DM), млрд лет
2963	1	0.54	1.97	0.1654	0.512818 ± 25	$+5.9\pm0.3$	0.92
2962		1.27	5.82	0.1319	0.512575 ± 04	$+3.8\pm0.1$	1.00
SB072R16		2.43	16.68	0.0879	0.512554 ± 19	$+6.7\pm0.5$	0.67
SB098D		1.42	8.51	0.1013	0.512428 ± 09	$+3.2\pm0.3$	0.92
2965		1.45	6.92	0.127	0.512711 ± 20	$+6.8\pm0.5$	0.70
SB0712G		0.92	4.82	0.1153	0.512556 ± 13	$+4.7\pm0.3$	0.86
SB072R17		1.72	9.5	0.1093	0.512657 ± 17	$+7.1 \pm 0.4$	0.66
2793	2	1.34	8.07	0.1004	0.512388 ± 04	$+2.5\pm0.1$	0.97
2792		1.12	6.77	0.1004	0.512466 ± 06	$+4 \pm 0.1$	0.87
2768A	3	1.48	10.8	0.0831	0.512145 ± 11	-0.9 ± 0.2	1.13
2774		1.47	8.52	0.1046	0.512209 ± 12	-1.3 ± 0.2	1.26

Примечания. Модельные параметры: однородный хондритовый резервуар (CHUR) 143 Nd/ 144 Nd = 0.512638, 147 Sm/ 144 Nd = 0.1967; обедненный мантийный резервуар (DM) 143 Nd/ 144 Nd = 0.513099, 147 Sm/ 144 Nd = 0.2119. T = 600 млн лет.

гучанской губы, чередование амфиболитов и плагиогнейсов в районе ручья Туркин, а также габброиды массива Курлинский, троктолиты и габбро расслоенного комплекса Тонкого мыса. Например, гранитоиды, интрудирующие пироксениттроктолит-габбровый комплекс массива Тонкий мыс, образуют как мелкие ветвящиеся жилы размером 1-50 см, так и относительно протяженные тела мощностью от 0.3-0.6 м до 16-18 м. Состав и изотопные характеристики Sm и Nd тоналит-плагиогранитного комплекса рассматриваются на примере 11 образцов даек и небольших жильных тел (табл. 1, 3).

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализ пород на главные компоненты выполнен на рентгенофлюоресцентном спектрометре AXIOS Advanced в ГЕОХИ РАН и на рентгенфлуоресцентном спектрометре S4 Pioner в лаборатории химико-аналитических исследований ГИН РАН. Содержания элементов-примесей определялось методом ICP-MS в отделе научно-производственных аналитических работ ИМГРЭ, подготовка проб к анализу проведена методом сплавления и микроволнового разложения.

Для геохронологического исследования выделен циркон из пробы плагиогранитов весом около 5 кг по стандартной методике с использованием флотационного столика, электромагнитной сепарации и тяжелых жидкостей в лаборатории химико-аналитических исследований ГИН РАН. Из пробы плагиогранитов извлечено около 200 зерен циркона (0.01 г). Для изотопно-геохронологического исследования отобраны зерна из размерной фракции от 70 до 120 мкм. Кристаллы циркона запечатаны в эпоксидную смолу, поверхность шашки сошлифована до появления зерен, затем отполирована. Катодолюминесцентная съемка зерен минерала проводилась на микроанализаторе JEOL JXA-8230 с панхроматической катодолюминесцентной приставкой Hamamatsu photonics К.К. РМТ R955Р в Институте наук о Земле Университета Гренобль Альпы, г. Гренобль. Изображения кристаллов циркона получены с ускоряющим напряжением 10 киловольт (kV) и силой тока электронного пучка 7 наноампер ($nA = 10^{-9} A$), время сканирования 10 мс. Снимки позволили изучить внутреннее строение зерен, дающее информацию о вероятном происхождении циркона, найти неповрежденные участки кристаллов, в которых выбраны места для аналитических исследований.

Локальные исследования изотопной U-Pb системы циркона из пробы тоналитов и анализ Sm-Nd системы гранитоидов выполнены в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГЕОХИ РАН. U-Pb изотопное геохронологическое изучение циркона проводилось методом LA-ICP-MS на масс-спектрометре Element-XR с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с лазерной приставкой UP-213 по методике (Костицын, Аносова, 2013). В качестве стандартов использованы цирконы GJ (Jackson et al., 2004) и 91500 (Weidnbeck et al., 1995). При обработке полученных данных использовалась программа Glitter (van Achterbergh et al., 2001). Построение диаграммы с конкордией и расчет возраста при помощи модели с дискордией производились с использованием программного пакета Isoplot (Ludwig, 2012).

Sm-Nd изотопные исследования гранитоидов проводились по стандартной методике. Для анализа использовались навески около 0.03 г. Разложение проб проводилось в герметично закрытых фторопластовых виалах в смеси плавиковой и азотной кислот (5:1 соответственно) на шейкере при инфракрасном подогреве лампами в течение трех суток. После выпаривания к сухому остатку трижды добавлялось по 1 мл концентрированной соляной кислоты с последующим выпариванием. На первом этапе на фторопластовых колонках с ионнообменной смолой DowexW 50 × 8 выделялись Rb, Sr и фракция редкоземельных элементов (РЗЭ). Выделение проводилось методом ступенчатого элюирования 2.2 н HCl (для Rb) и 4.0 н HCl (для Sr и P3Э). Sm и Nd извлекались из фракции РЗЭ на полиэтиленовых колонках с ионнообменной смолой Ln-spec ступенчатым элюированием 0.15 н HCl, 0.3 н HCl и 0.7 н HCl. Определение концентрации элементов в образце выполнялось методом изотопного разбавления (Костицын, Журавлев, 1987).

Sm-Nd изотопные исследования проводились на многоколлекторном твердофазном масс-спектрометре Triton с использованием двухленточного источника ионов. Измерения выполнялись в статическом режиме с одновременной регистрацией ионных токов разных изотопов элемента. При обработке результатов производилось нормирование (для изотопов неодима - по изотопному отношению 148 Nd/ 144 Nd, для самария — по ¹⁵²Sm/¹⁴⁷Sm), более подробно методика измерений рассмотрена в работе (Ревяко и др., 2012). Среднее значение изотопного состава неодима для стандарта JNdi-1 (Tanaka et al., 2000) за период проведения исследований составило: $^{143}Nd/^{144}Nd =$ $= 0.512114 \pm 6$ (2 σ ; N = 10). Холостое внутрилабораторное загрязнение по Nd равно 0.01 нг, по Sm равно 0.005 нг. Погрешность измерения Sm/Nd изотопного отношения принимается равной 0.1% значения.

СОСТАВ ГРАНИТОИДОВ

Гранитоиды даек (2792 и 2793), секущих дунитпироксенит-габбровый полосчатый комплекс Среднемамаканского массива офиолитовой ассоциации, представляют собой светло-серые среднезернистые породы, по составу отвечающие тоналитам и лейкоплагиогранитам, состоящие из кварца, измененного плагиоклаза (25–30%) и биотита (до 10%). В небольших количествах присутствуют калиевый полевой шпат, эпидот и клинопироксен (около 10%). Акцессорные минералы – апатит, циркон. Тоналиты и плагиограниты являются низкокалиевыми ($K_2O < 1.1$ мас. %) высокоглиноземистыми (Al_2O_3 от 14.9 до 18.3 мас. %) породами (табл. 1, рис. 4).

На мультиэлементных диаграммах выделяются положительная аномалия Sr и отрицательные аномалии Nb и Ti (рис. 5а). Важной геохимической особенностью исследуемых пород является высокое содержание Sr (487-679 мкг/г), низкие содержания тяжелых редкоземельных элементов, Y (ниже 3.4 мкг/г) и Yb (до 0.4 мкг/г) при концентрациях легких РЗЭ до 11 мкг/г La, соответственно Sr/Y отношение – (142–309). Такие особенности типичны для гранитоидов с геохимическими характеристиками адакитов (Defant, Drummond, 1990; Martin et al., 2005). Спектр pacпределения РЗЭ дифференцированный – отношение $(La/Lu)_N = (17.7-18.5)$, при Yb_N = 2.2-2.5 отмечается положительная европиевая аномалия Eu/Eu* = 1.7–1.8 (рис. 5б).

Плагиограниты, образующие жилы в лейкократовых габброидах Среднемамаканского офиолитового комплекса (2768А и 2774), представляют собой светло-серые среднезернистые породы, по составу отвечающие лейкоплагиогранитам (73 и 74 мас. % SiO₂), состоят из плагиоклаза (55–60%), частично замещенного серицитом, кварца (30-35%), и актинолита (до 10%). Акцессорные минералы – апатит, циркон. Плагиограниты относятся к низкокалиевым высокоглиноземистым (Al₂O₃ = 14.8–14.9 мас. %) породам (табл. 1, рис. 4). Спектр распределения РЗЭ сильнодифференцированный, характеризуется преобладанием легких и средних лантаноидов над тяжелыми при величине отношения $(La/Lu)_N = (23.2-28.5)$, при Yb_N = 2.5-4.2. Отмечается отрицательная европиевая аномалия Eu/Eu* = 0.6-0.9 (рис. 56). На мультиэлементных диаграммах выделяются положительные аномалии Th, U, Zr, отрицательные аномалии Sr, Nb и Ti (рис. 5а).

Состав гранитоидов даек Кичерской зоны западной части Байкало-Муйского пояса рассмотрен далее на примере пород гипабиссального комплекса междуречья Слюдянка-Рель и прилегающей территории (рис. 1, 3), в том числе жил, секущих породы комплекса амфиболитов—плагиогнейсов в долине руч. Туркин. Для сравнения привлечены данные по химическому составу тоналитов и плагиогранитов (Конников и др., 1999)). В составе гипабиссального комплекса пре-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

обладают плагиограниты (65–71 мас. % SiO₂), отмечаются плагиолейкограниты (71–72.5 мас. % SiO₂) и лейкограниты (74–75 мас. % SiO₂) (табл. 1, рис. 4).

Лейкограниты SB072R16, 2962, SB098D и плагиограниты SB0712G имеют четкую порфировую структуру, вкрапленники размером до 2.5 см представлены полевым шпатом. В остальных образцах структура среднезернистая без явных вкрапленников. Из темноцветных минералов преобладает пироксен, соотношение флогопита и биотита варьирует в разных образцах. Присутствует вторичные эпидот, амфибол (около 10%). Во всех образцах наблюдаются сростки кварца и плагиоклаза. Акцессорные минералы — апатит, циркон.

На вариационных диаграммах Харкера (рис. 4) гранитоиды гипабиссального комплекса и гранитоиды из (Конников и др., 1999) Кичерской зоны западной части Байкало-Муйского пояса образуют единые тренды. На эти тренды ложатся также точки составов плагиогранитов как собственно Среднемамаканского офиолитового комплекса, так и гранитоидов даек, секущих породы массива.

Тоналиты (SB072R17), плагиограниты (SB0712G и 2965) и лейкоплагиограниты (SB0715A и 2810) имеют высокие содержания $Al_2O_3 = 15.7 - 20.5$, Na₂O = 3.9-6.3 (табл. 1, рис. 4). По следующим особенностям: Sr = 398-582 мкг/г, Y = 4.3-4.4 мкг/г, Sr/Y = 91–136 тоналиты (SB072R17). плагиограниты (SB0712G и 2965) дайкового комплекса соответствуют гранитоидам с геохимическими характеристиками адакитов (Drummond, Defant, 1990; Castillo, 2006) (табл. 1, рис. 5а). Спектр распределения РЗЭ (рис. 5б) у этой группы гранитоидов гипабиссального комплекса Кичерской зоны западной части Байкало-Муйского пояса дифференцированный, характеризуется преобладанием легких и средних лантаноидов над тяжелыми при величине отношения $(La/Lu)_N =$ $=(13.0-14.0), \text{при Yb}_{N}=3.1-3.4, \text{Eu/Eu}^{*}=1.1-1.2.$

Лейкограниты и граниты, относящиеся к тому же комплексу, согласно геологическим данным (Федотова и др., 2014) (дайковые тела (SB098D, SB0710A, SB071P4 и SB072P16), а также жильные лейкограниты (2963) и гнейсовидные лейкограниты (2962) из чередования с амфиболитами, демонстрируют несколько более низкие содержания Al₂O₃ (13.5–16.7 мас. %), относительно высокие содержания Na₂O (3.3–4.3 мас. %), отличаясь большим диапазоном величины отношения K₂O/Na₂O (0.2–1.4) от тоналитов, плагиогранитов и лейкоплагиогранитов (образцы SB072R17, SB0712G, 2965, SB0715A и 2810) (табл. 1, рис. 4). В породах более низкое содержание Sr, но отношение Sr/Y довольно высокое (39-53). Спектр распределения РЗЭ у лейкогранитов SB072P16 и плагиогранитов SB098D менее дифференциро-



Рис. 4. Диаграммы Харкера (1–2) для гранитоидов, секущих породы западной части Байкало-Муйского пояса: (1) данные этой работы, (2) (Конников и др., 1999); (3) для плагиогранитов Среднемамаканского офиолитового комплекса восточной части Байкало-Муйского пояса; (4) даек плагиогранитов, секущих породы Среднемамаканского массива восточной части Байкало-Муйского пояса.



Рис. 5. (а) Мультиэлементные диаграммы для гранитоидов западной части Байкало-Муйского пояса, изучаемых в данной работе и в (Федотова и др., 2014); для плагиогранитов офиолитового комплекса восточной части Байкало-Муйского пояса (образец 2774) и для даек плагиогранитов, секущих породы Среднемамаканского массива (образцы 2792 и 2793). Состав примитивной мантии по (Taylor, McLennan, 1985). (б) Спектры распределения редкоземельных элементов для секущих гранитоидов западной части Байкало-Муйского пояса; для плагиогранитов офиолитового комплекса восточной части Байкало-Муйского пояса (образец 2774). Состав примитивной мантии по (Taylor, McLennan, 1985). (б) Спектры распределения редкоземельных элементов для секущих гранитоидов западной части Байкало-Муйского пояса; для плагиогранитов офиолитового комплекса восточной части Байкало-Муйского пояса (образец 2774) и для даек плагиогранитов, секущих породы Среднемамаканского массива (образцы 2792 и 2793). Состав хондрита по (Sun&McDonough, 1989).

ванный, характеризуется преобладанием легких и средних лантаноидов над тяжелыми при величине отношения $(La/Lu)_N = (3.0-7.8)$, Yb_N = 2.4– 3.4, Eu/Eu* = 1.3–1.5. Для плагиогранитов SB071P4 и SB0710A отмечается сильнодифференцированный спектр распределения P3Э, характеризующийся преобладанием легких и средних лантаноидов над тяжелыми при величине отношения $(La/Lu)_N = (17.7-39.4)$, Yb_N = 5.0–5.6, Eu/Eu* = 1.0–1.3 (табл. 1, рис. 56).

Таким образом, особенности геохимического состава позволяют отнести часть изученных гранитоидов западной части и рассматриваемые плагиограниты восточной части Байкало-Муйского пояса к адакитам, породам с фракциониро-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

ванным спектром распределения РЗЭ, низкими содержаниями тяжелых РЗЭ, Ү, высокими концентрациями Sr (рис. 5).

По составу от них резко отличаются плагиограниты, образующие жилы мощностью до 60 см, в лейкократовых габброидах Среднемамаканского офиолитового комплекса. Наличие минимумов по Еи и Sr, повышенные, по сравнению с рассматриваемыми выше, концентрации Th и Nb в этих породах, свидетельствуют об отличии состава их источника от пород двух других ассоциаций (рис. 5, табл. 1). Особенности плагиогранитов жил в составе офиолитового комплекса могут быть отражением кристаллизационной диффе-



Рис. 6. U-Pb данные на диаграмме Тера—Вассербурга для циркона из плагиогранитов (образец 2792), секущих породы Среднемамаканского массива. На врезке показан этот же график в увеличенном масштабе. В расчете возраста участвуют 64 точки. Для этих точек сплошными серыми линиями показаны эллипсы погрешности. На рисунке приведена фотография типичного магматического циркона из пробы плагиогранитов 2792, полученная с помощью катодолюменесцентной съемки. На кристалле кругом показан диаметр пучка лазера, прожигающего при локальном анализе зерно циркона.

ренциации родоначальной для них магмы основного состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Циркон из плагиогранитов, секущих породы дунит-пироксенит-габбровой полосчатой серии Среднемамаканского офиолитового комплекса (рис. 2, проба 2792) по морфологии представлен двумя видами: удлиненно-призматическими (до игольчатых), со сглаженными гранями и вершинами (с коэффициентом удлинения 1 : 3–1 : 6), и короткопризматическими со сглаженными гранями пирамиды и частично сохраненными гранями призмы зернами. Кристаллы в основном трещиноватые, прозрачные и полупрозрачные желтоватых, светло-коричневатых оттенков. Для циркона получены катодолюминесцентные изображения, на которых видны осцилляторная (тонкая концентрическая) зональность, а также включения в минерале, трещины, метамиктные зоны и другие повреждения. Для анализа выбирались наиболее прозрачные и нетрещиноватые зерна без включений.

По результатам проведенных U-Pb изотопных исследований 54 зерен циркона из плагиогранитов построены диаграммы с конкордией. 11 кристаллов проанализированы в двух зонах, однако, значения возраста и концентрации урана и тория во внутренней и внешней зонах циркона перекрываются в пределах погрешности (табл. 2). Можно сделать вывод, что изученные зерна не содержат древних ядер. Это согласуется с результатами катодолюминесцентного изучения циркона (рис. 6).

Исследования проведены в 65 точках, часть полученных данных дискордантна (табл. 2). На графике Тера-Вассербурга (рис. 6) видно, что ре-

зультаты анализа находятся вблизи конкордии, но некоторые из них отклоняются вдоль проведенной дискордии к значению ${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb} = 0.84$ на оси ординат, что отвечает составу современного свинца. Вероятно, что во многих зернах циркона присутствует примесь обыкновенного свинца (Костицын, Аносова, 2013). Одна точка (III-29) исключена из расчета возраста из-за сильной дискордантности (D = -22%) (табл. 2). В результате, по 64 точкам получено значение возраста 629 ± \pm 5 млн лет, соответствующее нижнему пересечению дискордии с конкордией. С учетом морфологии и тонкой концентрической зональности (рис. 6), которая отражает магматическое происхождение циркона, полученную величину мы принимаем как время кристаллизации плагиогранитов даек, секущих дунит-пироксенит-габбровую полосчатую серию Среднемамаканской офиолитовой ассоциации.

Для всех изученных разновидностей гранитоидов измерены изотопные отношения неодима и самария, рассчитаны значения $\varepsilon_{Nd}(T)$ на возраст 600 млн лет и модельные возрасты $T_{Nd}(DM)$. Результаты исследования Sm—Nd изотопной системы пород приведены в табл. 3.

Плагиограниты, входящие в состав Среднемамаканского офиолитового комплекса (образцы 2768А и 2774), характеризуются содержаниями Sm = 1.47–1.48 мкг/г, Nd = 9–11 мкг/г, ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd изотопными отношениями – 0.0831 и 0.1046, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd изотопными отношениями – 0.512145 и 0.512209, соответственно (табл. 3). Значения модельного возраста T_{Nd} (DM) составляют 1.13 и 1.26 млрд лет, значения ε_{Nd} (T) равны –0.9 и –1.3, соответственно.

Тоналиты и плагиограниты (образцы 2792 и 2793) даек, секущих породы Среднемамаканского комплекса, содержат 1.1–1.3 мкг/г Sm, 7–8 мкг/г Nd. ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd изотопные отношения равны 0.1004, величины ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512388 и 0.512466, соответственно. Значения модельного возраста T_{Nd} (DM) составляют 0.97 и 0.87 млрд лет, значения ϵ_{Nd} (T) равны +2.5 и +4.0, соответственно.

Изучение изотопного состава Nd пород выявило существенное различие между двумя типами плагиогранитов, занимающих разные позиции по отношению к Среднемамаканскому массиву (табл. 3). Гранитоиды адакитовой группы, внедрившиеся по системе трещин 629 \pm 5 млн лет назад в породы полосчатой серии массива, характеризуются величинами $\varepsilon_{Nd}(T) = +2.5$ и +4, тогда как породы офиолитового типа, кристаллизовавшиеся 645 \pm 10 млн лет назад, имеют близкие отрицательные значения $\varepsilon_{Nd}(T) = -0.9$ и -1.3.

Содержания Sm в образцах гранитоидов дайкового комплекса и лейкократовых гнейсовидных

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

гранитов Кичерской зоны западной части Байкало-Муйского пояса составляют 0.5–2.4 мкг/г, Nd = 2– 17 мкг/г. ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd изотопные отношения варьируют от 0.0879 до 0.1654, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd – от 0.512428 до 0.512818. Модельные возрасты гранитоидов дайкового комплекса западной части пояса определены в диапазоне 0.66–1.00 млрд лет. Гранитоиды имеют характеристики $\varepsilon_{Nd}(T) =$ = +3.2...+7.1.

В Кичерской зоне западной части Байкало-Муйского пояса среди изученных пород гипабиссального комплекса выделяются разные типы: тоналиты и плагиограниты с геохимическими характеристиками адакитов и граниты-лейкограниты, не соответствующие адакитам. Модельные возрасты T_{Nd}(DM) тоналитов (образец SB072P17) и плагиогранитов (образцы SB0712G и 2965) адакитовой группы составляют 0.66-0.86 млрд лет. Возраст кристаллизации тоналитов, согласно результатам изучения U-Pb возраста циркона методом лазерной абляции, составляет 595 ± 5 млн лет (Федотова и др., 2014). Эти данные свидетельствуют, что субстрат до частичного плавления и образования гранитоидных магм имел относительно короткую коровую предысторию. Значения $\varepsilon_{Nd}(T)$ для этих образцов равны +4.7...+7.1. Значения модельного возраста для проб гранитов (образец SB098D) и лейкогранитов (образцы SB072P16, 2962 и 2963) неадакитовой группы составляют 0.67-1.00 млрд лет. Значения $\varepsilon_{Nd}(T)$ для этих пород равны +3.2...+6.7.

Выше отмечалось, что по составу резко выделяются плагиограниты, образующие жилы в лейкократовых габброидах Среднемамаканского офиолитового комплекса, от пород двух других ассоциаций. Это различие проявлено в отрицательных $\varepsilon_{Nd}(T)$, а не в высоких положительных значениях, как для двух других. Примечательно, что эти плагиограниты имеют такой же изотопный состав Nd, как и вмещающие их габброиды (Сомсикова и др., 2019). Если предположить, что и габброиды, и жильные плагиограниты формировались в субдукционной обстановке, то, скорее всего, это свидетельствует о вовлечении в область частичного плавления субдуцированных осадков или иного корового материала.

ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ПОЗДНЕНЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ ГРАНИТОИДОВ БАЙКАЛО-МУЙСКОГО ПОЯСА

Полученные результаты для гранитоидов Каралон-Мамаканской зоны восточной части Байкало-Муйского складчатого пояса показали, что они характеризуются геохимическими особенностями адакитов, поскольку являются высокоглиноземистыми натровыми средними и кислыми породами с содержанием стронция >400 мкг/г (Sr = 487 - 679 мкг/г), низкими концентрациями иттрия <5 мкг/г (Y = 2.2–3.4 мкг/г) и тяжелых лантаноидов, в частности, иттербия <1 мкг/г (Yb = 0.2 - 0.4 мкг/г) (табл. 1). Возможность образования адакитов ограничена узким диапазоном условий, что делает такие породы важной находкой для палеогеодинамических реконструкций, геодинамическим индикатором, который указывает на эпизоды частичного плавления мафитовой коры. Редкий для позднедокембрийского и последующего времени класс адакитовых магм, характерных для таких эпизодов, по составу сопоставим с магмами, создавшими значительный объем тоналит-трондъемит-гранодиоритовых серий архейской и палеопротерозойской коры. Частичное плавление мафитового субстрата, широко реконструируемое для раннего докембрия, стало редким событием в последующей геологической истории (Defant, Drummond, 1990).

Положительные значения величины $\varepsilon_{Nd}(T)$ – особенность поздненеопротерозойских гранитоидов и кислых вулканитов Байкало-Муйского складчатого пояса. Е.Ю. Рыцк с соавторами (Рыцк и др., 2001, 2004, 2007) определили изотопно-геохимические характеристики источников вещества риолитов и гранитоидов Каралон-Мамаканской зоны: $\varepsilon_{Nd}(T) = +6.4...+8.2 - для даци$ тов, риолитов якорной и каралонской толщ и диоритов таллаинского комплекса, $\varepsilon_{Nd}(0.6) =$ = +4.7...+5.4 – для риолитов и гранит-порфиров падринской серии, $\varepsilon_{Nd}(0.6) = +3.9 - для гранитов$ лесного комплекса. Возраст пород падринской серии составляет 590 ± 5 млн лет (Рыцк и др., 2004), возраст гранитов лесного комплекса — $556 \pm$ ± 16 млн лет (Срывцев и др., 1992).

Sm-Nd изотопно-геохимические характеристики изученных даек тоналитов и плагиогранитов, секущих дунит-пироксенит-габбровую серию Среднемамаканского офиолитового комплекса восточной части пояса ($\epsilon_{Nd}(T) = +2.5$; +4.0), в комплексе с петро-геохимическими данными свидетельствуют о том, что породы образовались при частичном плавлении вещества ювенильной неопротерозойской коры.

Породы системы даек, секущих дунит-пироксенит-габбровую полосчатую серию Среднемамаканского офиолитового комплекса, не могут быть соотнесены ни с одним из ранее выделявшихся комплексов гранитоидов. На основании геологических соотношений и в соответствии с геохимическими особенностями, отражающими, очевидно, изменение палеогеодинамическиой ситуации, дайки гранитоидов с геохимическими признаками адакитов отнесены к наиболее ранней постофиолитовой магматической серии. Дайки, развитые в каре верховьев ручья Дремучий, представленные образцами тоналитов 2792 и плагиогранитов 2793 (рис. 2, табл. 1–3), могут рассматриваться как типовые магматические тела самостоятельного комплекса со специфическим геохимическим составом и возрастом 629 ± 5 млн лет (табл. 2, рис. 6).

Относительно низкие величины $\varepsilon_{Nd}(T) = -0.9$; -1.3 (табл. 3) для плагиогранитов (как и для габбро рассматриваемого офиолитового комплекса ($\varepsilon_{Nd}(T) = -1.8...+0.2$) (Сомсикова и др., 2019)) связаны, очевидно, с супрасубдукционными условиями формирования Среднемамаканской офиолитовой ассоциации (Переляев. 2003). Под супрасубдукционными офиолитами понимают реликты литосферы бассейнов океанического типа, образовавшихся при растяжении над зоной субдукции. К таким бассейнам относят моря, связанные с вулканическими дугами. Они могут располагаться в задуговой или преддуговой области или возникать вследствие раскола сооружения вулканической дуги.

Другими словами, образование коры океанического типа происходило, по всей видимости, при растяжении над зоной субдукции по механизму, рассматриваемому в обобщающей работе (Скляров и др., 2016). В этих условиях происходит смешение материала мантийного и корового происхождения за счет вклада в состав мантийного клина субдуцированных осадков по широко известной модели, либо вклада сиалического вещества вулканической дуги по механизму, рассмотренному, в частности, в работе (Taylor, Martinez, 2003). Офиолитовые аллохтоны могут содержать и отдельные пластины пород островодужного состава с соответствующими изотопными характеристиками, например (Pfänder et al., 2002).

В западной части Байкало-Муйского пояса, в составе гипабиссального комплекса Кичерской зоны (рис. 1, 3), также распространены гранитоиды с геохимическими характеристиками адакитов (табл. 1, рис. 5). Эти гранитоиды имеют более поздний возраст формирования (595 ± 5 млн лет) по сравнению с породами даек, секущих породы дунит-пироксенит-габбровой полосчатой серии Среднемамаканского офиолитового комплекса $(629 \pm 5 \text{ млн лет})$, более высокие положительные значения параметра $\varepsilon_{Nd}(T) = +4.7...+7.1$. Вариации изотопного состава Nd плагиогранитов Кичерской зоны согласуются с предположением о гетерогенности источника гранитоидных магм, отвечающего преимущественно ювенильной неопротерозойской коре. Неоднородность протолита подтверждают значения ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd, лежащие в широком диапазоне: от 0.0879 до 0.1654 (табл. 3), а также состав пород рассматриваемой серии гранитоидов, варьирующий от тоналитов до лейкогранитов, и отмечавшиеся выше индикаторные содержания элементов-примесей и их вариации (табл. 1, рис. 4, 5).

Время формирования и оценка Sm-Nd изотопных данных для гранитоидов Кичерской зоны запалной части Байкало-Муйского пояса $(\varepsilon_{Nd}(T) = +3.2...+7.1$ (табл. 3), возраст кристаллизации 595 ± 5 млн лет) и для риолитов и гранитпорфиров падринской серии ($\hat{\epsilon}_{Nd}(T) = +4.7...+5.4$, возраст кристаллизации 590 ± 5 млн лет (Рыцк и др., 2004)) дают основание предполагать, что породы имеют общее происхождение, и риолиты падринской серии Каралон-Мамаканской зоны восточной части Байкало-Муйского пояса могут являться эффузивными аналогами гранитоидов гипабиссального комплекса Кичерской зоны западной части Байкало-Муйского пояса.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРОЯВЛЕНИЯ ГРАНИТОИДНОГО МАГМАТИЗМА БАЙКАЛО-МУЙСКОГО ПОЯСА В ПОЗДНЕНЕОПРОТЕРОЗОЙСКОЕ ВРЕМЯ

В Байкало-Муйском поясе существуют реликты разнородных неопротерозойских комплексов окраинно-континентальной области, которые к концу неопротерозоя были объединены в складчатый пояс. Неопротерозойские комплексы представлены метавулканитами и амфиболитами, пространственно связанными с ними ультрамафитами и мафитами, высокоградными метаморфическими породами, плутоническими ассоциациями пород дифференцированных габбро-гранитных, габбровых и гранитных серий, вулканогенными, вулканогенно-осадочными и осадочными толщами. Для расшифровки истории геологического развития Байкало-Муйского складчатого пояса важное значение имеют находки и определение возраста эклогитов (Габов и др., 1984; Шацкий и др., 2012), гранулитов (Макрыгина и др., 1989; Макрыгина идр., 1993; Амелин и др., 2000; Федотова и др., 2014; Kröner et al., 2015), решение вопросов о природе ультрамафит-мафитовых комплексов — офиолиты или интрузивные ассоциации (Макрыгина и др., 1993; Изох и др., 1998; Конников и др., 1999; Цыганков, 2005 и др.), и изучение обломочного состава молассовых толщ (Салоп, 1964; Станевич и др., 2007 и др.). Гранитоиды даек, соответствующие по составу адакитам (табл. 1), являются еще одним важным репером, указывающим на начальные стадии магматической переработки мафитовой коры, происходившей, вероятно, в палеообстановке локального разрыва субдуцируемой плиты.

Соотношения магматических и метаморфических комплексов поздненеопротерозойского этапа, а также положение адакитов для восточной (рис. 7а) и западной (рис. 7б) ветвей Байкало-Муйского пояса схематически показаны на рисунках. В осевой части восточной ветви Байкало-Муйского пояса выделяется Муйский блок высокометаморфизованных пород, включающих поздненеопротерозойские эклогиты (Авченко и др., 1988; Шацкий и др., 2014). С северо-востока к нему примыкает Каралон-Мамаканская зона, сформированная вулканогенными толщами, элементами офиолитового комплекса, сериями интрузивных пород и осадочными толщами (рис. 1, 2). Эта зона восточной ветви Байкало-Муйского пояса примыкает к Патомской области неопротерозойской окраины Сибирского континента (рис. 1).

В восточной части пояса, в Каралон-Мамаканской зоне (рис. 7а) породы, вмещающие поздненеопротерозойские интрузии, представлены островодужными осадочно-вулканогенными каралонской и якорной толщами с возрастом 664 ± \pm 3 млн лет (Рыцк и др., 2001). Для гранитов и риолитов каралонской толщи характерны высокие положительные значения параметра $\epsilon_{Nd}(T)$ от +7.1 до 8.2, указывающие на преимущественный вклад деплетированной мантии в состав источника пород (Рыцк и др., 2001). Время формирования офиолитов Среднемамаканского комплекса Байкало-Муйского пояса оценивается по циркону из плагиогранитов в 645 ± 10 млн лет (Kröner et al., 2015), а по Sm-Nd изохронам по породам полосчатой серии — в 774 \pm 67—704 \pm 71 млн лет (Рыцк и др., 2001). Для двух изученных образцов гранитоидов офиолитового комплекса значения $\epsilon_{Nd}(T)$ равны -0.9 и -1.3, (T_{Nd}(DM) = 1.13 и 1.26 млрд лет), габброиды этого комплекса, вмещающие изученные плагиограниты, характеризуются значениями $\varepsilon_{Nd}(T) = -1.8...+0.2$ (Сомсикова и др., 2019).

Геологические соотношения пород указывают на то, что внедрение гранитоидов с геохимическими характеристиками адакитов в породы дунит-пироксенит-габбровой серии произошло по системе трещин после кристаллизации, остывания пород и формирования офиолитового комлекса. По данным изучения U-Pb изотопной системы циркона тоналитов одной из даек ступенчатого комплекса тел, секущих дунит-пироксенит-габбровую полосчатую серию Среднемамаканского офиолитового комплекса. получена оценка возраста 629 ± 5 млн лет (данная работа), что согласуется с геологической ситуацией. Значения $\epsilon_{Nd}(T)$ для двух образцов гранитоидов, соответствующих адакитам, равны +2.5 и +4.0, (T_{Nd}(DM) составляют 0.97 и 0.87 млрд лет).

В геологической истории Байкало-Муйского пояса для этапа 650—630 млн лет реконструируются условия субдукции, сопровождавшей формирование Якорной островной дуги, представленной якорной толщей — аналогом каралонской толщи (Станевич, Переляев, 1997; Рыцк и др., 2001; Переляев, 2003) и, затем, "континентальной субдукции" с формированием эклогит-гнейсово-



Рис. 7. (а). Схематическое изображение взаимоотношений поздненеопротерозойских вещественных комплексов восточной части Байкало-Муйского вулкано-плутонического пояса: 1 – метавулканиты каралонской толщи, 664 ± 3 млн лет – метариолиты (Рыцк и др., 2001); 2 – вулкано-плутоническая падринская серия, 590 ± 5 млн лет – риолиты (Рыцк и др., 2004); 3 - осадочные толщи мамаканской серии, моласса (якринская, падроканская, шумнинская, делюн-уранская толщи), поздний неопротерозой (Рыцк и др., 2001); 4 – Среднемамаканский офиолитовый комплекс, 645 ± 10 млн лет – дайки плагиогранитов (Kröner et al., 2015); 5 – постофиолитовые гранитоиды с геохимическими характеристиками адакитов, 629 ± 5 млн лет; $6 - габбро-диорит-плагиогранитный таллаинский комплекс, <math>605 \pm 6, 604 \pm 7$ млн лет – диориты и плагиограниты, габбро и габбро-диориты соответственно (Рыцк и др., 2007; Рыцк и др., 2012); 7 – диориты, граниты падоринского комплекса, 598 ± 4 млн лет- граниты; 8-9 - габбро-диорит-плагиогранитный таллаинский комплекс: 8 – 605 ± 6 млн лет, – диориты и плагиограниты, 9 – 604 ± 7 млн лет габбро и габбро-диориты (Рыцк и др., 2007; Рыцк и др., 2012); 10 – диориты, граниты падоринского комплекса, 598 ± 4 млн лет – граниты (Рыцк и др., 2007а); 11 – гранитоиды лесного комплекса, 556 ± 16 млн лет – граниты (Срывцев и др., 1992). (б). Схематическое изображение взаимоотношений вещественных комплексов западной части Байкало-Муйского вулкано-плутонического пояса: 1 гранулиты/амфиболиты, нюрундуканская толща >640 млн лет (Kröener et al., 2015); 2 – осадочные толщи, моласса (Станевич и др., 2007); 3 – ультрамафит-мафитовые породы; 4 – гнейсовидные плагиограниты в поле развития нюрундуканской толщи, 658-550 млн лет – муйские граниты (Неймарк и др., 1995); 5 – пироксенит-троктолит-габбровый комплекс Тонкий мыс, 585 ± 22 млн лет – троктолиты (Макрыгина и др., 1993); 6 – гранитоиды с геохимическими характеристиками адакитов и плагиомигматиты сходного состава (Конников и др., 1999), 595 ± 5 млн лет (Федотова и др., 2014).

го комплекса, обнаженного в Северо-Муйском блоке (Шацкий и др., 2012; Шацкий и др., 2014). Возраст эклогитов по Sm-Nd изохроне (гранат, клинопироксен, порода в целом) составляет 631 ± 17 млн лет (Шацкий и др., 2012), по циркону 631 ± 9 млн лет (Skuzovatov et al., 2019). Изотопные характеристики эклогитов Северо-Муйского блока и вмещающих их гнейсов по данным, приведенным в работе (Шацкий и др., 2014), следующие. Изотопный состав неодима эклогитов характеризуется широкими вариациями: $\varepsilon_{Nd}(T)$ имеет как положительные (от +0.3 до +6.9), так и отрицательные значения (от -0.5 до -16.8). Вмещающие гнейсы имеют значительно более узкие вариации изотопного состава Nd ($\varepsilon_{Nd}(T)$ составляет от -3.5 до +3.6). Широкие вариации наблюдаются также в изотопном составе стронция эклогитов (0.705043–0.713098). Величина модельного возраста вмещающих гнейсов лежит в интервале 1.13–1.89 млн лет. Изотопные данные интерпретируются В.С. Шацким с соавторами существованием континентальной коллизии в Байкало-Муйском складчатом поясе в неопротерозое, эклогит-гнейсовый комплекс Северо-Муйской глыбы маркирует палеозону континентальной субдукции (Шацкий и др., 2014).

Возрасты рассмотренных плагиогранитов с геохимическими характеристиками адакитов (629 ± 5 млн лет, данная работа) и эклогитов Северо-Муйского блока (631 ± 17 млн лет (Шацкий и др., 2012), 631 ± 9 млн лет (Skuzovatov et al., 2019)) перекрываются в пределах погрешности.

В Таллаинском блоке, расположенном в центральной части Каралон-Мамаканской зоны, породы каралонской толщи прорваны крупным габбро-диорит-тоналитовым интрузивным KOMплексом (датировка габбро 604 ± 17 млн лет (Рыцк и др., 2007)), гранодиоритами (605 ± 6 млн лет (Рыцк и др., 2012)), островодужными пироксенит-габброноритовыми плутонами, возраст которых оценивается в 612 ± 62 млн лет (Изох и др., 1998), гранитами падоринского комплекса с возрастом 598 ± 4 млн лет (Рыцк и др., 2007а). Схематическое изображение взаимоотношений перечисленных магматических комплексов восточной части Байкало-Муйского пояса приведено на рис. 7а.

На вулканитах каралонской серии и плагиогранитах таллаинского комплекса с размывом залегают вулканиты падринской серии с возрастом 590 ± 5 млн лет (Рыцк и др., 2004). Риолиты и гранит-порфиры падринской серии характеризуются значениями $\varepsilon_{Nd}(T) = +4.7...+5.4$ ($T_{Nd}(DM)$ составляет 1.0 млрд лет). Кислые породы толщи сформировались в начале орогенного этапа и являются континентальными вулканитами (Рыцк и др., 2004). Граниты лесного комплекса (рис. 7а) внедрились 556 ± 16 млн лет назад. Они характеризуются значениям $\varepsilon_{Nd}(T) = +3.9$, ($T_{Nd}(DM)$ около 1 млрд лет) (Рыцк и др., 2001).

Падринская вулкано-плутоническая серия перекрыта вулканокластическими, карбонатно-терригенными поздненеопротерозойскими молассовыми толщами мамаканской серии (якринская, падроканская, шумнинская, делюн-уранская свиты) (Салоп, 1964; Станевич и др., 2007).

Таким образом, плагиогранитоиды с геохимическими характеристиками адакитов, внедрившиеся 629 ± 5 млн лет назад в породы Среднемамаканского офиолитового комплекса, маркируют ранний этап плавления мафитового субстрата в поздненеопротерозойской истории складчатого пояса. Соответственно, из двух вариантов возникновения адакитов (плавление мафитовой коры в зоне субдукции, либо в основании мощной континентальной коры) для интерпретации происхождения рассматриваемых гранитоидов выбран первый, отвечающий заведомо доколлизионной стадии развития складчатого пояса.

Для западной части Байкало-Муйского пояса показано (рис. 7б), что плагиограниты серии пластовых и субпластовых тел с возрастом 658-550 млн лет (Неймарк и др., 1995) деформированы вместе с амфиболитами нюрундуканской толщи. Для амфиболитов этой толщи Sm-Nd изохронным методом было получено значение мезонеопротерозойского (1035 ± 92) возраста, исходные данные не опубликованы, в дальнейшем эта датировка не подтверждена (Рыцк и др., 2007). Гранулитовый метаморфизм основных пород. относящихся к нюрундуканской толще, проявился не ранее, чем 640 ± 5 млн лет назад. Гранулиты Северного Прибайкалья с возрастом $640 \pm 5 - 617 \pm 5$ млн лет (Kröner et al., 2015; Амелин и др., 2000) были выведены в верхние горизонты литосферы ко времени 595 ± 5 млн лет назад. Вывод сделан на основании времени кристаллизации магматического циркона из жильных и дайковых тел гранитоидов с геохимическими характеристиками адакитов (Федотова и др., 2014). Гранитоиды данного гипабиссального комплекса имеют секущие соотношения с гранулитами, троктолитами и габбро пироксенит-троктолит-габбрового комплекса Тонкого мыса (рис. 7б). Возраст расслоенного комплекса этого массива по Sm-Nd минеральной изохроне составляет 585 ± 22 млн лет (Макрыгина и др., 1993). Модельный возраст Т_{DM} троктолитов комплекса Тонкого мыса – 0.82–1.29 млрд лет ($\varepsilon_{Nd}(T)$ = = -0.5...+4.9) (Орлова и др., 2015).

Е.Ю. Рыцком и соавторами (Рыцк и др., 2007) отмечается, что близость возраста образования эклогитов восточной ветви пояса и гранулитов западной ветви указывает на сопряженность процессов высокоградного метаморфизма в Байкало-Муйском поясе.

Формирование тоналит-плагиогранит-гранитной серии ($\epsilon_{Nd}(T) = +3.2...+7.1$) пород гипабиссального комплекса Кичерской зоны востока Байкало-Муйского пояса, произошло, судя по геохимическим характеристикам, вследствие частичного плавления ювенильной неопротерозойской коры островодужного или океанического типа. Изотопный состав Nd показывает, что кора, испытавшая частичное плавление ко времени 595 ± 5 млн лет назад, имела некоторую изотопную и вещественную гетерогенность. Диапазон значений $\epsilon_{Nd}(T)$ отражает, возможно, более разнородный состав корового субстрата по сравнению с таковым во время формирования адакитовых гранитоидов восточной ветви пояса.

Накопление молассы холоднинской свиты и ее аналогов в восточной части пояса в поздненеопротерозойское время (Салоп, 1964; Станевич и др., 2007 и др.) маркирует затухание магматической активности неопротерозойского этапа развития Байкало-Муйского пояса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для системы даек постофиолитовых гранитоидов, секущих дунит-пироксенит-габбровую серию Среднемамаканских офиолитов восточной ветви Байкало-Муйского пояса, получены новые данные по составу, геохимическим, изотопногеохимическим особенностям и возрасту магматического циркона. Определен также изотопный состав Nd более ранних гранитоидов, принадлежащих Среднемамаканской офиолитовой ассоциации восточной ветви Байкало-Муйского пояса, состав и изотопные особенности гранитоидов гипабиссального комплекса Кичерской зоны западной ветви Байкало-Муйского пояса. По полученным данным сделаны следующие выводы:

1. Состав и изотопно-геохимические характеристики ($\epsilon_{Nd}(T) = -0.9; -1.3$) плагиогранитов из жильных тел мощностью не более 60 см, расположенных на уровне лейкократовых полосчатых габбро в Среднемамаканском офиолитовом комплексе, согласуются с ранее установленной супрасубдукционной природой офиолитовой ассоциации.

2. По циркону постофиолитовых тоналитов Среднемамаканского комплекса восточной ветви Байкало-Муйского складчатого пояса, получен возраст 629 ± 5 млн лет.

3. Sm-Nd изотопно-геохимические характеристики постофиолитовых гранитоидов восточной ветви Байкало-Муйского складчатого пояса ($\epsilon_{Nd}(T) = +2.5; +4.0$) в комплексе с геохимическими данными подтверждают происхождение гранитоидных магм вследствие частичного плавления мафитового субстрата, отвечающего неопротерозойской коре океанического типа.

4. Установлена принадлежность постофиолитовых тоналитов и плагиогранитов восточной части Байкало-Муйского складчатого пояса к породам адакитовых серий с высокими Sr/Y отношениями, низкими концентрациями Y и тяжелых редкоземельных элементов. Плагиогранитые магмы рассматриваются как продукты ранней стадии частичного плавления субдуцируемой ювенильной неопротерозойской коры.

5. В Кичерской зоне западной части Байкало-Муйского складчатого пояса гранитоиды адакитового типа являются частью дифференцированной от тоналитов до лейкогранитов серии пород гипабиссального комплекса, не имеющего прямой пространственной связи с однозначно интерпретируемыми офиолитовыми ассоциациями. Sm-Nd изотопно-геохимические характеристики этих пород ($\varepsilon_{Nd}(T) = +3.2...+7.1$), по всей вероятности, указывают на разнородный состав ювенильной неопротерозойской коры островодужного или океанического типа, испытавшей частичное плавление на рубеже 595 ± 5 млн лет.

благодарят С.А. Паланджяна и Авторы Г.Е. Некрасова за детальное обсуждение рукописи и важные замечания, направленные на улучшение структуры публикации, признательны В.И. Переляеву, познакомившему авторов во время совместных полевых работ с геологическим строением Среднемамаканский офиолитовой ассоциации, Т.И. Кирнозовой за помощь в оптическом изучении ииркона и М.М. Фугзан за организационную поддержку. Участники исследования благодарят Е.Ю. Рыика и его коллектив за содействие в организации полевых работ в Северном Прибайкалье и за неутомимый труд по изучению геологии и геохронологии Байкальской горной области, вдохновляюший и авторов. За полезные конструктивные вопросы, существенно прояснившие суть полученных данных, авторы искренне благодарят М.В. Лучицкую, С.А. Силантьева и О.М. Туркину.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант мол_а 16-35-00600). Исследования проведены в соответствии с планами научно-исследовательской работы ГИН РАН, тема № 0135-2019-0051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Авченко О.В., Габов Н.Ф., Козырева П.В. и др. (1988) Эклогиты Северо-Муйской глыбы: состав и генезис. Изв. АН СССР. Серия геологическая. (8), 150-158.

Амелин Ю.В., Рыцк Е.Ю., Крымский Р.Ш. и др. (2000) Вендский возраст эндербитов гранулитового комплекса Байкало-Муйского офиолитового пояса (Северное Прибайкалье): U-Pb и Sm-Nd-изотопные свидетельства. ДАН. **370**(5), 652-654.

Владимиров А.Е., Коробейников Н.К., Четвертаков И.В. (2004) Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1: 200000, изд. второе, серия Муйская, лист О-50-XXV и объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 214 с.

Габов Н.Ф., Добрецов Н.Д., Кушев В.Г. (1984) Эклогиты и эклогитоподобные породы в Северном Прибайкалье. Петрология и минералогия базитов Сибири. М.: Наука, 36-50.

Добрецов Н.Л. (1983) Офиолиты и проблемы Байкало-Муйского офиолитового пояса. Магматизм и метаморфизм зоны БАМ и их роль в формировании полезных ископаемых. **1**, 11-19.

Ефремов С.В. (2010) Раннепалеозойские адакиты Восточного Саяна. Геохимические особенности и источники вещества. *Геохимия*. (11), 1185-1201.

Efremov S.V. (2010) Early Paleozoic Adakites in the Eastern Sayan: Geochemistry and Sources. *Geochem. Int.* **48**(11), 1112-1127.

Изох А.Э., Гибшер А.С., Журавлев Д.З., Балыкин П.А. (1998) Sm-Nd данные о возрасте ультрабазит-базитовых массивов восточной ветви Байкало-Муйского офиолитового пояса. *ДАН*. **360**(1), 88-92. Клитин К.А., Домина Е.А., Риле Г.В. (1975) Строение и возраст офиолитового комплекса Байкало-Витимского поднятия Бюл. МОИП. Нов. сер., отд. геол. **80**(1), 82–94.

Колман Р.Г. (1979) Офиолиты. М.: Мир. 262 с.

Конников Э.Г., Цыганков А.А. (1992) О гетерогенности Байкало-Муйского офиолитового пояса. *ДАН*. **327**(1), 115-120.

Конников Э.Г., Посохов В.Ф., Врублевская Т.Т. (1994) О генезисе плагиомигматитов в докембрийских офиолитах Северного Прибайкалья. *Геология и геофизика*. (1), 82-88.

Конников Э.Г., Цыганков А.А., Врублевская Т.Т. (1999) Байкало-Муйский вулканоплутонический пояс: структурно-вещественные комплексы и геодинамика. М.: ГЕОС, 163 с.

Костицын Ю.А., Аносова М.О. (2013) U-Pb возраст экструзивных пород кальдеры Уксичан в срединном хребте Камчатки — применение лазерной абляции к датированию молодых цирконов. *Геохимия*. (2), 171-179.

Kostitsyn Yu.A., Anosova M.O. (2013) U-Pb Age of Extrusive Rocks in the Uxichan Caldera, Sredinnyi Range, Kamchatka: Application of Laser Ablationin Dating Young Zircons. *Geochem. Int.* **51**(2), 155-163.

Костицын Ю.А., Журавлев А.З. (1987) Анализ погрешностей и оптимизация метода изотопного разбавления. *Геохимия*. (7), 1024-1036.

Лучицкая М.В. (2002) Соотношение гранитоидного аккреционнго и адакитового магматизма на Тихоокеанской активной окраине. *ДАН*. **385**(2), 226-230.

Макрыгина В.А., Конева А.А., Пискунова Л.Ф. (1989) О гранулитах в нюрундуканской серии Северного Прибайкалья. *ДАН СССР*. **307**(1), 195-201.

Макрыгина В.А., Конников Э.Г., Неймарк Л.А. и др. (1993) О возрасте гранулит-чарнокитового комплекса в нюрундуканской свите Северного Прибайкалья (парадокс радиохронологии). ДАН. **332**(4), 486-489.

Неймарк Л.А., Ръщк Е.Ю., Гороховский Б.М. и др. (1995) О возрасте "муйских" гранитов Байкало-Витимского офиолитового пояса (U-Pb- и Sm-Nd-изотопные свидетельства). ДАН. **343**(5), 673-676.

Орлова А.В., Разумовский А.А., Ревяко Н.М. и др. (2015) Принадлежность массива Тонкий мыс к Чая-Нюрундуканскому ультрамафит-мафитовому комплексу (Северное Прибайкалье) по Sm-Nd изотопным данным. Изотопное датирование геологических процессов: новые результаты, подходы и перспективы. VI Российская конференция по изотопной геохронологии. ИГДД РАН. СПб., 204-206.

Переляев В.И. (2003) Ультрабазит-базитовые комплексы западной части Средне-Витимской горной страны. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Иркутск: ИЗК СО РАН. 20 с.

Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И. и др. (2003) Модель фомирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии. *Тихоокеанская геология*. **22**(6), 7-41.

Ревяко Н.М., Костицын Ю.А., Бычкова Я.В. (2012) Взаимодействие расплава основного состава с вмещающими породами при формировании расслоенного интрузива Кивакка, Северная Карелия. *Петрология*. **20**(2), 115-135. Рыцк Е.Ю., Амелин Ю.В., Ризванова Н.Г. и др. (2001) Возраст пород Байкало-Муйского складчатого пояса. Стратиграфия. Геологическая корреляция. 9(4), 3-15.

Рыцк Е.Ю., Макеев А.Ф., Глебовицкий В.А., Федосеенко А.М. (2004) Вендский (590 ± 5 млн лет) возраст падринской серии Байкало-Муйского складчатого пояса: U-Pb данные по циркону. *ДАН*. **397**(4), 517-519.

Рыцк Е.Ю., Ковач В.П., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В. (2007) Структура и эволюция континентальной коры Байкальской складчатой области. *Геотектоника*. (6), 23-51.

Рыцк Е.Ю., Макеев А.Ф., Глебовицкий В.А., Федосеенко А.М. (2007а) Ранневендский возраст многофазных габбро-гранитных комплексов Каралон-Мамаканской зоны Байкало-Муйского пояса: новые U-Pb данные по циркону. *ДАН*. **415**(4), 535-538.

Рыцк Е.Ю., Котов А.Б., Сальникова Е.Б. и др. (2012) U-Pb геохронология габбро-диорит-тоналит-гранодиоритовых интрузий Байкало-Муйского пояса. Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту). Иркутск: ИЗК СО РАН. 2, 57.

Рязанцев А.В., Савельева Г.Н., Разумовский А.А. (2015) Дайковые комплексы офиолитов Урала. *Гео-тектоника*. (3), 36-55.

Савельева Г.Н., Бортников Н.С., Баянова Т.С. и др. (2008) Изотопные Sm, Nd, Rb, Sr системы, захваченный Не и углеводородные газы как маркеры источников расплава и флюидного режима при формировании океанической коры Срединно-Атлантического хребта в районе 5–6° с.ш. *Геохимия*.(8), 803-817.

Savelieva G.N., Bortnikov N.S., Bayanova T.B. et al. Sm–Nd and Rb–Sr Isotopic Systems and Captured He and Hydrocarbon Gases as Markers of Melt Sources and Fluid Regime under Which the Oceanic Crust of the Mid-Atlantic Ridge Was Formed at 5° – 6° N. *Geochem. Int.* **46**(8), 745-758.

Салоп Л.И. (1964) Геология Байкальской горной области. М.: Недра, 516 с.

Силантьев С.А., Кепке Ю., Арискин А.А. и др. (2014) Геохимическая природа и возраст плагиогранит/габбро-норитовой ассоциации внутреннего океанического комплекса Срединно-Атлантического хребта на 5°10' ю.ш. *Петрология*. **22**(2), 126-146.

Скляров Е.В., Ковач В.П., Котов А.Б. и др. (2016) Бониниты и офиолиты: проблемы их соотношения и петрогенезиса бонинитов. *Геология и геофизика*. **57**(1), 163-180.

Сомсикова А.В., Федотова А.А., Переляев В.И. и др. (2019) Новые Rb-Sr и Sm-Nd изотопно-геохимические данные для пород Среднемамканского офиолитового комплекса восточной части Байкало-Муйского складчатого пояса. XXII Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П. Виноградова (29–31 октября 2019 г.). Тезисы докладов. М.: ГЕОХИ РАН, 84.

Срывцев Н.А., Халилов В.А., Булдыгеров В.В., Переляев В.И. (1992) Геохронология гранитоидов Байкало-Муйского пояса. *Геология и геофизика*. (9), 72-78.

Станевич А.М., Мазукабзов А.М., Постников А.А. и др. (2007) Северный сегмент Палеоазиатского океана в неопротерозое: история седиментогенеза и геодинамическая интерпретация. *Геология и геофизика*. **48**(1), 60-79.

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

Станевич А.М., Переляев В.И. (1997) К стратиграфии позднего докембрия Средне-Витимской горной страны. *Геология и геофизика.* **38**(10), 1642-1652.

Туркина О.М. (2002) Тоналит-трондьемитовые комплексы надсубдукционных обстановок (на примере позднерифейских плагиогранитоидов ЮЗ окраины Сибирской платформы). *Геология и геофизика*. **43**(5), 418-431.

Федотова А.А., Разумовский А.А., Хаин Е.В. и др. (2014) Этапы формирования магматических комплексов позднего неопротерозоя запада Байкало-Муйского пояса. *Геотектоника*. (4), 44-66.

Хаин Е.В., Сальникова Е.Б., Котов А.Б. и др. (2008) U-Pb возраст плагиогранитов Войкаро-Сыньинского офиолитового комплекса (Полярный Урал). ДАН. **419**(4), 524-529.

Цыганков А.А. (1998) Метавулканиты Байкало-Муйского офиолитового пояса: геохимия и корреляция. *Геология и геофизика*. **39**(9), 1133-1147.

Цыганков А.А. (2005) Магматическая эволюция Байкало-Муйского вулканоплутонического пояса в позднем докембрии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 306 с.

Шацкий В.С., Ситникова Е.С., Томиленко А.А. и др. (2012) Эклогит-гнейсовый комплекс Муйской глыбы (Восточная Сибирь): возраст, минералогия, геохимия, петрология. *Геология и геофизика*. **53**(6), 657-682.

Шацкий В.С., Скузоватов С.Ю., Рагозин А.Л., Дриль С.И. (2014) Свидетельства неопротерозойской континентальной субдукции в Байкало-Муйском складчатом поясе. *ДАН*. **459**(2), 228-231.

Castillo P.R. (2006) An overview of adakites petrogenesis. *Chinese Science Bulletin.* **51**(3), 257-268.

Condie K.C. TTG and adakites: Are they both slab melts? *Lithos.* 2005. **80**, 33-44.

Defant M.J., Drummond M.S. (1990) Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature*. (347), 662-665.

Defant M.J., Kepezhinskas P. (2001) Evidence suggests slab melting in arc magmas. *EOS*. **82**(6), 65-68.

Dobretsov N.L., Konnikov E.G., Dobretsov N.N. (1992) Precambrian ophiolite belts of southern Siberia, Russia, and their metallogeny. *Precamb. Research.* **58**, 427-446.

Drummond M.S., Defant M.J. (1990) A model for trondhjemite-tonalite-dacite genesis and crustal growth via slab melting: Archean to modern comparisons. *J. Geophys. Res.* **95**, 21503-21521.

Drummond M.S., Defant M.J., Kepezhinskas P.K. (1996) Petrogenesis of slab-derived trondhjemite-tonalitedacite/adakite magmas. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences.* **87**, 205-215.

Furnes H. and Dilek Y. (2017) Geochemical characterization and petrogenesis of intermediate to silicic rocks in ophiolites: A global synthesis. *Earth-Sci. Reviews* **166**, 1–37.

Jackson S.E., Pearson N.J., Griffin W.L., Belousova E.A. (2004) The application of laser ablation–inductively cou-

pled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chem. Geology.* **211**, 47-69.

Kröner A., Fedotova A.A., Khain E.V. et al. (2015) Neoproterozoic ophiolite and related high-grade rocks of the Baikal–Muya belt, Siberia: Geochronology and geodynamic implications. *J Asian Earth Sci.* **111**, 138-160.

Ludwig K.R. (2012) *Isoplot 3.75: A geochronological toolkit* for Microsoft Excel, Spec. Publ., no. 5, Berkeley Geochronology Center, Berkeley, California. 75 p.

Martin H., Smithies R.H., Rapp R., Moyen J.F., Champion D. (2005) An overview of adakite, tonalite-trondhjemite-granodiorite (TTG), and sanukitoid: relationships and some implication for crustal evolution. *Lithos.* **79**, 1-24.

Parfenov L.M., Badarch G., Berzin N.A. et al. (2010) Tectonic and metallogenic model for Northeast Asia. Nokleberg W.J. (Ed.) Metallogenesis and tectonics of Northeast Asia. U.S. Geological Survey Professional Paper. **1765**, 9-1-9-55.

Petford N., Atherton M. (1996) Na-rich partial melts from newly underplated basaltic crust: the Cordillera Blanca Batholith, Peru. J. Petrol. **37**(6), 1491-1521.

Pfänder J.A., Jochum K.P., Kozakov I. et al. (2002) Coupled evolution of back–arc and island arc–like mafic crust in the late-Neoproterozoic Agardagh Tes–Chem ophiolite, Central Asia; evidence from trace element and Sr–Nd–Pb isotope data. *Contrib. Mineral. Petrol.* **143**, 154-174.

Skuzovatov S., Shatsky V., Wang K.L. (2019) Continental subduction during arc-microcontinent collision in the southern Siberian craton: Constraints on protoliths and metamorphic evolution of the North Muya complex eclogites (Eastern Siberia). *Lithos.* **342–343**, 76-96.

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

Tanaka T., Togashi S., Kamioka H. et al. (2000) JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.* **168**(3–4), 279-281.

Taylor B., Martinez E. (2003) Back-arc basin basalt systematics. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **210**(3–4), 481-497.

Taylor S.R. and McLennan S.M. (1985) *The continental crust: Its composition and evolution*. Oxford: Blackwell Scientific. 311 p.

van Achterbergh E., Ryanm C.G., Griffin W.L. (1999) GLITTER: On-line interactive data reduction for the Laser Ablation ICP-MS microprobe Proceedings of the 9th V.M. Goldschmidt Conference. Cambridge. Massachusetts. 305 p.

Wiedenbeck M., Allé P., Corfu F. et al. (1995) Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostandards Newsletter*. **19**(1), 1-23.

Xu J.F., Shinjo R., Defant M.J. et al. (2002) Origin of Mesozoic adakitic intrusive rocks in the Ningzhen area of east China: Partial melting of delaminated lower continental crust? *Geology*. **30**(12), 1111-1114.
РАВНОВЕСНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ ОЛИВИНА. СОПОСТАВЛЕНИЕ С МОДЕЛЬНЫМ ЭКСПЕРИМЕНТОМ

© 2021 г. М. В. Мироненко^{*a*, *}, Е. С. Сидкина^{*a*, **}, В. Б. Поляков^{*b*, ***}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия ^bИнститут экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, ул. Академ. Осипьяна, д. 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

> *e-mail: mironenko@geokhi.ru **e-mail: sidkinaes@yandex.ru ***e-mail: polyakov@iem.ac.ru Поступила в редакцию 09.12.2019 г. После доработки 20.02.2020 г. Принята к публикации 25.02.2020 г.

На основе баз данных и программ GEOCHEO М и GEOCHEO Isotope выполнены расчеты протекания химических взаимодействий во времени в закрытой системе "водный раствор 0.495 M NaCl и 0.0194 М NaHCO₃ + оливин (Fo91)" для 200 и 320°С и давления 350 бар. Соотношение масс раствора и породы, выбранные температуры и давление, состав и размер зерен оливина, состав водного раствора, а также длительность взаимодействий соответствуют экспериментам, описанным в статьях McCollom et al., 2016: McCollom, 2016. Изменен лишь изотопный состав углерола NaHCO₂, В отличие от эксперимента, вместо NaH¹³CO₃ для расчетов принят изотопный состав углерода белемнита из формации Пи-Ди, Южная Каролина, США. Результаты расчетов сопоставлены с результатами экспериментов. Новообразованная минеральная ассоциация, как и в экспериментах, представлена высокомагнезиальными серпентином и бруситом, магнетитом и при 200°С подчиненным количеством магнезита. Рассчитанная скорость серпентинизации оливина близка к экспериментальной. В отличие от эксперимента, расчеты дают значительно более высокие содержания метана в растворе. Это объясняется неучетом кинетических ограничений реакции взаимодействия растворенной углекислоты морской воды с водородом, образующимся в системе. Рассчитано фракционирование изотопов углерода между карбонатом водного раствора, новообразованными углеводородами и магнезитом. Углеводороды существенно обогащены легким изотопом в сравнении с карбонатом раствора и, при 200°С, магнезитом.

Ключевые слова: серпентинизация оливина, равновесно-кинетическое моделирование, абиогенный синтез метана, фракционирование изотопов углерода DOI: 10.31857/S0016752521010052

введение

Флюиды, образующиеся при интенсивной серпентизации ультраосновных океанических пород, часто обогащены метаном и водородом (Charlou et al., 2010; Etiope, Sherwood, 2013). Образование водорода в этом процессе можно упрощенно описать реакцией оливина с морской водой, приводящей к образованию хризотила, брусита и магнетита: $(Mg,Fe)_2SiO_4 + H_2O \rightarrow Mg_3Si_2O_9(OH)_4 + Mg(OH)_2 + Fe_3O_4 + H_2$. Метан может образоваться в реакции водорода с растворенным неорганическим углеродом (PHУ) морской воды: $4H_2 + CO_2 = CH_4 + 2H_2O$. Однако, экспериментальные исследования показали, что эта реакция имеет достаточно жесткие кинетические ограничения и протекает очень медленно в отсут-

ствие специфических катализаторов (Horita, Berndt, 1999; Charlou et al., 2010).

В разработанной нами равновесно-кинетической модели скорость серпентинизации определяется скоростью реакции конгруэнтного растворения оливина. Эксперименты по серпентинизации оливина, детально описанные в (McCollom et al., 2016; McCollom, 2016), предоставляют достаточно редкую возможность проверки и верификации этой модели. В данной работе мы моделировали крайние ситуации в отношении метанообразования в этой модели: (1) образование метана и его гомологов (этан и пропан) запрещено; (2) кинетические ограничения на формирование углеводородов (метан, этан и пропан) отсутствуют.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Равновесно-кинетическая модель необратимых химических взаимодействий в системе "растворпорода" описана в (Мироненко, Золотов, 2012; Zolotov, Mironenko, 2007). Она основана на принципе частичного равновесия (Helgeson et al., 1970), который сводится к следующим допущениям: наиболее медленными химическими взаимодействиями в системе являются реакции растворения минералов; гомогенные реакции в растворе протекают практически мгновенно, т.е. все компоненты раствора находятся в равновесии друг с другом¹; реакции осаждения протекают быстро и контролируются насыщением. Моделирование заключается в последовательном расчете серии частичных равновесий в системах, валовый химический состав которых рассчитывается из состава водного раствора на предылушем временном шаге с учетом масс и состава минералов, растворившихся в течение данного шага за время Δt . Кинетика растворения большинства минералов при постоянном рН достаточно хорошо описывается реакциями псевдо-нулевого порядка (Brantlev, 2004) с соответствующим замедлением при приближении к насыщению (Lasaga, 1981). Для того, чтобы изменение рН на каждом шаге по времени не приводило к существенным изменениям в скоростях растворения, продолжительность временного шага Δt должна быть достаточно малой, в ходе расчета Δt регулируется автоматически.

Равновесно-кинетическая модель реализована на основе комплекса GEOCHEQ_M (Мироненко и др., 2008). Основу базы термодинамических данных составляет известная база SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) с многочисленными дополнениями. Для наиболее важных силикатов, алюмосиликатов, карбонатов, оксидов, гидроксидов в ней также содержатся значения кинетических параметров для расчета скоростей конгруэнтного растворения минералов в зависимости от pH для 25°C, а также энергии активации этих реакций.

Для численного воспроизведения экспериментов по серпентинизации оливина в базу данных и вычислительную программу GEOCHEQ_M были внесены некоторые дополнения. Поскольку возникла необходимость учитывать образование железосодержащего брусита, то введена информация по термодинамическим свойствам амакинита Fe(OH)₂cr из (Иориш и др., 1978–2004). Кроме того, поскольку наиболее реалистичные, на наш взгляд, описания кинетики растворения оливина (Fo91) и брусита не укладываются в формализмы, принятые в базе GEOCHEQ_M, текущие скорости растворения этих минералов рассчитывались индивидуально (для оливина по уравнению

lg*r*(pH, *T*) = lg*A* –
$$\frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T}\right)$$
 – *n*pH, lg*A* = 0.54 ± ± 0.14, E_a = 42.6 ± 0.8 kJ/mol, *n* = 0.50 ± 0.004 из (Rosso, Rimstidt, 2000) и для брусита по форму-

ле
$$r = A_a \exp(-E_a/RT) \left(\frac{a_{\rm H^+}^2}{a_{{\rm Mg}^{2+}}^2}\right)^{4/3}$$
, $A_a = 1.7 \times$

× 10⁻³ mol/cm²/s, $E_a = 46$ kJ/mol из (Declerq, Oekers, 2014)).

Так как модель должна предусматривать возможность образования эволюционирующих по составу твердых растворов, возникает задача различать твердые растворы одного минерала, образующиеся или растворяющиеся на различных временных интервалах. Для этого потенциальные твердые растворы серпентин и брусит были разбиты на серию дискретных минералов с фиксированной формулой, отличающихся по содержанию конечных миналов на 0.002 стехиометрические единицы. Свободные энергии этих промежуточных членов рассчитывались по модели идеального смешения, при этом изоморфное вхождение Fe(III) в серпентин не учитывалось. При расчете фракционирования изотопов углерода между возможными магнезитом, сидеритом и водным раствором, также была использована модель идеальных твердых растворов изотопологов магнезита Mg(¹²C, ¹³C)O₃ и сидерита Fe(¹²C,¹³C)O₃. Однако, полагалось, что на стадии осаждения этих карбонатов происходит изотопное переуравновешивание минералов на каждом шаге по времени, а при растворении эти минералы растворяются конгруэнтно, т.е. с сохранением изотопного состава.

Изотопные равновесия. Для одновременного расчета химических и изотопных по углероду равновесий методом минимизации свободной энергии Гиббса, база термодинамических данных GEOCHEO (Мироненко и др., 2000) была модифицирована в GEOCHEQ_Isotope (Mironenko et al., 2018) за счет добавления изотопа ¹³С в качестве нового независимого компонента (химического элемента). Соответственно, в список вешеств базы данных добавлены редкие изотопологи ряда важнейших углеродсодержащих веществ, для которых были критически оценены и согласованы β-факторы и аппроксимированы их температурные зависимости (Mironenko et al., 2018). Это позволяет рассчитывать свободные энергий Гиббса редких изотопологов. Поскольку значения β-фак-

¹ Следует отметить, что этот постулат оставляет вне рассмотрения достаточно медленные гомогенные окислительно-восстановительные реакции, например, окисление Fe(II) в кислых растворах. И, если кинетику окисления Fe(II) можно достаточно корректно учесть в рамках сделанных предположений (Zolotov, Mironenko, 2007), поскольку окисленное железо(III) практически полностью выводится из раствора в виде гематита, то учет кинетики образования метана из новообразованного водорода и растворенного CO₂, возможного в рассматриваемой здесь системе, крайне затруднителен.

торов растворенных ${}^{13}CH_4$, аq, ${}^{13}C_2H_6$, аq, ${}^{13}C_3H_8$, аq неизвестны, их величины приняты равными β -факторам газообразных веществ.

Совокупность информации, содержащейся в базах данных GEOCHEQ_М и GEOCHEQ_Isotope, позволила сформировать массив входных данных для равновесно-кинетического моделирования гидротермальной серпентинизации с учетом фракционирования изотопов углерода.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И РАСЧЕТНОЙ СИСТЕМ

В экспериментах (McCollom et al., 2016; McCollom, 2016) лишь в единичном случае для 300°С, при понижении давления до 100 бар и впрыскивании дополнительного водорода в систему, зафиксированы существенные концентрации метана с содержанием в нем ¹³CH₄ 53%, т.е., введенный в раствор изотоп ¹³С участвует в метанообразовании. В экспериментах при давлении 350 бар газовая фаза не образуется. Как правило, концентрации СН₄, ад очень низки (моляльности порядка $n \times 10^{-5}$). При этом изотопный состав образующегося метана соответствует природному (табл. 1 в McCollom, 2016). Введенный в раствор изотоп ¹³С не участвует в реакции метанообразования. Только в одном опыте при 320°С зафиксированы повышенные (250 × 10⁻⁶) концентрации метана с содержанием ¹³CH₄, существенно отличающимся от природного (6%). Эти данные указывают на то, что в образовании метана преимущественно участвовал рассеянный углерод природного состава, присутствующий в оливине, но при этом в (McCollom, 2016) присутствие органического углерода в оливине не отмечается.

Мы промоделировали в двух вариантах (с возможностью образования метана и без) два эксперимента: (1) при температуре 200°С продолжительностью 3331 ч и (2) 320°С продолжительностью 2087 ч. Давление в обоих случаях составляло 350 бар. В этих экспериментах к фракции 53-212 мкм оливина Fo₉₁ (химический состав примерно соответствует формуле Mg_{1.82}Fe_{0.18}SiO₄) добавляли в соотношении W/R = 2.55 водный раствор 0.495 M NaCl и 0.0194 M NaH¹³CO₃, имитирующий морскую воду. Расчетные величины рН этого раствора составляют 7.87 для 200°С и 8.50 для 320°С. В отличие от экспериментов, для расчетов был принят исходный изотопный состав соды ${}^{13}C/{}^{12}C = 0.0112372$ ($\delta^{13}C = 0$ относительно стандарта PDB – карбоната раковин белемнита позднемелового возраста из формации Пи-Ди, Южная Каролина, США (Галимов, 1968)). Для исходной навески оливина мы рассчитали площадь поверхности сферических зерен оливина диаметра 132.5 мкм (среднее арифметическое между 53 и

212). В эксперименте площадь удельной поверхности фракции оливина была определена экспериментально BET-методом по величине сорбции азота и составила $0.59 \pm 0.02 \text{ м}^2/\text{г}$ (McCollom et al., 2016). Мы приняли, коэффициент доступности поверхности зерен раствору равным 0.2. В дальнейшем, по мере растворения оливина и соответствующего уменьшения размера его зерен, площадь поверхности постоянно пересчитывалась. Размер зерен всех вторичных минералов предполагался постоянным — 0.01 мм, увеличивалось лишь их число, поверхность зерен считалась полностью доступной раствору; вторичные минералы не изменяли доступности поверхности зерен первичного оливина.

Расчеты частичных равновесий проводились в 9-компонентной системе Н-О-12С-13С-Мg-Fe-Si-Na-Cl. Неидеальность водного флюида рассчитывалась по уравнению Дебая-Хюккеля (второе приближение). В водном растворе рассматривались 38 частиц: H₂O, OH⁻, H⁺, H₂, O₂, $^{12}CH_4aq$, $^{13}CH_4aq$, $^{12}C_2H_6aq$, $^{13}C_2H_6aq$, $^{12}C_3H_8aq$, $^{13}C_{3}H_{8}aq$, $^{12}CO_{2}aq$, $^{13}CO_{2}aq$, $H^{12}CO_{3}^{-}$, $H^{13}CO_{3}^{-}$, $^{12}CO_{3}^{2-}$, ¹³CO₃²⁻, Fe²⁺, FeO, FeOH⁺, FeCl⁺, FeCl₂, FeO⁺, FeO₂⁻, Fe³⁺, Mg²⁺, MgCl⁺, MgHSiO₃⁺, MgOH⁺, SiO₂, HFeO₂, HFeO₂, HSiO₃, Na⁺, Cl⁻, NaCl, NaHSiO₃, NaOH. В газовой фазе 11 частиц: ¹²CH₄, ¹³CH₄, ${}^{12}C_2H_6, \, {}^{13}C_2H_6, \, {}^{12}C_3H_8, \, {}^{13}C_3H_8, \, {}^{12}CO_2, \, {}^{13}CO_2, \, H_2, \, O_2,$ H₂O. В качестве возможных минералов рассматривались: оливин Mg₁₈₂Fe₀₁₈SiO₄; серпентины фиксированного состава (промежуточные члены твердого раствора хризотил-гриналит $(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4);$ магнетит Fe₃O₄; промежуточные члены твердого раствора брусит-амакинит (Mg,Fe)(OH)₂; твердые растворы изотопологов магнезита Mg(¹²C,¹³C)O₃, сидерита $Fe({}^{12}C, {}^{13}C)O_2$ и графита; кварц.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Первая серия расчетов проведена для ситуации, когда был наложен запрет на образование метана, этана и пропана. На рис. 1 показаны рассчитанные минеральные трансформации в системе во времени для температур 200 и 320°С и давления 350 бар. Количества растворившегося за время взаимодействия оливина для обеих температур близки к зафиксированным по окончании экспериментов (рис. 1а, 1г). Это свидетельствует об адекватности используемой нами равновеснокинетической модели и корректности параметров кинетических уравнений конгруэнтного растворения высокомагнезиального оливина. Вторичные минеральные ассоциации соответствуют полученным в экспериментах: высокомагнезиальный серпентин, магнетит, брусит (рис. 16, 1д).



Рис. 1. Рассчитанные массы растворившегося оливина (а, г); массы новообразованных серпентина и магнетита, массы и химические составы брусита (б, д); масса магнезита (в) для 200 и 320°С во времени в отсутствии синтеза метана.

Согласно расчетам, при 200°С вначале образуется небольшое количество магнезита, который впоследствии слегка растворяется, далее выпадает брусит. В (McCollom et al., 2016) отмечается присутствие малых количеств карбонатов в большинстве экспериментов (рис. 4, McCollom et al., 2016), хотя тщательная проверка результатов эксперимента с оливином при 320° его не обнаружила (McCollom et al., 2016, с. 184).

Рассчитанный состав серпентина оказался более магнезиальными (99 мол. %), чем в экспериментах (97—96 мол. %) и показал удивительное постоянство независимо от температуры и степени серпентинизации оливина.

В наших расчетах для 200°, образование брусита начинается после окончания осаждения магнезита, примерно через 540 ч. При 320°С брусит начинает выпадать уже в конце первого часа с начала взаимодействий. Рассчитанная магнезиальность брусита, в отличие от серпентина, варьирует в более широких пределах 93–99 мол. % (в экспериментах 92–99). При этом, как и в экспериментах (рис. 5, МсСоllom et al., 2016) его железистость увеличивается с падением температуры. Кроме того, она постепенно увеличивается в ходе серпентинизации (рис. 16, 1д).

На рис. 2а и 2в показано расчетное изменение кислотности водного раствора по мере серпентинизации оливина для 200°С и 320°С. В первом случае рН возрастает от исходного 7.87 до 8.34 в течение примерно 540 ч с начала эксперимента, пока происходит осаждение магнезита, а затем остается практически постоянным. Во втором случае рН раствора составляет 8.50 на протяжении всего времени взаимодействий, так что в этом случае скорость растворения оливина также постоянна. На рис. 26, 2г показаны рассчитанные концентрации растворенного во флюиде водорода при 200 и 320°С в сравнении с измеренными в ходе и в конце экспериментов (табл. 2, McCollom et al.,



Рис. 2. Рассчитанные кислотности флюида (а, в) и концентрации водорода (б, г) для 200 и 320°С во времени при запрете образования метана.

2016; табл. 1, McCollom, 2016). Рассчитанные для 320°С концентрации водорода превышают измеренные не более чем втрое, для 200°С – на порядок. На наш взгляд, эти различия вполне допустимы и могут быть объяснены как ошибками анализа, связанными с возможной частичной потерей водорода при анализе малых аликвот раствора, так и с упрощениями, принятыми в модели. На вероятную потерю значимого количества водорода в эксперименте указывает и то обстоятельство, что измеренные концентрации водорода значительно меньше, чем должны быть согласно стехиометрии реакций серпентинизации, приведенных в табл. 8 из (McCollom et al., 2016) для различных температур. Рассчитанные нами концентрации оказались чуть ниже, чем следует из этих уравнений реакций.

Вторая серия расчетов касается крайней ситуации, когда какие-либо кинетические ограничения для образования углеводородов (метана, этана, пропана) отсутствуют, то есть эти химические реакции могут протекать быстро. Минеральные преобразования в ходе серпентинизации при 200 и 320°С показаны на рис. 3а–3д. Они очень схожи с полученными ранее в системе, не содержащей углеводороды. Основные отличия касаются количества и железистости брусита. В присутствии метана масса новообразованного брусита заметно возрастает, при этом он представлен более магнезиальными членами.

Рассчитанные концентрации метана и водорода во флюиде для 200 и 320°С показаны на рис. 4а, 4б. При 200°С концентрации метана существенно превышают содержания водорода, для 320° наблюдается обратная картина — доминирует водород. Метан по сути является единственным углеводородом, образовавшимся в системе, рассчитанные моляльности растворенных этана и пропана по окончании взаимодействий составляют соответственно около 7 × 10⁻⁹ и 5 × 10⁻¹³ для 200°С и 5 × 10⁻¹⁰ и 1 × 10⁻¹³ для 320°С.

Появление метана в системе заметно сказалось на рассчитанном режиме кислотности флюида в ходе серпентинизации (рис. 4а, 4в). Если раньше при 200° после выпадения магнезита pH оставался постоянным, то теперь он слегка возрастает от 8.35 до значения 8.39. При 320°С кислотность плавно растет во всем временном интервале от pH 8.50 до 8.54.

Фракционирование изотопов углерода между компонентами флюидной фазы и магнезитом для 200°С показано на рис. 5а. Моделирование изотопного состава магнезита имело свои особенности, как отмечено выше. На первом этапе (от 0 до 535 ч, рис. 3в) магнезит осаждается в равновесии с раствором. На этом этапе происходит незначительное, но последовательное, обогащение магнезита, как и гидролизованных форм PHУ, тяжелым изотопом ¹³С, вызванное образованием обедненных этим изотопом органических соединений, в основном метана. На втором этапе изотопное фракционирование при конгруэнтном растворении магнезита полагали равным нулю. Это обстоятельство связано с тем, что для проявления изотопных эф-



Рис. 3. Рассчитанные массы растворяющегося оливина (а, г); массы новообразованных серпентина и магнетита, массы и химические составы брусита (б, д); масса магнезита (в) для 200 и 320°С во времени в системе с образованием метана.



Рис. 4. Рассчитанные изменения pH (а, в); концентрации водорода и метана (б, г) для 200 и 320°С во времени в системе с образованием метана.



Рис. 5. Рассчитанное фракционирование изотопов углерода между компонентами флюида и магнезитом для 200°С (а) и между компонентами флюида для 320°С (б).

фектов при растворении необходимо выполнение условия 1/*St* = *Pe* = *vl*/*D* ≪ 1 (Поляков, 1989), *St* и Ре – критерии Стэнтона и Пекле (диффузионный), *v* – линейная скорость растворения кристалла, l – размер кристалла, D – скорость диффузии углерода в магнезите. Скорость диффузии в твердом теле мала и поэтому обычно при растворении имеет место $1/St = Pe \gg 1$, а, следовательно, изотопные эффекты незначительны. Таким образом на втором этапе (свыше 535 ч) изотопный состав магнезита не изменяется. δ^{13} С гидролизованных форм РНУ продолжает незначительно увеличиваться за счет образования органических соединений, как и на первом этапе. Изотопный состав растворенного органического углерода (РОУ) в целом близок к изотопному составу метана, концентрация которого на несколько порядков превосходит концентрации остальных компонентов РОУ. Изменяется от $\delta^{13}C = -28.4\%$ в начале реакции до = -26.9% в конце процесса через 3350 ч. Примерно на ту же величину ~1.5% увеличивается и δ^{13} С суммарного РНУ, от 0.12 до 1.67‰.

При 320°С магнезит не образуется (рис. 5б). Изотопный состав РНУ последовательно обогащается тяжелым изотопом (от δ^{13} C = 0‰ до δ^{13} C = 1.5‰) за счет образования РОУ, в основном метана, с низкими значениями δ^{13} C (от –15.8 до –14.6‰).

выводы

Предпринятая попытка численно, с помощью равновесно-кинетической модели, воспроизвести результаты детально описанных модельных экспериментов по серпентинизации оливина (McCollom et al., 2016; McCollom, 2016) показала, что, несмотря на схематичность модели, осно-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

ванной на принципе частичного равновесия, она удовлетворительно описывает скорости коррозии оливина и образования вторичных минералов, химический состав минеральных твердых растворов, генерацию водорода.

Термодинамическое моделирование в предположении частичного равновесия показывает, что метан должен образовываться в системе в значительных количествах, что согласуется с (Delacour et al., 2008; Proskurowski et al., 2008).

При этом рассчитанное фракционирование изотопов углерода при равновесном синтезе метана сопоставимо с измеренным в природных флюидах.

Работа частично выполнена по теме госзадания 0137-2019-0016 "Моделирование гидрогеохимических и гидротермальных процессов для решения фундаментальных и прикладных задач" и частично по гранту РФФИ № 19-05-00865а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

Галимов Э.М. (1968) Геохимия стабильных изотопов углерода. Изд-во: Недра. 226 с.

Иориш В.С., Аристова Н.М., Бергман Г.А., Горохов Л.Н., Гусаров А.В., Ежов Ю.С., Куликов А.Н., Осина Е.Л., Шенявская Е.А., Хандамирова Н.Э., Юнгман В.С. (1978–2004) Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука. Т. **5**. Табл. 2080.

Мироненко М.В., Золотов М.Ю. (2012) Равновеснокинетическая модель взаимодействий вода-порода. *Геохимия*. (1), 3-9.

Mironenko M.V., Zolotov M.Yu. (2012) Equilibrium–kinetic model of water–rock interaction. *Geochem. Int.* **50**(1), 1-7.

Мироненко М.В., Акинфиев Н.Н., Мелихова Т.Ю. (2000) GEOCHEQ – комплекс для термодинамического моделирования геохимических процессов. *Вестник* *ΟΓΓΓΓΓΗ PAH.* **5**(15). (URL: http: //www.scgis.ru/ russian/cp1251/h_dggms/5_000/term10).

Поляков В.Б. (1989) Изотопный эффект, лимитируемый диффузией, при протекании гетерогенной реакции в кинетической области. Теория. *Химическая физика*. **8**(11), 1539-1541.

Charlou J.L., Donval J.P., Konn C., Ondréas H., Fouquet Y. (2010) High production and fluxes of H_2 and CH_4 and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge. Diversity of Hydrothermal Systems on Slow-Spreading Ocean Ridges, eds. Rona P., Devey C., Dyment J., Murton B. Washington, DC: American Geophysical Union, 265-296.

Declercq J., Oelkers E.H. (2014) CarbFix Report PHRE-EQC mineral dissolution kinetics database. Geoscience Environement Toulouse, 197 p.

Delacour A., FruEh-Green G.L., Bernasconi S.M., Schaeffer Ph., Kelley D.S. (2008) Carbon geochemistry of serpentinites in the Lost City Hydrothermal System (30_N, MAR). *Geochim. Cosmochim. Acta*. **72**, 3681-3702.

Etiope G., Sherwood L.B. (2013) Abiotic methane on Earth. *Rev. Geophys.* **51**, 276-299.

Helgeson H.C., Brown T.H., Nigrini A., Jones T.A. (1970) Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **34**(5), 569-592. Lasaga A.C. (1981) Transition state theory, in *Kinetics of Geochemical Processes. Rev. Mineral.* **8**, edited by A.C. Lasaga and R.J. Kirkpatrick, 135-169.

McCollom T.M., Klein F., Robbins M., Moskowitz B., Berquor T.S., JoEns N., Bach W., Templeton A. (2016) Temperature trends for reaction rates, hydrogen generation, and partitioning of iron during experimental serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **181**, 175-200.

McCollom T.M. (2016) Abiotic methane formation during experimental serpentinization of olivine. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **113**(49), 13965-13970.

Mironenko M.V., Polyakov V.B., Alenina M.V. (2018) Simultaneous calculation of chemical and isotope equilibria using the GEOCHEQ_Isotope software: carbon isotopes. *Geochem. Int.* **56**(13), 1354-1367.

Proskurowski G. et al. (2008) Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. *Science*. **319**(5863), 604-607.

Rosso J.J., Rimstidt J.D. (2000) A high resolution study of forsterite dissolution rates. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**(5), 797-811.

Zolotov M.Yu., Mironenko M.V. (2007) Timing of Acid Weathering on Mars: A Kinetic-Thermodynamic Assessment. J. Geophys. Research, [Planets]. **112** E07006, https://doi.org/10.1029/2006JE002882

ПОСЛОЙНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ КАПСКОЙ КОТЛОВИНЫ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА

© 2021 г. А. В. Дубинин^{а, *}, Е. Д. Бережная^а

^аИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Нахимовский проспект, 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: dubinin@ocean.ru Поступила в редакцию 12.09.2019 г. После доработки 26.02.2020 г. Принята к публикации 27.02.2020 г.

Проведено исследование содержания элементов платиновой группы (ЭПГ) Pt, Ir, Pd, Ru и Au в различающихся по морфологии и в отдельных слоях Fe-Mn конкреций Капской котловины Атлантического океана. Послойный анализ Fe-Mn конкреций и корки показал, что элементы группы платины накапливаются в железомарганцевых оксигидроксидных слоях относительно глинистых ядер и субстрата корки. Элементы группы платины концентрируются в гидрогенных (седиментационных) слоях конкреций в большей степени, чем в слоях со значительным влиянием окислительного и субокислительного диагенеза. Показано, что Au не накапливается в Fe-Mn конкрециях. Причиной преимущественного накопления платины относительно палладия в конкрециях является процесс оксидативной сорбции на взвешенных в морской воде оксигидроксидах марганца. Увеличение скорости роста конкреций в процессах поставки диагенетического вещества из осадков сопровождается ростом величины Mn/Fe в составе конкреций. Показано, что рост Mn/Fe в конкрециях приводит к уменьшению величины Pt/Pd, что свидетельствует о доминирующей роли гидрогенного вещества при поставке элементов группы платины в конкрецию. Содержания иридия и рутения коррелируют с содержаниями платины и церия.

Ключевые слова: элементы группы платины, золото, Fe–Mn конкреции, гидрогенное вещество, окислительный и субокислительный диагенез, Капская котловина

DOI: 10.31857/S0016752521010039

введение

Группа элементов платины включает в свой состав 6 элементов – Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt. Они различаются степенями окисления в природных процессах и склонностью к образованию комплексных соединений в морской воде (Ravizza, Hole, 2001; Byrne, 2002). По этой причине их поведение в растворе океанских вод и донных отложениях может заметно различаться. Низкие содержания ЭПГ в океанской воде и донных отложениях, а также различия в химических свойствах заметно осложняют методы определения платиноидов. Наибольшие содержания в океанской воде характерны для платины (0.19–1.6 pmol/L) и палладия (0.2-0.6 pmol/L) (Hodge et al., 1985; Colodner et al., 1993; Suzuki et al., 2014; Fischer et al., 2018). Содержания остальных металлов группы платины заметно меньше: от 0.0005 для иридия до 0.1 pmol/L для родия (Anbar et al., 1996; Bertine et al., 1993; Ravizza, Hole, 2001).

В океанских отложениях (осадки, Fe–Mn корки) геохимия платины и палладия изучена в наибольшей степени. Содержание платины и палладия в верхней коре составляет 2.7 и 1.9 ppb соответственно (Terashima et al., 2002). Оба элемента накапливаются в ряду от терригенных до гемипелагических и пелагических осадков (до 30 для Pt и 20 ppb для Pd). Палладием обогащены кремнистые илы в зоне повышенной биопродуктивности в центральной части Тихого океана (Terashima et al., 2002). Причина этого обогащения не ясна. Обогащение платиной и иридием осадков пелагиали связано с их накоплением в Fe-Mn оксигидроксилах. рассеянных в осалках (Colodner et al., 1992: Terashima et al., 2002). При диагенезе осадков происходит перераспределение платины и иридия вместе с перераспределением марганца (Colodner et al., 1992). Платина, иридий и рутений обогащают Fe-Mn конкреции относительно вмещающих осадков (Goldberg, Koide, 1990).

Железомарганцевые оксигидроксидные отложения в океане представлены корками, конкрециями и марганцевыми микроконкрециями. Состав этих отложений характеризуется высоким накопле-

нием редких элементов относительно океанских осадков. Особо выделяются заметным обогащением кобальт, медь, никель, редкоземельные элементы и иттрий, а также платина. Основной источник вещества для гидрогенных Fe-Mn корок - взвешенные оксигидроксиды Mn и Fe. Корки характеризуются близким к 1 отношением Mn/Fe и максимальным среди оксигидроксидных отложений накоплением кобальта, церия и платины (Hein et al., 2013). Главное отличие состава Fe-Mn корок от Fe-Mn конкреций и микроконкреций состоит в том, что конкреции и микроконкреции формируются под заметным влиянием процессов раннего диагенеза осадков. Диагенетическое перераспределение вещества в пелагических осадках приводит к стяжению (аккреции) частиц оксигидроксидов железа и марганца (окислительный диагенез) и восстановлению оксигидроксидов марганца органическим веществом осадков (субокислительный диагенез) (Dymond et al., 1984). Восстановление марганца возможно не только органическим веществом, но и также Fe(II) из вулканокластических пород, разрушаемых в процессах гальмиролиза на дне океана. В ходе субокислительного диагенеза восстановленный марганец(II) мигрирует в зону более высокого окислительно-восстановительного потенциала и окисляется до Mn(IV) растворенным кислородом или нитрат-ионом. Повышенный поток марганца в конкреции и микроконкреции приводит к увеличению Mn/Fe в составе этих отложений. Диагенетическое накопление марганца сопровождается дополнительным накоплением никеля, таллия, лития, кадмия, молибдена и других элементов (Dymond et al., 1984; Hein et al., 2013). Повышенный поток марганца в диагенезе ведет к увеличению скорости роста Fe–Mn конкреций (и микроконкреций), что обычно приводит к снижению содержаний элементов, поставка которых связана с осаждением взвешенного гидрогенного вещества из водной толщи (кобальт, редкоземельные элементы, торий) (Dymond et al., 1984; Дубинин, Успенская, 2006). Для гидрогенных конкреций с величиной Mn/Fe близкой к 1 характерны низкие скорости роста -1-2 мм за 10^6 лет. В диагенезе с ростом величины Mn/Fe возрастают и скорости аккумуляции вещества конкрециями, достигая величин 100-200 мм за 10⁶ лет (Dvmond et al., 1984).

Гидрогенные Fe—Mn корки накапливают элементы группы платины (Pt, Ru, Rh, Ir) в большей степени, чем Fe—Mn конкреции. Содержания платины в гидрогенных корках нередко превышают 500 ppb. В свою очередь, немногочисленные данные свидетельствуют, что гидрогенные конкреции накапливают больше платиноидов, чем их диагенетические разности (Stüben et al., 1999; Cabral et al., 2009). Палладий, входящий в одну подгруппу с платиной, не накапливается в оксигидроксидных отложениях марганца и железа. Механизм концентрирования платины относительно палладия в гидрогенных корках связан с окислением Pt(II) до Pt(IV) на поверхности оксигидроксидов марганца и вхождением платины в структуру δ -MnO₂ (Maeno et al., 2016). Палладий находится в морской воде в виде Pd(II) и не способен окисляться в морской среде. Величина Pt/Pd может быть показателем вклада гидрогенного источника в веществе железомарганцевых отложений (Hodge et al., 1985; Cabral et al., 2009). Остальные платиноиды в океанских отложениях изучены в гораздо меньшей степени и механизмы их накопления малоизвестны (Anbar et al., 1996; Goldberg, Koide, 1990; Stüben et al., 1999). Иридий и рутений могут находиться в морской среде в двух степенях окисления 3+ и 4+. Оба элемента накапливаются в оксигидроксидных отложениях океана относительно осадков (Goldberg, Koide, 1990). В Fe–Mn корках накопление платиноидов и золота относительно морской воды может быть представлено рядом Ir > Pt > Ru > Rh > Au = Pd(Stüben et al., 1999).

Содержание золота в морской воде составляет 0.05–0.15 pmol/L (Falkner, Edmond, 1990). Золото в осадках океана присутствует в концентрации до 8 ppb, причем его содержание в терригенных и пелагических осадках не различается (Terashima et al., 2002). Содержание золота в конкрециях и корках обычно менее 3 ppb (Stüben et al., 1999). В железомарганцевых корках золото и платина может присутствовать в виде самородного металла размером несколько микрон (Батурин и др., 2005).

Данные о накоплении ЭПГ и золота в железомарганцевых конкрециях известны из немногочисленных работ (Hodge et al., 1985; Goldberg, Koide, 1990; Stüben et al., 1999, Cabral et al., 2009, Guan et al., 2017; Berezhnaya et al., 2018). Этих работ намного меньше, чем таковых для корок. Изучение Fe-Mn конкреций проводилось в отдельных районах Мирового океана и только для валовых проб отложений. Распределение группы платины и золота неизвестно при послойном изучении конкреций. В данной работе будет рассмотрено поведение элементов группы платины и золота в конкрециях Капской котловины (Атлантический океан). Вариации содержаний элементов будут впервые показаны при послойном изучении Fe-Mn конкреций из Капской котловины Атлантического океана (рис. 1). Цель проведенных исследований - оценить влияние окислительного/субокислительного диагенеза и гидрогенного осаждения платиноидов и золота на основании вариации величины Mn/Fe в железомарганцевых конкрециях пелагиали океанов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Конкреции и вмещающие осадки отобраны в Капской котловине Атлантического океана на



Рис. 1. Карта расположения станций 2188 (а) и 2194 и 2195 (б) в Капской котловине.

ДУБИНИН, БЕРЕЖНАЯ

	1,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		
Коорд	Координаты Глубина, м		Орудие отбора
33°39.65′ S	2°31.37′ E	4631	Трал Сигсби
33°41.26′ S	2°31.49′ E	4703	Трал Сигсби
36°27.14′ S	08°0.50' E	4764	Дночерпатель
36°35.48′ S	08°10.91′ E	4708	Дночерпатель
	Коорд 33°39.65' S 33°41.26' S 36°27.14' S 36°35.48' S	Координаты 33°39.65' S 2°31.37' E 33°41.26' S 2°31.49' E 36°27.14' S 08°0.50' E 36°35.48' S 08°10.91' E	Координаты Глубина, м 33°39.65' S 2°31.37' Е 4631 33°41.26' S 2°31.49' Е 4703 36°27.14' S 08°0.50' Е 4764 36°35.48' S 08°10.91' Е 4708

Таблица 1. Координаты станций, глубина и орудие отбора проб донных отложений

Таблица 2. Морфологические характеристики и минеральный состав исследуемых железомарганцевых конкреций и корок Капской котловины

Образец	Слой, мм	Морфология и размеры	Минеральный состав
2188_R1	Общая проба	Округлая конкреция, 13.8 × 13.8 × 14.6 мм	Fe-вернадит, фероксигит (вернадит, асболан-бузерит, бернессит)
2188_R2	0-3	Округлая конкреция, 37 × 37 × 41 мм	Fe-вернадит, фероксигит (вернадит, асболан-бузерит, бузерит-1, бернессит)
	3-15		Fe-вернадит, фероксигит (вернадит, асболан-бузерит, нонтронит)
	>15, ядро		Глина (кварц, плагиоклаз)
2188_Th2	Вершина зуба	Биоморфная конкреция, 24.3 × 15.9 × 16.4 мм	Fe-вернадит, фероксигит (асболан-бузерит, нонтро- нит)
2188_Th3	Общая проба	Биоморфная конкреция, 19.5 × 11.7 × 12.1 мм	Fe-вернадит, фероксигит (асболан-бузерит, нонтронит)
2188_Th4	Основание зуба	Биоморфная конкреция, 43 × 41 × 29 мм	Fe-вернадит, фероксигит (асболан-бузерит, нонтронит)
2188_Cr	0-10	Fe—Mn корка, 1500 × 1200 × 30 мм	Fe-вернадит
2188_Cr_sub	10-30, субстрат	Субстрат Fe–Mn корки	Филлипсит, глина, (кварц, плагиоклаз)
2194	0—3 низ	Угловато-округлая кон-	Бузерит-1, асболан-бузерит, вернадит, Fe-вернадит
	0.65	креция, 55 × 58 × 44 мм	
	0—6 бок		Бузерит-1, асболан-бузерит (вернадит, Fe-вернадит, нонтронит)
	0-3 верх		Бузерит-1, бузерит-2, вернадит, Fe-вернадит (ферок- сигит, бернессит, асболан-бузерит, нонтронит)
	3-7		Бузерит-1, бузерит-2, (вернадит, Fe-вернадит, бер- нессит, асболан-бузерит, нонтронит)
	7-11		Бузерит-1, бузерит-2, вернадит, Fe-вернадит, (ферок- сигит, бернессит, асболан-бузерит, нонтронит)
	11-21		Ге-верналит, фероксигит, (верналит, асболан-бузерит)
	21—25, ядро		Глина (кварц, плагиоклаз)
2195	0-2.5	Эллипсоидальная конкре-	Бузерит-1, асболан-бузерит, вернадит (Fe-вернадит)
	2.5-9.5	ция, 66 × 55 × 70 мм	Бузерит-1, асболан-бузерит, вернадит (Fe-вернадит, бернессит,)
	9.5-18.0		Fe-вернадит, фероксигит (асболан-бузерит)
	>18, ядро		Глина (кварц, плагиоклаз)

трех станциях (2188, 2194 и 2195) в ходе рейса НИС "Академик Иоффе" в 2009 г.

Станция 2188. Пробы отобраны донным тралом Сигсби у южного подножия Китового хребта (табл. 1). Вес конкреций и корок составил примерно 1000 кг. Конкреции представлены округлыми разностями (R1 и R2), конкрециями, в центре которых обнаружены зубы хищных рыб (Th2, Th3, Th4) (Дубинин и др., 2018; Berezhnaya et al., 2018), а также Fe—Mn корками на глинистом ячеистом субстрате (табл. 2).



Рис. 2. Внешний вид Fe-Mn конкреций станции 2188.

Конкреция R1 представлена общей пробой, а конкреция R2 была разделена на два слоя. Внешний слой — черный, толщина 2—3 мм, внутренний — серый. Поверхность конкреции бугристая, в углублениях обнаружены многочисленные мелкие окатанные обломки пород и глинистое вещество (рис. 2).

Конкреции Th2, Th3, Th4 имеют треугольную форму, наследуя форму ядер, в которых обнаружены зубы хищных рыб (рис. 2). После отделения железомарганцевой внешней оболочки, из ядра конкреции Th2 был извлечен зуб, размером 22.0 × \times 10.7 × 6.2 мм. Для анализа Fe—Mn оксигидроксиды были отобраны из верхней части зуба (толщина слоя от 1.5 до 3.2 мм). Из ядра конкреции Th3 был извлечен небольшой черный зуб с размерами 15.0 × 8.1 × 5.5 мм. Толщина оксигидроксидной корки варьировала от 1.1 до 2.8 мм, взята для анализа средняя проба. В ядре самой крупной конкреции Th4 был найден черный блестящий

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

зуб размером $34.7 \times 30.3 \times 6.2$ мм. Толщина оксигидроксидной корки в нижней утолщенной части основания зуба варьировала от 2.9 до 14.3 мм. Оксигидроксидная часть конкреции у основания зуба представляла собой срастание нескольких более мелких округлых конкреций (рис. 2), с ядрами состоящим из глинистого осадка и окатанных галек вулканических пород.

Для сравнения с материалом конкреций была проанализирована Fe—Mn корка. Подобного вида корки широко представлены в отложениях станции. Железомарганцевая корка толщиной до 10 мм обнаружена на ячеистом субстрате толщиной до 20 мм. Субстрат корки представляет собою фрагмент пемзы, измененной до глинистого вещества желтовато-белого цвета. Нижняя ажурная часть корки может быть черного, рыжего, кремового или белого цвета в зависимости от количества примеси оксигидроксидов Fe или Mn (рис. 2).



Рис. 3. Вид конкреций станций 2194 (а) и 2195 (б) в разрезе и места послойного отбора образцов. Серая линия – интерфейс осадок – придонная вода. Номера образцов конкреции 2194: 1 - 0 - 3 мм, низ конкреции, 2 - 0 - 6 мм бок, 3 - 0 - 3 мм верх, 4 - 3 - 7 мм, 5 - 7 - 11 мм, 6 - 11 - 21 мм, 7 - 21 - 25 мм. Номера образцов конкреции 2195: 1 - 0 - 2.5 мм, 2 - 2.5 - 9.5 мм, 3 - 9.5 - 18 мм.

Станция 2194. Станция находится на северном склоне подводной горы с двумя вершинами на глубине 3000 и 4000 м в центре Капской котловины. Координаты и глубина станции показаны в табл. 1, а местоположение на рис.1. Продуктивность конкреций на станции составила 6.24 кг/м². Для послойного исследования выбрана угловатоокруглая конкреция размером 55 × 58 × 44 мм. К центру конкреции от верхней поверхности последовательно отобрано согласно слоистости 5 проб (рис. 3). На всей поверхности конкреции обнаружен слой мощностью до 3-6 мм, который в верхней части представлен пробой 3, отобранной на глубине 0-3 мм (табл. 2). В боковой части этот слой расположен несогласно к внутренним слоям и представлен пробой 2 (толщина 0-6 мм). В нижней части, погруженной в осадок, этот же слой представлен пробой 1 (толщина 0-3 мм от нижней части поверхности). Вмещающие осадки представлены пятью пробами, отобранными на глубине до 15 см (табл. 3).

Станция 2195. Станция расположена юго-восточнее подводной горы высотой 4000 м в центральной части Капской котловины. Местоположение и глубина станции показаны на рис. 1 и в табл. 1. Продуктивность конкреций в осадках станции составила 9.6 кг/м². Для исследования была выбрана крупная эллипсоидальная конкреция (табл. 2 и рис. 3), вся покрытая илом с остатками раковин фораминифер, так как вмещающий осадок представлен известковисто-глинистыми илами (Свальнов и др., 2014) (табл. 3). Поверхность конкреции мягкая, в нее легко втыкается стальная игла. Конкреция разбита трещинами, заполненными илом, внутри конкреции обнаружено глинистое ядро (рис. 3). От поверхности конкреции в направлении ядра отобрано

четыре образца. Образец 0–2.5 мм представляет рыхлый поверхностный слой. Ниже отобраны два слоя на глубине 2.5–9.5 и 9.5–18 мм, представленные плотными слоистыми оксигидроксидами Fe–Mn. Под ними располагается глинистое ядро (образец на глубине >18 мм). Вмещающий конкрецию осадок отобран на глубине 0–5 см (табл. 3).

Минеральный состав образцов конкреций (табл. 2) получен методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200. Рабочий режим получения данных – 40kV-30mA, медное монохроматическое излучение, диапазон углов 2θ – от 5° до 60°, пошаговый режим сканирования с шагом 0.05° и временем экспозиции 5 с. Обработка дифрактограмм и диагностика минерального состава проводилась с помощью программы JADE-6.5 и базы данных Powder Diffraction File (PDF-4).

Химический состав конкреций, корки и вмещающих осадков изучен методами ICP MS (Agilent 7500a), AAS (Varian 220), содержание фосфора анализировали спектрофотометрически. Количество биогенного карбоната кальция в осадках было определено путем пересчета содержания углерода, полученного после вычитания органического углерода (ТОС) из общего углерода (ТС) по формуле [CaCO₃] = (TC-TOC)<8.33. Правильность результатов контролировали измерением стандартных образцов BCR-1, AGV-1, ООРЕ201 (СДО-2), ООРЕ501 (СДО-9), ООРЕ601 (СДО-4), ООРЕ602 (СДО-5), ООРЕ604 (СДО-7) и NOD-P-1. Полученные данные для микроэлементов в образцах Fe-Mn конкреций приведены в табл. 4 и 5. Элементы группы платины (Ru, Pd, Ir и Pt) и золото анализировали по методике, описанной в работе (Berezhnaya, Dubinin, 2017). Платиноиды и

золото определены в образцах, масса которых составляла 489—801 мг. Рутений был проанализирован в части проб станции 2188, в которых определены Pt, Pd, Ir и Au.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В центрах округлых конкреций R1 и R2 станции 2188 находились нерудные образования – глинистое вещество с содержанием алюминия 8.56 мас. % в конкреции R2 (табл. 4 и рис. 4) и дендритами Fe-Mn оксигидроксидов. Наличие дендритов приводит к увеличению содержания железа и марганца относительно алюминия в осадках Капской котловины (рис. 4). Внешний и внутренний слои конкреции R2 по величине Mn/Fe практически не различаются. Сравнение величины Mn/Fe между одинаковыми по морфологии округлыми конкрециями показывает, что мелкая конкреция R1 обогащена марганцем в большей степени. Она же более обогащена литием, никелем, медью и кадмием, чем конкреция R2. При более низкой величине Mn/Fe в двух слоях конкреции R2 заметно больше Be, V, Co, As, Sr, Y, лантаноидов, Ba, W, Pb, а также Ru, Ir и Pt. Coдержание золота оказалось ниже предела обнаружения в образцах конкреции R2. Минеральный состав конкреций R1 и R2 представлен в основном Fe-вернадитом и фероксигитом и практически не различается (табл. 2).

По величине Mn/Fe конкреции, в ядрах которых находятся зубы, существенно не отличаются от округлых конкреций. Более крупная конкреция Th4 имеет самую низкую величину Mn/Fe (1.0), также как и более крупная конкреция R2 среди округлых конкреций. Мелкие конкреции Th2 и Th3 содержат больше марганца и лития. Остальные параметры состава конкреций близки между собой. По своему составу Fe-Mn корка имеет наименьшее Mn/Fe отношение (0.83) среди всех оксигидроксидных отложений станции. Она же обеднена в наибольшей степени литием (16.5 ppm), никелем (2022 ppm), медью (615 ppm), кадмием (2.91 ppm) и таллием (52.4 ppm) среди всех Fe-Mn отложений станции. Одновременно в корке отмечено высокое накопление тория и самая высокая величина положительной аномалии церия Ce an = $2Ce/Ce^{PAAS}/(La/La^{PAAS} + Pr/Pr^{PAAS}) =$ = 3.43, где PAAS – Постархейский автралийский сланец (McLennan, 1989) (рис. 5).

Элементы платиновой группы в отложениях станции 2188 изучены в 7 образцах конкреций, корке и глинистом субстрате корки. Рутений, иридий и платина накапливаются в оксигидроксидах Fe—Mn относительно глинистого субстрата корки. Содержание платины максимально в двух слоях округлой конкреции R2 и почти в 2 раза больше чем в мелкой конкреции R1. В биоморфных конкрециях содержание Pt практически по-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

Таблица 3. Состав осадков станций 2194 и 2195

			Стан	ции		
Элемент			2194			2195
Элемент	Элемент 0-2.5 2.5-		ина гор	изонта	і, см	
			5-8	8-12	12-15	0-5
CaCO ₃	31.4	33.1	40.4	48.5	62.3	62.5
Corg	0.37	0.38	0.30	0.25	0.19	0.14
Fe	3.48	3.29	3.08	2.83	2.30	2.29
Mn	0.22	0.22	0.20	0.17	0.14	0.22
Al	6.12	5.66	5.24	4.57	3.43	3.37
Ti	0.36	0.35	0.32	0.27	0.23	0.23
Р	0.067	0.064	0.056	0.051	0.041	0.040
Li	38.1	36.1	35.0	29.7	23.1	23.6
Be	1.57	1.43	1.36	1.14	0.89	0.97
V	74.7	67.8	62.4	54.4	43.2	45.5
Со	25.1	24.5	22.3	20.8	16.9	20.0
Ni	80.7	79.4	72.2	62.7	54.7	79.3
Cu	107	106	96	84	69	71
Zn	82	77	72	62	49	55
As	5.57	5.37	4.99	4.13	3.37	3.83
Rb	75.1	70.4	64.8	56.5	44.1	44.8
Sr	447	550	661	777	983	806
Y	25.1	24.4	22.9	21.6	18.7	18.5
Мо	1.47	1.68	1.86	1.64	1.65	2.80
Cd	0.19	0.18	0.18	0.21	0.18	0.18
Cs	5.15	4.83	4.53	3.93	3.03	3.25
Ba	1108	1097	1064	980	844	776
W	2.3	2.2	2.0	1.8	1.3	1.4
Tl	0.68	0.64	0.60	0.50	0.40	0.58
Pb	16.5	15.4	14.1	12.6	9.7	12.2
Bi	0.19	0.18	0.16	0.12	0.06	0.28
Th	9.90	9.34	8.47	7.54	5.76	6.30
U	1.58	1.42	1.30	1.09	0.88	1.22
La	26.8	25.5	23.9	21.5	16.6	17.7
Ce	61.4	57.6	53.4	47.0	36.8	40.2
Pr	6.28	5.97	5.64	5.05	4.15	4.23
Nd	24.4	23.7	21.9	19.6	16.4	16.4
Sm	5.45	5.24	4.74	4.30	3.62	3.69
Eu	1.17	1.14	1.03	0.91	0.77	0.81
Gd	5.14	4.73	4.27	3.87	3.49	3.55
Tb	0.72	0.70	0.65	0.60	0.48	0.50
Dy	4.35	4.20	3.91	3.53	2.99	3.00
Но	0.83	0.82	0.75	0.69	0.56	0.58
Er	2.38	2.37	2.11	1.90	1.62	1.68
Tm	0.32	0.31	0.27	0.26	0.22	0.21
Yb	2.12	2.11	1.87	1.71	1.44	1.45
Lu	0.33	0.34	0.29	0.26	0.23	0.22

Примечания. СаСО₃-Р в мас. %, остальные элементы в ррт.

стоянно и составило 78—80 ppb. В корке содержания Pt близки к таковым в мелкой конкреции R1. Практически те же закономерности характерны для распределения рутения и иридия. Содержания палладия варьируют в оксигидроксидах станции 2188 от 1.2 до 2.0 ppb, достигая максимальных

					Обра	зец			
	2188_R1		2188_R2		2188_Th2	2188_Th3	2188_Th4	2188_Cr	2188_Cr
Элемент					описание	образца			
Jiemeni	общая		слои			место отбора		слои	1
	проба,	0-3 мм,	3—15 мм,	>15 мм,	вершина	общая проба,	основание	0—10 мм,	10—30 мм,
	Fe-Mn	Fe-Mn	Fe-Mn	ядро	зуба, Fe–Mn	Fe-Mn	зуба, Fe–Mn	Fe–Mn корка	субстрат
Mn	16.6	16.9	14.2	1 84	17.7	16.9	13.9	13.5	0.78
Fe	10.5	14.4	13.0	4 21	12.4	10.4	13.7	16.3	2.95
Mn/Fe	1.57	1.18	1.09	0.44	1.43	1.62	1.01	0.83	0.26
Mg	1.40	1.17	0.98	1.44	но	HO	но	1.27	1.75
Al	3.33	2.40	2.53	8.56	3.50	3.45	3.63	2.20	8.29
Ti	0.599	0.645	0.597	0.267	0.779	0.679	0.843	0.692	0.276
P	0.205	0.260	0.212	0.136	0.255	0.234	0.286	0.321	0.156
Ca	1.95	1.90	1.65	0.95	1.97	1.73	1.84	1.60	0.73
Li	75	44	30	63	82	89	36	16.5	95.4
Be	2.9	3.4	3.9	1.7	5.2	4.5	3.9	3.4	1.4
V	376	459	418	89	416	368	441	561	52.9
Со	1296	1556	1573	219	1254	1176	1324	1538	55.7
Ni	5233	4197	2969	502	4835	4917	3127	2022	528
Cu	2669	1641	1425	501	2216	2396	1215	615	571
Zn	627	636	489	168	655	678	465	429	186
As	96	134	114	17	но	но	но	200	4.4
Rb	19.4	14.7	12.9	58.1	23.0	24.5	30.1	17.7	70.1
Sr	713	869	805	175	854	786	850	988	117
Y	112	128	127	79.6	122	103	116	127	89
Мо	197	212	239	39	но	но	но	187	11
Cd	7.28	5.80	4.45	0.65	6.40	6.54	4.04	2.91	0.42
Cs	0.81	0.82	0.65	2.5	1.00	0.97	1.04	0.95	3.02
Ba	739	869	947	255	835	845	879	739	190
W	24.3	32.2	40.3	8.0	но	но	но	24.64	1.64
T1	154	150	132	12.4	148	146	90.7	52.41	4.91
Pb	865	1191	1162	158	978	896	942	1290	25.24
Bi	16.2	17.6	20.6	2.6	но	но	но	но	но
Th	76.7	95.0	79.9	16.6	73.5	65.2	96.5	102.5	13.9
U	6.79	7.67	6.64	1.25	7.63	6.78	7.30	7.65	0.90
La	145	192	212	76.6	156	136	169	189	62.4
Ce	852	1378	1667	253	830	732	1079	1482	65.1
Pr	44.6	56.6	65.8	26.0	46.6	40.3	48.6	52.0	21.09
Ho	167	217	247	104	188	163	195	203	87.1
Sm	41.7	51.8	58.6	24.6	44.8	38.8	47.5	46.95	20.11
Eu	9.65	11.8	13.2	5.58	10.5	9.1	11.08	10.60	4.63
Gd	38.7	49.4	53.9	23.4	42.1	36.6	44.8	44.7	19.7
Tb	5.92	7.39	8.06	3.23	6.71	5.89	6.92	7.24	2.93
Dy	34.1	42.8	45.9	18.3	38.8	33.6	38.9	40.5	16.5
Ho	6.16	7.96	8.26	3.37	7.22	6.25	7.08	7.62	3.14
Er Tu	16.8	20.9	21.8	8.7	20.2	17.2	19.5	19.4	8.31
1m Vh	2.31	2.78	2.94	1.01	2.91	2.49	2.78	2.56	1.05
YD Lw	14.7	18.2	19.3	6.7	18.5	16.1	1/.6	1/.5	6.70 1.01
LU Du	2.29	2.76	2.93	0.98	2.//	2.35	2.60	2.69	1.01
KU Da	13.1	25.9	22.5	HO	НО	НО	9.9	5.5 1.2	0.2
ru Ir	1.2	1.4	2.0	HO	HO 1 7		1.0	1.3	3.1 <0.2
11 Dt	1.0 52	2.2 107	3.2 105	но	1./	1.4 79	2.1	1.4 17	NU.2
rt An	52 7 4	20.2	20 D	HU	/3 <0.2	/0	1 2	4/	5.0
ли	∠.4	\U.∠	<u><u></u>\0.∠</u>	но	NU.2	NU.2	1.2	0.0	0.0

Таблица 4. Состав железомарганцевых отложений станции 2188

Примечания. Mn, Fe, Al, Ti, P, Ca в мас. %, ЭПГ и Au в ppb, остальные элементы в ppm. но – не определено, Fe–Mn – оксигидроксиды железа и марганца.

						Ста	нция				
				2194					21	195	
Эле-						слой отбо	ра образца				
MCHI	0.3 MM	0.600	0.3104				21 25 MM				>18 MM
	0—3 мм НИЗ	бок	верх	3—7 мм	7—11 мм	11—21 мм	21—25 мм, ядро	0—2.5 мм	2.5—9.5 мм	9.5—18.0 мм	≥ 18 мм, ядро
Mn	17.0	22.5	20.1	24.8	17.7	12.9	0.96	19.5	20.8	14.2	2.4
Fe	11.8	7.99	8.64	6.03	7.53	9.72	10.6	3.08	10.5	13.6	8.05
Mn/Fe	1.44	2.81	2.32	4.11	2.35	1.33	0.09	6.34	1.99	1.04	0.30
Mg	1.35	1.65	1.57	1.95	1.25	0.94	0.62	2.01	1.68	1.07	1.57
Al	2.64	2.44	2.87	2.77	2.96	3.34	9.41	5.00	2.32	2.71	8.09
Ti	0.449	0.324	0.351	0.260	0.341	0.436	1.376	0.237	0.511	0.720	0.910
Р	0.187	0.150	0.147	0.104	0.124	0.150	0.356	0.056	0.158	0.189	0.080
Ca	1.72	1.52	1.47	1.50	1.55	1.68	3.58	1.92	1.54	1.65	0.93
Li	85	176	156	180	102	36	18	381	100	34	55
Be	2.8	1.9	2.1	1.7	2.4	3.2	1.6	1.4	2.6	4.4	2.1
V	382	366	329	333	338	358	265	157	373	388	131
Co	1046	1206	948	1216	1214	1266	97	347	1514	1700	332
Ni	5384	8487	6829	8188	5435	3274	330	5635	7268	2606	667
Cu	2905	4316	4061	5210	4006	2145	295	5287	3452	1630	448
Zn	733	1142	972	1270	865	503	175	1255	923	506	282
As	95	74	76	55	66	80	45	11	77	96	21
Rb	21.8	21.7	25.0	24.1	21.5	22.1	38.7	55.8	17.5	16.8	37.4
Sr	706	568	574	511	582	690	354	232	671	803	212
Y	76.5	53.0	54.7	49.4	75.8	97.1	57.2	20.4	74.2	107	21.6
Мо	238	326	288	385	314	278	12	225	280	203	47
Cd	7.08	14.2	12.7	19.7	11.8	4.48	0.53	13.4	11.2	3.95	0.73
Cs	1.15	1.11	1.29	1.16	3.87	0.74	1.17	3.55	0.86	0.73	21.4
Ba	1052	1007	1020	1589	1289	1071	307	1197	1477	1346	372
W	19.3	21.7	19.1	31.1	26.6	24.4	2.5	9.4	31.5	29.0	8.0
Tl	79.9	110	96.0	93.2	67.4	46.7	5.0	54.0	53.2	34.0	5.6
Pb	808	577	579	518	700	836	82	116	887	1079	129
Bi	10.2	6.22	6.60	5.67	9.05	13.5	0.92	1.05	12.3	19.0	2.03
Th	70.3	49.9	49.4	44.8	61.3	62.3	6.68	10.0	93.6	118	15.9
U	4.56	3.74	3.97	3.41	3.98	4.81	1.31	1.66	4.09	5.58	1.83
La	137	83.9	92.9	92.4	132	161	53.0	25.2	147	206	35.2
Ce	810	505	575	449	792	1071	116	141	1187	1881	388
Pr	40.8	24.7	27.8	31.1	45.9	53.9	17.6	7.04	45.2	63.6	9.78
Nd	157	97.8	108	122	176	206	72.2	27.9	172	241	38.8
Sm	38.7	24.3	26.7	31.5	44.8	52.2	18.4	6.72	43.2	60.1	9.10
Eu	8.52	5.33	5.86	6.74	9.86	11.5	4.80	1.46	9.49	13.2	2.14
Gd	33.7	21.3	23.1	25.8	37.9	45.0	16.7	5.75	37.1	51.7	7.82
Tb	5.03	3.18	3.45	3.88	5.79	6.83	2.39	0.83	5.68	7.82	1.15
Dy	27.8	17.7	19.1	20.9	31.0	37.5	13.7	4.76	30.8	42.6	6.25
Ho	4.86	3.19	3.42	3.64	5.38	6.68	2.46	0.94	5.33	7.49	1.13
Er	13.0	8.48	9.07	9.47	14.1	17.7	6.50	2.49	14.3	19.9	3.13
Tm	1.67	1.09	1.18	1.25	1.84	2.36	0.83	0.33	1.87	2.63	0.42
Yb	10.6	6.95	7.44	8.17	11.7	15.2	5.26	2.07	11.7	17.2	2.95
Lu	1.62	1.04	1.12	1.16	1.79	2.33	0.77	0.33	1.75	2.67	0.53
Pd	1.4	но	2.0	но	но	7.7	2.3	1.9	3.9	но	6.2
Ir	1.1	но	1.9	но	но	2.8	< 0.2	0.5	3.0	но	1.0
Pt	52	но	102	но	но	83	15	26	113	но	40
Au	0.3	но	0.5	но	но	< 0.2	0.4	0.5	< 0.2	НО	< 0.2

Таблица 5. Состав железомарганцевых конкреций станций 2194 и 2195

Примечания. Mn, Fe, Al, Ti, P, Ca в мас. %, ЭПГ и Au в ppb, остальные элементы в ppm. но – не определено.



Рис. 4. Составы донных отложений Капской котловины в координатах массовых соотношений Fe–Mn–Al. Условные обозначения: *1* – округлые конкреции R1 и R2, станция 2188, *2* – биоморфные конкреции станции 2188, *3* – корка станции 2188, *4* – конкреция станции 2194, *5* – конкреция станции 2195, *6* – вмещающие конкреции осадки станций 2194 и 2195. Штриховкой выделено поле вмещающих осадков, глинистых ядер конкреций и субстрата корки.

значений в субстрате корки 3.1 ppb. Золото меняется от <0.2 до 2.4 ppb, никакой его связи с минералобразующими элементами не выявлено. Содержание золота в корке и ее субстрате не различается и равно 0.8 ppb, что свидетельствует об отсутствии механизма преимущественного накопления золота в оксигидроксидных отложениях котловин океана.

Станции 2194 и 2195 находятся в центральной части Капской котловины на расстоянии около 28 км на северном и юго-восточном склонах подводной горы с двойной вершиной (рис. 1б). Вмещающие конкреции осадки на станциях представлены глинисто-карбонатными и карбонатноглинистыми отложениями (Свальнов и др., 2014) (табл. 3). На станции 2194 с глубиной карбонатность осадков возрастает в 2 раза, достигая 62.3 мас. %. Соответственно содержания всех элементов кроме стронция, который входит в матрицу карбонатных минералов, уменьшаются по мере возрастания содержания карбонатов. На станции 2195 изучен один горизонт осадков -0-5 см. И хотя эта станция расположена глубже станции 2194, осадки поверхностного горизонта оказались весьма близкими по содержанию карбоната и других элементов к осадкам гор. 12–15 см

станции 2194 (табл. 3). Небольшие различия имеются только для содержания марганца (0.14 и 0.22 мас. %), висмута, таллия, молибдена и никеля.

Для характеристики изменчивости состава конкреций по слоям были отобраны по одной конкреции на каждой станции (табл. 5). Внешний сингенетичный слой конкреции 2194 мощностью от 3 до 6 мм повторяет форму ее поверхности (рис. 3). Он различается по составу в верхней, боковой и нижней поверхности конкреции, обращенной в осадок. Ориентация конкреции в осадке основана на ее положении относительно вмешаюшего осадка при пробоотборе из дночерпателя. В боковой части конкреции на границе осадок-вода внешний слой несогласно лежит относительно внутренних слоев (рис. 3). Судя по величине Mn/Fe, наиболее обогащенным марганцем относительно железа оказалась боковая часть конкреции (2.8) сразу выше границы раздела вода-осадок. Наименее обогащена марганцем нижняя часть конкреции (1.4). Низ конкреции в осадке обогащен железом и одновременно обеднен марганцем. Содержания Li, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Tl в поверхностном слое конкреции повторяют изменение содержаний марганца, в то время как

Be, As, Sr, Pb, Th, U, Y и лантаноиды меняются согласно изменению содержания железа (табл. 5).

В конкрешии 2194 для анализа отобраны образцы на вертикальном разрезе от верхней поверхности до ядерной части, представленной глинистым веществом с дендритами оксигидроксидов железа и марганца. Слой конкреции на глубине 3-7 мм заметно отличается по величине Mn/Fe от поверхностного слоя (4.1 против 2.3). В двух более нижних слоях на глубине 7-11 и 11-21 мм величина Mn/Fe последовательно падает от 2.3 до 1.3. Последовательное уменьшение Mn/Fe на глубине 3-21 мм приводит к заметному падению содержаний лития (от 180 до 36 ppm), Ni (8188-3274 ppm), Cu (5210–2145 ppm), Zn (1270–503 ppm), Cd (19.7-4.5 ppm), Mo (385-278 ppm), Ba (1589-1071 ppm), Tl (93-47 ppm) и увеличению Be, V, As, Р, Ү и лантаноидов, Рb, Bi, Th и U. Величина аномалии церия также последовательно увеличивается от 1.9 до 2.6 (рис. 5). В глинистом ядре (на глубине 21-25 мм) содержание алюминия составило 9.4 мас. %.

Элементы группы платины и золото были проанализированы на вертикальном разрезе конкреции (рис. 3) в нерудной ядерной части конкреции (21-25 мм), в слое 11-21 и 0-3 мм (верх). В нерудной части содержание иридия было ниже предела обнаружения, а содержание платины составило всего 15 ppb. В слое 11-21 мм содержание платины увеличилось более чем в 5 раз. В верхнем слое 0-3 мм содержание Pt достигло 102 ppb, хотя содержание Ir несколько уменьшилось. В сравнении с этой пробой нижняя часть конкреции обеднена платиной и иридием почти в два раза. В верхней части конкреции обнаружено золото в количестве 0.5 ppb, что почти в 2 раза больше, чем в ее нижней части. Содержания палладия меняются в пределах 1.4-7.7 ppb вне зависимости от содержания рудной компоненты конкреции.

Конкреция станции 2195 была полностью погружена в осадок. Видимо, по этой причине ее верхний слой не имел характерной для других конкреций станции твердой поверхности, был мягким, легко прокалывался стальной иглой почти на 5 мм. Под ним оказались обычные твердые слои конкреции и глинистое ядро. Верхний слой конкреции (0-2.5 мм) заметно обогащен марганцем и обеднен железом (табл. 5). Примесь алюмосиликатов, захваченных из осадка, отразилась на повышении содержания алюминия до 5.0 мас. % относительно подстилающего слоя конкреции (2.5-9.5 мм). Величина Mn/Fe составила 6.3. Подстилающий слой также содержал марганец в количестве близком к поверхностному слою. Но содержание железа в нем оказалось более чем в 3 раза выше (10.5 мас. %), и поэтому величина Mn/Fe уменьшилась до 2.0. Ближе к ядру конкреции она становится еще меньше – 1.0 (слой 9.5–

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021



Рис. 5. Составы редкоземельных элементов в координатах Ce an—Nd в конкрециях и корке станции 2188 (1), отдельных слоях конкреций 2194 (2) и 2195 (3). Ce an = $= 2Ce/Ce^{PAAS}/(La/La^{PAAS} + Pr/Pr^{PAAS})$, где PAAS – Постархейский автралийский сланец (McLennan, 1989). Стрелками показано изменение состава P3Э с глубиной от 3 до 21 мм в конкреции 2194, в овале выделен состав поверхностных слоев конкреций 2194 и 2195.

18 мм). В глинистом ядре конкреции содержание марганца составляет всего 2.4 мас. %, возрастает содержание алюминия (8.09 мас. %), и немного уменьшается содержание железа. Аномально высокое содержание лития отмечается в поверхностном слое конкреции, обогащенном марганцем. Этот же слой заметно обогащен Си и Zn. Слои 2.5-9.5 и 9.5-18 мм представлены веществом типичным для конкреций, с высоким содержанием кобальта, Cu, Ni, Pb, Ce. Состав РЗЭ всех горизонтов имеет положительную аномалию церия, однако накопление трехвалентных РЗЭ в глинистом ядре и поверхностном слое заметно меньше (рис. 5), чем в других слоях конкреции. Поверхностный слой и глинистое ядро не накапливают элементы группы платины – Pt и Ir. Относительно высокое содержание палладия отмечено в ядре конкреции. Золото обнаружено только в поверхностном слое (0.5 ppb).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Четыре пробы (глинистое ядро конкреции R2, 2194 и 2195, субстрат Fe–Mn корки) из 20 рассмотренных образцов представлены в основном алюмосиликатным глинистым материалом с примесью оксигидроксидов Mn–Fe. Эти образцы от-



Рис. 6. Зависимость содержаний кальция в карбонатном материале осадков от алюминия для станций 2194 и 2195 (*1*). Для сравнения приведены данные для Са и Al в глинистых ядрах конкреций станций 2194 (*2*) и 2195 (*3*), а также в ядре округлой конкреции R2 (*4*) и субстрате корки (*5*) станции 2188.

личаются высоким содержанием алюминия и минеральным составом, где преобладают глинистые минералы и цеолиты (табл. 2, 4, 5 и рис. 4). Для состава оксигидроксидов Mn–Fe не характерны высокие содержания алюминия. Глинистое вещество ядерных частей конкреции и субстрата корки с примесью оксигидроксидного материала по своему составу близко к вмещающим осадкам станций 2194 и 2195 в Капской котловине (рис. 4). Оно отличается от осадков либо повышенными содержаниями алюминия, как в субстрате корки станции 2188, либо железа и марганца, как в ядерной части конкреций станций 2188 (образец R2), 2194 и 2195. Осадки станции 2194 имеют переменное количество карбоната кальция, которое растет с глубиной осадка, достигая 62.3 мас. % на глубине 12-15 см (табл. 3). При одинаковой карбонатности осадков поверхностного горизонта станции 2195 и гор. 12–15 см станции 2194 они имеют также одинаковый химический состав осадков, включая микроэлементы (табл. 3). На основании нахождения близких по составу осадков на разных горизонтах станции 2194 и 2195, можно предположить, что осадки гор 12-15 см станции 2194 и 0-5 см станции 2195 накапливались в одинаковых условиях в одно и то же время. Однако скорость осадконакопления осадков станции 2194 выше, чем на станции 2195. Об этом свидетельствует и продуктивность конкреций, на станции 2195 она в 1.5 раза выше.

Глинистые ядра конкреций станций 2194 и 2195 практически не содержат карбоната кальция.

Во вмещающих конкреции карбонатных осадках содержание алюминия закономерно уменьшается с ростом содержания кальция, рассчитанного из содержания карбоната кальция как 0.40 × CaCO₃ (рис. 6). Если продолжить прямую линию, которая отражает зависимость кальция карбонатов от алюминия в осадках, то окажется, что составы глинистых ядер находятся на ней в области низких содержаний кальция. В той же области находятся составы субстрата корки и конкреции R2 станции 2188. Никаких следов растворения карбонатного материала, представленного в ядрах конкреций, не найдено. Источником глинистого материала могут быть бескарбонатные илы, подстилающие карбонатные осадки, глубже 55 см, обнаруженные при отборе осадков прямоточной трубкой на станции 2194 (Свальнов и др., 2014). Они могли бы служить ядрами конкреций при размыве, например, привершинной части подводной горы (рис. 1б).

В оксигидроксидном материале конкреций содержание алюминия в сумме Fe + Mn + Al обычно не превышает 13 мас. %, и только для поверхностного слоя конкреции станции 2195 эта величина достигает 18 мас. % за счет включения в ее состав материала осадков (рис. 4). Величина Mn/Fe в исследуемых оксигидроксидах Fe–Mn в конкрециях и корке варьирует в широком интервале от 0.8 в корке до 6.3 в поверхностном слое конкреции 2195. Согласно классификации (Скорнякова, 1986) конкреции с величиной Mn/Fe < 2.5 относятся к гидрогенным, с Mn/Fe >> 2.5 к гидрогенно-диагенетическим, а с Mn/Fe > 4 к диагенетическим разностям. В поле гидрогенно-диагенетических конкреций расположены составы двух слоев конкреции 2194, а в поле диагенетических конкреций только внешний слой конкреции 2195 (рис. 4).

Накопление марганца в конкрециях сдвигает их состав в координатах Fe-Mn-Al к полю диагенетических конкреций (Mn/Fe > 4) (Скорнякова, 1986), скорость роста которых выше, чем гидрогенных разностей (Dymond et al., 1984). Об этом свидетельствует эмпирическая формула зависимости скорости роста конкреций от соотношения марганца и железа в их составе, например R $(MM/MЛH ЛЕТ) = 13.8 \times [Mn]/[Fe]^2 + 0.75$ (Huh, Ku, 1984). Увеличение отношения Mn/Fe в составе оксигидроксидов является результатом увеличения потока марганца и скорости роста конкреции и, как правило, сопровождается накоплением никеля, меди и цинка (Dymond et al., 1984) (рис. 7). В то же время увеличение содержания марганца ведет к уменьшению содержания железа и элементов, поставка которых в большей степени связана с гидрогенным источником вещества - взвешенными оксигидроксидами железа и марганца в водной толще океанских вод. Вместе с железом



Рис. 7. Коэффициенты корреляции микроэлементов с Mn (a), Al (б) и Fe (в). Для микроэлементов использованы данные для 20 проб, для элементов группы платины и золота не более 15 проб. Пунктиром показаны значимые коэффициенты корреляции R = 0.641 для 15 проб на уровне вероятности 99%.

обычно становятся меньше содержания редоксчувствительных элементов — кобальта, церия, а также элементов, которые представлены катионами в степени окисления 4+ с низкой подвижностью в диагенезе (рис. 7). Окисление церия в водной толще Ce³⁺ до Ce⁴⁺ приводит к появлению положительной аномалии в составе РЗЭ (рис. 5) и к его близкому поведению с торием в процессах железомарганцевого рудообразования (рис. 8). Поведение тория и церия в седиментогенезе и ди-



Рис. 8. Зависимость тория (1) и иридия (2) от содержания церия в конкрециях Капской котловины.

агенезе контрастно для этих мало подвижных элементов. Поэтому увеличение Mn/Fe в диагенезе от 1.3 до 4.1 в слоях 3–21 мм выше ядра конкреции 2194 (рис. 3) приводит к уменьшению содержаний церия в два раза, а тория в 1.4 раза (табл. 5).

Поверхностный слой конкреции 2194 несогласно лежит на внутренних слоях. Это говорит о прекращении роста конкреции в определенный период времени ее эволюции. Произошло ее растрескивание, а затем условия вновь благоприятствовали росту конкреции. Поверхностный слой конкреции 2194 формировался одновременно в существенно различающихся окислительно-восстановительных условиях. Верхняя часть была обращена в придонную воду, боковая находилась у поверхности осадка, нижняя часть была погружена в осадок. Наименее окислительные условия сложились в осадке, что, вероятно, связано с наличием органического вещества в осадках (табл.3). Нижняя часть конкреции обеднена марганцем (Mn/Fe = 1.4). Поток марганца из осадка в придонную воду привел к его осаждению в более окислительных условиях придонных вод на боковой поверхности конкреции (Mn/Fe = 2.8). Эта величина несколько выше, чем на верхней поверхности конкреции (2.3), где, очевидно, преобладают процессы прямого осаждения взвешенных оксигидроксидов Mn-Fe из океанских вод. Рост величины Mn/Fe на границе вода-осадок отмечен нами ранее в конкреции из провинции Кларион-Клиппертон Тихого океана (Дубинин, Успенская, 2006). Уменьшение Mn/Fe на нижней поверхности конкреции за счёт перемещения марганца из поровых вод к границе осадок-вода сопровождается пассивным накоплением малоподвижных в диагенезе элементов: церия, тория, висмута, трёхвалентных лантаноидов. Платиноиды (Pt, Ir, Pd) не накапливаются на нижней части поверхностного слоя конкреции 2194, которая может сформироваться только за счет аккреции (стяжения) оксигидроксидов Mn—Fe, рассеянных в осадках. Содержание ЭПГ здесь в два раза ниже, чем на верхней поверхности конкреции. Их содержание в глинистом ядре за исключением Pd еще ниже. Это прямо свидетельствует о том, что платина и иридий накапливаются в оксигидроксидных рудах океана за счет гидрогенного взвешенного вещества из океанских вод.

Аккумуляция марганца из поровых вод на поверхности конкреции не приводит к накоплению элементов группы платины. Внешний слой конкреции 2195, несмотря на высокое содержание марганца (19.5 мас. %) также обеднен платиноидами. Причина этого обеднения связана с формированием внешнего слоя за счет диагенетической поставки марганца из окружающего осадка с механическим захватом последнего. Этот слой конкреции содержит меньше Со, Се и Тh, чем подстилающий слой в конкреции на глубине 2.5-9.5 мм, но вполне сопоставимые с ним количества Ni, Cu, Zn, Mo, Cd (табл. 5). Следовательно, можно сделать вывод, что формирование диагенетических марганцевых прослоев вещества конкреций не приводит к заметному накоплению платины и иридия.

Влияние морфологических особенностей конкреций и корки на накопление платиноидов можно рассмотреть на примере рудных отложений станции 2188. Fe—Mn корка обогащена платиноидами относительно своего субстрата, представленного филлипистом и монтмориллонитом (табл. 2). Однако содержания платиноидов в ней оказались меньше, чем в конкрециях. Максимальные содержания платиноидов (за исключением палладия) обнаружены в округлой конкреции R2 с величиной Mn/Fe около 1.1 и 1.2 (табл. 4). В конкреции R1 содержание платиноидов не отличалось от таковых в корке. В материале оксигидроксидных слоев конкреций, ядрами которых служили зубы хищных рыб, содержание платиноидов было выше, чем в корке, но ниже чем в округлой конкреции R2. Таким образом, форма конкреций не оказывает влияния на распределение платиноидов в пределах одной станции.

Различие в накоплении Pt и Pd на оксигидроксилах связано с окислением платины 2+ до 4+ после сорбции на взвешенных оксигидроксидах марганца (Maeno et al., 2016). В Атлантическом океане высокое накопление платины относительно палладия найдено в медленно растущих гидрогенных корках Канарской котловины (Marino et al., 2017). Накопление платины в конкрециях заметно ниже (Stüben et al., 1999; Cabral et al., 2009). Если основной источник платины в корках океанская вода, то более низкое накопление платины в конкрециях может быть связано с разбавляющим влиянием диагенетического источника вещества. Степень влияния диагенеза на состав Fe-Mn конкреций отражается величиной Mn/Fe. Преимущественное накопление платины на оксигидроксидах за счет процессов ее окисления может быть рассмотрено относительно палладия, чья степень окисления в океанской воде постоянна (2+). Для построения зависимости Pt/Pd от Mn/Fe в конкрециях использованы наши данные и данные из литературы, суммированные в табл. 6. Зависимость величины Pt/Pd относительно Mn/Fe имеет вид гиперболы, так как эти величины оказались обратно пропорциональны (рис. 9). Самое высокое накопление платины относительно палладия характерно для корок и гидрогенных конкреций с величиной Mn/Fe близкой к 1. С ростом величины Mn/Fe в конкрециях и усилением влияния роли диагенетического источника вещества накопление платины уменьшается, так как увеличивается скорость роста этих отложений (Dymond et al., 1984). Подобная зависимость характерна для величины Co/Ni от Mn/Fe (рис. 9). Оксидативное преимущественное накопление кобальта относительно никеля также постепенно уменьшается с ростом Mn/Fe. Причины такого поведения величины Co/Ni, обусловлены как накоплением кобальта относительно никеля в процессах седиментогенеза, так и накоплением никеля в структурах минералов марганца в диагенезе. Поскольку Pd не накапливается в конкрециях, то оксидативная сорбция платины Pt²⁺ до Pt⁴⁺ формирует положительную аномалию Pt на взвешенном материале оксигидроксидов только в седименто-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021



Рис. 9. Зависимость величины Pt/Pd (*1*) и Co/Ni (*2*) от Mn/Fe в Fe–Mn конкрециях. Построено по данным табл. 6.



Рис. 10. Зависимость содержания иридия и рутения от содержания платины в железомарганцевых конкрециях Капской котловины.

генезе. В диагенезе она заметно уменьшается (рис. 9).

Другие элементы группы платины — иридий и рутений — ведут себя подобно платине, хотя количество полученных данных для рутения не велико (рис. 10). В окисленных океанских водах

ДУБИНИН, БЕРЕЖНАЯ

Таблица 6. Накопление платины относительно палладия в образцах железомарганцевых конкреций Мирового океана

Образец	Мп, мас. %	Fe, мас. %	Co, ppm	Ni, ppm	Pt, ppb	Pd, ppb	Mn/Fe	Co/Ni	Pt/Pd	Источник
OOPE601	23.16	12.0	3100	8400	190	6	1.92	0.37	32	Berkovitz
OOPE602	27.18	6.5	2200	13700	100	6	4.19	0.16	17	et al., 1991
OOPE603	19.49	17.4	4700	4200	210	3	1.12	1.12	70	
NOD-A-1	18.51	10.9	3100	6360	482	2.7	1.70	0.49	179	Berezhnaya,
NOD-P-1	29.30	5.8	2200	13400	106	5.3	5.04	0.16	20	Dubinin, 2017
JMn-1	25.63	10.1	1700	12632	41	1.6	2.54	0.13	26	Plessen, Erzinger,1998
GSPN-2	24.7	10.87	2900	10200	111	6.9	2.27	0.28	16	Xiaolin et al.,
GSPN-3	32.2	4.70	1700	15500	59.8	8.3	6.85	0.11	7	1996
1536_0	17.8	15.7	2048	6940	161	2.1	1.13	0.30	77	Bereznaya et al.,
1536_418	19.7	13.1	2181	7665	174	1.1	1.50	0.28	158	2018
1541_0	18.6	15.7	1617	5403	110	1.3	1.18	0.30	85	
1541_83	9.3	23.5	1096	347	247	2.8	0.40	3.16	88	
367KD	16.73	22.53	1520	2149	83.9	0.6	0.74	0.71	140	Cabral et al.,
44.8	10.18	17.79	1220	2147	272	2.4	0.57	0.57	113	2009
57KD	14.19	18.48	1610	5275	262	3.2	0.77	0.31	82	
13KD	19.38	16.02	3910	3739	262	2.5	1.21	1.05	105	
77DR01I	11.82	16.83	2930	1221	106	0.6	0.70	2.40	177	
14GBH	29.02	6.02	2030	10137	77.3	2.3	4.82	0.20	34	
14GBH	30.95	4.94	1660	10016	75.9	2.6	6.27	0.17	29	
189GBH	31.55	5.11	1810	10891	84.7	3.5	6.17	0.17	24	
89BG	29.12	8.00	496	11092	69.7	4.7	3.64	0.04	15	
158KD	27.19	8.08	859	11370	103	4.6	3.37	0.08	22	
194KG	29.79	7.92	724	11450	86.3	4.7	3.76	0.06	18	
ZJ86	14.19	14.92	831	3613	177.5	3.2	0.95	0.23	55	Guan et al.,
STD275	10.00	15.25	1195	2750	201	1.88	0.66	0.43	107	2017
HYD104	24.97	11.89	1170	4150	153.9	2.76	2.10	0.28	56	
2188_R1	16.6	10.5	1296	5233	52	1.2	1.57	0.25	44	Настоящая работа
2188_R2	16.9	14.4	1556	4197	107	1.4	1.18	0.37	79	Berezhnaya
2188_R2	14.2	13.0	1573	2969	105	2.0	1.09	0.53	53	et al., 2018
2188_Th4	13.9	13.7	1324	3127	80	1.6	1.01	0.42	50	
2188_Cr	13.5	16.3	1538	2022	47	1.3	0.83	0.76	37	
2194	17.0	11.8	1046	5384	52	1.4	1.44	0.19	36	Настоящая
2194	20.1	8.6	948	6829	102	2.0	2.32	0.14	50	работа
2194	12.9	9.7	1266	3274	83	7.7	1.33	0.39	11	
2195	19.5	3.1	347	5635	26	1.9	6.34	0.06	14	
2195	20.8	10.5	1514	7268	113	3.9	1.99	0.21	29	

иридий и рутений могут быть представлены в двух степенях окисления 3+ и 4+ (Anbar et al., 1996; Goldberg, Koide, 1990). Исходя из этого, можно полагать, что их поведение будет близко к поведению церия в океанской воде, который также может находиться в степени окисления 3+ и 4+. Зависимость между содержанием церия и иридия в конкрециях Капской котловины показана на рис. 8, из которой видно, что связь между элементами статистически значима.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование содержания элементов платиновой группы (Pt, Ir, Pd, Ru) и золота в Fe-Mn конкрециях в зависимости от морфологии конкреций были отобраны в Капской котловине Атлантического океана. В результате исследования показано, что золото не накапливается в оксигидроксидных отложениях океанов. Платиноиды накапливаются в конкрециях в меньшей степени в сравнении с Fe-Mn корками пелагиали океанов (Hein et al., 2013).

Послойный анализ конкреций и корки показал, что элементы группы платины накапливаются в железомарганцевых оксигидроксидных слоях относительно глинистых ядер и субстрата корки. Элементы группы платины концентрируются в процессах сорбции на взвешеных оксигидроксидах Fe и Mn, и в меньшей степени в процессах окислительной аккреции распределенных в осадках оксигилроксилов железа и марганиа. Впервые проведено сравнение накопления платиноидов в этих двух процессах на примере конкреции 2194. Платиноиды были определены на верхней поверхности конкреции, обращенной в придонную воду, и нижней поверхности, обращенной в осадок. Поставка марганца из вмещающего осадка в процессах субокислительного диагенеза на поверхностный слой конкреции 2195 приводит к накоплению платины и иридия, однако степень этого накопления заметно меньше, чем в процессах накопления гидрогенными оксигидроксидами Fe и Mn и в ходе аккреции оксигидроксидов Fe-Mn осадка. Накопление платиноидов в различных морфологических типах железомарганцевых образований в пределах одной станции существенно не различается.

Причиной преимущественного накопления платины в конкрециях являются процессы оксидативной сорбции на оксигидроксидах марганца (Maeno et al., 2016), что подтверждается значимой связью между марганцем и платиной в изученных образцах. С увеличением содержания церия в конкрециях растет содержание платины, иридия и рутения, что позволяет утверждать, что природа обогащения конкреций платиноидами имеет преимущественно гидрогенный источник – взвешенные оксигидроксиды марганца и железа. Более низкое содержание платиноидов в конкрециях относительно корок связано с частичным формированием конкреций в результате окислительного и субокислительного диагенеза. Величина Pt/Pd отражает преимущественное накопление платины относительно палладия за счет оксидативной сорбции платины из океанской воды. Поскольку обогащение марганцем конкреций в диагенезе сопровождается увеличением Mn/Fe и их скорости роста, то отношение Pt/Pd заметно снижается и ведет себя подобно величине Co/Ni.

Работа выполнена в рамках госзадания № 0149-2019-0005 и при поддержке гранта РФФИ № 17-05-00339 (в части выполнения аналитических работ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Батурин Г.Н., Коноплева Е.В., Дубинчук В.Т., Мельников М.Е. (2005) Платина и золото в железомарганцевых корках Тихого океана. *Океанология*. **45**(2), 286-294.

Дубинин А.В., Успенская Т.Ю. (2006) Геохимия и особенности процесса марганцевого рудообразования в осадках биопродуктивных зон океана. *Литология и полезные ископаемые*. (1), 3-18.

Дубинин А.В., Кузнецов А.Б., Римская-Корсакова М.Н., Сафин Т.Х. (2018) Изотопный состав Nd и Sr в эмали зубов из Fe–Mn конкреций Капской котловины: возраст и источники вещества. *Геохимия*. (12),1173-1184.

Dubinin A.V., Kuznetsov A.B., Rimskaya-Korsakova M.N., Safin T.K. (2018) Nd and Sr Isotope Composition in the Tooth Enamel from Fe–Mn Nodules of the Cape Basin (Atlantic Ocean): Age and Sources. *Geochem. Int.* **56**(12), 1209-1219.

Свальнов В.Н., Дмитренко О.Б., Казарина Е.Д., Бережная Е.Д. (2014) Седиментация в Ангольской и Капской котловинах в четвертичный период. *Литология и полезные ископаемые*. (4), 295-305.

Скорнякова Н.С. (1986). Локальные вариации полей железо-марганцевых конкреций. Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана. М.: Наука, 109-185.

Anbar A.D., Wasserburg G.J., Papanastassiou D.A., Anderson P.S. (1996) Iridium in natural waters. *Science*. 273, 1524-1528.

Berezhnaya E.D., Dubinin A.V. (2017) Determination of platinum group elements and gold in ferromanganese nodule reference samples. *Geostand. Geoanalytical Res.* **41**(1). 137-145.

Berezhnaya E., Dubinin A., Rimskaya–Korsakova M., Safin T. (2018) Accumulation of platinum group elements in hydrogenous Fe–Mn crust and nodules from the Southern Atlantic Ocean. *Minerals.* **8**(7), 275.

Berkovitz L.A., Obolyaninova V.G., Parshin A.K., Romanovskaya A.R. (1991) A system of sediment reference samples. *Geostandards Newsletters*. **15**(1), 85-109.

Bertine K.K., Koide M., Goldberg E.D. (1993) Aspects of rhodium marine chemistry. *Mar. Chem.* **42**, 199-210.

Byrne R.H. (2002) Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios. *Geochem. Transactions.* **3**(2), 11-16.

Cabral A.R., Sattler C.-D., Lehmann B., Tsikos H. (2009) Geochemistry of some marine Fe-Mn nodules and crusts with respect to Pt contents. *Resource Geology*. **59**(4), 400-406.

Colodner D.C., Boyle E.A., Edmond J.M. (1993) Determination of rhenium and platinum in natural waters and sediments, and iridium in sediments by flow injection isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal.Chem.* **65**(10), 1419-1425.

Colodner D.C., Boyle E.A., Edmond J.M., Thomson J. (1992) Post-depositional mobility of platinum, iridium and rhenium in marine sediments. *Nature*. **358**(6385), 402-404.

Dymond J., Lyle M., Finney B., Piper D.Z., Murphy K., Conard R., Pisias N. (1984) Ferromanganese nodules from MANOP Site H, S, and R – control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes. *Geochim. Cosmochim. acta.* **48**(5), 931-949.

Falkner K.K., Edmond J.M. (1990) Gold in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **98**(2), 208-221.

Fischer L., Smith G., Hanna S., Bruland K.W. (2018) Ultra-trace analysis of silver and platinum in seawater by ICP-SFMS after offline matrix separation and pre-concentration. *Marine Chem.* 199, 44-52.

Goldberg E.D., Koide M. (1990) Understanding the marine chemistries of the platinum group metals. *Mar. Chem.* 30, 249-257.

Guan Y., Sun X., Ren Y., Jiang X. (2017) Mineralogy, geochemistry and genesis of the polymetallic crusts and nodules from the South China Sea. *Ore Geol. Rev.* 89, 206-227.

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

Hodge V.F., Stallard M., Koide M., Goldberg E.D. (1985) Platinum and the platinum anomaly in marine environment. *Earth Planet. Sci. Lett.* **72**(2–3), 158-162.

Huh C., Ku T. (1984) Radiochemical observations on manganese nodules from three sedimentary environments in the north Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **48**(5), 951-963.

Maeno M.Y., Ohashi H., Yonezu K., Miyazaki A., Okaue Y., Watanabe K., Ishida T., Tokunaga M., Yokoyama T. (2016) Sorption behavior of the Pt(II) complex anion on managanese dioxide $(\delta$ -MnO₂): a model reaction to elucidate the mechanism by which Pt is concentrated into a marine ferromanganese crust. *Miner Deposita*. **51**(2), 211-218

Marino E., Gonzalez F.J., Somoza L., Lunar R., Ortega L., Vazquez J.T., Reyes J., Bellido E. (2017) Strategic and rare elements in Cretaceous-Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Islands Seamount Province (notherneastern tropical Atlantic). *Ore Geol. Rev.* 87, 41-61.

McLennan S.M. (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In.: *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in mineralogy 21* (Eds. Lipin B.R., McKay G.A), 169-200.

Plessen, H. G., Erzinger, J. (1998) Determination of the platinum-group elements and gold in twenty rock reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after pre-concentration by nickel sulfide fire assay. *Geostand. Geoanalytical Res.* **22**(2), 187-194.

Ravizza G.E., Hole W. (2001) Platinum group elements and their isotopes in the ocean. *Elements of Physical Oceanography: A derivative of the Encyclopedia of Ocean Sciences*, 494-503.

Stüben D., Glasby G.P., Eckhardt J.-D., Berner Z., Mountain B.V., Usui A. (1999) Enrichment of platinum-group elements in hydrogenous, diagenetic and hydrothermal marine manganese and iron deposits. *Explor. Mining Geol.* **87**(3–4), 233-250.

Suzuki A., Obata H., Okubo A., Gamo T. (2014) Precise determination of dissolved platinum in seawater of the Japan Sea, Sea of Okhotsk and North Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 166, 114-121.

Terashima S., Mita N., Nakao S., Ishibara S. (2002) Platinum and palladium abundances in marine sediments and their geochemical behavior in marine environments. *Bull. Geol. Surv. Japan.* **53**(11-12), 725-747.

Xiaolin L., Chunhan T., Jieqing Z., Yimin W.A.N.G. (1996) Determination of platinum group elements in four new reference samples of marine sediments and nodules by neutron activation analysis after nickel sulphide fire assay preconcentration. *Geostand. Geoanalytical Res.* **20**(2), 263-265.

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УРАНА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ВБЛИЗИ ШЛАМОХРАНИЛИЩ ПРИ БИОРЕМЕДИАЦИИ

© 2021 г. А. В. Сафонов^{*a*, *c*, *, А. Е. Богуславский^{*b*}, К. А. Болдырев^{*c*}, О. Л. Гаськова^{*b*}, О. С. Наймушина^{*b*}, Н. М. Попова^{*a*}}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия ^bИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. академ. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия ^cИнститут проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Большая Тульская ул., 52, Москва, 115191 Россия *e-mail: alexeysafonof@gmail.com Поступила в редакцию 10.01.2019 г. После доработки 29.07.2019 г. Принята к публикации 08.08.2019 г.

Проведено экспериментальное и компьютерное моделирование процесса биоремедиации водоносных горизонтов, загрязненных нитрат-, сульфат-ионами и ураном в районе шламохранилища Новосибирского завода химконцентратов (H3XK). С использованием двух компьютерных пакетов программ для геохимического моделирования "HCh" 4.4 (МГУ) и PHREEQC 2.18 (USGS) было установлено, что микробные процессы потребления окислителей (кислорода и нитрат-ионов) приводят к снижению окислительно-восстановительного потенциала до –400 мВ, что является важным фактором для восстановления уранил-ионов и стабилизации урана в виде малорастворимых биогенных осадков, включающих фосфаты кальция, сульфиды железа и сопутствующих тяжелых металлов. Экспериментальное и компьютерное моделирование подтверждается составом минеральных фаз *in situ* в зоне разгрузки загрязненного водоносного горизонта.

Ключевые слова: подземные водоносные горизонты, шламохранилище, уран, нитрат-ионы, биоремедиация, геохимическое моделирование, HCh, PHREEQC DOI: 10.31857/S0016752521010088

введение

На предприятиях ядерного топливного цикла хранение больших объемов твердых радиоактивных отходов после переработки руд и обогащения урана в открытых шламохранилищах приводит к загрязнению анионами минеральных кислот (в основном нитрат- и сульфат-ионами) и ураном окружающей среды, в первую очередь, верхних водоносных горизонтов. Моделирование процессов миграции урана в загрязненных природных водах представляет собой задачу, требующую учета поведения макро- и микрокомпонентов, органического вешества под влиянием биогеохимических процессов, которые могут быть инициированы их поступлением в экосистемы. В подземных водоносных горизонтах мобильность урана, в первую очередь, обусловлена геохимическими параметрами среды миграции (Eh, pH, минерализация, парциальные давления газов), а во вторую — взаимодействиями вода-порода (Abdelouasa et al., 1998; Anderson et al.,

2003; Chen et al., 2016). Значительные изменения в геохимическое поведение вносит микробная деятельность, обуславливающая восстановление или окисление многовалентных элементов и образование новых минеральных фаз. Ряд авторов уже включают микробные процессы в прогнозное моделирование условий среды шламохранилищ (Hallbeck, Pedersen, 2012).

Одним из методов восстановления качества вод подземных водоносных горизонтов является *in situ* биоремедиация, поскольку позволяет эффективно и с низкими затратами иммобилизовать загрязнитель за счет использования метаболических возможностей подземной микрофлоры, путем ее стимулирования нагнетанием в пласты растворимых органических соединений. Этот подход наиболее часто используется для удаления соединений азота и углерода, поскольку позволяет полностью их удалить из экосистемы в виде газов (Dullies et al., 2010; Eschenbach et al., 2015; Gorman-Lewis et al., 2009). При комплексном загрязнении с высоким содержанием нитратов и металлов, метод биоремедиации также применяется и показывает неплохие результаты (Hazen et al., 2018; Holmes et al., 2018). В этом случае исследование поведения всех компонентов системы сложнее, поскольку удаление одного компонента может способствовать увеличению миграционной активности другого. Термодинамическое моделирование позволяет выбрать и обосновать методы очистки конкретных подземных вод и сделать геохимическую оценку окружающей среды шламохранилищ на годы вперед, а также планировать экспериментальные исследования и проводить пилотные испытания.

Созданные к настоящему времени алгоритмы моделирования и компьютерные программы, основанные как на принципе минимизации термодинамического потенциала системы, так и на "константах равновесия химических реакций", позволяют решать задачи практически любой сложности и моделировать химические процессы различной природы, протекающие одновременно в изучаемой системе. Адекватность модельных описаний (валидация) ограничена полнотой и точностью термодинамических баз данных. В частности, устойчивость аморфных и плохо кристаллизованных веществ достаточно сложно охарактеризовать в моделях.

В пакете программ "HCh"4.4 (HydroChemistry) расчет равновесий основан на минимизации свободной энергии Гибсса системы (Gorman-Lewis et al., 2009). Входящая в пакет база термодинамических данных UNITHERM является пополняемой в зависимости от решаемых задач, есть подпрограммы для согласования термодинамических величин. В программе Gibbs реализован эффективный способ подключения внешних модулей расчета коэффициентов активности через библиотеки динамической загрузки (DLL).

Компьютерная программа для геохимического моделирования PHREEQC 2.18 (pH-REdox-EQuilibrium), авторы David L. Parkhurst и C.A.J. Appelo (USGS) предназначена для оценки форм нахождения элементов в растворах сложного состава (вводятся измеренные значения рН и Eh), насыщенности этих растворов по отношению к различным минералам, газам и твердым растворам, расчета параметров ионного обмена и адсорбции на поверхностях минеральных фаз, одномерного переноса в гидродинамическом потоке (при соответствующем варьировании размера ячеек объема можно моделировать упрощенный двумерный транспорт) и кинетических задач (Parkhurst et al., 2015). PHREEQC базируется на методе решении системы уравнений закона действующих масс и материального баланса. Коррекция ионной силы осуществляется как по уравнению Дебая-Хюккеля, так и по параметрам Питцера.

Целью работы явилось компьютерное моделирование поведения урана в биогеохимических процессах при биоремедиации подземных вод в районе шламохранилища H3XK, с использованием ПК "HCh" и PHREEQC, и валидация моделей очистки от нитратных и сульфатных стоков.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Хранилище низкоактивных отходов Новосибирского завода химконцентратов (НЗХК) функционирует с 1954 г. Оно включает два последовательно расположенных шламоотстойника: первый был выведен из эксплуатации и осущен с восстановлением территории, а второй подготовлен к выведению в 2019 г. Жидкие отходы производства, содержащие азотную и серную кислоты, после предварительной нейтрализации известковым молоком, сбрасывались в шламохранилища и на протяжении многих лет фильтровались сквозь дно и борта, приводя к загрязнению подземных вод. Подземные воды были отобраны из скважины на расстоянии 15 метров от шламохранилища с глубины 6 м в среднечетвертичных отложениях Краснодубровской свиты, состоящих из прослоев песка, супесей и суглинков. Преобладающими минералами вмещающих осадочных пород являются кварц и полевые шпаты с редкими включениями кальцита. В подчиненных количествах содержатся гидрослюды и глинистые минералы. В пересчете на оксиды, состав этих пород (в мас. %): SiO₂ – 64.42, TiO₂ – 0.75, Al₂O₃ – 12.36, Fe₂O₃ – 4.75, MnO – $0.09, MgO - 2.08, CaO - 4.54, Na_2O - 1.08, K_2O 1.94, P_2O_5 - 0.15, Ba - 0.04,$ потери при прокаливании (H_2O, CO_2) – 7.22%. Содержание органического вещества не превышает 0.5 мас. %, сульфидов типа пирита и гидротроилита, меркапто-группы органических сульфидов обнаружено не было.

Во время отбора проб были измерены в поле значения окислительно-восстановительного потенциала, pH, электропроводность с помощью универсального портативного прибора HANNA INSTRUMENTS. Анализ ионного состава вод проводили в ПНИЛ гидрогеохимии НОЦ "Вода" ИПР ТПУ, на базе аналитического центра ИГМ СО РАН выполнен микроэлементный состав вод методами масс-спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой (ICP MS) высокого разрешения (ELEMENT FINNIGAN MAT) и атомноэмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) на приборе IRIS Advantage производства фирмы Thermo Jarell Ash Corporation.

Расчеты с использованием двух ПК проводились на основе пробы реальной пластовой жидкости из скважины в районе шламохранилища

pН	Eh, мВ	Cl-	HCO ₃	NO ₃	SO_4^{2-}	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	U
6.8	-28	590	161	1124	1769	561.6	2.3	10.7	3.2	0.31	0.0008

Таблица 1. Параметры пробы пластовой жидкости (концентрации мг/л)

НЗХК (табл. 1). В пробе воды присутствовали выше значений ПДК нитрат-и сульфат ионы, а также уранил-ионы.

Лабораторное моделирование биологических процессов в пробах пластовых вод проводили путем стимулирования микробной жизнедеятельности добавлением молочной сыворотки, составом, мг/л: фосфор 78, калий 130, натрий 42, магний 8, кальций 60, железо 0.06, хлор 67 и их культивированием при комнатной температуре. Эксперимент проводили в герметично закрытых 100 мл стеклянных флаконах с пенициллиновой крышкой объемом жидкой фазы 50 мл, газовая фаза изначально была воздушной. Отбор проб для анализа проводили каждые 5–7 дней.

Термодинамическое моделирование при помощи "HCh" проводилось в гетерофазной 17-ти компонентной системе H-O-Ca-Na-Mg-K-Cl-Si-Al-Fe-S-N-C-P-U-Cu-Zn при 25°C и общем давлении 1 бар. Для имитации микробного восстановления использовался виртуальный компонент $-CH_2O$, задавая разное количество, которого, можно снижать окислительно-восстановительный потенциал в закрытой системе (пластовых водах или запаянном экспериментальном сосуде). Теоретически можно ожидать следующие реакции:

$$2.5(-CH_2O) + 2NO_3^- + 2H^+ \rightarrow 2.5CO_{2(gas)} + + N_{2(gas)} + 3.5H_2O,$$
(1)

$$0.25(-CH_2O) + Fe(OOH)_{coll} + 2H^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow 0.25CO_2 + 1.75H_2O + Fe^{2+},$$
(2)

$$(-CH_2O) + 0.5SO_4^{2-} + 0.5H^+ \rightarrow 0.5HS^- + + CO_2 + H_2O,$$
 (3)

$$0.5(-CH_2O) + UO_2^{2+} \rightarrow UO_{2(s)} + 0.5CO_2 + 2H^+, (4)$$

$$Fe^{2+} + 2HS^{-} + 0.5O_2 \rightarrow FeS_2 + H_2O_1$$
, (5)

$$0.5(-CH_2O) + NO_3^- \rightarrow$$
(6)

$$\rightarrow 0.5 \text{CO}_{2(\text{gas})} + \text{NO}_2^- + 0.5 \text{H}_2 \text{O}.$$

Роль реакции (1) преобразовать нитрат (важный компонент бактериального питания) в биологически инертный молекулярный азот. В эксперименте мы фиксировали только промежуточную реакцию (6). Ожидается, что реакция (1) будет продолжаться на основе резкого уменьше-

ния концентраций NO₃ до 10 мг/л на 13 день эксперимента.

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

Процессы (1, 6) полностью связаны с активностью денитрифицирующих бактерий, которые имеют способность сокращать количество нитрата до оксидов азота и азота газообразного. Молярная величина $-CH_2O$ была выбрана не в соответствии со стехиометрией реакций (1)–(6), а для воспроизведения наиболее точного окислительно-восстановительного потенциала, измеренного в эксперименте. Например, мы ввели 0.026 моль $-CH_2O$ на литр раствора, содержащего исходное количество

 NO_3^- и SO_4^{2-} для достижения Eh +190 мВ.

Расчет индексов насыщения (Saturation Index) – это метод определения того, будет ли вода осаждать минералы или поддерживать их в растворе. Идеальное равновесие – это lg SI = 0, приближение к равновесию оценивается точностью ± 0.3 .

Расчет состава образующихся фаз проводился согласно каждому шагу эксперимента: исходного раствора с добавленным ураном. В течение эксперимента (4 и 13 дни) и при максимальном понижении Eh до –400 мВ и его стабилизации до конца опытов.

ПК PHREEQC 2.18 использовался для моделирования состава образующихся минеральных фаз (расчет индексов насыщения) в условиях, приближенных к пластовым (12°С и общее давление 2 бар). В расчетах использовалась база термодинамических данных *Llnl.dat*, конвертированная из базы данных thermo.com.V8.R6.230, созданной в Ливерморской национальной лаборатории США (Lawrence Livermore National Laboratory) в формате программного пакета Geochemist's Workbench. БД была дополнена следующей реакцией образования отенита (Ca-Autunite) (Gorman-Lewis, 2009)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты в "HCh"

Расчет составов исходного раствора (табл. 2) показал его возможное пересыщение по отношению к гетиту, куприту и каолиниту, которые находятся в равновесии с кварцем, смесью урановых оксидов, кальцитом и гипсом.

Согласно термодинамическим расчетам, значения Eh нейтральной точки воды при температуре 25°C должны составлять +400 мВ. При этом, несмотря на большое количество нитратов



Рис. 1. Схема диаграммы Eh-pH системы N-O-Fe-S-вода, где активность элементов составляет около 0.001 М.

(1124 мг/л), измеренные на месте пробоотбора значения Eh были ниже расчетных значений и составляли всего +190 мВ. Согласно рис. 1, при данных условиях доминирующая форма азота должна быть NH₄⁺. Именно это и показали пересчеты состава модельного раствора, в котором кроме того железо находится в виде 75% $Fe(OH)_3^0$ и 25% FeSO₄⁰, сера в виде SO₄²⁻, а уран в виде карбонатных комплексов U(VI). Термодинамический расчет изменения состава раствора после добавления молочной сыворотки показал возможное пересыщение раствора по отношению к тем же минералам из табл. 1, и дополнительно к хлориту (вместо каолинита) и апатиту Ca₅(PO₄)₃(F,OH). Формы нахождения редокс-зависимых микрокомпонентов изменились и перешли в низшие степени окисления — Fe²⁺, Cu⁺, Mn²⁺. Поведение железа должно определяться Eh-буфером Fe²⁺/FeOOH_(s). После добавления сыворотки, уран должен находится в виде комплексов $UO_2 (CO_3)_2^{2-}$ и $UO_2 (CO_3)_3^{4-}$ 70% и 30% соответственно (pH 6.9) в равновесии с β -UO_{2.25(s)}.

Дальнейшие процессы, протекающие за счет микробного нитратного дыхания (денитрификации) приводят к резкому снижению редокс потенциала среды и образованию новых минеральных фаз с преобладанием сульфидов (пирит, халькопирит и сфалерит). В данных условиях основной формой серы является гидросульфид-ион HS⁻ (табл. 3). Снижение окислительно-восстановительного потенциала до —397 мВ создает предпосылки для процессов метаногенеза (7) и анаэ-

Минерал	Количество образовавшихся тв.мин.фаз, моль	Минерал	SI
Образу	ющиеся фазы	Фазы, образование кото	орых не прогнозируется
Куприт Си ₂ О	2.51×10^{-5}	U_3O_8	-0.16
Гетит	1.92×10^{-4}	Кальцит	-0.25
Каолинит	7.97×10^{-6}	Гипс	-0.16

Таблица 2. Прогностическая оценка образования минеральных фаз в 1л пластовой воды (при Eh 119 мВ, pH 7.1).

Минеральная фаза	Моль/л	Форма в растворе	Моль/л
Пирит	1.42×10^{-4}	NH_4^+	1.76×10^{-5}
Сфалерит	4.62×10^{-6}	H ₂ S	6.63×10^{-3}
Халькопирит	4.92×10^{-5}	HS ⁻	1.14×10^{-2}
Апатит	6.84×10^{-6}	$Cu(HS)_2^-$	1.14×10^{-6}
Хлорит	5.31×10^{-6}	CH_4^0	2.64×10^{-3}
Уранинит	1.68×10^{-5}	$U(OH)_4^0$	$1.41 E^{-14}$

Таблица 3. Ожидаемые твердые фазы и компоненты раствора после микробного стимулирования (при. Eh – 397 мВ и pH 7.1)

робного окисления аммония до газообразного азота с использованием нитрита в качестве акцептора электронов в бескислородных условиях ANAMMOX процесс (8) (Chen, 2016):

$$HCO_3^- + 4H_{2(gas)} + H + \rightarrow CH_{4(gas)} + 3H_2O, \quad (7)$$

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_{2(gas)} + 2H_2O.$$
 (8)

Использование программного кода PHRE-ЕОС позволило провести расчет применительно к пластовым условиям (2 бар, 12°С). Расчет форм нахождения металлов и индексов насыщения минеральных фаз (табл. 3) раствора с введенным ураном 10 мг/л, показал пересыщение по отношению к фосфату уранила $(UO_2)_3(PO_4)_2 \times 4H_2O)$, отениту $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, а также многим силикатам, оксидам и оксигидроксидам. Также после добавления сыворотки в пластовые воды возможно пересыщение по новым фосфатным фазам других металлов – стренгиту (FePO₄ \cdot 2H₂O), фосфату марганца (MnHPO₄), гидроксиапатиту $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ (табл. 4). Очевидно, что эти расчеты предполагают возможность образования разнообразных фосфатов, в том числе урана. В реальности же это четче указывает на вероятное осаждение урана сначала с апатитом. Протекание микробных процессов в пласте вследствие потребления кислорода и нитрата должно привести к снижению Eh до -400 мВ, что будет способствовать его пересыщению помимо фосфатов, по отношению к сульфидам железа пириту (FeS₂), пирротину (FeS), а также сфалериту и фазам восстановленного урана (нингиониту CaUP₂O₈ · 2H₂O, ураниниту UO₂, коффиниту USiO₄).

При этом, окисление органического вещества вследствие микробной жизнедеятельности должно приводить к образованию углекислого газа (минерализации OB). Карбонат-ионы теоретически могут способствовать стабилизации шестивалентного урана в виде карбонатных комплексов. Для оценки возможности протекания этого процесса был проведен расчет эффекта добавления

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

органического вещества (молочной сыворотки) с концентрацией, превышающей необходимую для полного восстановления нитрата и сульфата. На основании расчета (добавление 0.6 г/л сыворотки) произошло полное восстановление нитратов, повлекшее снижение редокс-потенциала до -200 MB и образование избыточного количества углекислого газа (до 5.20^{-2} моль/л). Это привело к тому, что значения рН снизились до 5.95. Однако, после полного потребления органики наблюдалось недосыщенность системы по углекислому газу, что дало возможность резкого снижения количества карбонатных комплексов урана(VI) до 10^{-12} моль/л (табл. 5). При этом уменьшение содержания форм U(IV) не наблюдалось.

Результаты лабораторной валидации

В нашей предыдущей работе (Сафонов и др., 2019) подробно описаны результаты лабораторного моделирования биогенных процессов при добавлении сыворотки в пластовую жидкость (рис. 2).

Исходный раствор содержал, мг/л: 1124 NO₃, 1769 SO₄²⁻, 161 HCO₃⁻, натрий 217, кальций 577, железо 10.7, хлор 590, а также другие элементы в незначительном количестве при рН 6.8 и окислительно-восстановительном потенциале +190 мВ. Поскольку азот и фосфор являются двумя наиболее распространенными питательными веществами в естественных экосистемах, способные стимулировать развитие микробных процессов на 4-й день после добавления сыворотки, мы зафиксировали потребление оставшегося кислорода и части нитрата (на 200 мг/л), что привело к снижению значений Eh до +115 мВ (рис. 2, точка 4) и появлению NO₂ в количестве 146 мг/л. Переходное накопление нитрита было обнаружено в пробах из-за более высокой скорости восстановления нитрата до нитрита, чем нитрита до NO((газ)) или N_{2(газ)} (Yi et al., 2007). В ходе данной стадии эксперимента отмечается выпадение светлого осадка – фаза 1. Концентрация сульфатной серы

	Таблица 4. Индексы на	асыщел	ния (SI) растворов по отн	ошению к минеральным	त क्वेवज्ञ	м (БД РНКЕЕQC	С с дополнениями авторс	OB)	
	Исхо	дный [pacTBop	Смесь сывороти (после осаждения от	ки и р: енита	аствора по реакции)	После понижени	ия Еһ	до —400 мВ
	название	SI	формула	название	SI	формула	название	SI	формула
	Фосфат уранила	1.83	$(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O_4$	Андрадит	2.18	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	Алабандит	0.61	MnS
	Отенит	5.39	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 3H_2O$	Феррит калыция	5.37	CaFe ₂ O ₄	Шамозит	4.17	Fe ₂ Al ₂ SiO ₅ (OH) ₄
	Шамозит	10.8	Fe ₂ Al ₂ SiO ₅ (OH) ₄	Гетит	1.46	FeOOH	Гидроксилапатит	0.74	Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃
	Лимонит	0.77	Fe(OH) ₃	Гидроксилапатит	7.48	Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃	Марганец гидрофосфат	2.47	$MnHPO_4$
	Гетит	5.88	FeOOH	Магнетит	7.11	$\mathrm{Fe}_{3}\mathrm{O}_{4}$	Нингетит	7.31	CaUP ₂ O ₈ · 2H ₂ O
	Хайвиайт	0.82	$Ca(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 5H_2O_5)_3 = 0$	Манганит	2.33	MnO(OH)	Пирит	3.75	FeS ₂
]	Гематит	1.34	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	Марганец гидрофосфат	3.44	$MnHPO_4$	Пирротин	1.03	FeS
ГЕОХИМ	Хайвиайт	2.24	CaFe ₂ O ₄	Стрентит	1.65	FePO ₄ ·2H ₂ O	Сфалерит	8.60	ZnS
ия	Гидроксилапатит	2.25	Ca ₅ (OH)(PO4) ₃	Вайтлокит	1.40	$Ca_3(PO_4)_2$	Троилит	4.59	FeS
том 66	Марганец гидрофосфат	2.52	$MnHPO_4$	Марганец гидрофосфат	3.44	$MnHPO_4$	Уранинит	10.5	UO ₂
№ 1	Соддиит	3.88	$(\mathrm{UO}_2)_2\mathrm{SiO}_4\cdot 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$	I		I	Вайтлокит	4.69	$Ca_3(PO_4)_2$
2021	Магнетит	11.60	Fe ₃ O ₄	I		I	I		I

68

САФОНОВ и др.

Форма карбонатов в растворе	Концентрация	Минеральная фаза осадка	Индекс насыщения
HCO ₃	1.668×10^{-2}	Аргонит (СаСО ₃₎	0.61
CO ₂	4.109×10^{-3}	Кальцит (CaCO ₃)	0.75
CaHCO ₃	7.754×10^{-4}	Дафнит NaAlCO ₃ (OH) ₂	2.71
NaHCO ₃	5.515×10^{-4}	Доломит $CaMg(CO_3)_2$	0.18
FeHCO ₃ ⁺	1.191×10^{-4}	Родохрозит MnCO ₃	0.17
CaCO ₃	3.901×10^{-5}	Сидерит FeCO ₃	0.34
CO_{3}^{2-}	1.083×10^{-5}	-	_
FeCO ₃	3.314×10^{-6}	-	_
MgHCO ₃ ⁺	2.303×10^{-6}	-	_
MnCO ₃	1.389×10^{-6}	-	_
MnHCO ₃ ⁺	1.174×10^{-6}	_	_
NaCO ₃	5.538×10^{-7}	_	_
ZnHCO ₃ ⁺	3.008×10^{-7}	_	-
MgCO ₃	5.397×10^{-8}	_	_
ZnCO ₃	2.521×10^{-8}	_	-
CuCO ₃	1.752×10^{-10}	_	_
$UO_2(CO_3)_3^-$	42.050×10^{-12}	-	_
$UO_2(CO_3)_2^-$	5.881×10^{-13}	-	-

Таблица 5. Концентрация (моль/л) карбонатных форм в модельном растворе и индексы насыщения осадков (0.6 г/л – CH₂O)

не менялась на первых этапах. Резкие изменения состава растворов и твердых фаз происходят на 13-й день (рис. 2, точка 13 дней) – снижение NO₃ до 5 мг/л и NO_2^- до 0.1 мг/л. Концентрация сульфатной серы уменьшается незначительно (на 300 мг/л). Значения ОВП достигли значений -400 мВ. При таких значениях, согласно геохимическим расчетам, доминирующая форма урана должна быть UO_{2(s)} в твердой фазе. Влияние факторов окружающей среды, включая рН и сосуществующих ионов на процессы биоредукции урана U(VI) (ПБУ) обсуждалось в (Yi et al., 2007). Отмечено, что биоосаждение сильно зависит от рН, увеличиваясь с 12.9 до 99.4% при рН 2 и 6 соответственно Концентрация сульфата <4000 мг/л не влияла на ПБУ, ингибирования ПБУ не наблюдалось, а уранинит был обнаружен в осажденных сульфидах металлов при концентрациях цинка 20 мг/л или меди 10 мг/л. Уранинит не обнаруживается до удаления нитрата, что указывает на то, что нитрат сильно ингибировал ПБУ. Ранее было показано (Abdelouasa et al., 1998), что разновидности UO₂ $(CO_3)_2^{2-}$ и UO₂ $(CO_3)_3^{4-}$ при pH 7 трудно восстановить сульфидом напрямую, они требуют ферментативного восстановления через путь переноса электронов. Снижение концентрации сульфата серы сопровождалось выпадением темного осадка, который отлагался поверх ранее выпавшей фазы 1, мы обозначили его как фазу 2.

Для проверки применимости модельных расчетов был выполнен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) твердых фаз после экспериментов (табл. 6). Выявлено две доминирующие фазы. Данные сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) показали, что описанные фазы отличаются как по морфологии, так и по составу частиц. Первая фаза (рис. 3а), содержит более высокие концентрации фосфора и кальция, вторая фаза (рис. 3в) содержит существенно больше серы, в ней появляются высокие концентрации урана.

Светлый цвет первой твердой фазы обусловлен осаждением апатита $Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl)$; осаждение урана подтверждается в количестве 4.5% (по расчетам как нестехиометрический гидроксид или примесь фосфатов урана в апатите), сле-



Рис. 2. Динамика экспериментальных изменений в значениях концентрации нитратов, нитритов и сульфатов и окислительно-восстановительного потенциала в пластовой жидкости (опробованная скважина). Левая ось соответствует концентрациям, а правая ось относится к окислительно-восстановительному потенциалу в мВ.



Рис. 3. СЭМ-снимок двух типов частиц после микробного стимулирования (а) первая фаза, (б) вторая. Номерами указаны включения (табл. 6).

ды серы обусловлены небольшим количеством гипса. Темная фаза обогащена железом и серой изза осаждения сульфидных минералов; в ней меньше урана (по расчетам оксидов, фосфатов или силикатов). Будущее исследование должно дать оценку стабильности этих новых фаз U(IV) в

естественных осадочных разрезах, подверженных окислительно-восстановительному изменению.

Во время окислительно-восстановительных экспериментов мы оценили относительное время связывания (удаления) различных загрязняющих веществ при помощи биостимуляции. Попытка

N⁰	Рис						Элем	иенты, 1	мас. %					
спектров	The.	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ni	U	Р	S	Cl	0
1	Ris 3 A	0.38	0.33	0.29	1.87	24.21	0.98	0.15	n.o.	n.o.	15.19	0.20	0.19	56.21
2	Ris 3 A	0.42	0.33	0.37	1.71	24.53	0.99	0.12	n.o.	n.o.	14.95	0.20	0.16	56.22
3	Ris 3 B	0.74	n.o.	0.47	2.19	20.79	6.07	0.40	n.o.	2.20	11.15	1.79	1.53	52.67
4	Ris 3 B	0.92	n.o.	0.78	2.19	18.00	6.76	0.88	n.o.	5.36	10.41	2.42	1.77	50.51
5	Ris 3 B	0.96	n.o.	0.64	2.29	19.43	6.56	0.64	0.34	5.23	11.12	2.20	1.65	48.95

Таблица 6. Элементный анализ EDX-спектров, приведенных на рис. 3

№ спектра	0	F	Na	Mg	Al	Si	Р	S	K	Ca	Fe	Ba	U	Минерал
1	42.67	< 0.1	0.39	0.63	0.59	0.52	3.52	1.28	< 0.1	9.69	17.16	< 0.1	22.98	Оксид
2	38.65	3.72	< 0.1	< 0.1	0.12	0.17	18.31	< 0.1	< 0.1	38.81	0.22	< 0.1	< 0.1	Апатит
3	47.95	< 0.1	0.23	1.09	17.44	22.46	< 0.1	< 0.1	9.13	< 0.1	1.4	< 0.1	< 0.1	Мусковит
4	53.48	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.07	46.29	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.16	< 0.1	< 0.1	Кварц
5	48.03	< 0.1	0.2	1.61	16.66	22.34	< 0.1	< 0.1	8.61	0.08	2.18	< 0.1	< 0.1	Мусковит
6	48.27	< 0.1	< 0.1	1.39	16.71	22.21	< 0.1	< 0.1	9.27	< 0.1	1.53	0.41	< 0.1	Мусковит
7	53.16	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.18	46.66	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	Кварц
8	47.6	< 0.1	0.15	3.13	15.44	21.75	< 0.1	< 0.1	5.73	0.25	5.67	< 0.1	< 0.1	Мусковит
9	49.28	< 0.1	0.4	0.91	17.28	22.31	< 0.1	< 0.1	8.04	< 0.1	1.26	< 0.1	< 0.1	Мусковит
10	45.49	< 0.1	0.52	8.18	11.8	19.72	< 0.1	< 0.1	1.03	0.38	12.89	< 0.1	< 0.1	Хлорит

Таблица 7. Элементный анализ EDX-спектров, приведенных на рис. 4

точно воспроизвести условия эксперимента в термодинамической модели удалась частично, поскольку при измеренном Eh +190 мВ должен быть NH_4^+ , а не нитрат. Второе, в природе идет более медленное восстановление SO_4^{2-} , несмотря на резко отрицательный потенциал на 13-й день эксперимента. Это означает электрохимическое неравновесие в экспериментальном растворе (Eh уже очень низкий на 13 день, а серы все еще много в растворе).

Данные термодинамического моделирования подтверждаются также и натурными наблюдениями. В отложениях, отобранных в зоне разгрузки загрязненных вод из описываемого водоносного горизонта обнаружен ряд минеральных фаз. Данные сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) показали наличие F-апатита размером до 30 мкм и микрочастиц хлорита в виде включений в мусковите, а также микрочастиц оксида урана(IV) размером до 15–25 мкм (рис. 3). Составы отдельных фаз приведены в табл. 7.



Рис. 4. СЭМ-снимок отложений краснодубровской свиты в зоне разгрузки грунтовых вод вблизи шламохранилища. Номерами указаны включения (табл. 7).

Согласно (Carpenter et al., 2015) осадки сульфида железа, образовавшиеся в условиях восстановления сульфата, могут создать буфер нерастворимых твердых фаз и предотвратить повторное окисление U(IV) даже если окислители снова внедряются в зону восстановленных пластовых вод. Восстановление сульфата, по-видимому, должно отставать от восстановления нитратов, при этом, исходное содержание тяжелых металлов в пробах для образования их сульфидов было достаточно низким. г/л – железо 10.7. медь 3.2 и цинк 0.31. Известно, что в ряде случаев нитрат является сильным ингибитором активности сульфат-восстанавливающих бактерий (СВБ), что можно объяснить с точки зрения термодинамики путем сравнения парциальной фугитивности f_{O2} в реакциях:

 $2NO_3^- + 2H^+ \rightarrow N_{2(gas)} + 2.5O_2 + H_2O \ lgf_{O_2} - 4.5,(9)$

$$SO_4^{2-} + H^+ \to HS^- + 2O_2 \quad lgf_{O_2} - 69.8,$$
 (10)

$$(UO_2)(CO_3)_2^{-2} + H_2O \to UO_{2(s)} + O_2 + + 2(HCO_3)^{-1} lgf_{O_2} - 47.8.$$
(11)

Таким образом, на основе моделирования, добавление питательной молочной сыворотки в пластовую жидкость может привести к интенсивному развитию микрофлоры, осуществляющей процесс денитрификации, сопровождающийся снижением редокс-потенциала. После удаления нитрат-ионов возможно протекание процесса сульфатредукции. В результате данных процессов предсказано восстановление урана в виде малорастворимых соединений, стабилизированных минеральными фазами сульфидов железа и других тяжелых металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическая модель процесса нейтрализации загрязняющих веществ в подземных водах во время стимулированных микробных окислительно-восстановительных процессов построена с использованием двух ПК. Рассчитаны формы нахождения переменно-валентных элементов U, N, S, и Fe в растворах и твердых фазах. Установлено, что микробные процессы потребления окислителей (кислорода и нитрат-ионов) приводят к снижению окислительно-восстановительного потенциала до —400 мВ, что является важным фактором для восстановления уранилионов и стабилизации урана в виде малорастворимых биогенных осадков, включающих фосфаты кальция, сульфиды железа и сопутствующих тяжелых металлов.

Разработанную модель можно использовать в качестве отправной точки для оценки поведения группы элементов чувствительных к окислительно-восстановительным реакциям в процессе биоремедиации. Использование денитрифицирующих и сульфатредуцирующих микроорганизмов для очистки загрязненных вод может быть решением для ремедиации в других техногенных средах.

Аналитические работы (измерения) выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН и ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН, ИФХЭ РАН (тема № АААА-А16-11611091001). Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-05-00707.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Лиманцева О.А., Алексеева Н.В., Платонова А.В. (2018) Анализ гидрогеохимических условий нижнесреднекембрийского водоносного комплекса на Талаканском нефтегазоконденсатном месторождении по результатам термодинамического моделирования. Материалы конференции *Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами*. С. 276-279.

Abdelouasa A., Yongming Lu, Lutze W., Nuttall H.E. (1998) Reduction of U (VI) to U (IV) by indigenous bacteria in contaminated ground water. *J. Cont. Hydr.* 35(1-3), 217-233.

Anderson R.T., Vrionis H.A., Ortiz-Bernad I., Resch C.T., Long P.E., Dayvault R., Karp K., Marutzky S., Metzler D.R., Peacock A., White D.C., Lowe M., Lovley D.R. (2003) Stimulating the in situ activity of Geobacter species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer. *Appl. environ. microbiol.* **69**(10), 5884-5891.

Carpenter J., Bi Y., Hayes. K.F. (2015) Influence of iron sulfides on abiotic oxidation of UO2 by nitrite and dissolved oxygen in natural sediments. *Environ. Sci.& Tech.* **49**(2), 1078-1085.

Chen C., Sync F., Zhang H., Wang J., Shen Y., Liang X. (2016) Evaluation of COD effect on anammox process and

microbial communities in the anaerobic baffled reactor (ABR). *Bioresource tech.* **216**, 571-578.

Cho K.C., Fuller M.E., Hatzinger P.B., Chu K.H. (2016) Identification of groundwater microorganisms capable of assimilating RDX-derived nitrogen during in-situ bioremediation. *Sci. Total Environ.* **569**, 1098-1106.

Dixit R., Wasiullah, Malaviya D., Kuppusamy P., Udai B.S., Asha S., Renu S., Bhanu P.S., Jai P.R., Pawan K.S., Harshad L., Diby P. (2015) Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes. *Sustainability*. 7(2), 2189-2212.

Dullies F., Lutze W., Gong W., Nuttall H.E. (2010) Biological reduction of uranium – From the laboratory to the field. *Sci. Total Environ.* **408**(24), 6260-6271.

Eschenbach W., Well R., Walther W. (2015) Predicting the denitrification capacity of sandy aquifers from in situ measurements using push–pull 15 N tracer tests. *Biogeosciences*. **12**(8), 2327-2346.

Gorman-Lewis D. Shvareva T., Kubatko K.A., Burns P.C., Wellman D.M., Mcnamara B., Szymanowski J.E., Navrotsky A., Fein J.B. (2009) Thermodynamic properties of autunite, uranyl hydrogen phosphate, and uranyl orthophosphate from solubility and calorimetric measurements. *Environ. Sci.* & *Tech.* **43**(19), 7416-7422.

Hallbeck L., Pedersen K. (2012) Culture-dependent comparison of microbial diversity in deep granitic groundwater from two sites considered for a Swedish final repository of spent nuclear fuel. *FEMS microbiol. ecol.* **81**(1), 66-77.

Hazen T.C. (2018) In situ: groundwater bioremediation. Consequences of Microbial Interactions with Hydrocarbons, Oils, and Lipids: Biodegradation and Bioremediation. (Ed. Steffan R.). Springer, 1-18.

Holmes D.E., Orelana R., Giloteaux L., Wang L.Y., Shrestha P., Williams K., Lovley D.R., Rotaru A.E. (2018) Potential for Methanosarcina to contribute to uranium reduction during acetate-promoted groundwater bioremediation. *Microb. Ecol.* **76**(3), 1-8.

Kulshreshtha A., Agrawal R., Barar M., Saxena S. (2014) A review on bioremediation of heavy metals in contaminated water. *IOSR J. Environ. Sci., Toxicol.&Food Technol.* **8**(7), 44-50.

Parkhurst D. L., Wissmeier L. Phreeq R.M. (2015) A reaction module for transport simulators based on the geochemical model PHREEQC. *Adv. Water Res.* **83**, 176-189.

Senko J.M., Jonathan D.I., Joseph M.S., Krumholz L.R. (2002) In-situ evidence for uranium immobilization and remobilization. *Environ. Sci. & Tech.* **36**(7), 1491-1496.

Sodov A., Gaskova O., Vladimirov A., Battushig A., Moroz E. (2016) Spatial Distribution of Uranium and Metalloids in Groundwater near sandstone-type uranium deposits, Southern Mongolia. *Geochem. J.* **50**(5), 393-401.

Yi Z.J., Tan K.X., Tan A.L., Yu Z.X., Wang S.Q. (2007) Influence of environmental factors on reductive bioprecipitation of uranium by sulfate reducing bacteria. *Int. Biodeter*. & *Biodegrad.* **60**(4), 258-266.
ЭВОЛЮЦИЯ ПИРОКСЕНОВ ЛОВОЗЕРСКОГО РЕДКОМЕТАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (НИЖНЯЯ ЗОНА)

© 2021 г. И. И. Шубин^{а, b,} *, М. И. Филина^а, Л. Н. Когарко^{а, **}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия ^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

> *e-mail: shubin.ivann@mail.ru **e-mail: kogarko@geokhi.ru Поступила в редакцию 13.02.2020 г. После доработки 16.06.2020 г. Принята к публикации 16.06.2020 г.

Впервые были изучены пироксены из наиболее глубинных пород Ловозерского месторождения. Исследование геохимии и минералогии этих пород представляют большой научный интерес, так как, являясь наименее дифференцированными породами, они содержат в себе информацию о составе исходной магмы. По данным микрозондового анализа клинопироксены эволюционируют от ранних диопсид-геденбергит-авгитовых до более поздних щелочных эгирин-авгитовых разновидностей. С возрастанием стратиграфической высоты разреза интрузии содержания Na, Fe³⁺ и Ti увеличиваются, в то время как содержания Mg, Ca, Fe²⁺ и Zr уменьшаются. Таким образом, изоморфное замещение в пироксенах нижней зоны происходит по схеме (Ca, Mg, Fe²⁺, Zr) → (Na, Fe³⁺, Ti).

Ключевые слова: щелочной магматизм, эволюция состава клинопироксенов, Ловозерский щелочной массив

DOI: 10.31857/S001675252101009X

введение

Пироксены являются породообразующими минералами для многих магматических систем. В химическом составе пироксенов записана длительная дифференциация исходной магмы, это характерно также для щелочных систем, в которых на эволюцию состава клинопироксенов влияет ряд параметров, таких как состав магмы, уровень щелочности, фугитивность кислорода и др. Целью данной работы было исследование химического состава клинопироксенов Ловозерского массива. Для исследования была выбрана практически неизученная нижняя зона интрузии, важной особенностью которой является ее слабая степень расслоенности, что дает основание предполагать, что ее состав близок к составу первичной магмы Ловозерского интрузии.

Первые данные о составе ловозёрских пироксенов были представлены в работах Власова с соавторами (1966) и Герасимовского с соавторами (1966), Коробейникова и др. (1994). Исследования показали, что пироксены значительно обогащены эгириновым компонентом. Однако эволюция состава пироксенов в процессе формирования щелочных интрузии не была детально исследована. Позднее, в работе Kogarko (2006), была более подробно исследована эволюция пироксенов в вертикальном разрезе Ловозерского массива. В настоящей работе авторами приводится исследование наиболее глубинных пород нижней зоны Ловозерского месторождения, ранее практически неизученных. В данной работе были исследованы составы пироксенов из скважин (№ 903, 904, 905), исследуемый материал был взят с глубины 2380–1300 метров, изучено 70 зерен пироксенов различной морфологии.

ГЕОЛОГИЯ МАССИВА

Ловозерский щелочной массив является одной из крупнейших расслоенных ультращелочных интрузий мира, по запасам редкометальных и редкоземельных элементов Ловозеро является уникальным месторождением, включающим лопаритовое и эвдиалитовое оруденение. Здесь на лопаритовых месторождениях зарождалась редкометальная промышленность СССР (Пеков, 2001). В связи с его уникальной рудоносностью и значимостью для промышленности, изучением данного массива занимались ведущие научные коллективы СССР. Было предложено несколько схем геологического строения интрузии. В дальнейшем мы будем придерживаться схемы строения массива, предложенной сотрудниками ГЕОХИ РАН (Герасимовский и др., 1966).

Ловозерский массив расположен в центральной части Кольского полуострова. Массив находится между двумя крупными озерами, с запада отделен от Хибинского массива озером Умбозером, с востока ограничен озером Ловозеро, в центральной части массива находится озеро Сейдъявр. Форма массива в плане четырехугольная, с закругленными углами, площадь массива 650 км². Он прорывает гранито-гнейсовую толщу нижнепротерозойского возраста, и представляет собой лополитоподобное тело с широким питающим каналом в юго-западной части интрузии (Kogarko et al., 1995; Arzamastsev et al., 1998). В строении массива выделяется 4 интрузивные фазы. Первая фаза представлена равномерно-зернистыми нефелиновыми сиенитами, нефелин-гидросодалитовыми сиенитами, пойкилитовыми гидросодалитовыми сиенитами и метаморфизованными нефеленитовыми сиенитами. Породы этой ассоциации расположены в нижних частях массива и в виде ксенолитов по всему массиву. Величина коэффициента агпаитности для этих пород близкая к 1 (Кагп =

 $=\frac{Na+K}{Al}$ × 1.12), таким образом, эти породы мож-

но отнести к переходному миаскитовому ряду. Главные породообразующие минералы — К-Na полевые шпаты, нозеан, нефелин, эгирин-диопсид и магнезиорибекит, биотит, гидросодалит, а характерные акцессорные минералы — ильменит, магнетит, титанит, апатит, ловенит и мозандрит.

Вторая фаза (Фаза II), также известная как расслоенный дифференцированный комплекс, сложена агпаитовыми нефелиновыми сиенитами (коэффициент агпаитности 1.4) и является примером стратифицированной интрузии. Комплекс состоит из различных слоев - горизонтов нефелиновых сиенитов (уртиты, ювиты, фойяиты, луявриты). Мощность горизонтов колеблется от сантиметров до сотен метров. Для второй фазы характерно наличие пачек ритмично повторяющихся пород, состоящих, как правило, из трех (сверху вниз: луяврит, фойяит, уртит) или двух (луяврит, фойяит) горизонтов нефелиновых сиенитов. Интересной особенностью комплекса является характер контактов между горизонтами, в большинстве случаев смена пород происходит постепенно, однако местами обнаружены резкие контакты между луявритами и перекрывающими уртитами. Суммарная мощность Дифференцированного комплекса составляет около 2400 м. Породообразующими минералами являются нефелин, микроклин, содалит, эгирин и арфведсонит, акцессорными фазами - эвдиалит, лампрофиллит, ломоносовит-мурманит, апатит, лопарит, виллиамит.

Фаза III. также известная как Эвдиалитовый комплекс, представляет собой плоское тело (этмолит) мощностью до 450 м, перекрывающее верхнюю часть Дифференцированного комплекса. Третья фаза по объему слагает 18% всей интрузии. Породы Фазы III включают лейко-, мезо- и меланократовые эвдиалитовые луявриты, они несколько более щелочные, коэффициент агпаитности 1.5, и они в большей степени обогащены редкометальными ультращелочными минералами. Породообразующими минеральными фазами являются нефелин, микроклин, эгирин, арфведсонит, лампрофиллит и эвдиалит. Основными акцессорными минералами - ломоносовит-мурманит, апатит, лопарит, содалит, пирохлор и др. Принципиальным различием между этим и Дифференцированным комплексом является наличие идиоморфного эвдиалита, в то время как в лифференцированном комплексе этот минерал кристаллизуется на поздних стадиях и образует ксеноморфные интерстициальные формы. В некоторых частях интрузии можно видеть реакцию между щелочной магмой Фазы III и основными породами кровли, и как результат – образование сфен-апатитовых пород, богатых амфиболами (Герасимовский и др., 1966).

Породы Фазы IV представлены дайками щелочных лампрофиров (камптониты, мончикитыфурчиты, тингуаиты и нефелиновые базальты), которые секут все более ранние щелочные породы и заодно окружающие гранито-гнейсы. Они, как правило, распространены в северо-западных и южных частях массива. Главные породообразующие минералы основной массы: эгирин, авгит, К-Na полевой шпат, андезин, баркевикит, биотит.

ОСОБЕННОСТИ ПЕТРОГРАФИИ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПИРОКСЕНА НИЖНЕЙ ЗОНЫ

Подробное описание пород дифференцированного комплекса Ловозерского массива приводилось в работах Герасимовского с соавторами (1966). Мы сосредоточим внимание на описании пироксенов из нижней зоны, которая была пробурена позднее в восьмидесятых годах прошлого века. Пироксены из нижней зоны часто образуют идиоморфные правильно ограненные кристаллы, шестиугольной и прямоугольной формы, иногда встречаются скелетные формы кристаллов в промежутках между зерен нефелина и полевого шпата. Реже встречаются ксеноморфные интерстициальные формы. Также пироксен часто присутствует в виде мелких-игольчатых вкраплений в зернах нефелина. Авторами анализировались пироксены как идиоморфной формы, так и скелетной конфигурации, представительные анализы



Рис. 1. Фото шлифа 810. Нефелиновый сиенит из нижней зоны дифференцированного комплекса, глубина 1700 м, с типичным агпаитовым порядком кристаллизацией. Идиоморфные кристаллы нефелина в ассоциации с интерстициальным клинопироксеном и амфиболом. Николи параллельны, ув. 10.

пироксенов приведены в табл. 2. Некоторые пироксены претерпевали вторичные изменения, они замещались Ті-содержащими слюдами. Для нефелиновых сиенитов, слагающих Ловозерский массив, характерен агпаитовый порядок кристаллизации, при котором лейкократовые минералы нефелин и калиевый полевой шпат кристаллизуются раньше меланократовых — пироксена и амфибола как это показано на рис. 1. Наши и более и более ранние исследования (Gerasimovsky et al., 1966; Korobeynikov, Laaioki, 1994; Kogarko et al., 2006) показали, что ловозёрские пироксены являются членами диопсид-геденбергит-эгириновой серии, с небольшой примесью йохансенитового компонента. Для оценки эволюции состава пироксенов мы использовали коэффициент фракционирования Na-Mg параметр, который базируется на формульных единицах

Название минерала	Формула
Эвдиалит	Na ₁₅ Ca ₆ (Fe ²⁺ , Mn ²⁺) ₃ Zr ₃ (Si,Nb)(Si ₂₅ O ₇₃)(O,OH,H ₂ O) ₃ (Cl,OH) ₂
Лампрофиллит	$Na_2(Sr,Ba)_2Ti_3(SiO_4)_4(OH,F)_2$
Ломоносовит	$Na_2Ti_2Si_2O_9 \cdot Na_3PO_4$
Лопарит-(Се)	(Ce,Na,Ca)(Ti,Nb)O ₃
Лоренценит	Na ₂ Ti ₂ Si ₂ O ₉
Ловозерит	Na ₂ Ca(Ti,Zr)Si(O,OH) ₁₈
Мозандрит	$(Ca,Na,Ce)_{12}(Ti,Zr)_2Si_7O_{31}H_6F_4$
Мурманит	$Na_2(Ti,Nb)_2Si_2O_9 \cdot nH_2O$
Виллиомит	NaF
Ильменит	FeTiO ₃
Мангано-ильменит	(Mn,Fe)TiO ₃

Таблица 1. Основные и акцессорные минеральные фазы Ловозёрского массива

Глубина скважины, м	1567	1567	1659	1659	1883	1883	2195	2195	2195	2195	2195
Зона кристаллов	С	R	С	R	С	R	С	R	С	С	R
SiO ₂	51.73	52.18	52.54	52.12	52.31	52.46	52.33	52.16	51.75	52.27	51.84
TiO ₂	1.49	1.47	3.19	1.54	1.93	2.22	3.16	2.10	1.39	3.88	3.47
Al ₂ O ₃	0.89	0.91	1.02	0.99	1.01	1.10	1.08	1.12	0.99	0.91	1.01
FeO	21.61	21.80	21.76	20.81	20.81	21.59	25.74	26.92	19.73	23.91	22.06
MnO	0.59	0.58	0.52	0.77	0.66	0.58	0.64	0.98	0.81	1.15	0.93
MgO	2.67	2.57	1.03	3.10	2.56	1.99	1.00	0.88	4.37	0.85	0.95
CaO	5.71	5.95	2.34	6.61	4.88	3.60	2.20	1.52	9.61	1.79	1.85
Na ₂ O	10.92	10.41	12.48	9.77	10.77	11.61	12.48	12.82	8.24	12.41	12.26
Cr ₂ O ₃	0.05	0.02	0.03	0.04	0.01	0.04	0.03	0.03	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ZrO ₂	0.53	0.45	0.69	0.62	0.83	0.83	0.75	0.73	0.68	0.34	0.79
F	н.п.о.	н.п.о.	0.15	н.п.о.	0.07	н.п.о.	0.10	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Сумма	96.50	96.41	95.69	96.39	95.83	96.24	99.42	99.26	97.78	97.56	95.25
O=F	—	_	0.06	_	0.03	_	0.04	—	_	_	_
	—	—	95.54	—	95.76	—	99.32	—	—	—	—
		Фор	мульны	е единиц	ы рассчи	итанные	на 4 кати	юна			
Si	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Ti	0.04	0.04	0.09	0.05	0.06	0.06	0.09	0.06	0.04	0.11	0.10
Al	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05
Fe ²⁺	0.02	0.07	0.03	0.10	0.06	0.03	0.15	0.11	0.15	0.12	0.06
Fe ³⁺	0.67	0.64	0.69	0.58	0.63	0.67	0.64	0.72	0.47	0.64	0.66
Mn	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03
Mg	0.15	0.15	0.06	0.18	0.15	0.11	0.06	0.05	0.25	0.05	0.06
Ca	0.23	0.25	0.10	0.28	0.21	0.15	0.09	0.06	0.39	0.07	0.08
Na	0.81	0.78	0.95	0.74	0.82	0.87	0.89	0.91	0.60	0.92	0.94
Zr	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02

Таблица 2. Представительные анализы химического состава (мас. %) клинопироксенов Ловозерского массива

Примечания. Зона кристаллов: С – центр, R – край; н.п.о. – ниже предела обнаружения.

элементов, как это было предложено Стивенсоном (Stephenson, 1972). Пироксены образуют два тренда эволюции химического состава (рис. 2, 3). Первый тренд – для самых глубинных пироксенов (2000–2300 м), характеризуется существенным уменьшением диопсидовой составляющей (Са, Mg), с небольшим уменьшением геденбергитовой составляющей (Ca, Fe), и сильным обогащением эгириновым компонентом (Na и Fe^{3+}). Второй тренд – для менее глубинных пироксенов (1300-1900 м), характеризуется сильным уменьшением геленбергитовой составляющей. с небольшим изменением диопсидовой составляющей и сильным увеличением эгириновой составляющей. Также, наблюдаются небольшие вариации содержаний Al. Исследования показали, что главное изоморфное замещение в ходе эволюции ловозёрских клинопироксенов это замещение (Ca,Mg,Fe²⁺,Zr) на

(Na,Fe³⁺,Ti) (рис. 3). Наличие двух трендов эволюции состава пироксенов, в нижней зоне массива может являться следствием подъема дополнительной порции магмы несколько иного состава. Также нами были проанализированы несколько зерен пироксенов из самых нижних горизонтов, характеризующихся повышенным содержанием MgO (4.22-4.47 мас. %). На рис. 3, они расположены в центре диаграммы. Такое повышенное значение Mg, по сравнению с другими пироксенами с той же глубины может быть результатом реакции основных или ультраосновных ксенолитов с щелочной магмой. Не исключено, что магнезиальные пироксены также образовались в результате внедрения более магнезиального щелочного расплава, так как Ловозерский массив перекрывается эффузивной серией, представленной пикрит-порфиритами, авгит-порфиритами,



Рис. 2. Графики вариаций зависимости состава основных компонентов в пироксенах от коэффициента фракционирования (Na–Mg), выраженные в катионных пропорциях на 6 атомов кислорода. (Stephenson, 1972).

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021



Рис. 3. Эволюция пироксенов нижней зоны дифференцированного комплекса Ловозёрского массива, нанесенные на тройную диаграмму Mg–Fe³⁺–(Fe²⁺ + + Mn). На треугольной диаграмме два тренда: серыепироксены с глубины 1300–1900 м, черные – пироксены с глубины 2000–2300 м.

щелочными базальтами и разнообразными фонолитами. Ультраосновные породы характеризуются высоким магниевым числом.

Наибольший интерес представляют вариации содержания Mn, Ti и Zr. Цирконий один из важнейших элементов ловозерских пироксенов. В соответствии с нашими и литературными данными (Njonfang, Moreau, 2000), содержания ZrO₂ могут достигать 2% в пироксенах, но резко уменьшаются с возрастанием шелочности пироксенов. В Ловозере наиболее обогащённые Zr пироксены (до 1.91% ZrO₂) характерны для нижней зоны дифференцированного комплекса. Как правило, краевые части пироксенов обеднены Zr по сравнению с центральными. Разные исследователи предлагали несколько возможных вариантов для вхождения Zr в пироксены. Jones and Peckett (1981) предполагали, что Zr представлен в щелоч-ных системах в виде $Na(Fe^{2+},Mg)_{0.5}Zr_{0.5}Si_2O_6$ -компонента, a Larsen (1976) предлагает иной состав — NaZrSiAlO₆. Для нижней зоны характерен первый компонент, о чем свидетельствуют положительные корреляции между суммой (Fe²⁺ + Mg) и Zr (рис. 2), между Al и Zr таких корреляций не наблюдается. В то время как, для более высоких горизонтов Ловозерского массива, более характерен второй компонент. Это можно объяснить тем, что с изменением стратиграфической высоты массива меняется состав акцессорных фаз и они становятся более цирконий содержащими, появляются в обилии такие фазы как ловозерит, мозандрит и эвдиалит.

Содержания Ті в пироксенах как правило увеличиваются в вверх по разрезу интрузива, за исключением нескольких образцов, однако широ-



Рис. 4. Фотографии кристаллов пироксенов в отраженных электронах, с глубины 2300 м, (а) – кумулусный высокомагниевый кристалл (б) – скелетный кристалл.

кий разброс точек говорит о весьма сложном изоморфизме Ті. Содержания Ті варьируют от 1% до 3% максимальные значения ТіО₂ – 3.95%. Наиболее вероятная форма нахождения Ті это Ті-авгит (Ca, Na)(Mg,Fe,Al,Ti)Si₂O₆. Уменьшение содержания Ті в некоторых поздних пироксенах (рис. 4, 5), возможно, связано с низким содержанием закисного железа в системе, которое необходимо для образования нептунитового компонента. В пироксенах, как правило, краевые зоны обедненны Ті.

Марганец ведет себя неоднозначно. Как правило, Мп присутствует в виде йохансенитового компонента. Максимальные содержания MnO 2.05%. Преимущественно Mn обедненны краевые части пироксенов, однако иногда встречается обратная ситуация.

В работах предыдущих исследователей была показана связь изменения состава пироксенов и связанных с ними Fe-Mn-Ti акцессорных минералов через весь вертикальный разрез Ловозерской интрузии (Герасимовский и др. 1966; Kogarko et al., 2002, Kogarko et al., 2006). В первой фазе

		-						
Глубина, м	TiO ₂	MnO	FeO	Сумма	MnTiO ₃	FeTiO ₃	FeFeO ₃	Сумма
2320	53.03	13.35	33.83	100.21	28.5	71.2	0.03	99.73
1920	53.36	42.11	5.21	100.68	89	11	0	100
1920	53.27	37.35	10.97	101.59	78.2	20.9	0.9	100
1920	53.98	38.72	8.84	101.54	81.2	18.3	0.05	99.55
1820	51.61	23.31	25.96	100.88	49.2	47.5	3.3	100
1820	52.1	22.77	27.15	102.02	47.5	49.0	3.5	100

Таблица 3. Химический состав мангано-ильменита (мас. %) в вертикальном разрезе нижней зоны. Рассчитанные содержания миналов MnTiO₃, FeTiO₃, FeFeO₃

и самой нижней зоне дифференцированного комплекса до глубины 2300 м пироксен ассоциирует с идиоморфным магнетитом, с продуктами распада ильменита, амфибола, сульфидов Fe, как правило пирротина, пирита, титанита. На глубине 2320 м нами впервые была зафиксирована смена акцессорного парагенезиса: ильменит замещается лоренценитом, появляется мангано-ильменит, и в обилии пирротин. Выше по разрезу (2300–1600 м) преимущественными акцессорными фазами становятся, мангано-ильменит, пирротин, сфен, мозандрит. Вверх по разрезу нижней зоны прослеживается увеличение марганцевой составляющей мангано-ильменита вплоть до появления фазы содержащей – 89%, МпТіО₃, такие высокие содержания Mn в минералах дифференцированного комплекса Ловозера описано впервые. Нам удалось проследить эволюцию мангано-ильменита в нижней зоне (табл. 3, рис. 5). В верхней зоне Фазы II (1600-600 м) магнетит исчезает и типичной становится ассоциация Mn-ильменита, пироксена и энигматита. В верхней части Дифференцированного комплекса Mn-ильменит полностью замещается лоренценитом. В Эвдиалитовом комплек-



Рис. 5. Составы ильменит-пирофанитов нижней зоны Ловозерского массива на тройной диаграмме Fe–Ti– Mn, содержания даны в формульных единицах.

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

се (Фаза III) наиболее позлние пироксены (существенно обогашённые эгириновой компонентой) ассоциируют с более щелочными Fe-Mn-Ti-минералами, по сравнению с Фазами I и II, включая лампрофиллит, мурманит, лоренценит, ловозерит которые становятся ранними кумулятивными фазами в Фазе III (Kogarko et al., 2002). Состав мангано-ильменита и пирофанита в нижней зоне широкий $IIm_{11-71}Php_{28-89}$. Отношение Ti/(Ti + Fe + Mn) постоянно для всех образцов и равно 0.50. Ильменит содержит примесь Nb (Nb₂O₅ 0.30-0.43 мас. %, Al 0.02-0.04 мас. %, Mg 0.02-0.07 мас. % и др.). Обычно такие минералы, как пирофанит и ильменит, встречаются в слабо щелочных породах, как результат метасоматических изменений под воздействием флюида и распада твердого раствора титанмагнетита, в то время как в агпаитовой магме, вследствие очень длительного интервала кристаллизации и чрезвычайно низкой температуры солидуса поздние минеральные ассоциации выделяются из расплав-раствора в интервале температур 550-450°С. Наличие выше перечисленных примесей свидетельствует о магматическом происхождение этих минералов. Наличие высоко Mn фазы, описанной выше на определенном горизонте свидетельствует о возрастании содержания этого элемента в процессе кристаллизационной дифференциации, так как коэффициент распределения Мп кристалл/расплав ниже 1. Таким образом, наличие нескольких трендов пироксенов с ростом эгиринового минала, а также скрытой расслоенности этой минеральной фазы (рост концентрации титана в вертикальном разрезе) свидетельствует о том, что главным процессом эволюции нижней зоны массива был процесс кристаллизационной дифференциации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено изоморфное замещение пироксенов в нижней части Ловозерского интрузива (Ca, Mg, Fe²⁺, Zr) \rightarrow (Na, Fe³⁺, Ti). Впервые прослежена эволюция пироксенов нижней зоны дифференцированного комплекса Ловозерского массива, которая отвечает диопсид-геденбергитэгириновой серии, характерной для всего массива. Содержания Ті в пироксенах как правило увеличиваются в вверх по разрезу интрузива. Наиболее вероятная форма нахождения Ті это Ті-авгит (Ca, Na)(Mg,Fe,Al,Ti)Si₂O₆. Вверх по разрезу нижней зоны прослеживается увеличение марганиевой составляющей мангано-ильменита вплоть ло появления фазы, содержащей – 89%, МпТіО₃, такие высокие содержания Мп в минералах дифференцированного комплекса Ловозера описаны впервые. Выделено 2 тренда эволюции пироксенов нижней зоны Ловозерского массива. Наличие нескольких трендов и присутствие высокомагнезиальных пироксенов свидетельствует о том, что, по всей вероятности, в нижнюю зону поступала дополнительная более основная порния магматического расплава группы пикритпорфиритов, щелочных базальтов, обладающих более высоким магниевым числом. Менее вероятна контаминация породами эффузивной Ловозерской свиты, так как этот процесс вызывает формирование целой серии других минералов (Герасимовский и др., 1966).

Наличие нескольких трендов пироксенов нижней зоны Ловозеро с ростом эгиринового минала, а также скрытой расслоенности этой минеральной фазы (рост концентрации титана в вертикальном разрезе в пироксенах) свидетельствует о том, что главным механизмом эволюции нижней зоны массива был процесс кристаллизационной дифференциации.

Работа выполнена в рамках темы Минобрнауки России № 2020-1902-01-258.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 13.1902.21.0018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Глазнев В.Н., Раевский А.Б. (1998). Глубинное строение и состав нижних горизонтов Хибинского и Ловозерского комплексов, Кольский полуостров, Россия: Петролого-геофизическая модель. *Петрология*. **6**(5), 478-496.

Arzamastsev A.A., Arzamastseva L.V., Glaznev V.N., Raevskii A.B. (1998). Petrologic-geophysical model for the structure and composition of deep levels of the Khibina and Lovozero complexes, Kola Peninsula. *J. Petrol.* **6**(5), 434-450.

Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н., Поляков А.И., Сапрыкина Т.Ю., Балашов Ю.А. (1966). *Геохимия Ловозерского щелочного массива*. М.: Наука. 398 с.

Когарко Л.Н. (1977). Проблемы генезиса агпаитовых магм. М.: Наука. 294 с.

Пеков И.В. (2001). Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. Творческое объединение. Земля. Ассоциации Экост. 464 с.

Ferguson A.K. (1977) The natural occurrence of aegirine-neptunite solid solution. *Contrib. Mineral. Petrol*.**60**, 247-253.

Jones A.P. and Peckett A. (1981) Zirconium-bearing aegirines from Motzfeldt, south Greenland. *Contrib. Mineral. Petrol.* **75**, 251-255.

Kogarko L.N., Williams C.T., Woolley A.R. (2002) Chemical evolution and petrogenetic implication of loparite in the layered agpaitic Lovozero complex, Kola peninsula, Russia. *Mineral. Petrol.* **74**, 1-24.

Kogarko L.N., Williams C.T., Woolley A.R. (2006). Compositional evolution and cryptic variation in pyroxenes of the peralkaline Lovozero intrusion, Kola Peninsula, Russia. *Mineral. Mag.* **70**(4), 347-359.

Kogarko L.N., Kononova V.A., Orlova M.P. and Woolley A.R. (1995). *Alkaline Rocks and Carbonatites of the World. Part 2. Former USSR*. Chapman & Hall, London, 226 pp.

Larsen L.M. (1976) Clinopyroxenes and coexisting mafic minerals from the alkaline Ilimaussaq intrusion, South Greenland. *J. Petrol.* **17**, 258-290.

Njonfang E. and Moreau C. (2000) The mafic mineralogy of the Pande Massif, Tikar Plain, Cameroon. *Mineral. Mag.* **64**, 525-537.

Stephenson D. (1972) Alkali clinopyroxenes from nepheline syenites of the South Qoroq Centre, South Greenland. *Lithos.* **5**, 187-201.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНЕТИТОМ

© 2021 г. В. А. Никашина^{*a*, *}, А. А. Новакова^{*b*, **}, А. В. Демьяненко^{*b*, **}, И. Б. Серова^{*a*, *}, О. Н. Катасонова^{*a*, *}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия ^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nikashina_v@mail.ru **e-mail: novakova.alla@gmail.com Поступила в редакцию 30.12.2019 г. После доработки 12.03.2020 г. Принята к публикации 23.03.2020 г.

Проведена сравнительная оценка состава и свойств природных и намагниченных цеолитсодержащих туфов (ЦСТ) России – Холинского (Забайкальский край) и Чугуевского (Приморский край) месторождений. В дополнении к этому определены состав и свойства магнетита, синтезированного двумя методами, использованными для ферритизации ЦСТ. Методом порошковой рентгеновской дифракции определен фазовый состав синтезированного магнитоактивного материала. Проведен количественный фазовый анализ природных и намагниченных образцов ЦСТ Холинского и Чугуевского месторождений. Уточнен состав породообразующего минерала ЦСТ Холинского месторождения. Методом РФА определен химический состав ЦСТ – Холинского и Чугуевского месторождений, исходных и намагниченных образцов. Показано, что содержание магнетита на поверхности ферритизированного ЦСТ не превышает 5–7% и не может влиять на величину емкости ЦСТ и на рН раствора. Показано также, что ферритизация ЦСТ не влияет на структуру и свойства ЦСТ.

Ключевые слова: цеолитсодержащие туфы (ЦСТ), магнетит, ферритизация, фазовый и химический состав, свойства, намагниченный ЦСТ

DOI: 10.31857/S0016752521010064

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение радионуклидами почв и других сред в результате техногенных катастроф представляет серьезную экологическую проблему. В литературе описаны методы очистки поверхностных и подземных вод от радионуклидов, стабильного стронция, тяжелых металлов с помощью дешевых селективных к цезию и стронцию природных сорбентов – клиноптилолитсодержащих туфов. (Chelishchev, 1995; Malamis, Katasoa, 2013; Никашина, 2019). Однако для очистки почв или илов обычные цеолиты не могут быть применены, т.к. после контакта почвы и сорбента необходимо их последующее разделение. Известны способы придания сорбентам магнитных свойств, позволяющих осуществлять разделение двух твердых фаз. (Патент США, 1982; Никашина и др., 1997; Zhang, Kong, 2011).

В ГЕОХИ РАН разработаны 2 способа получения ферромагнитных цеолитов. Один из них описан (Никашина и др., 1997). Полученные сорбенты сохраняют катионообменные свойства исходного цеолита, селективность к Sr и Cs и характеризуются весьма высокой магнитной восприимчивостью, что позволило их применить для очистки почв от радионуклидов (Серова, Никашина, 2006).

Основной целью данной работы является сравнительная оценка свойств намагниченных двумя методами природных цеолитов, что включает:

 Количественное определение фазового состава исходных и намагниченных образцов цеолитсодержащих туфов (ЦСТ).

 Определение фазового состава синтезированного двумя методами магнитоактивного материала.

 Исследование возможных изменений в структуре цеолита после модификации магнетитом.

 Проверка возможности применения магнитов при сборе отработавшего модифицированного магнетитом ЦСТ.

Месторож- дение	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Sr	ППП**	Сумма
Холинское	67.95	0.18	12.92	0.89	0.096	0.39	1.58	1.89	4.59	0.04	0.01	9.36	99.89
Чугуевское	64.88	0.10	12.48	1.27*	0.036	0.11	2.27	0.17	3.40	0.03	0.017	13.95	98.71

Таблица 1. Химический состав цеолитсодержащего туфа (ЦСТ) месторождений России

* – В расчете на FeO.

** – Потери при прокаливании.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы ЦСТ были получены из двух крупных российских месторождений ЦСТ вулканогенноосадочного происхождения – Холинского (Забайкальский край) и Чугуевского (Приморский край) месторождений. Химический состав исходных природных ЦСТ был определен методом РФА (рентгено-флюоресцентный анализ – X-ray fluorescence spectrometer Axios Advanced PANanalytical, the Netherlands) и приведен в табл. 1.

Определение фазового состава ЦСТ двух месторождений до и после намагничивания, а также синтезированного двумя разными методами магнитоактивного материала проводилось методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре PANalytical Empyrean (медный анод) в следующем рабочем режиме: напряжение и ток на рентгеновской трубке 40 кВ и 40 мА соответственно; диапазон углов от 5° до 60° по 2θ ; шаг изменения угла 0.026°; время регистрации импульсов в каждой точке 400 с. Анализ дифрактограмм проводился при помощи программы HighScore Plus. Кроме того определяли также намагниченность насыщения синтезированных образцов. Все эти исследования проводили на кафедре физики твердого тела МГУ, располагающей современным оборудованием, необходимым для вышеуказанных исследований.

Получение ЦСТ образцов, модифицированных магнетитом

Для синтеза магнетита применялось 2 метода, отличающихся друг от друга составом исходных использованных реагентов и предполагает несколько продуктов реакции. В связи с этим предварительно был определен фазовый состав получаемого материала, который будет описан ниже.

Метод № 1: $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O + FeCl_3$ описан (Никашина и др., 1997).

Метод № 2: FeSO₄(NH₄)₂SO₄ · $6H_2O + NH_4NO_3$.

Метод намагничивания ЦСТ № 2. В реакционную емкость помещают 82.2 мл 0.3 н раствора соли 2-х валентного железа (соль Мора) и нагревают до 70–75°С на водяной бане. Затем добавляют при перемешивании порциями смесь гидроксида натрия (33.1 мл 2 н NaOH) и 8.7 мл 0.1 н нитрата аммония (NH₄NO₃). При этом образуется густая черная масса магнетита, в которую добавляют при постоянном перемешивании и нагревании в течении 2–3 ч 10 г ЦСТ с размером зерен – 0.8 + + 0.5 мм. pH раствора 8.7. После этого смесь оставляют на ночь. Полученную смесь фильтруют через бумажный фильтр, промывают дистиллированной водой, подщелоченной до pH 8–9. Высушенную смесь рассеивают на лабораторных ситах. В результате рассеивания выход по фракциям был следующий: фракция: –0.8 + 0.5 мм – 58.2%; –0.5 + 0.25 мм – 9.8%; –0.25 + 0.1 мм – 20.7%; меньше 0.1 мм – 11.2%.

Равномерность "напыления" магнетита на поверхности ЦСТ при использовании 2-х разных методов ферритизации определяли методом СЭМ (сканирующая электронная микроскопия).

Магнитные характеристики полученного материала определяли на вибромагнитометре (VSM) РМС МісгоМад 3900. Так как исследуемые образцы представляют собой порошки, то для закрепления их в держателе магнитометра использовались капсулы из немагнитного материала, в которые засыпались порошки. В процессе измерений индукция внешнего магнитного поля изменялась в диапазоне –0.5...–0.5 Тл, шаг ее изменения составлял 5 мТл. В результате эксперимента построены полевые зависимости магнитного момента при комнатной температуре для исследуемых образцов, затем была произведена нормировка на их массу, т.е. был осуществлен переход от магнитного момента к намагниченности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование природных образцов ЦСТ. Методом РФА был определен химический состав исследуемых исходных ЦСТ (табл. 1). Чтобы определить, какой именно минерал из группы цеолитов является породообразующим, методом количественного рентгено-структурного анализа был определен фазовый состав исследуемых ЦСТ. На рис. 1 представлены дифрактограммы ЦСТ Холинского (а) и Чугуевского (б) месторождений. На них отмечены положения наиболее интенсивных дифракционных максимумов. Количественный фазовый анализ проводился с учетом предварительного элементного химического анализа. Результаты количественного фазового анализа показали, что в породе Холинского месторождения



Рис. 1. Дифрактограммы исходных образцов ЦСТ Холинского (гейландит) и Чугуевского (клиноптилолит) месторождений.

содержится 47% гейландита $K_{8.4}H_{0.2}$ (Al_{8.6}Si_{27.4}O₇₂) (H₂O)_{19.28} и 53% примесей в виде полевых шпатов, в породе Чугуевского месторождения содержится 40% клиноптилолита Na_{1.32} $K_{1.28}Ca_{1.72}Mg_{0.52}$ (Al_{6.77}Si_{29.23}O₇₂)(H₂O)_{26.84} и 60% полевых шпатов.

Исследование образцов синтезированного магнетита

Для понимания существует ли какая-либо разница между магнетитами, приготовленными различными методами, которая могла бы повлиять на их магнитные свойства, был проведен количественный фазовый анализ синтезированных образцов магнетита. На рис. 2a, 26 представлены дифрактограммы магнетитов, синтезированных по первому и второму методам, стрелками отме-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

чены положения дифракционных максимумов соответствующих соединений, обнаруженных в образцах. На рис. 2в, 2г приведены результаты количественного фазового анализа синтезированных магнетитов.

Как видно из рис. 2а, 2в, по первому методу образуется магнетит Fe_3O_4 , кроме того магнетит с вакансиями железа $Fe_{2.897}O_4$ и нестехиометрический маггемит $Fe_{1.966}O_{2.963}$. Поскольку число вакансий незначительно, и оно не сильно влияет на магнитные свойства, можно считать, что суммарно образуется 79% магнетита и 21% маггемита. Присутствие маггемита в образце связано с тем, что в процессе реакции (как и после ее завершения) магнетит начинает окисляться из-за доступа кислорода.



Рис. 2. Дифрактограммы магнетитов, синтезированных по методу \mathbb{N} 1 – а и методу \mathbb{N} 2 – б. Количественный фазовый анализ магнетитов, синтезированных по методу \mathbb{N} 1 – в и методу \mathbb{N} 2 – г.

При использовании второго метода (рис. 26, 2г) концентрация магнетита в образце уменьшается до 68%, кроме него образуются гидроокиси железа (FeO(OH)), по каким-то причинам недовосстановившиеся в ходе реакции. При этом, по характерному гало в области углов от 10° до 25° можно судить о том, что гидроокиси железа присутствуют не только в кристаллической, но и в аморфной форме.

В табл. 2 приведены значения намагниченности насыщения при комнатной температуре для соединений железа, присутствующих в образцах магнетита. Гидроокиси железа обладают практически нулевой намагниченностью насыщения, а ее значение для маггемита ($M_s = 80$ (A M^2)/кг) сопоставимо со значением для магнетита (M_s = 92 (A м²)/кг). Таким образом, можно ожидать, что магнетит, синтезированный по методу № 1 обладает лучшими магнитными свойствами, чем магнетит, синтезированный по методу № 2.

Исследование намагниченных образцов ЦСТ методом СЭМ

Были сняты исходные намагниченные ЦСТ и отмечено, что метод намагничивания №1 (условно $Fe^{2+} + Fe^{3+}$), позволяет получить образцы КЛТ с более равномерным "напылением" магнетита, чем метод № 2 (условно $Fe^{2+} + NO_3^-$). Определены размеры частиц магнетита на поверхности ЦСТ.



Рис. 3. СЭМ ферритизированного ЦСТ и магнетита (a - 1-ый метод, 6 - 2-ой метод и в – магнетит).

Полученные результаты представлены на рис. 3. Показано, что по 1-му методу они имеют большие размеры (30 и более нм), по 2-му – 25–30 нм. Зафиксировано присутствие в пробах свободного магнетита. Все это необходимо учитывать при получении результатов по сорбции катионов различной природы на намагниченных КЛТ.

Исследование модифицированных магнетитом образцов цеолитов

Сравнение дифракционных картин, полученных от природных образцов двух месторождений и их модифицированных форм, представлено на рис. 4 и 5. На всех рисунках отмечены наиболее интенсивные пики цеолита (клиноптилолита или гейландита) и магнетита. Интенсивные рефлексы магнетита находятся в области углов больше 30° градусов. На рис. 4а, 4б, рис. 5а, 5б видно, что после модифицирования магнетитом они накладываются на дифрактограммы природных образцов цеолитов. При этом формы, положения, соотношения интенсивностей дифракционных максимумов, соответствующих клиноптилолиту и гейландиту не изменяются. Новых фаз после намагничивания ЦСТ также не образуется. Такой результат говорит об отсутствии изменений в структуре цеолита после модифицирования.

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

Оценка количества магнетита в модифицированных образцах ЦСТ Холинского и Чугуевского месторождений произведена при помощи рентгеновского количественного фазового анализа (рис. 4, 5в). В образце модифицированного ЦСТ Холинского месторождения содержится больше магнетита (18%), чем в образце модифицированного Чугуевского (10%). Это может быть связано с различным содержанием цеолита в породе и разными методами намагничивания ЦСТ.

Магнитные измерения. Так как химическая ферритизация ЦСТ подразумевает возможность их последующего использования для отделения от очищаемого объекта при помощи электромаг-

Таблица 2. Некоторые магнитные характеристики исследуемых соединений железа

Соединения железа	Тип магнетика	Намагниченность насыщения, M _S , (Ам ²)/кг
Fe ₂ O ₃	Ферромагнетик	80
Fe ₃ O ₄	Ферримагнетик	92
α-FeO(OH)	Антиферромагнетик	0.5
β-FeO(OH)	Антиферромагнетик	0.3-0.5
γ-FeO(OH)	Антиферромагнетик	0.3–0.5



Рис. 4. Дифрактограммы исходного (а) и ферритизированного (б) ЦСТ Холинского месторождения (гейландит). Фазовый состав ферритизированного ЦСТ (в).



Рис. 5. Дифрактограммы исходного (а) и ферритизированного (б) ЦСТ Чугуевского месторождения (клиноптилолит). Фазовый состав ферритизированного ЦСТ (в).

нитов, необходимо выяснить наблюдается ли достаточная намагниченность у образца. На рис. 6, 7 построены полевые зависимости намагниченности синтезированного магнетита по первому и второму методу, и ЦСТ, модифицированного по первому и второму способу. На рис. 6 и 7 отмечены значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы. Сравнение величин намагниченности насыщения магнетита, синтезированного разными методами (рис. 6, значения M_{s1} и



Рис. 6. Зависимость намагниченности образцов магнетита, синтезированного двумя разными методами (Метод № 1 и Метод № 2) от индукции внешнего магнитного поля.



Рис. 7. Зависимость намагниченности образцов ферритизированных ЦСТ от индукции внешнего магнитного поля.

M_{s2}) показывает их различие, примерно соответствующее разнице в содержании магнетита (рис. 2в, 2г). Полученные величины намагниченности практически в 2 раза меньше, чем у чистого Fe_3O_4 (табл. 2), что объясняется многофазностью полученных материалов. У образцов ферритизированного ЦСТ наблюдается довольно сильное ослабление магнитных свойств по сравнению с образцами магнетита (рис. 7). Это объясняется тем, что содержание магнетита в модифицированном ЦСТ составляет порядка 10-18% (рис. 4в, рис. 5в), при этом остальные компоненты образца не обладают хоть сколько-то явно выраженными магнитными свойствами. Как видно на рис. 7, намагниченность насыщения ЦСТ, ферритизированного по методу № 1 (рис. 7, значение M_{s1}) примерно в 3 раза больше, чем у ЦСТ, модифициро-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 1 2021

ванного по методу \mathbb{N} 2 (рис. 7, значение M_{s2}). Предположительно это также связано с концентрацией магнетита в образце и различием магнитных моментов используемого магнетита.

выводы

1. Проведен количественный фазовый анализ природных образцов ЦСТ Холинского и Чугуевского месторождений. Показано, что породообразующим минералом Холинского ЦСТ является гейландит (содержание в туфе 47%), Чугуевского – клиноптилолит (содержание в туфе 40%).

2. Результаты количественного фазового анализа образцов синтезированного магнетита показали следующее: оба образца являются неоднофазными, в первом методе образуется суммарно 79% магнетита (45% Fe₃O₄, 34% Fe_{2.897}O₄) и 21% маггемита ($M_s = 42.07$ (A м²)/кг). Во втором методе образуется 68% магнетита и 32% гидроокисей железа, обладающих практически нулевым магнитным моментом ($M_s = 35.96$ (A м²)/кг).

3. Сравнение дифрактограмм ЦСТ до и после модификации показало, что магнетит не вступает в реакцию с ЦСТ и не встраивается в его структуру, и, по всей видимости, связь магнетита с поверхностью ЦСТ имеет электростатический характер.

4. Показано, что значение намагниченности насыщения образца ЦСТ, модифицированного по первому методу ($M_s = 4.22$ (A м²)/кг) превосходит значение намагниченности насыщения образца, модифицированного по второму методу ($M_s = 1.35$ (A м²)/кг) примерно в 3 раза.

5. Предложенный способ придания магнитных свойств ЦСТ не должен негативно влиять на их свойства, и такие модифицированные ЦСТ действительно можно применять на практике. При этом желательно отдать предпочтение первому методу синтеза магнетита, так как он обладает ощутимо лучшими магнитными качествами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Никашина В.А. (2019) Проницаемые геохимические барьеры как способ защиты окружающей среды от за-

грязнений. Природные сорбенты для решения экологических задач. Математическое моделирование и расчет процессов. Обзор. Сорбционные и хроматографические процессы. **19**(3), 289-304.

Никашина В.А., Серова И.В., Руденко Б.А., 1997. Патент РФ, N 2081846 Композиция для получения ферромагнитного ионообменника.

Патент США, 4565793, кл. В 01 J 20/00, 1982, т. 1062, № 3. Композиционный цеолитовый магнитный материал.

Серова И.Б., Никашина В.А. (2006) Очистка почв от радионуклидов Cs, Sr ферромагнитными природными и синтетическими цеолитами. Труды Междунар. Конференции "Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий (Под ред. Израэля Ю.А.), Санкт-Петербург, ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ, 3, 455-460.

Chelishchev N.F. (1995) Use of natural zeolites at Chernobyl. *Natural Zeolites '93.* (eds. D.W.Ming and Mumpton F.A.) pp. 525-532. Copyright 1995, Int. Comm. Natural Zeolites, Brocrport, New York, 14420.

Kaur R., Hasan A., Iqbal N., Alam S., Saini M.K., Raza S.K. (2014) Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: A review. *J. Sep. Sci.* **37**, 1805-1825.

Malamis S., Katasoa E. (2013) A review on zinc and nikel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *J. Hazar. Mater.* **252-253**, 428-461

Zhang Z., Kong J. (2011) Novel magnetic $Fe_3O_4@C$ nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* **193**, 325-329.

ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЧАСТИЦ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ПЛАЗМЕННО-ПЫЛЕВОГО СЛОЯ НА ИЛЛЮМИНАТОРАХ СПУСКАЕМЫХ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ ВО ВРЕМЯ ПРОХОЖДЕНИЯ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

© 2021 г. В. Ю. Тугаенко^{а,} *, Д. С. Овчинников^а, М. Г. Исаенкова^b, Н. И. Каргин^b, О. А. Крымская^b, А. А. Тимофеев^b, Я. А. Бабич^b

^аРакетно-космическая корпорация "Энергия" им. С.П. Королёва, ул. Ленина, 4-а, Королёв, Московской обл., 141070 Россия ^bНациональный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Каширское шоссе, д. 31, Москва, 115409 Россия *e-mail: vjatcheslav.tugaenko@rsce.ru Поступила в редакцию 16.12.2019 г. После доработки 23.02.2020 г. Принята к публикации 07.07.2020 г.

Электронно-микроскопическими исследованиями впервые обнаружены на поверхности спускаемого космического аппарата (СА) различные по форме и размерам ограненные частицы, образующиеся при прохождении СА атмосферы Земли с гиперзвуковой скоростью. Максимальные размеры частиц не превышают 5 мкм. Анализ фазового состава налёта на иллюминаторах приземлившихся СА, проведенный методом рентгеновской дифракции показал, что в составе исследуемых проб присутствуют минералы: кварц (SiO₂), криптогалит ((NH₄)₂[SiF₆]), минеральный нашатырь (NH₄Cl) и другие, редко встречающиеся в природе. Приводятся результаты электронно-микроскопических и рентгеновских исследований образцов с 4-х спускаемых аппаратов.

Ключевые слова: космический аппарат, плазменно-турбулентный слой, ограненные частицы, минералы

DOI: 10.31857/S0016752521010118

введение

Ежегодно регистрируются десятки болидов, вызываемых падением достаточно крупных метеороидов, и оставляющих в небе ярко светящиеся следы, возникающие в результате взаимодействия этих космических тел, двигающихся с гиперзвуковыми скоростями, с верхней атмосферой Земли (Colonna et al., 2019; Стулов и др., 1995). Схожие физико-химические процессы происходят и со спускаемыми космическими аппаратами, возвращающими людей и грузы с низкой околоземной орбиты (Союз, Dragon, Starliner, Orion, Шэньчжоу), а также с возвращаемыми посадочными капсулами миссий из дальнего космоса (Genesis, Stardust, Hayabusa).

При проведении исследований оптической прозрачности иллюминаторов спускаемого космического аппарата (СА) транспортного пилотируемого корабля "Союз" изучался состав налёта, формирующегося на поверхности иллюминатора при прохождении СА атмосферы Земли с гиперзвуковой скоростью. В процессе взаимодействия набегающего потока воздуха с теплозащитным покрытием (ТЗП) вокруг СА образуется газоплазменно-пылевой слой. химический состав которого определяется процессами термодеструкции материалов ТЗП (Bruce, 2013). Процессы адсорбции на поверхность иллюминатора, расположенного с подветренной стороны СА, в основном определяются параметрами турбулентного потока, образующегося в зоне нахождения иллюминатора. Для изучения процессов, влияющих на прозрачность иллюминаторов с их поверхности после приземления собирался налёт, элементный состав и морфология частиц которого исследовались электронно-микроскопическими методами, а измерения фазового состава проводились методом рентгеновской дифракции.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 приведены фотографии иллюминаторов нескольких СА, снятые практически сразу после посадки. Можно отметить следующие закономерности осаждения налёта на поверхности:

№ CA	712	717	737	738
Дата посадки	11.09.2014	11.12.2015	03.06.2018	04.10.2018

Рис. 1. Фотографии налёта на иллюминаторе спускаемых аппаратов.

неравномерность осаждения, концентрация загрязнения в верхней (по отношению к направлению полета) части иллюминатора, разнообразие форм и положения основного пятна загрязнения. Все эти закономерности связаны с условиями движения СА в атмосфере: углом атаки, режимом маневрирования для обеспечения посадки в установленном месте, возможно с состоянием верхней атмосферы (температура, сезон и т.п.).

После приземления СА на иллюминатор устанавливалась крышка, защищающая его от загрязнения во время транспортировки на предприятие-изготовитель, где после проведения штатных операций, включающих фотографирование, крышка снималась. Затем налёт собирался методом соскребания, взвешивался и поступал в лабораторию для проведения исследований его элементного и фазового состава. Образцы были получены с 4-х СА (712, 717, 737 и 738). Масса полученных образцов в виде порошка составляла 20–40 мг.

Для проведения электронно-микроскопического анализа специально изготавливали держатель из иодидно-рафинированного циркония, присутствие которого в пробах маловероятно. Порошок наносили на проводящий двухсторонний углеродный скотч, предварительно приклеенный на циркониевый держатель. Далее для уменьшения эффекта "зарядки", связанного с электризацией исследуемого образца, при помощи магнетрона на него наносилось покрытие из золота толщиной около 20 нм.

Работы по-исследованию морфологии проб проводились на сканирующем электронном микроскопе с интегрированной ионной колонной (SEM/FIB) LYRA3 GMU фирмы TESCKAN. В микроскопе в качестве источников электронов используется катод с термополевой эмиссией (катод Шоттки), что позволяет получать изображения поверхности образцов высокого разрешения, высокой контрастности и с низким уровнем шумов (Гоулдстейн и др., 1984). Разрешение микроскопа в режиме сканирования "Resolution" при 30 кВ (во вторичных электронах составляет 1.2 нм. Микроскоп оснашен энерголисперсионым спектрометром Х-Мах 80 с программными системами микроанализа AZtec 2.0 и INCA Energy+. Ширина MnK_a-линии при максимальном разрешении детектора составляет 125 эВ. В качестве аналитических сигналов выбирались Кαили Lα-линии определяемых элементов. Для проведения анализа элементного состава использовали программную систему микроанализа AZtec 2.0, которая позволяет последовательно и автоматически выполнять процесс анализа. Для обнаружения элементов, составляющих образец, применялся критерий 3 о и чувствительность метода для элементов с атомным номером больше 10 составила примерно 0.01-0.02%. Важной особенностью проведения измерений являлась неоднородность распределения фаз анализируемого материала. Для отдельных образцов результаты измерения концентрации элементов сильно изменялись от точки к точке. На рис. 2 приведена фотография одного из образцов с указанием мест проведения измерений и соответствующие результаты. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что содержание углерода в точке 1 примерно в два раза меньше, чем в точках 3 и 5. Поэтому, для корректного установления элементного состава пробы, в данной работе определение состава порошков проводилось в пределах области размером 100×100 мкм². В некоторых случаях, с целью уменьшения влияния геометрии образца анализ элементного состава одной и той же области проводился под разными азимутальными углами и концентрацию элемента в этой области находили как среднеарифметическую величину содержания определяемого элемента, полученного под разными углами. Проведенный рентгеноспектральный микроанализ порошков следует рассматривать как полуколичественный, по причине существенной шероховатости изучаемой поверхности пробы.



Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок (а), полученный во вторичных электронах и энергетический спектр в точке 1 (б) одного из исследованных образцов.

Одним из современных методов визуализации распределения химических элементов по поверхности образцов с неравномерным составом является элементное картирование поверхности (Sugihara et al., 2000). В сочетании с другими, например, с рентгенофлюоресцентным анализом, этот метод предоставляет возможность установить фазовый состав в микрообъеме объекта.

Определение фазового состава образцов проводилось на рентгеновском дифрактометре D8 DISCOVER (Bruker, Германия) в фокусировке по Брэггу-Брентано с использованием излучения CuK_{α}. Идентификация фаз осуществлялась в специализированном программном обеспечении Bruker DIFFRAC.EVA (версия 4.2) с международной базой рентгенографических данных ICDD PDF-2. Исследуемый порошок без дополнительной обработки засыпался в кювету диаметром 7 мм и глубиной 1 мм из плексигласовой пластины, которая затем устанавливалась на гониометрическую приставку таким образом, что плоскость кюветы располагалась горизонтально.

МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ

Загрязнение иллюминаторов определяется химическим составом продуктов термодеструкции материала лобового экрана и боковой поверхности спускаемого аппарата, взаимодействующими с набегающим потоком атмосферного воздуха с гиперзвуковой скоростью (8–6 км/с). Традиционно для тепловой защиты спускаемых аппаратов космических кораблей "Союз" используется теплозащитный материал ПКТ-11-К-ФЛ, а боковая поверхность в зоне максимальной тепловой нагрузки дополнительно покрывается теплозащитным высокоэнтальпийным покрытием с низкой температурой разложения марки ФТ, который представляет собой пластик, получаемый спеканием ткани фторлон. На рис. 3 приведен электронно-микроскопический снимок пробы из образца ПКТ и типичный для него энергетический спектр. Концентрация элементов, измеренная по площади 100×100 мкм² образца, представлена в табл. 2. На фотографии отчетливо видны элементы тканей и нитей, составляющих основу теплозащитного материала. Линии энергетического спектра без указания элемента соответствуют линиям золота: 9.735 кЭв L_α и 2.1205 кЭв M_α.

В результате сложных физико-химических взаимодействий компонентов ТЗП СА и атмосферы в турбулентной газо-плазменно-пылевой среде, образующейся с подветренной стороны космического аппарата в течение приблизительно 9 мин на сравнительно холодный кварцевый иллюминатор (температура поверхности не превышает 200°С) с высокочистой поверхностью (оптическая система, закрывающая иллюминатор с наружной

Таблица 1. Концентрация элементов в разных точках образца

Концентрация, атомные %										
Хим. элемент	1 точка	2 точка	3 точка	4 точка	5 точка					
С	40.8	79.5	80.7	72.2	88.1					
0	_	6.7	8.	6.2	—					
F	25.5	6.9	4.4	11.0	_					
Na	21.6	1.6	0.3	4.5	0.7					
Si	12.1	1.3	1.6	3.3	_					
Al	_	_	0.6	_	_					
Cl	_	4.0	3.5	0.9	11.2					
Мо	—	_	_	1.9	—					



Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок, полученный во вторичных электронах (а), и энергетический спектр (б) пробы теплозащитного материала ПКТ.



Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки различных ограненных частиц, обнаруженных в налете на иллюминаторе спускаемых космических аппаратов (а–д), и энергетический спектр (е) области, представленной на фотографии (г).

стороны отделяется непосредственно перед входом в атмосферу Земли) осаждается слой налёта с максимальной толщиной ~3 мкм, содержащий большое количество мелких частиц разнообразных форм и размеров. Исследованы образцы, полученные с иллюминаторов 4-х спускаемых аппаратов, совершивших посадку в период с 2014 по 2018 г. На основе проведенных исследований можно констатировать наличие в пробах всех исследованных иллюминаторов частиц с огранкой. На рис. 4 приведены электронно-микроскопиче-

Таблица 2. Концентрация элементов в образце ТЗП лобового экрана

Хим.элемент	С	Ν	0	F	Na	Al	Si	Cl	Ni
Мас. конц., %	69.8	3.7	21.6		0.13	0.34	3.9	0.1	0.4

ские снимки образцов с частицами различной морфологии, а также энергетический спектр, используемый для оценки элементного состава для одного из образцов.

На рис. 4а видны скопления из нескольких десятков ограненных частиц примерно одинакового размера 1—4 мкм, что предположительно определяется сравнительно постоянными условиями их роста. Плотность их можно оценить, как 20—30 частиц на 100 мкм². Видно также, что часть частиц "связаны" между собой по граням, что может привести к появлению дендритных кристаллов, которые наблюдались в одном из случаев. Более крупные ограненные частицы представлены на фотографиях 4в, 4г.

Для пробы, представленной на рис. 4д, было выполнено картирование областей с некоторыми



Рис. 5. Мультиспектральные рентгеновские карты распределения элементов Cl (а) и F (б) в пробе, представленной на рис. 4д.

особенностями структурных единиц. Сравнение электронно-микроскопических снимков и карт распределения элементов позволило определить, что ограненные частицы (на снимке указаны красными стрелками) состоят из таких элементов как N, Si и F, а кораллоподобные образования (на снимке указаны синими стрелками) — из N и Cl. Построенные линейные профили интенсивностей элементов так же подтверждают данный факт. На рис. 5 представлены примеры мультиспектральных рентгеновских карт таких областей. Полученные результаты дают возможность предположить о том, что ограненные частицы относятся к фазе криптогалит, а кораллоподобные образования — к фазе минеральный нашатырь (см. далее результаты рентгеновских исследований).

ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В соответствии с морфологическими особенностями налёта на иллюминаторе (рис. 6) пробы были собраны с 4-х различных областей и для каждой из них проведены рентгеновские исследования. На рис. 7 представлены полученные дифракционные спектры. Для удобства восприятия на рисунке спектры смещены по оси ординат. Принципы фазового анализа описаны в работах (Pecharsky, Zavalij, 2009; Горелик и др., 2002).

Основными фазами, присутствующими в различных количествах в образцах, являются:

• криптогалит с химической формулой (NH₄)₂[SiF₆] – гексафторсиликата аммония;

- минеральный нашатырь NH₄Cl;
- кварц SiO₂.

Кроме того, в некоторых пробах обнаружены различные алюмосиликаты, в т.ч. альбит — $(Na,K)AlSi_3O_8$ и андалузит (Al_2SiO_5) , однако учитывая малое содержание фаз и близость параметров решетки андалузита с другими полиморфными модификациями Al_2SiO_5 , определить соединение с высокой степенью точности не представляется возможным на данных образцах. Также в некоторых образцах присутствуют следы оксинитридов алю-



Рис. 6. Фотография налета на иллюминаторе и области сбора проб для рентгеновского дифракционного исследования.

ТУГАЕНКО и др.



Рис. 7. Рентгеновские дифракционные спектры образцов с иллюминатора СА Союз МС-07 (приземлившегося 03.06.2018).



Рис. 8. Рентгеновские дифракционные спектры образцов с иллюминатора СА Союз МС-08 (приземлившегося 04.10.2018).

миния-кремния с орторомбической кристаллической решеткой, представляющих собой твердые растворы переменного состава, образующиеся на основе α -Si₂N₃ при замещении атомов Si на Al и N на O (Si_{2-x}Al_xO_{1+x}N_{2-x}).

Присутствующие в пробах различные модификации SiO₂ обнаружены в исходном материале тепловой защиты, по-видимому, в составе кремнеземной нити, используемой для прошивки ткани, составляющей основу ТЗП, а также могли образоваться на поверхности спускаемого космического аппарата под воздействием температур или давления, т.к. диоксид кремния SiO_2 (кремнезем) обладает сложным полиморфизмом и может менять кристаллическую структуру при изменении внешних P-T условий. Остальные фазы присутствуют в небольшом количестве (следы фаз), которого недостаточно для определения их структурных характеристик. Также отмечено присутствие углерода в виде сажи.

На другом иллюминаторе, пробы были собраны с площадки с максимальным загрязнением и остальной части и результаты представлены на рис. 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На поверхности иллюминатора спускаемых космических аппаратов (СА) транспортного пилотируемого корабля "Союз" обнаружены различные по форме и размерам ограненные частицы, образующиеся при прохождении СА атмосферы Земли с гиперзвуковой скоростью. Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что химический состав налета на иллюминаторе в основном (до 90% по массе) состоит из углерода, кислорода и кремния. В зависимости от положения исследуемой области на поверхности иллюминатора концентрация этих элементов могла изменяться в несколько раз. В составе исследуемых проб (12 проб на иллюминаторе 4-х СА) азот и фтор присутствовали в разной степени, от малой доли до десяти весовых процентов. Почти все исследуемые пробы содержали элементы железо и никель от нескольких весовых процентов и меньше. В качестве примесных элементов в образцах присутствовали натрий, магний, алюминий, хлор, калий, кальций, кобальт и другие, но в некоторых образцах содержание элемента из перечисленных доходило до 2-3 весовых процентов. Наблюдаемая значительная неоднородность химического состава налета на поверхности иллюминатора может быть связана с тем, что большая часть исследуемых образцов представляла собой конгломераты из частиц размерами от долей до десятков мкм, а состав крупных частиц, попадающих в упоминаемую выше зону измерений 100 × 100 мкм² мог в значительной степени определять результат измерений.

В составе исследуемых образцов налёта на иллюминаторе обнаружены разнообразные по форме и размерам ограненные частицы. Рентгеноструктурный анализ выявил, что в составе исследуемых проб находятся минералы криптогалит, минеральный нашатырь, муллит, андалузит и другие минералы, по-видимому, образовавшиеся в плазменно-турбулентном слое вокруг спускаемого аппарата космического корабля во время прохождения атмосферы с гиперзвуковой скоростью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. (2002) Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 358 с.

Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д. и др. (1984) Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2-х книгах, пер. с английского. М., Мир.

Стулов В.П., Мирский В.Н., Вислый А.И. (1995) Аэродинамика болидов. Издательство: Наука. Физматлит. 240 стр. ISBN: 5-02-015178-5.

Bruce A. Davis (2013) International Space Station Soyuz Vehicle Descent Module Evaluation of Thermal Protection System Penetration Characteristics. NASA Lyndon B. Johnson Space Center, JSC-66527, Houston, Texas, USA.

Colonna G., Capitelli M., Laricchiuta A. (2019) *Hypersonic Meteoroid Entry Physics. IOP Series in Plasma Physics.* IOP Publishing, Bristol, UK.

Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. (2009) Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Second Edition. Springer, 741 pp.

Sugihara K., Satoh M., Hayakawa Y., Saito A., Sasaki T.. (2000). Applications of Micro XRF for the Analysis of Traditional Japanese "Ainu" Glass Beads and other Artifacts. *Advances in X-ray Analysis*. **42**. 161-170.

ПОПРАВКА К СТАТЬЕ В № 11 2020 г. "ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ АГ И N И ЭЛЕМЕНТНЫЕ ОТНОШЕНИЯ Аг, N, He, C ВО ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ В УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОДАХ ГУЛИНСКОГО МАССИВА (ПОЛЯРНАЯ СИБИРЬ)"

© 2021 г. А. И. Буйкин^{а, *}, А. Б. Верховский^b, А. М. Асавин^a, Л. Н. Когарко^a

^{*a}Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, д. 19, Москва, 119991 Россия* ^{*b*}The Open University, Walton Hall, Milton Keynes, MK7 6AA, United Kingdom *e-mail: bouikine@mail.ru</sup>

DOI: 10.31857/S001675252101012X

Просим читать правильно:

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19–05–00681) и гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 13.1902.21.0018