

СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, номер 11, 2022

Палеопротерозойские дайки базитов в зоне сочленения Фенно-Карельского кратона и Свекофеннского орогена Фенноскандинавского щита (состав, возраст, происхождение)

Т. А. Мыскова, Б. В. Беляцкий, Е. Е. Середа, П. А. Львов, Н. В. Родионов, А. В. Антонов, Н. Г. Бережная, О. Л. Галанкина

1039

Механизмы дегазации кимберлитовой магмы на начальном этапе ее подъема: по экспериментальным данным при 5.5 и 3.0 ГПа

А. Н. Крук, А. Г. Сокол

1072

Колебательные спектры двойных К–Са, К–Mg, Na–Mg карбонатов под давлением

Ю. Н. Журавлев

1089

Энтальпия образования бразилианита (по калориметрическим данным)

Л. П. Огородова, Ю. Д. Гриценко, М. Ф. Вигасина, С. В. Вяткин, Л. В. Мельчакова, Д. А. Ксенофонов

1101

Геохимия и условия образования жил молочно-белого кварца максютовского метаморфического комплекса (Южный Урал)

М. А. Коркина, В. П. Лютов, Д. А. Артемьев, М. В. Штенберг

1109

Источники кластики для верхнерифейского аркозового комплекса Южного Урала: некоторые геохимические ограничения

А. В. Маслов

1124

Особенности формирования химического состава поверхностных вод арктических территорий Западной Сибири

Е. А. Солдатова, И. С. Иванова, Ю. В. Колубаева, Д. А. Соколов

1142

Особенности распределения органического вещества, фитопигментов и микроорганизмов в прибрежных почвах, донных осадках и воде Татарского пролива в зимний период

Л. А. Гаретова, Н. К. Фишер, Е. Л. Имранова, О. А. Кириенко, А. М. Кошельков

1157

ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИЕ ДАЙКИ БАЗИТОВ В ЗОНЕ СОЧЛЕНЕНИЯ ФЕННО-КАРЕЛЬСКОГО КРАТОНА И СВЕКОФЕННСКОГО ОРОГЕНА ФЕННОСКАНДИНАВСКОГО ЩИТА (СОСТАВ, ВОЗРАСТ, ПРОИСХОЖДЕНИЕ)

© 2022 г. Т. А. Мыскова^{а, *}, Б. В. Беляцкий^б, Е. Е. Середя^б, П. А. Львов^{а, б}, Н. В. Родионов^б,
А. В. Антонов^б, Н. Г. Бережная^б, О. Л. Галанкина^а

^аИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бВсероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского,
Средний проспект В.О., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: tmyskova@gmail.com

Поступила в редакцию 01.02.2022 г.

После доработки 02.06.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Изучены дайки габбро-долеритов в пограничной области двух разновозрастных структур Фенноскандинавского щита: архейского Фенно-Карельского кратона и палеопротерозойской Раахе-Ладжской зоны. Исследован состав пород и впервые на российской территории для них определен U-Pb возраст по бадделеиту и циркону. Установлен палеопротерозойский возраст как для габбро-долеритов Раахе-Ладжской зоны, так и для габброидов Фенно-Карельского кратона (ранее считавшихся архейскими). Формирование дайковых роев в пределах Фенно-Карельского кратона осуществлялось в два этапа. Внедрение даек вблизи Раахе-Ладжской зоны и в центре исследованной территории происходило в период 2091 ± 9 – 2086 ± 6 млн лет, на севере – в 1938 ± 6 – 1933 ± 26 млн лет. Синхронно с более ранними дайками Фенно-Карельского кратона (2091 ± 9 – 2086 ± 6 млн лет) формировались силлы Раахе-Ладжской зоны (2081 ± 7 млн лет). Первичные магмы обязаны своим происхождением вкладам различных источников. Большинство габброидов Фенно-Карельского кратона имеют высокие отношения $(La/Lu)_N$, отрицательные ниобиевые аномалии, варьирующие, преимущественно отрицательные значения ϵNd и образовались при участии метасоматизированной литосферной мантии. Часть даек Раахе-Ладжской зоны имеют такой же источник расплавов, но преобладают магмы, образовавшиеся при участии деплетированной мантии и более примитивного мантийного источника. В качестве наиболее вероятной тектонической обстановки предполагается рифтогенез.

Ключевые слова: Фенноскандинавский щит, Карелия, палеопротерозой, габбро-долериты, U-Pb геохронология

DOI: 10.31857/S0016752522110085

ВВЕДЕНИЕ

Юго-восток Фенноскандинавского щита является легко доступным и хорошо изученным регионом. Однако степень изученности встречающихся здесь комплексов неодинакова. К слабо изученным относятся широко развитые дайковые поля габброидов, служащие источником ценной информации при реконструкции условий формирования различных сегментов раннедокембрийской литосферы Фенноскандинавского щита. Особый интерес для понимания этапов консолидации континентальной коры представляют современные изотопные данные, дефицит которых очевиден для российской территории по срав-

нению с сопредельными территориями Восточной Финляндии.

Основная часть даек сосредоточена в эпиархейском Фенно-Карельском кратоне, значительно меньше – в области сочленения кратона с палеопротерозойским Свекофеннским орогеном (известной как Раахе-Ладжская зона) (рис. 1). Дайки сосредоточены в широкой полосе (около 50 км), протягивающейся с юго-запада (от побережья оз. Малое Янисъярви) на северо-восток, приблизительно на 100 км, далее к западу распространяясь на территорию Финляндии.

В пределах Фенно-Карельской области подобные рои даек детально изучены севернее – на российской территории (в районе озер Верхнее Куй-

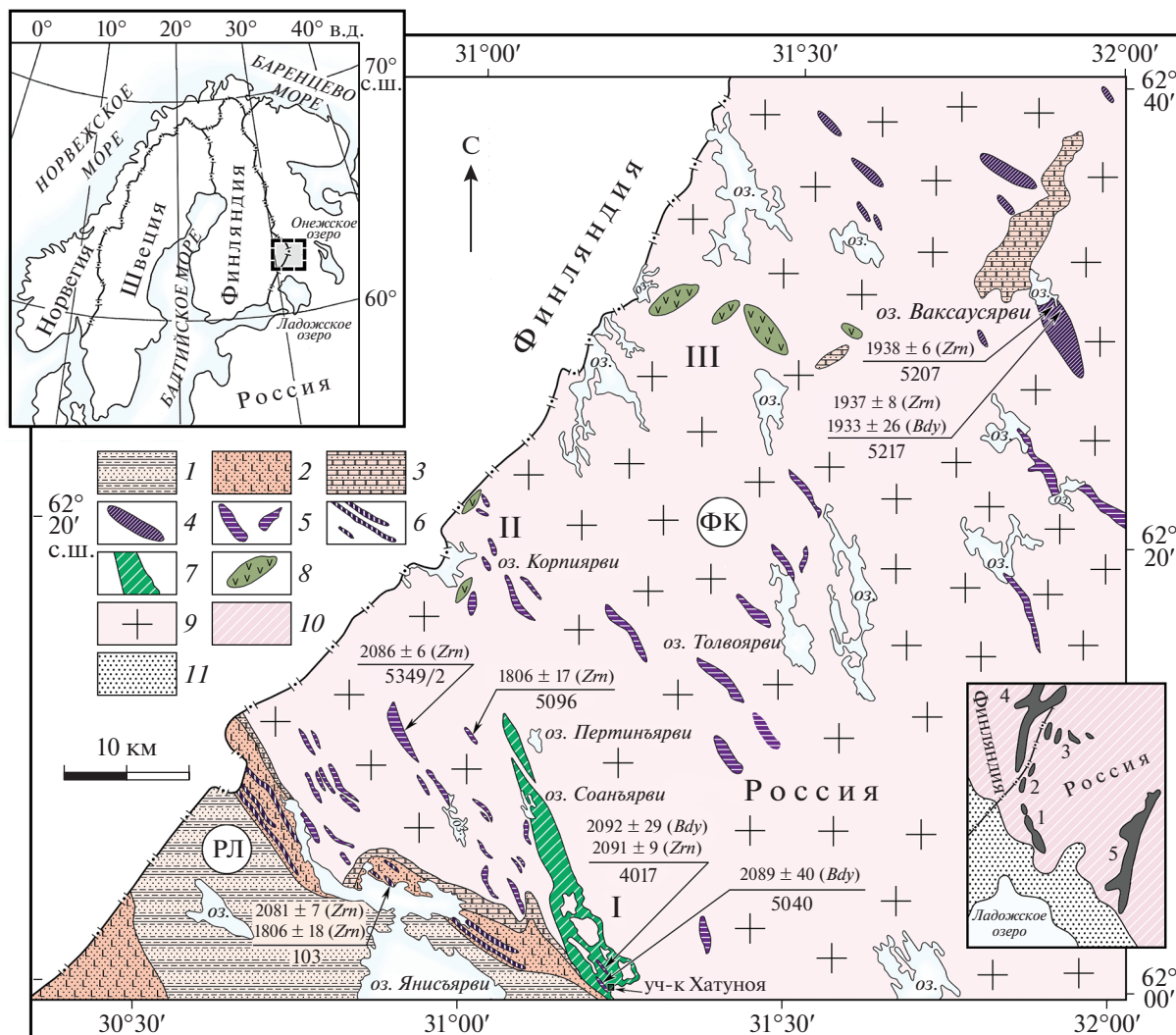


Рис. 1. Схема геологического строения площади исследований. Палеопротерозой. 1 – калевийские метатерригенные осадки (ритмично-слоистые сланцы и песчаники), 2 – вулканогенно-осадочные образования людиковия (базальты, туфиты, доломиты, сланцы), 3 – ятулийский надгоризонт (доломиты и кварцитопесчаники); 4–6 – дайки габбро-долеритов: 4 и 5 – Фенно-Карельского кратона с возрастом 1.93 и 2.09 млрд лет соответственно, 6 – Раахе-Ладожской зоны с возрастом 2.08 млрд лет. Архей. 7–8 – зеленокаменные структуры: 7 – мезоархейская Ялонвара-Пертинъярвинская (I), 8 – неоархейские Корпьярвинская (II) и Пастаярвинская (III); 9 – гранитоиды фундамента. На вкладке (внизу справа) показано расположение изученных зеленокаменных структур на региональной схеме. 10 – архейские гранито-гнейсы кратона, 11 – протерозойские супракратальные породы. Арабскими цифрами обозначены зеленокаменные структуры (темно-серые): 1 – Ялонвара-Пертинъярвинская, 2 – Корпьярвинская, 3 – Пастаярвинская, 4 – Хатту-Иломантси (Финляндия), 5 – Хаутаваарская. Структурные домены (буквы в кружках): ФК – Фенно-Карельский кратон, РЛ – Раахе-Ладожская зона сочленения Фенно-Карельского кратона со Свекофенским орогеном. Числитель дробей: возраст циркона (Zrn) и бадделейта (Bdy) в млн лет, знаменатель – номер пробы.

то, Большозеро) и западнее – в смежной области Финляндии, называемой там Северной Карелией. На российской территории они разделены по составу, структурному положению и возрасту на несколько групп: габбро-норитов северо-восточного простираия (2.45 млрд лет), долеритов северо-западного простираия (2.31 млрд лет), толеитов MORB-типа северо-западного-субмеридионального простираия (2.13 млрд лет), долеритов субширотного простираия (2404 ± 5 млн лет)

(Степанова и др., 2017; Stepanova et al., 2015) и габбро-долеритов ятулийского возраста северо-западного простираия (2225 ± 20 млн лет) (Степанова и др., 2018). В непосредственной близости от площади исследований на смежной финской территории дайки представлены долеритами толейтовой серии (с повышенными концентрациями железа) и имеют доминирующую северо-западную ориентировку (Vuollo, Nuhma, 2005). Они развиты как в архейском фундаменте, так и в бо-

лее молодых палеопротерозойских структурах. Для этих даек известны четыре U-Pb определения возраста по циркону (Vuollo, Nuhma, 2005). Три более древних имеют значения близкие к 2.1 млрд лет (2115 ± 6 , 2113 ± 4 и 2105 ± 15 млн лет), молодое соответствует 1972 ± 5 млн лет. Авторы работ пришли к выводу о геохимическом сходстве разновозрастных даек и высказали предположение о родстве базитов по составу с островодужными толеитами. Всестороннего изучения этих дайковых роев на российской территории до настоящего времени не проводилось. А.В. Степановой с соавторами (Stepanova et al., 2014) изучался петрогеохимический состав небольшой группы мафических тел в пределах участка Хатуоя (рис. 1) и было сделано заключение об их сходстве по составу с толеитовыми базальтами MORB-типа.

В настоящей работе впервые приведены данные по составу и возрасту (U-Pb по циркону и бадделиту) базитовых даек на границе Фенно-Карельского кратона и Свекофеннского орогена для российской территории. Дан анализ петрогеохимических и Sm-Nd изотопных данных, высказаны предположения о природе базитовых магм и тектонической обстановке их формирования.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПЛОЩАДИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Значительная часть площади исследования приходится на Фенно-Карельский кратон (рис. 1). Он сложен преимущественно неархейскими плутоническими породами (мigmatизированными гранито-гнейсами, гранит-мigmatитами и гнейсо-гранодиоритами) (Ранний..., 2005; Государственная..., 2015). Среди гранитоидов присутствуют фрагменты супракrustальных образований архейского зеленокаменного пояса Ялонвара-Иломантси, уцелевшие от процессов региональной migmatизации. Основная часть пояса располагается на территории Финляндии. Южным его продолжением на российскую территорию считаются мезоархейская — Ялонвара-Пертинъярвинская, неархейские — Корпярвинская и Пастярвинская зеленокаменные структуры (рис. 1) с возрастом 2.95 и 2.73 млрд лет соответственно (Мыскова, Львов, 2022). Вулканы метаморфизованы в условиях от зеленосланцевой до амфиболитовой фаций. Архейские образования Фенно-Карельского кратона локально перекрываются мелкими мульдами, выполненными вулканогенно-осадочными породами палеопротерозоя (ятулийскими песчаниками и базальтами). Самая крупная палеопротерозойская структура размещается на северо-западе в районе оз. Ваксаусъярви (рис. 1).

Юго-западная часть площади представляет собой небольшой фрагмент зоны сочленения архейского Фенно-Карельского кратона с палеопротерозойским Свекофеннским орогеном, которую при-

нято называть Раахе-Ладужской. Геологическое своеобразие Раахе-Ладужской зоны определяется присутствием архейского фундамента в виде гранито-гнейсовых куполов, окаймленных протерозойскими вулканогенно-осадочными и флишеидными образованиями карелия. В соответствии с региональной стратиграфической схемой Карело-Кольского региона здесь выделяется несколько надгоризонтов карелия: ятулийский (2300–2100 млн лет), людиковый (2100–1950 млн лет) и калевийский (1950–1920 млн лет) (Семихатов, 1993; Решение..., 2001) (рис. 1).

Дайки габбро-долеритов развиты в пределах архейского Фенно-Карельского кратона и среди палеопротерозойских образований Раахе-Ладужской зоны. Большая часть даек Фенно-Карельского кратона, секущих архейские гранитоиды и зеленокаменные образования, поисково-съемочными работами середины и конца прошлого столетия была отнесена к архею. В действительности габбро-амфиболиты архейского возраста присутствуют только в виде единичных тел на юго-востоке. Они отличаются от протерозойских габбро-долеритов минеральным и химическим составом и секутся архейскими диоритами и плагиогранитами (рис. 2а). Силлы (реже дайки) Раахе-Ладужской зоны отнесены к палеопротерозою и инъецируют вулканогенно-осадочные образования людиковийского надгоризонта (Государственная..., 2015).

Габброиды Фенно-Карельского кратона

Дайки и тела базитов прорывают архейские гранитоиды и супракrustальные образования зеленокаменных поясов (рис. 1). Они имеют преимущественно северо-западное простирание с крутыми падениями на юго-запад. Мощность тел, как правило, небольшая: первые метры и десятки метров, реже более 100 м. В отдельных случаях (например, в районе юго-восточного окончания оз. Ваксаусъярви) мощность одного тела достигает первых километров при протяженности до 10 км. На схеме геологического строения мощность большинства даек показана вне масштаба (рис. 1).

Непосредственные контакты габброидов с вмещающими породами встречаются редко. В одном случае, в зоне эндоконтакта северо-западного простирания, присутствуют ксенолиты гранитов размером первые десятки сантиметров (рис. 2б). В другом — в долеритах на контакте наблюдается зона закалки. Гранит в приконтактовой области насыщен апофизами базитового материала и превращен в породу гибридного состава, содержащую не переработанные фрагменты гранита. В нескольких случаях встречены дайки габбро-долеритов с ксенолитами розовых микроклиновых гранитов размером первые десятки сантиметров (рис. 2в).

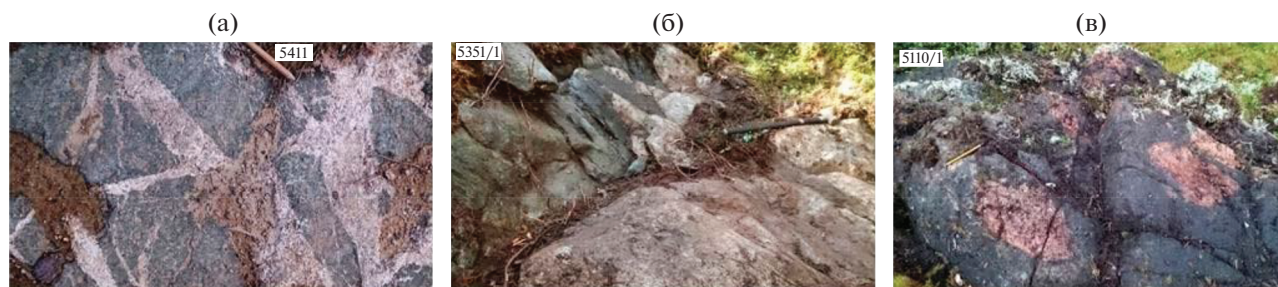


Рис. 2. Фотографии фрагментов обнажений. Соотношение архейских габбро-амфиболитов и палеопротерозойских даек габброидов Фенно-Карельского кратона с гранитоидами фундамента. (а) — архейские габбро-амфиболиты, секущиеся жилами неархейских гранитоидов, (б) — секущий контакт палеопротерозойской дайки габбро-долерита Фенно-Карельского кратона с неархейскими гранитоидами, (в) — ксенолиты неархейских микроклиновых гранитов в палеопротерозойской дайке долерита Фенно-Карельского кратона. Цифрами обозначены номера обнажений.

Габброиды Раахе-Ладосской зоны

Силлы (и реже дайки) долеритов и габбро-долеритов развиты в районе оз. Малое Янисъярви и приурочены к глубинному региональному разлому (рис. 1). Тела базитов инъецируют палеопротерозойские вулканогенно-осадочные породы людиковийского надгоризонта. Мощности тел достигают нескольких сотен метров, протяженность — первые километры. Параллельно крупным силлам и дайкам расположен целый ряд мелких тел, мощностью от первых метров до десятков метров. Все они имеют северо-западное простирание. Непосредственные секущие контакты базитов с вмещающими их вулканогенно-осадочными породами людиковийского надгоризонта фиксировались в обнажениях и в керне скважин, и подтверждаются присутствием в долеритах мелких ксенолитов палеопротерозойских метабазальтов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Содержание главных, редких и редкоземельных элементов определены в 100 пробах габбро-долеритов. Концентрации главных элементов определялись методом рентгеноспектрального силикатного анализа, а элементов-примесей — методом ICP MS (относительная погрешность — 5–10%) в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ.

В семи пробах определены U-Pb возраст габброидов по циркону и бадделеиту, а также изотопный состав Sm и Nd. Бадделеит выделен в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ с помощью методики на водной основе, первоначально разработанной в Швеции (Söderlund, 2002) с предварительным поиском бадделеита в прозрачно полированных шлифах. Там же выполнен изотопный анализ U и Pb в цирконе и бадделеите на ионном микрозонде SHRIMP-II. Обработка первичных данных производилась согласно процедуре, описанной в (Williams, 1998) с использованием программ обработки SQUID (Ludwig, 2000) и Isoplot/Ex (Ludwig, 2001). Pb/U отношения в цир-

коне нормализовались на величину 0.0665 для $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ в стандартном цирконе TEMORA, соответствующем возрасту 416.7 ± 1.30 млн лет (2 σ) (Black et al., 2003). Для оценки содержания урана, тория и свинца использовался стандарт циркона 91500. Поправка на обыкновенный свинец вносилась в изотопные отношения по измеренному нерадиогенному изотопу ^{204}Pb . Для нормализации измеренных уран-свинцовых отношений в бадделеите использовался стандарт Phalaborwa (2060 млн лет) и применялся так называемый “208-метод” коррекции на обыкновенный свинец (Rodionov et al., 2012). Поэтому в бадделеите он не измерялся, коррекция осуществлялась в предположении конкордантности возрастов $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ – $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$.

Для выделения Nd и Sm использована методика, аналогичная (Richard et al., 1976). Изотопные составы Nd и Sm измерены на многоколлекторных масс-спектрометрах Finnigan MAT-261 и TRITON T1. Измеренные отношения $^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$ нормализованы к отношению $^{152}\text{Sm}/^{147}\text{Sm} = 1.783079$, а $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ — к отношению $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Точность определения концентраций Sm и Nd — 0.5%, изотопных отношений $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ — 0.5%, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ — 0.005% (2 σ). Уровень холостого опыта за время исследований составлял — 0.05 нг для Sm и 0.1 нг для Nd. Средневзвешенное значение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в Nd стандарте La Jolla по результатам 25 измерений равно 0.511850 ± 5 (2 σ). При расчете величины $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ использованы современные значения для однородного хондритового резервуара (CHUR) — $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512638$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1967$ (Jacobsen, Wasserburg, 1984).

В продатированных зернах циркона и бадделеита определены содержания редкоземельных элементов на ионном микрозонде SHRIMP-II в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ по методике (Rodionov et al., 2012). В качестве опорного

пики измерялся изотоп ^{91}Zr , нормализация осуществлялась относительно стандарта NIST-611. Размер анализируемого участка циркона не превышал в диаметре 15–20 мкм при токе первичного пучка 1–2.5 нА, относительная ошибка измерения для большинства элементов составляла 5%.

Химический состав минералов определен методом SEM-EDS в ИГГД РАН на сканирующем электронном микроскопе JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL). Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 1 нА, ZAF-метод коррекции матричных эффектов. Фотографии получены в режимах композиционного контраста (BEC) и вторичных электронов (SEI). Использованы стандартные образцы состава: Si, Mg, Fe — оливин, Al — керсутит, Ca — диопсид, Na — жадеит, K — ортоклаз, Mn — спессартин, а также чистые соединения и металлы.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД

Габброиды Фенно-Карельского кратона

Базиты в целом имеют свежий облик и представляют собой полнокристаллические породы темно-зеленого, зеленовато-серого цвета, массивной текстуры. Малоомощные дайки имеют относительно однородный состав и сложены мелкозернистыми породами. Более крупные тела представлены неравномернозернистыми разностями с постепенными (рис. 3а, 3б) и резкими (рис. 3в) переходами от мелко до среднезернистых. Присутствуют обособления пегматоидного облика мощностью от десятков сантиметров до первых метров, которые в большинстве случаев являются более кислыми по составу (рис. 3г–3е).

Из темноцветных минералов в породах преобладает амфибол (чаще обыкновенная роговая обманка, реже актинолит), представленный зернами изометричной и призматической формы (длиной 1–5 мм), на долю которых приходится 30–40 об. %, редко больше. Амфибол нередко присутствует в пойкилобластовом сростании с плагиоклазом. В единичных случаях в центральных частях зерен роговой обманки встречаются сильно измененные реликты более раннего магматического минерала (предположительно пироксена). Плагиоклаз (до 55–60 об. %) в разной степени сосюритизирован и присутствует в виде лейст. Иногда встречаются редкие мелкие пластинки биотита, неравномерно распределенные в породе. Отмечаются мелкие зерна эпидота в изометричных и удлиненных скоплениях (1–10 об. %). В редких случаях в наиболее измененных разностях присутствуют хлорит и карбонат. Из аксессуарных минералов характерны рудные — магнетит, титаномагнетит, пентландит, титанит, ильменит, пирит, халькопирит, пирротин, рутил, редко — цир-

кон и бадделейт. В габброидах сохраняются реликтовые магматические структуры (в большинстве случаев офитовые). Сильно рассланцованные разности, превращенные в амфиболиты, приобретают нематобластовые и лепидогранобластовые структуры. Породы метаморфизованы в условиях эпидот-амфиболитовой фации.

Геохронологическими исследованиями в пределах Фенно-Карельского кратона нами были выявлены две возрастные группы габброидов: 2.09 млрд лет (на юге и в центре территории) и 1.93 млрд лет (на севере) (рис. 1). На классификационной диаграмме TAS (Шарпенок и др., 2013) составы обеих групп в большинстве своем соответствуют габбро нормальной щелочности, небольшое число анализов попадает в поля монцогаббро, габбро-диоритов и кварцевых диоритов (рис. 4, табл. 1). На диаграммах Харкера (MgO — петрогенные оксиды, мас. %) точки составов, выделенных возрастных групп, образуют поля неправильной формы с существенными перекрытиями (рис. 5, 6). В ранних дайках преобладают габброиды с более высокими содержаниями SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O . Более молодые обогащены TiO_2 , Fe_2O_3 , V, Zr, Y, Hf (рис. 5, 6). Обе возрастные группы имеют сходные тенденции вариаций петрогенных и редких элементов. SiO_2 варьирует в относительно узких пределах от 46 до 53 мас. %, в крупнозернистых и пегматоидных разностях единичные значения SiO_2 достигают 58 и 62 мас. %. Наблюдаются значительные вариации содержания (мас. %) следующих оксидов элементов: TiO_2 (0.5–4), $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$ (10–24), MgO (2–13), Al_2O_3 (11–17), CaO (5–12), Na_2O (2–5), K_2O (0.1–6) (рис. 5).

Породы принадлежат толеитовой серии и имеют относительно невысокую варьирующую магнезиальность ($\text{Mg\#}$ 0.25–0.66) (рис. 7, табл. 1). Габброидам свойственна разная степень обогащения легкими РЗЭ ($\text{La}_N/\text{Lu}_N = 0.8–11.4$) (табл. 1). По этому параметру в обеих возрастных группах породы условно можно разбить на три типа: не деплетированные и слабо обедненные (рис. 8, Ia; IIa), слабо и заметно обогащенные легкими лантаноидами (рис. 8, Ib, д; IIb, д).

На мультиэлементных спайдердиаграммах, нормированных к примитивной мантии, в базитах, обедненных легкими РЗЭ, Nb минимумы отсутствуют (рис. 8, Ib, IIb), но хорошо проявлены в обогащенных разностях (рис. 8, Ig, е; IIg, е).

Габброиды Раахе-Ладужской зоны

По внешнему виду породы ничем не отличаются от габбро-долеритов Фенно-Карельского кратона. Наряду с равномерно мелкозернистыми структурами в более мощных телах наблюдаются области постепенных и резких переходов в более крупнозернистые разности.

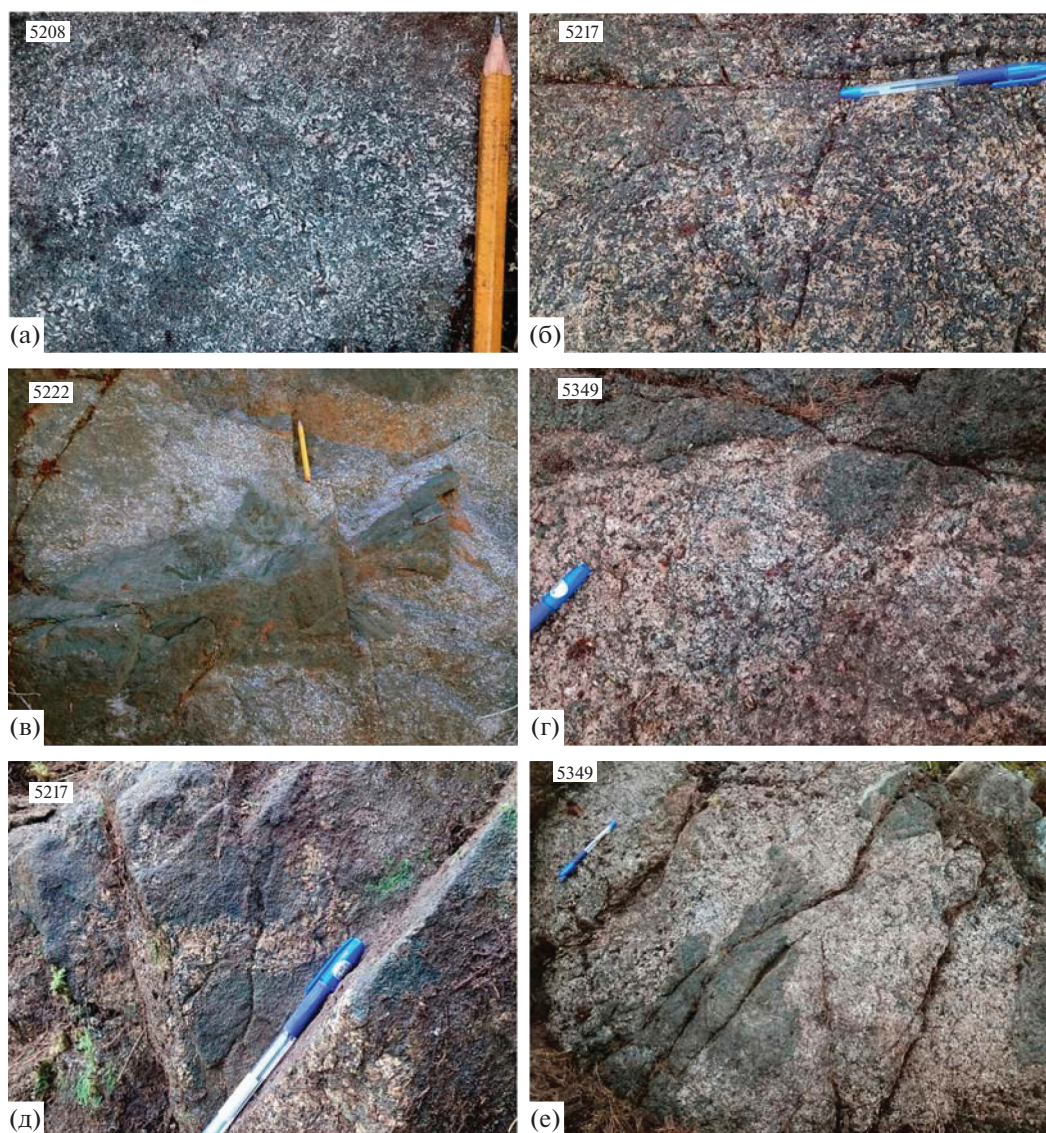


Рис. 3. Внутреннее строение даек габброидов Фенно-Карельского кратона (фотографии фрагментов обнажений и их номера). (а, б) — участки обнажений с постепенными переходами от мелко до крупнозернистых разностей; (в) — участки с резкими границами; (г, д, е) — обособления пегматоидного облика (более светлые). Цифрами обозначены номера обнажений.

Породообразующими минералами габбро-диоритов являются амфибол (чаще обыкновенная роговая обманка, реже актинолит) (25–80 об. %) призматической и изометричной формы (размером от 1–2 до 5–7 мм) и плагиоклаз (15–70 об. %) в виде мелких лейст длиной 1–3 мм и мельче. Иногда присутствует биотит (от 1–3 до 7–10 об. %). Изредка в породах в небольших количествах встречаются вторичные минералы: группы эпидотацита (3–5 об. %), хлорит (до 5 об. %), карбонат (5–7 об. %) и кварц (1–3 об. %). Из аксессуарных минералов характерны рудные — магнетит, титанит, пентландит, ильменит, пирит, пирротин, халькопирит, галенит, в редких случаях — мелкие (до 10–50 мкм) зерна циркона и бадделеита.

Структура пород в большинстве случаев офитовая. Интенсивно рассланцованные разности, превращенные в амфиболиты, утрачивают первично магматические структуры и приобретают нематогранобластовые, гранобластовые и гранонематобластовые структуры. Метаморфизованы породы в условиях эпидот-амфиболитовой фации.

Изученные базиты в большинстве своем относятся к группе габбро нормальной щелочности, за исключением двух анализов (обр. 66 и 3076), попадающих в поле габбро-диоритов (рис. 4, табл. 2). На диаграммах Харкера точки их составов по главным и редким элементам перекрываются с полями даек Фенно-Карельского кратона, но в

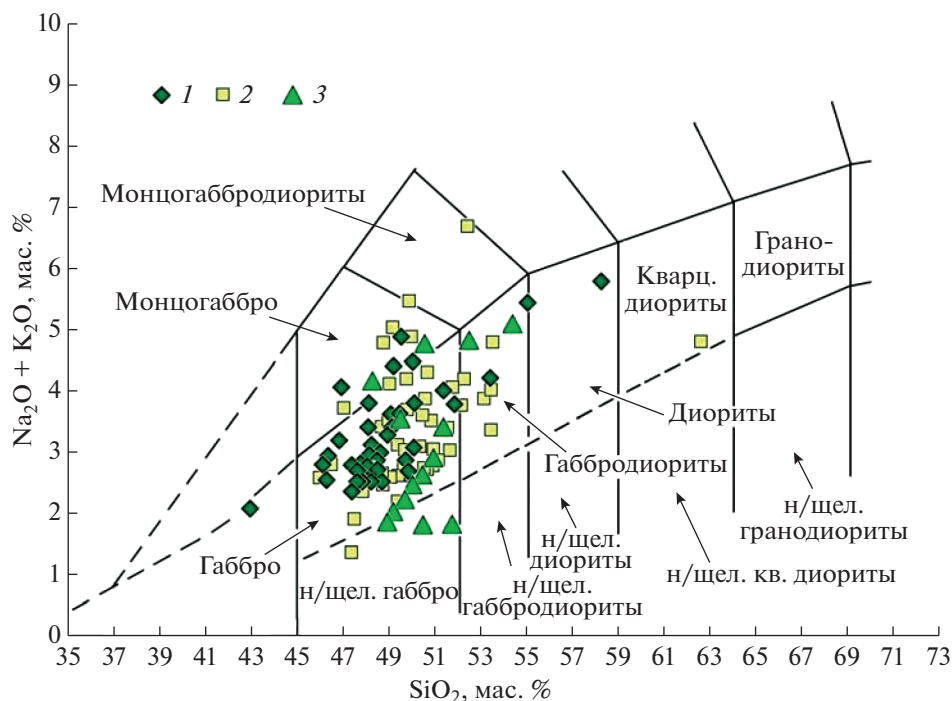


Рис. 4. Положение составов габброидов Фенно-Карельского кратона и Раахе-Ладужской зоны на диаграмме TAS (Шарпенко и др., 2013). 1–2 – дайки и тела Фенно-Карельского кратона с возрастом 1.93 и 2.09 млрд лет соответственно, 3 – дайки и силлы Раахе-Ладужской зоны с возрастом 2.08 млрд лет.

отличие от последних по некоторым элементам (SiO_2 , TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$, Y, Zr, Hf) выстраиваются в тренды (рис. 5, 6). По составу они ближе к дайкам более древней группы, характеризуясь, как и последние, повышенными концентрациями SiO_2 и пониженными TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$, V, Y, Zr, Hf (рис. 5, 6). Габброиды принадлежат к толеитовой серии и имеют варьирующую магнезиальность ($\text{Mg\#}$ 0.26–0.70) (рис. 7, табл. 2), слабо дифференцированы по содержаниям SiO_2 (48–54 мас. %), заметно по TiO_2 (0.4–2.3 мас. %), $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$ (9.7–18.5 мас. %) и MgO (3.3–11.3 мас. %) (рис. 5). Им в меньшей мере свойственна обогащенность легкими лантаноидами: большинство имеют горизонтальные и слабо деплетированные спектры распределения РЗЭ (рис. 8, IIIa) и лишь в немногих случаях обогащены легкими лантаноидами ($\text{La}_N/\text{Lu}_N = 0.5\text{--}7.5$) (рис. 8, IIIв). В отличие от даек Фенно-Карельского кратона, для рассматриваемых базитов не характерны Nb минимумы (рис. 8, IIIб, г).

РЕЗУЛЬТАТЫ ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ И ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Возраст получен для бадделеита и циркона из шести даек и тел габбро-долеритов Фенно-Карельского кратона и одного силла базитов Раахе-Ладужской зоны. Места отбора проб показаны на

рис. 1, а результаты изотопного анализа приведены в табл. 3.

Фенно-Карельский кратон

Проба 4017 (средне-мелкозернистый долерит, $62^\circ 02' 28.37''$ с.ш., $31^\circ 11' 52.34''$ в.д.): бадделеит (*Bdy*) и циркон (*Zrn*) в пробе пространственно ассоциируют с агрегатом, состоящим из мелких зерен амфибола и плагиоклаза, количество биотита (*Bt*), минералов гр. эпидота (*Ep*) и хлорита (*Chl*) варьирует. Сокращения названий минералов даны по (Whitney, Evans, 2010). Бадделеит, как правило, располагается в центре, замещаясь цирконом (ширина каймы сильно варьирует) (рис. 9а). Размер зерен бадделеита и циркона до 100 мкм (в единичных случаях более крупные). В режиме катодолюминесценции оба минерала имеют слабое свечение и однородное строение. Для бадделеита характерны варьирующие, но в целом низкие и умеренные содержания U (31–284 мкг/г) и Th (1–201 мкг/г), Th/U отношение колеблется от 0.04 до 0.38, для циркона – преимущественно высокие содержания U (242–2124 мкг/г) и Th (457–4375 мкг/г) и варьирующее Th/U отношение (1.37–8.48) (табл. 3). Бадделеит принято считать магматическим минералом, хотя известны единичные случаи его метаморфической природы как результата перекристаллизации циркона в условиях эклогитовой фации (Rubatto, Scambelluri, 2003) и метасома-

Таблица 1. Представительные составы габброидов из даек Фенно-Карельского кратона

Компо- ненты	Дайки с возрастом 2.09 млрд лет								
	5120	25	5040*	5104	4017*	5351	5077	5096*	5363
SiO ₂	45.92	47.06	48.76	48.96	49.21	49.23	49.89	50.36	51.67
TiO ₂	1.50	1.82	1.53	1.27	1.09	1.01	0.67	1.59	1.48
Al ₂ O ₃	15.85	13.86	13.28	14.84	14.94	15.17	15.05	13.70	13.57
Fe ₂ O ₃	17.06	18.01	17.44	14.23	13.71	14.27	13.43	16.01	14.98
MnO	0.25	0.22	0.27	0.22	0.25	0.25	0.20	0.24	0.25
MgO	5.81	5.80	6.03	6.86	7.95	6.28	7.15	5.44	5.13
CaO	11.00	9.54	7.90	11.20	8.79	10.35	10.60	9.60	9.50
Na ₂ O	2.30	2.21	3.28	2.05	2.91	2.68	2.31	2.38	2.48
K ₂ O	0.30	1.47	1.50	0.36	1.17	0.76	0.69	0.68	0.94
Mg#	0.40	0.39	0.41	0.49	0.53	0.47	0.51	0.40	0.40
Ba	39	335	330	40	140	147	91	160	150
Rb	4	72	69	5	43	31	17	21	53
Sr	107	166	84	113	186	232	154	164	192
Zr	64	52	50	47	46	51	41	113	95
Hf	1.93	1.47	1.45	1.36	1.35	1.5	1.25	3.65	2.94
Y	21	15	18	15	15	19	14	27	29
Nb	5	3	3	3	3	3	2	8	8
Ta	0.31	0.20	0.18	0.19	0.20	0.22	0.11	0.52	0.45
Cr	60	29	53	79	50	65	28	61	19
Ni	57	45	65	69	57	67	60	75	32
Co	54	54	57	52	53	50	42	47	43
V	243	511	402	295	256	279	215	224	333
La	5.58	3.43	3.74	3.16	3.73	4.46	4.11	9.96	11.2
Ce	12.60	7.57	9.37	7.80	8.14	11.2	9.01	22.70	26.2
Pr	2	1.3	1.4	1.3	1.3	1.6	1.3	3.3	3.4
Nd	9.83	6.27	6.90	5.81	6.48	7.91	5.92	14.50	14.9
Sm	2.8	2	2.2	1.9	1.9	2.5	1.6	4	3.8
Eu	0.98	0.84	0.76	0.73	0.80	0.81	0.64	1.24	1.18
Gd	3.2	2.3	2.5	2.1	2.2	2.7	1.9	4.7	4.3
Tb	0.61	0.39	0.44	0.39	0.40	0.47	0.36	0.79	0.74
Dy	3.7	2.5	3	2.6	2.6	3.3	2.3	5	4.9
Ho	0.76	0.52	0.65	0.57	0.59	0.75	0.53	1.05	1.21
Er	2.33	1.54	1.84	1.68	1.67	1.95	1.51	2.98	2.97
Tm	0.33	0.23	0.28	0.23	0.25	0.3	0.22	0.41	0.42
Yb	2	1.5	1.8	1.5	1.7	2.1	1.5	2.7	3.2
Lu	0.34	0.23	0.26	0.24	0.24	0.28	0.24	0.38	0.43
Th	0.5	0.3	0.6	0.4	0.3	0.6	0.6	1.5	1.5
U	0.10	0.05	0.12	0.34	0.05	0.15	0.21	0.36	0.49
ΣP3Э	47.07	30.56	35	29.93	32	40	31.16	74	78.78
(La/Lu) _N	1.8	1.6	2	1.4	2	1.7	1.8	3	2.8
Eu/Eu*	1.00	1.22	1.00	1.13	1.18	0.94	1.10	0.88	0.89
Nb/Nb*	0.97	1.09	0.70	1.00	0.90	0.72	0.39	0.70	0.61

Таблица 1. Продолжение

Компо- ненты	Дайки с возрастом 2.09 млрд лет				Дайки и крупные тела с возрастом 1.93 млрд лет				
	5361	5362	одно тело		5222/2	5212	одно тело		2045/1
			5349/1 м/з	5349/2* пегм			5217/2 м/з	5217/1* к/з	
SiO ₂	52.49	53.24	52.08	62.67	43.09	46.21	46.38	51.90	47.42
TiO ₂	2.08	1.27	1.46	1.24	4.12	3.58	2.99	2.42	2.27
Al ₂ O ₃	16.69	14.29	14.03	13.72	10.55	10.97	12.40	12.75	13.26
Fe ₂ O ₃	11.93	11.77	13.83	10.09	24.51	20.94	17.78	17.60	17.28
MnO	0.18	0.21	0.20	0.12	0.31	0.31	0.30	0.26	0.24
MgO	4.14	6.04	7.10	4.93	5.89	6.28	5.87	2.90	6.54
CaO	5.79	9.27	7.54	2.48	9.41	8.81	9.70	8.33	10.55
Na ₂ O	4.87	2.74	3.55	4.66	1.51	2.42	1.98	3.32	1.98
K ₂ O	1.82	1.18	0.20	0.10	0.62	0.46	0.63	0.52	0.45
Mg#	0.41	0.50	0.50	0.49	0.32	0.37	0.37	0.25	0.40
Ba	589	236	36	17	217	160	172	76	53
Rb	76	78	6	1	19	22	33	29	9
Sr	578	259	128	34	40	118	190	187	51
Zr	125	107	88	426	125	126	111	272	31
Hf	3.63	3.16	2.61	12.6	3.68	3.66	2.99	7.56	0.75
Y	21	19	33	47	38	40	35	77	15
Nb	12	5	6	17	10	8	8	16	1
Ta	0.58	0.32	0.38	1.35	0.67	0.59	0.56	1.22	0.1
Cr	27	196	75	3	38	2	3	1	35
Ni	32	127	61	12	129	33	82	5	117
Co	31	46	36	26	63	51	56	36	56
V	110	231	293	95	1130	768	870	84	200
La	22.3	16	6.23	12.5	7.75	9.07	10.4	22.1	5.97
Ce	51.9	33	16.2	31.1	18.4	22	24.9	55.9	12.4
Pr	7.6	4.1	2.6	4.7	2.7	3.3	3.6	8.4	1.7
Nd	31.8	16.4	12.3	22.9	12.8	16.2	16.3	40.5	7.33
Sm	7	3.7	3.7	6.2	4.2	4.8	4.7	11.7	1.9
Eu	2.12	1.33	1.72	2.13	1.35	1.73	1.87	3.47	0.6
Gd	6.2	4	4.4	7.7	5.2	6.1	5.6	13.4	2.2
Tb	0.85	0.63	0.84	1.24	0.93	1.03	0.9	2.15	0.41
Dy	4.2	3.6	5.5	8	6.8	7.3	6.2	14.1	2.5
Ho	0.86	0.79	1.26	1.88	1.43	1.6	1.34	3.01	0.49
Er	1.89	2.03	3.44	5	4	4.28	3.75	8.01	1.63
Tm	0.24	0.27	0.53	0.78	0.61	0.62	0.54	1.14	0.24
Yb	1.7	1.7	3.5	5.4	3.6	3.8	3.1	7	1.3
Lu	0.21	0.24	0.51	0.81	0.57	0.64	0.54	1.02	0.24
Th	1.7	4.4	0.8	12.5	1.3	1.5	1.4	3.4	0.8
U	0.44	0.44	0.19	1.76	0.28	0.31	0.34	0.67	0.16
ΣРЗЭ	139	88	63	110	70	82.55	84	192	39
(La/Lu) _N	11.4	7.1	1	2	1.5	1.5	2	2	2.7
Eu/Eu*	0.98	1.07	1.30	0.94	0.88	0.97	1.13	0.85	0.90
Nb/Nb*	0.67	0.21	0.86	0.87	0.99	0.76	0.67	0.63	0.15

Таблица 1. Окончание

Компо- ненты	Дайки и крупные тела с возрастом 1.93 млрд лет								
	5222/1	5236	одно тело		5166	5237	5243	5277	5219
			5206 м/з	5207* к/з					
SiO ₂	47.99	48.46	48.13	58.24	49.14	50.21	51.37	53.42	55.03
TiO ₂	3.12	2.97	2.76	1.55	2.41	2.69	1.68	0.64	1.21
Al ₂ O ₃	12.35	12.39	14.46	12.65	13.55	12.14	14.56	13.00	13.10
Fe ₂ O ₃	19.88	19.10	17.09	14.96	16.88	19.49	14.76	10.16	11.89
MnO	0.28	0.27	0.26	0.28	0.26	0.27	0.22	0.19	0.19
MgO	4.84	4.68	4.14	1.40	4.79	5.03	4.76	9.97	5.46
CaO	8.73	8.93	9.36	5.12	9.57	6.35	8.59	8.40	7.68
Na ₂ O	2.23	2.45	2.74	5.31	2.80	2.55	2.48	1.25	4.63
K ₂ O	0.58	0.74	1.05	0.48	0.60	1.27	1.58	2.98	0.80
Mg#	0.33	0.33	0.32	0.16	0.36	0.34	0.39	0.66	0.48
Ba	133	192	290	123	176	428	589	656	412
Rb	19	33	64	9	26	67	172	96	37
Sr	138	183	208	103	202	102	259	404	367
Zr	169	166	151	365	161	191	123	59	125
Hf	4.89	4.79	4.46	10.1	4.61	5.25	3.7	1.55	3.26
Y	49	48	45	94	46	54	31	13	19
Nb	13	11	10	25	11	12	9	2	9
Ta	0.89	0.75	0.83	1.85	0.75	0.88	0.64	0.14	0.61
Cr	31	1	4	0.5	63	1	93	1030	191
Ni	61	30	42	1	67	14	65	189	95
Co	50	49	43	14	43	45	43	46	45
V	652	511	485	5	482	284	334	191	197
La	13.6	16	15	35.2	14.2	16.5	17.3	11.1	17.2
Ce	32.9	37.1	34.6	79.7	33.8	39	37	21.5	41.5
Pr	4.8	5.4	5	11.4	5	5.7	5	2.6	5.6
Nd	22.2	24.6	22.6	53.6	23.4	26.7	21.4	11.3	24.6
Sm	6.15	6.45	6.3	13.8	6.41	7.18	4.86	2.19	5.44
Eu	2.09	2.4	2.23	3.37	2.11	2.23	1.59	0.69	1.53
Gd	7.5	7.8	7.3	16	7.2	8.6	5.3	2.3	4.8
Tb	1.15	1.31	1.23	2.61	1.31	1.43	0.86	0.43	0.62
Dy	8.9	8.7	8.2	17	8.3	9.4	5.5	2.2	3.9
Ho	1.9	1.83	1.74	3.63	1.82	2.04	1.19	0.49	0.73
Er	5.13	5.11	5.04	10.6	5.01	5.49	3.45	1.27	1.89
Tm	0.73	0.8	0.65	1.46	0.67	0.87	0.54	0.22	0.26
Yb	4.5	4.5	4.3	9	4.4	5.2	3	1.2	1.6
Lu	0.72	0.68	0.65	1.34	0.68	0.8	0.45	0.2	0.25
Th	2.1	2.2	2	5.4	2.1	2.5	3.4	1.4	2.2
U	0.38	0.43	0.48	0.89	0.44	0.5	0.81	0.17	0.52
ΣP3Э	112	123	115	259	114	131	108	58	110
(La/Lu) _N	2.0	2.5	2	3	2.2	2.2	4.1	5.9	7.4
Eu/Eu*	0.94	1.03	1.01	0.69	0.95	0.87	0.96	0.93	0.91
Nb/Nb*	0.81	0.60	0.63	0.61	0.65	0.62	0.39	0.20	0.48

Примечания. Концентрации петрогенных элементов пересчитаны на сухой остаток. Петрогенные элементы приведены в мас. %, редкие элементы — в мкг/г, все железо в виде Fe₂O₃. Mg# — магнезиальность. (*) — Пробы, в которых определен возраст циркона и бадделита. м/з — мелкозернистый, к/з — крупнозернистый, пегм — пегматоидный.

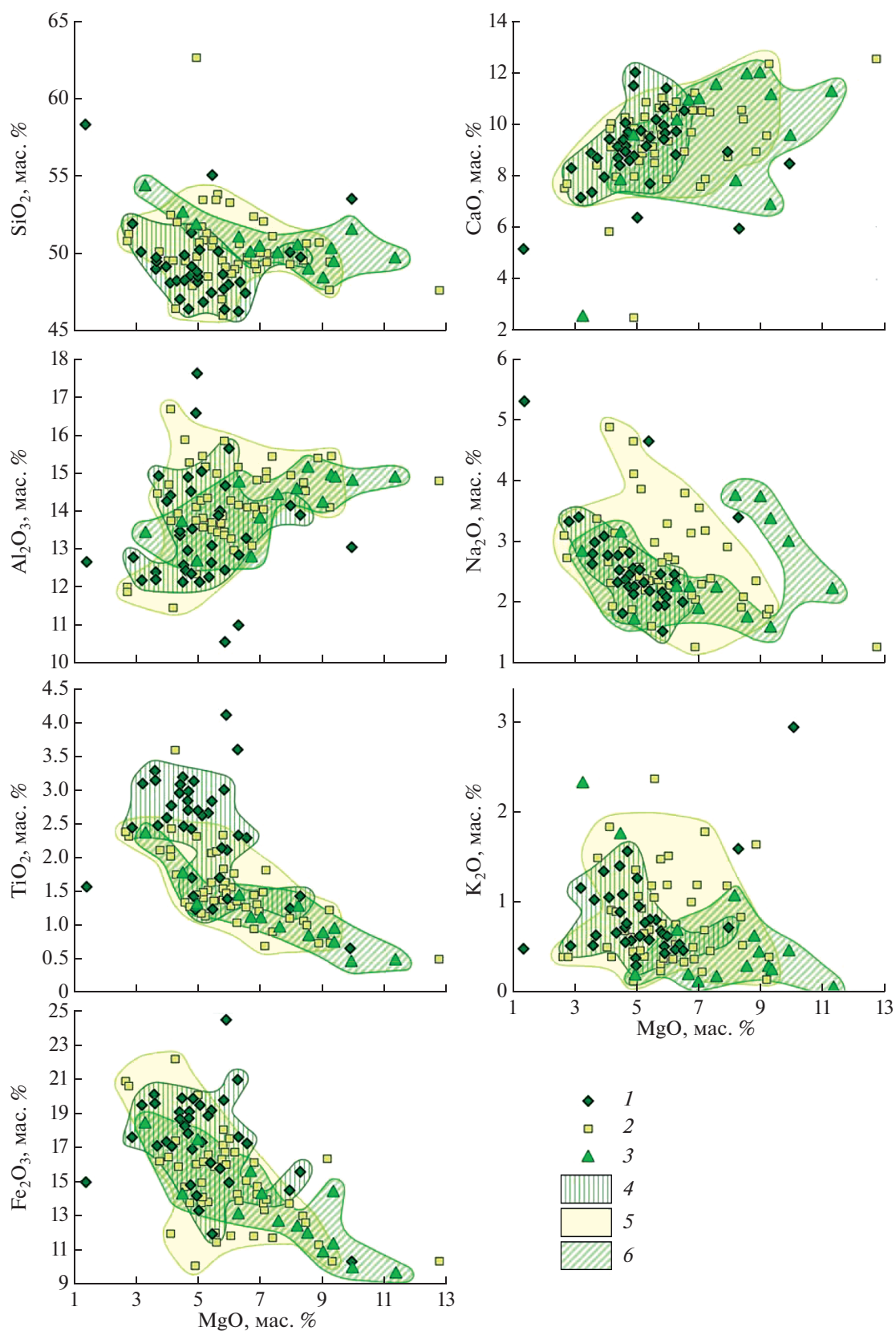


Рис. 5. Вариационные диаграммы (MgO – петрогенные оксиды, мас. %) для габброидов Фенно-Карельского кратона и Раахе-Ладужской зоны. 1–3 – такие же, как на рис. 4. Полями оконтурированы составы даек: 4, 5 – Фенно-Карельского кратона с возрастом 1.93 и 2.09 млрд лет соответственно, 6 – Раахе-Ладужской зоны с возрастом 2.08 млрд лет.

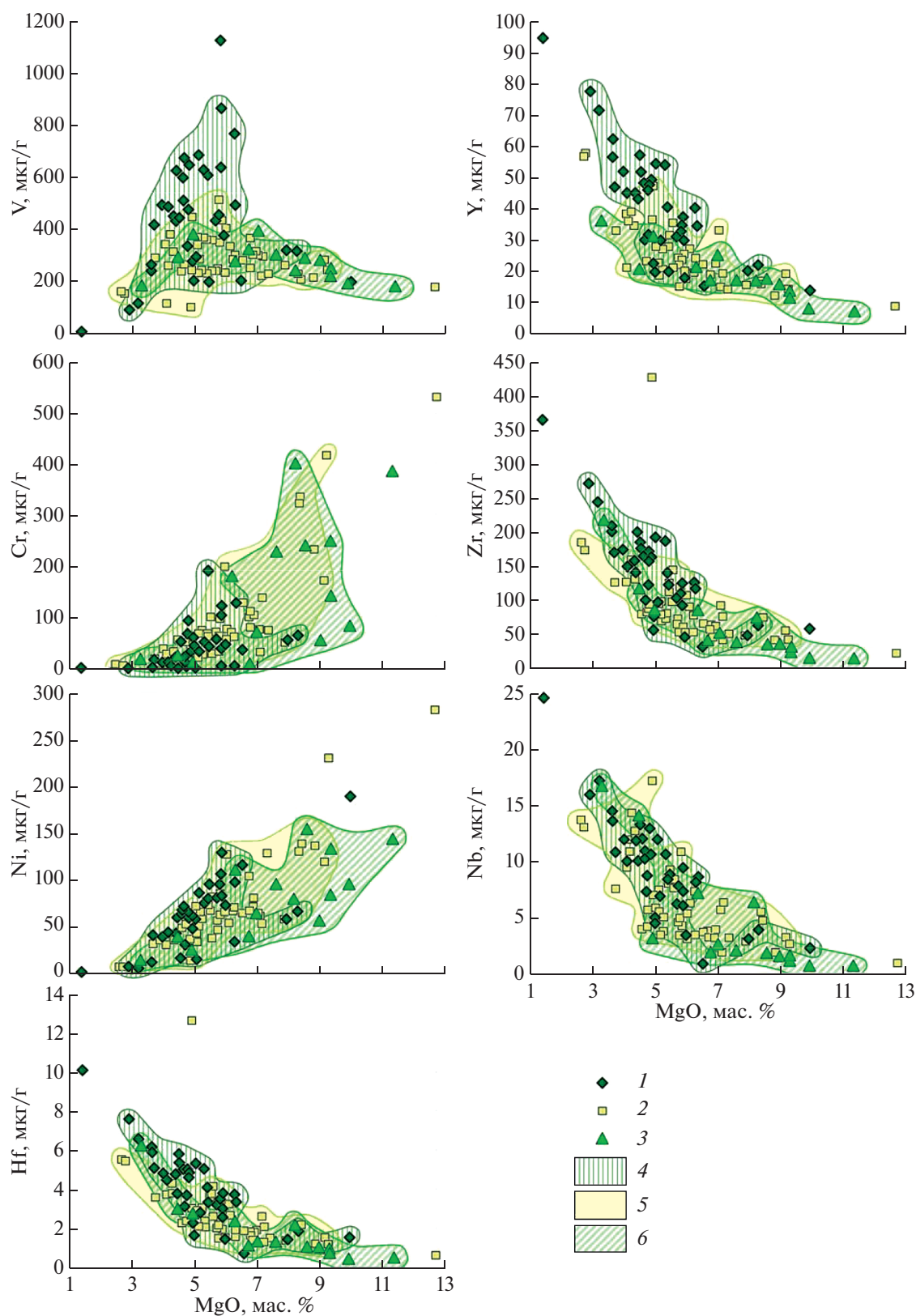


Рис. 6. Вариационные диаграммы (MgO, мас. % — редкие элементы, мкг/г) для габброидов Фенно-Карельского кратона и Раахе-Ладожской зоны. 1–6 — см. рис. 5.

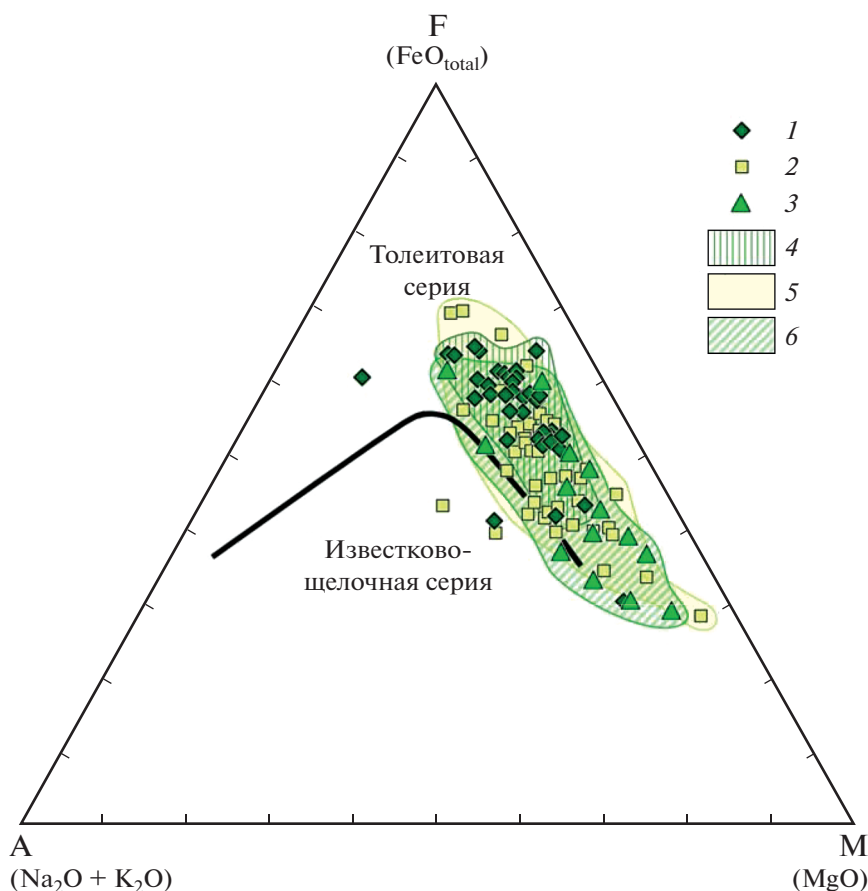


Рис. 7. Классификационная диаграмма AFM (Irvine, Baragar, 1971) для габброидов Фенно-Карельского кратона и Рахя-Ладожской зоны. 1–6 – см. рис. 5.

тического происхождения (Скублов и др., 2018). В нашем случае бадделеит имеет крутые спектры распределения РЗЭ с высокими $(\text{Sm/La})_N$ и $(\text{Lu/Gd})_N$ отношениями (154 и 37 соответственно), положительной $\text{Ce/Ce}^* = 9$ и отрицательной $\text{Eu/Eu}^* = 0.2$ аномалиями (рис. 9б). Циркон в спектрах распределения РЗЭ демонстрирует высокие $(\text{Sm/La})_N$ и $(\text{Lu/Gd})_N$ отношения (114 и 20 соответственно), положительную Ce (18) и отрицательную Eu (0.4) аномалии (рис. 9в), характерные для минерала магматического генезиса (Hoskin, Schaltegger, 2003).

По бадделеиту и циркону получены близкие с учетом погрешности измерения значения возраста. Для 12 зерен бадделеита рассчитан конкордантный возраст 2076 ± 24 млн лет ($\text{СКВО} = 0.89$) (рис. 9г) и средневзвешенное значение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возрастов ($\text{СКВО} = 0.93$) 2092 ± 29 млн лет. Для циркона по верхнему пересечению дискордии с конкордией получен возраст 2091 ± 9 млн лет (рис. 9д). Возрасты бадделеита и циркона перекрываются в пределах аналитических погрешностей, но судя по последовательности кристаллизации и высоким содержаниям U и Th , циркон формировался позже бадделеита, когда магматический расплав был обогащен SiO_2 , U и Th .

Проба 5040 (средне-мелкозернистый монцогаббро-долерит, $62^\circ 01' 22.31''$ с.ш., $31^\circ 13' 03.33''$ в.д.). Зерна бадделеита и циркона присутствуют в виде мелких включений (размером 10–100 мкм) внутри породообразующих минералов (*Pl*, *Hbl*, *Bt*) и в интерстициях между ними. Циркон слагает каймы вокруг бадделеита шириной до 20 мкм, а также прожилки, “залечивающие” трещинки в бадделеите (рис. 10а). В режиме катодолюминесценции оба минерала имеют однородное строение и слабое свечение. Для бадделеита характерны в целом низкие содержания U (20–93 мкг/г), Th (1–65 мкг/г) и Th/U отношения (0.02–0.16) (табл. 3). Распределения РЗЭ с высоким $(\text{Lu/Gd})_N$ отношением, равным 83 и положительной $\text{Ce/Ce}^* = 4$ позволяют предположить магматическую природу зерен бадделеита (рис. 10б). В качестве наилучшей оценки возраста бадделеита выступает средневзвешенное значение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возрастов (2089 ± 40 млн лет), имеющее наименьшее СКВО (0.29) (рис. 10в). Для некоторых аналитических точек, полученных по бадделеиту, характерны значительные погрешности измерения, возможно, связанные с мелким размером зерен, что не позволяет рассматривать полученные значения

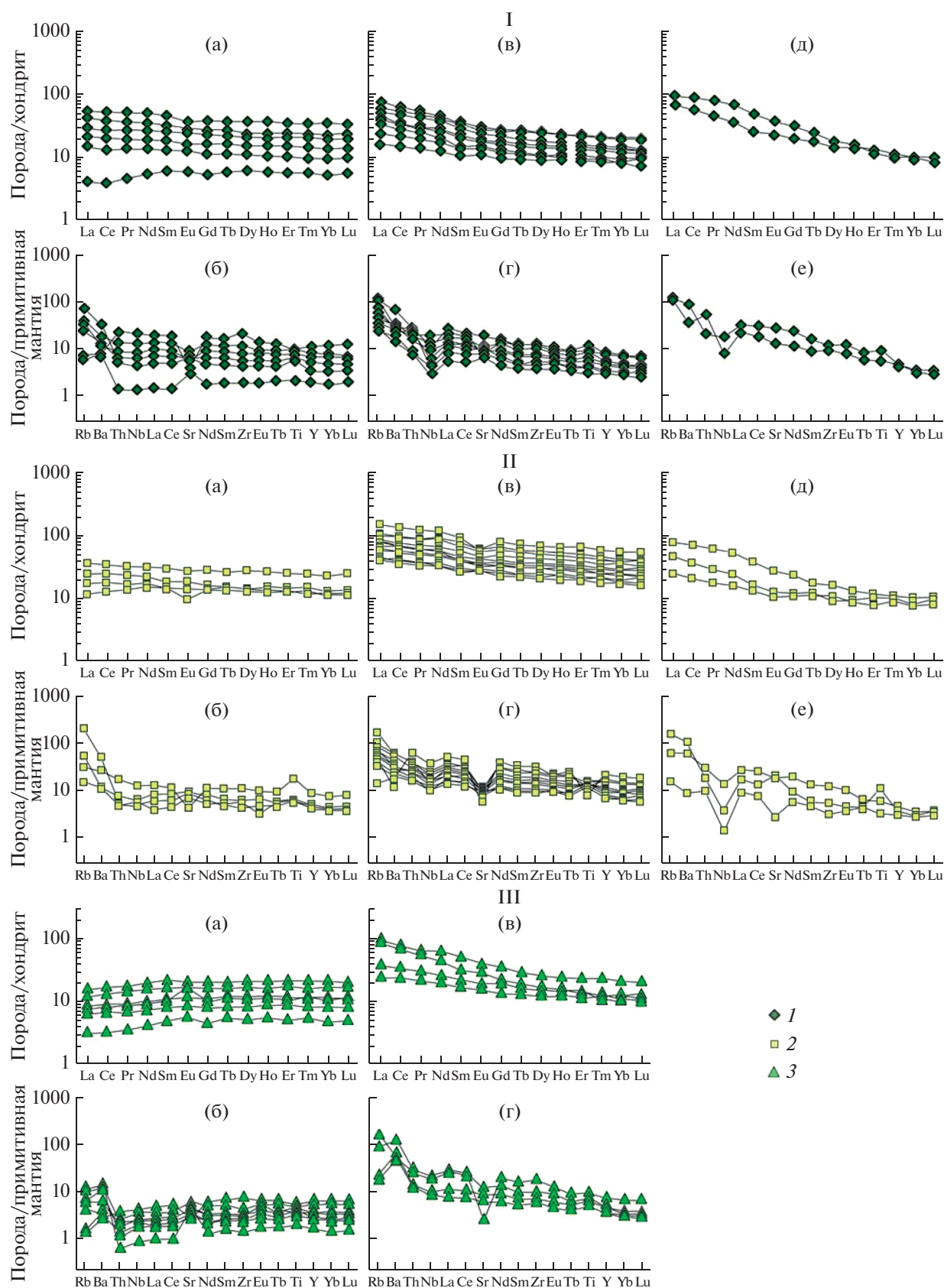


Рис. 8. Нормированное к хондриту и примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989) распределение редких и редкоземельных элементов для габбро-долеритов Фенно-Карельского кратона с возрастом 1.93 (I) и 2.09 (II) млрд лет и Раахеладжской зоны с возрастом 2.08 млрд лет (III). 1–3 – см. рис. 4.

Таблица 2. Представительные составы габброидов из даек Раахе-Ладужской зоны и комплекса офиолитов Йормуа

Компо- ненты	2010	2079/2	69	8170	103*	3096	66	3076	Габбро Йормуа $N = 4$
SiO ₂	48.47	49.08	49.76	50.03	51.08	51.93	52.67	54.45	51.23
TiO ₂	0.84	0.82	0.45	0.93	1.36	1.26	1.75	2.33	0.63
Al ₂ O ₃	14.27	15.20	14.92	14.45	14.83	12.68	13.75	13.44	16.22
Fe ₂ O ₃	10.93	12.04	9.73	12.73	13.10	17.45	14.36	18.52	7.60
MnO	0.23	0.19	0.17	0.21	0.21	0.25	0.19	0.20	0.15
MgO	9.01	8.56	11.34	7.59	6.33	4.95	4.47	3.30	9.02
CaO	12.04	12.04	11.34	11.62	10.12	9.59	7.85	2.58	11.75
Na ₂ O	3.76	1.78	2.22	2.25	2.25	1.70	3.17	2.84	2.94
K ₂ O	0.45	0.29	0.06	0.18	0.72	0.19	1.77	2.34	0.12
Mg#	0.62	0.58	0.70	0.54	0.49	0.36	0.38	0.26	0.70
Ba	129	74	60	43	445	20	414	976	—
Rb	8	8	3	3	11	1	112	65	—
Sr	92	210	95	104	193	56	268	53	143
Zr	35	35	15	36	83	87	118	219	20
Hf	1.04	1.01	0.45	1.21	2.31	2.73	3.01	6.29	—
Y	16	18	7	17	21	31	21	36	12
Nb	2	2	1	2	7	3	14	17	—
Ta	0.05	0.13	0.05	0.14	0.52	0.21	0.84	1.05	—
Cr	56	240	387	230	182	10	23	13	200
Ni	57	155	145	96	112	26	39	15	112
Co	42	49	40	47	45	51	43	38	—
V	282	288	184	298	284	383	291	180	208
La	1.59	1.78	0.69	2	8.67	3.42	19.70	21.20	1.97
Ce	4.81	5.24	1.58	5.43	19.2	9.84	42.40	45.80	4.47
Pr	0.8	0.9	0.3	0.9	2.9	1.6	5.2	6	—
Nd	4.03	4.73	1.68	4.62	11.80	8.73	19.80	28.50	4.07
Sm	1.5	1.6	0.7	1.6	3.3	3.2	4.6	7.5	1.7
Eu	0.88	0.96	0.31	0.67	1.06	1.14	1.60	2.22	0.74
Gd	1.8	2.2	0.8	2.3	4	3.9	4.4	7.1	—
Tb	0.41	0.42	0.19	0.42	0.59	0.72	0.69	1.04	0.38
Dy	2.6	2.8	1.2	2.9	1.7	5.1	4	6.6	—
Ho	0.62	0.64	0.27	0.65	0.81	1.11	0.86	1.35	—
Er	1.67	1.69	0.71	1.88	2.42	3.35	2.20	3.72	—
Tm	0.27	0.29	0.13	0.28	0.27	0.52	0.31	0.58	—
Yb	1.8	1.7	0.7	1.9	1.9	3.4	2	3.6	1.4
Lu	0.27	0.27	0.11	0.27	0.33	0.49	0.28	0.51	—
Th	0.1	0.3	0.1	0.2	1.2	0.3	2.4	2.7	0.2
U	0.05	0.12	0.05	0.10	0.30	0.29	0.42	3.83	—
ΣPЗЭ	23	25	9	26	61	46	108	136	—
(La/Lu) _N	0.6	0.7	0.7	0.8	2.8	0.7	7.5	4.5	—
Eu/Eu*	1.65	1.59	1.29	1.09	0.89	0.99	1.09	0.93	1.17
Nb/Nb*	1.31	0.89	1.11	1.10	0.75	1.01	0.70	0.76	—

Примечания. Концентрации петрогенных элементов пересчитаны на сухой остаток. Главные элементы приведены в мас. %, редкие элементы — в мкг/г, все железо в виде Fe₂O₃. Mg# — магнезиальность. (*) — Проба, в которой определен возраст циркона. Для габбро Йормуа данные взяты из работы (Kontinen, 1987). (—) — концентрации элементов не определялись.

Таблица 3. U-Pb изотопные данные для циркона, бадделита и титанита из габброидов Фенно-Карельского кратона и Раахе-Ладожской зоны

Зерно Точка	$^{206}\text{Pb}_c$ %	Содержания			$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	Изотопные отношения				Rho	Изотопный возраст с коррекцией на обыкновенный свинец		Disc, %
		$^{206}\text{Pb}^*$ мкг/г	U мкг/г	Th мкг/г		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \pm \%$	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} \pm \%$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} \pm \%$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} \pm \%$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, млн лет	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, млн лет	
Фенно-Карельский кратон													
Средне-мелкозернистый долерит (проба 4017)													
Циркон													
3.1	1.34	239	1304	4375	3.47	0.1175 ± 1.2	4.748 ± 0.46	0.21062 ± 0.46	3.413 ± 1.3	0.349	1232 ± 5	1919 ± 22	56
8.1	1.25	401	2124	7672	3.73	0.11755 ± 0.81	4.609 ± 1	0.217 ± 1	3.517 ± 1.3	0.783	1266 ± 12	1919 ± 15	52
2.1	0.16	116	360	543	1.56	0.1272 ± 0.79	2.675 ± 0.52	0.3739 ± 0.52	6.559 ± 0.95	0.548	2048 ± 9	2060 ± 14	1
9.1	0.43	77.2	242	457	1.95	0.1291 ± 1.3	2.705 ± 0.67	0.3697 ± 0.67	6.582 ± 1.5	0.457	2028 ± 12	2086 ± 23	3
1.1	0.10	184	564	1478	2.71	0.12937 ± 0.6	2.629 ± 0.43	0.3804 ± 0.43	6.785 ± 0.74	0.582	2078 ± 8	2089 ± 11	1
13.1	0.13	135	404	535	1.37	0.12947 ± 0.74	2.583 ± 0.5	0.3871 ± 0.5	6.91 ± 0.89	0.563	2109 ± 9	2091 ± 13	-1
6.1	0.06	175	536	1067	2.06	0.12948 ± 0.6	2.636 ± 0.45	0.3794 ± 0.45	6.773 ± 0.75	0.602	2074 ± 8	2091 ± 10	1
15.1	0.10	143	423	705	1.72	0.12979 ± 0.68	2.549 ± 0.49	0.3923 ± 0.49	7.02 ± 0.84	0.583	2134 ± 9	2095 ± 12	-2
7.1	0.13	254	697	2288	3.39	0.13014 ± 0.67	2.359 ± 0.45	0.4239 ± 0.45	7.606 ± 0.8	0.555	2278 ± 9	2100 ± 12	-8
11.1	0.16	80.7	262	2150	8.48	0.1305 ± 0.89	2.795 ± 0.66	0.3578 ± 0.66	6.44 ± 1.1	0.594	1972 ± 11	2105 ± 16	7
14.1	0.68	235	695	1698	2.52	0.13118 ± 0.75	2.562 ± 0.45	0.3903 ± 0.45	7.06 ± 0.88	0.509	2124 ± 8	2114 ± 13	0
Бадделит													
13.1	—	32.3	100	1	0.01	0.1246 ± 2.5	2.66 ± 3	0.376 ± 3	6.46 ± 3.9	0.777	2057 ± 53	2023 ± 44	-2
2.1	—	26.3	73	14	0.20	0.125 ± 13	2.57 ± 4.8	0.39 ± 4.8	6.7 ± 15	0.642	2120 ± 87	2017 ± 230	-4
12.1	—	10.6	32	5	0.15	0.1258 ± 5.5	2.74 ± 3.7	0.365 ± 3.7	6.33 ± 7.5	0.723	2005 ± 64	2035 ± 98	2
3.1	—	40.7	128	30	0.24	0.1266 ± 4	2.72 ± 3	0.368 ± 3	6.42 ± 5.7	0.753	2051 ± 70	2051 ± 70	2
7.1	—	11.3	31	11	0.38	0.127 ± 7.5	2.47 ± 4.5	0.405 ± 4.5	7.09 ± 10	0.736	2189 ± 83	2050 ± 130	-6
4.1	—	70.5	225	8	0.04	0.1277 ± 1.6	2.751 ± 2.8	0.364 ± 2.8	6.4 ± 3.3	0.882	1999 ± 49	2067 ± 28	3
10.1	—	64.5	194	7	0.04	0.1278 ± 3.8	2.62 ± 2.8	0.382 ± 2.8	6.73 ± 4.9	0.649	2084 ± 50	2067 ± 66	-1
11.1	—	19.1	59	3	0.05	0.1286 ± 3.2	2.702 ± 3.2	0.37 ± 3.2	6.56 ± 4.8	0.741	2030 ± 55	2079 ± 55	2
5.1	—	28.5	84	6	0.07	0.1294 ± 3.1	2.591 ± 3.1	0.386 ± 3.1	6.89 ± 4.8	0.765	2104 ± 56	2089 ± 55	-1
9.1	—	100	284	42	0.15	0.1328 ± 1.9	2.462 ± 2.8	0.406 ± 2.8	7.44 ± 3.9	0.880	2197 ± 53	2135 ± 34	-3
6.1	—	51.1	160	16	0.11	0.1346 ± 2	2.693 ± 2.9	0.371 ± 2.9	6.89 ± 3.7	0.843	2036 ± 50	2159 ± 35	6
8.1	—	32.3	94	16	0.18	0.143 ± 12	2.68 ± 5.7	0.374 ± 5.7	7.4 ± 15	0.567	2045 ± 100	2258 ± 220	11
Средне-мелкозернистый моноклинобитовый долерит (проба 5040)													
Циркон													
3.2	3.44	11	37	22	0.60	0.1132 ± 4.7	3.008 ± 1.7	0.3324 ± 1.7	5.19 ± 5	0.343	1850 ± 27	1852 ± 84	0
2.2	3.62	22.7	74	54	0.75	0.1142 ± 3.5	2.91 ± 4	0.343 ± 4	5.4 ± 5.3	0.754	1903 ± 66	1867 ± 63	-2
2.1	1.41	57.5	197	79	0.41	0.1146 ± 2.2	2.987 ± 1.8	0.3348 ± 1.8	5.29 ± 2.9	0.624	1862 ± 29	1873 ± 40	1
5.2	2.96	5.86	20	10	0.53	0.1166 ± 6.9	3.046 ± 2.1	0.3283 ± 2.1	5.28 ± 7.2	0.287	1830 ± 33	1904 ± 120	4
1.1	3.11	4.46	15	13	0.92	0.1173 ± 7.4	2.936 ± 2.1	0.3406 ± 2.1	5.51 ± 7.7	0.277	1890 ± 35	1915 ± 130	1

Таблица 3. Продолжение

Зерно Точка	$^{206}\text{Pb}_c$ %	Содержания			$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	Изотопные отношения				Rho	Изотопный возраст с коррекцией на обыкновенный свинец		Disc, %	
		$^{206}\text{Pb}^*$ мкг/г	U мкг/г	Th мкг/г		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \pm \%$	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} \pm \%$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} \pm \%$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} \pm \%$					
Средне-мелкозернистый моноклинобродолерит (проба 5040)														
Циркон														
3.1	4.55	8.45	28	15	0.55	0.1182 ± 7.8	2.96 ± 2.2	0.3379 ± 2.2	5.51 ± 8.1	0.267	1876 ± 35	1929 ± 140	3	
3.3	2.32	10	33	4	0.13	0.1188 ± 4.1	2.905 ± 1.5	0.3442 ± 1.5	5.64 ± 4.3	0.336	1907 ± 24	1938 ± 73	2	
Средне-мелкозернистый моноклинобродолерит (проба 5040)														
Бадделейт														
4.1	—	20.6	42	3	0.08	0.097 ± 67	2.38 ± 10	0.42 ± 10	5.6 ± 75	0.882	2262 ± 190	1580 ± 200	—30	
5.1	—	6.53	20	1	0.04	0.1 ± 21	2.95 ± 6.7	0.338 ± 6.7	4.7 ± 25	0.748	1879 ± 110	1628 ± 380	—13	
3.1	—	17.2	56	65	1.21	0.12 ± 22	2.85 ± 7	0.35 ± 7	5.8 ± 28	0.809	1937 ± 120	1957 ± 400	1	
8.1	—	15.6	45	3	0.07	0.12 ± 17	2.71 ± 12	0.369 ± 12	6.1 ± 26	0.838	2025 ± 200	1962 ± 300	—3	
2.1	—	139	425	432	1.05	0.125 ± 15	2.63 ± 6.4	0.38 ± 6.4	6.6 ± 19	0.799	2078 ± 110	2029 ± 260	—2	
6.2	—	11.8	40	2	0.06	0.1281 ± 2.5	2.95 ± 5.4	0.339 ± 5.4	5.99 ± 6.3	0.920	1883 ± 88	2071 ± 44	10	
7.1	—	31.9	93	5	0.06	0.1295 ± 1.7	2.53 ± 5.3	0.395 ± 5.3	7.06 ± 6	0.962	2148 ± 98	2091 ± 30	—3	
6.1	—	9.27	33	1	0.02	0.1301 ± 2.9	3.05 ± 5.5	0.328 ± 5.5	5.89 ± 6.7	0.901	1831 ± 88	2099 ± 52	15	
1.1	—	24.6	77	12	0.16	0.1307 ± 2.6	2.69 ± 5.4	0.371 ± 5.4	6.69 ± 6.8	0.935	2035 ± 95	2107 ± 46	4	
Крупнозернистый долерит (проба 5096)														
Циркон														
22.1	1.30	55.7	339	190	0.58	0.104 ± 1.3	5.305 ± 0.9	0.1885 ± 0.9	2.703 ± 1.6	0.562	1113 ± 9	1696 ± 24	52	
1.2	2.45	52.5	241	71	0.30	0.1048 ± 7.5	4.044 ± 1.1	0.2473 ± 1.1	3.57 ± 7.6	0.140	1424 ± 14	1711 ± 140	20	
3.1	0.18	56.3	407	134	0.34	0.1049 ± 1.4	6.222 ± 1.2	0.1607 ± 1.2	2.325 ± 1.9	0.652	961 ± 11	1713 ± 26	78	
18.1	0.32	41.2	203	11	0.05	0.1057 ± 1.1	4.245 ± 0.95	0.2356 ± 0.95	3.434 ± 1.4	0.662	1364 ± 12	1727 ± 20	27	
14.1	0.32	42.7	191	30	0.16	0.1066 ± 1.1	3.851 ± 0.97	0.2597 ± 0.97	3.817 ± 1.4	0.671	1488 ± 13	1742 ± 20	17	
1.1	0.44	48.5	204	60	0.31	0.1068 ± 1.2	3.624 ± 1.9	0.2759 ± 1.9	4.062 ± 2.2	0.851	1571 ± 27	1745 ± 22	11	
4.1	0.46	39.7	177	38	0.22	0.1071 ± 1.7	3.841 ± 1	0.2604 ± 1	3.847 ± 2	0.518	1492 ± 14	1751 ± 31	17	
5.1	0.61	56.5	279	139	0.52	0.1075 ± 1.2	4.274 ± 0.94	0.234 ± 0.94	3.468 ± 1.5	0.616	1355 ± 11	1758 ± 22	30	
22.2	0.37	44.8	193	86	0.46	0.1076 ± 1.1	3.715 ± 0.95	0.2692 ± 0.95	3.993 ± 1.5	0.652	1537 ± 13	1759 ± 20	14	
17.1	0.25	45.3	192	28	0.15	0.1076 ± 1	3.658 ± 0.97	0.2733 ± 0.97	4.056 ± 1.4	0.679	1558 ± 13	1759 ± 19	13	
19.1	0.74	50.8	239	36	0.16	0.1077 ± 1.3	4.07 ± 3	0.2454 ± 3	3.64 ± 3.3	0.919	1415 ± 38	1761 ± 23	24	
10.2	0.53	52.6	243	91	0.38	0.1078 ± 1.2	3.993 ± 0.93	0.2505 ± 0.93	3.723 ± 1.5	0.613	1441 ± 12	1763 ± 22	22	
6.1	0.39	47.3	178	17	0.10	0.1079 ± 1.2	3.255 ± 1	0.3073 ± 1	4.573 ± 1.5	0.649	1727 ± 15	1765 ± 21	2	
8.1	0.39	54.3	217	56	0.27	0.1079 ± 1.1	3.454 ± 1.7	0.2895 ± 1.7	4.309 ± 2	0.841	1639 ± 25	1765 ± 20	8	
10.1	0.37	54.2	212	50	0.24	0.1081 ± 1.2	3.368 ± 0.96	0.2969 ± 0.96	4.426 ± 1.5	0.630	1676 ± 14	1768 ± 22	5	
16.1	0.45	62.7	277	36	0.13	0.1082 ± 1.1	3.816 ± 2.4	0.262 ± 2.4	3.91 ± 2.7	0.906	1500 ± 33	1770 ± 21	18	
24.2	0.38	46.3	201	40	0.21	0.1082 ± 1	3.749 ± 0.94	0.2668 ± 0.94	3.981 ± 1.4	0.677	1524 ± 13	1770 ± 19	16	
23.1	0.08	49.1	221	51	0.24	0.1084 ± 1.1	3.864 ± 0.94	0.2588 ± 0.94	3.869 ± 1.4	0.649	1484 ± 12	1773 ± 20	20	

Таблица 3. Продолжение

Зерно Точка	²⁰⁶ Pb _c %	Содержания			²³² Th/ ²³⁸ U	Изотопные отношения				Rho	Изотопный возраст с коррекцией на обыкновенный свинец		Disc, %	
		²⁰⁶ Pb* мкг/г	U мкг/г	Th мкг/г		²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb ± %	²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb ± %	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U ± %	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U ± %					
Крутизнеристый долерит (проба 5096)														
Циркон														
11.1	1.01	52.6	220	38	0.18	0.1085 ± 1.4	3.634 ± 1.4	0.2752 ± 1.4	4.118 ± 2	0.721	1567 ± 20	1775 ± 25	13	
21.1	0.20	45.3	203	46	0.23	0.1092 ± 1.1	3.848 ± 1.3	0.2599 ± 1.3	3.913 ± 1.7	0.762	1489 ± 17	1786 ± 20	20	
20.1	0.26	75.4	333	74	0.23	0.10959 ± 0.8	3.8 ± 0.89	0.2631 ± 0.89	3.976 ± 1.2	0.731	1506 ± 12	1793 ± 15	19	
2.1	0.21	66.7	289	55	0.20	0.10973 ± 0.9	3.726 ± 0.91	0.2684 ± 0.91	4.06 ± 1.3	0.725	1533 ± 12	1795 ± 16	17	
24.1	0.18	62.2	264	48	0.19	0.10988 ± 0.8	3.652 ± 0.9	0.2738 ± 0.9	4.148 ± 1.2	0.749	1560 ± 12	1797 ± 14	15	
9.1	0.13	50.3	218	68	0.32	0.1099 ± 1	3.72 ± 0.96	0.2688 ± 0.96	4.075 ± 1.4	0.709	1535 ± 13	1798 ± 17	17	
15.1	0.28	44.6	217	42	0.20	0.11 ± 1.1	4.193 ± 0.95	0.2385 ± 0.95	3.617 ± 1.4	0.664	1379 ± 12	1799 ± 19	30	
7.1	0.37	51.3	210	27	0.13	0.1104 ± 1.1	3.527 ± 0.97	0.2835 ± 0.97	4.315 ± 1.5	0.649	1609 ± 14	1806 ± 21	12	
9.2	0.12	47.8	187	20	0.11	0.1104 ± 1.3	3.361 ± 1	0.2975 ± 1	4.531 ± 1.6	0.611	1679 ± 15	1807 ± 23	8	
1.3	0.14	67.5	272	61	0.23	0.11122 ± 0.9	3.46 ± 1.5	0.289 ± 1.5	4.432 ± 1.8	0.867	1636 ± 22	1819 ± 16	11	
12.1	0.06	53.6	215	21	0.10	0.1115 ± 0.9	3.453 ± 0.9	0.2896 ± 0.9	4.453 ± 1.2	0.725	1640 ± 13	1824 ± 16	11	
13.1	0.16	49	201	28	0.14	0.1117 ± 1	3.527 ± 2.3	0.2835 ± 2.3	4.37 ± 2.5	0.918	1609 ± 32	1828 ± 18	14	
Кварцевый диорит пегматитового облика (проба 5349/2)														
Циркон														
12.1	0.58	80.5	467	307	0.68	0.1118 ± 0.9	5.011 ± 0.59	0.1996 ± 0.6	3.076 ± 1.1	0.533	1173 ± 6	1829 ± 17	56	
15.1re	0.03	121	394	304	0.80	0.12588 ± 0.5	2.791 ± 0.47	0.3583 ± 0.5	6.218 ± 0.7	0.658	1974 ± 8	2041 ± 10	3	
2.1	0.05	96.4	309	201	0.67	0.12599 ± 0.7	2.753 ± 0.6	0.3633 ± 0.6	6.311 ± 0.9	0.648	1998 ± 10	2043 ± 12	2	
7.1	1.30	110	388	466	1.24	0.1268 ± 1.7	3.077 ± 0.61	0.325 ± 0.6	5.68 ± 1.8	0.334	1814 ± 10	2055 ± 30	13	
11.1	0.06	83.5	249	200	0.83	0.12794 ± 0.7	2.567 ± 0.58	0.3895 ± 0.6	6.871 ± 0.9	0.658	2120 ± 11	2070 ± 12	-2	
8.1	0.10	137	428	387	0.93	0.128 ± 0.5	2.68 ± 0.46	0.3731 ± 0.5	6.585 ± 0.7	0.646	2044 ± 8	2071 ± 10	1	
4.1	0.01	168	504	408	0.84	0.12858 ± 0.5	2.58 ± 0.42	0.3876 ± 0.4	6.871 ± 0.6	0.683	2112 ± 8	2079 ± 8	-2	
10.1	0.47	64.1	204	162	0.82	0.129 ± 1	2.743 ± 0.72	0.3645 ± 0.7	6.481 ± 1.3	0.575	2004 ± 12	2084 ± 18	4	
3.1	0.02	205	600	663	1.14	0.129 ± 0.4	2.515 ± 0.47	0.3976 ± 0.5	7.071 ± 0.6	0.742	2158 ± 9	2084 ± 8	-3	
15.1	0.00	44.7	129	62	0.49	0.1291 ± 0.9	2.478 ± 0.78	0.4035 ± 0.8	7.181 ± 1.2	0.666	2185 ± 14	2085 ± 15	-5	
1.1	0.02	161	472	464	1.01	0.12922 ± 0.5	2.52 ± 0.44	0.3968 ± 0.4	7.069 ± 0.7	0.680	2154 ± 8	2087.3 ± 8	-3	
11.1re	0.02	63.8	186	118	0.66	0.12931 ± 0.8	2.502 ± 0.66	0.3997 ± 0.7	7.126 ± 1	0.661	2168 ± 12	2089 ± 13	-4	
6.1	0.04	75.4	225	155	0.71	0.12954 ± 0.7	2.567 ± 0.61	0.3895 ± 0.6	6.957 ± 0.9	0.658	2121 ± 11	2092 ± 12	-1	
9.1	0.08	162	482	420	0.90	0.12967 ± 0.5	2.563 ± 0.51	0.3902 ± 0.5	6.977 ± 0.7	0.717	2124 ± 9	2094 ± 9	-1	
14.1	0.02	73.1	218	157	0.74	0.1299 ± 0.9	2.566 ± 0.65	0.3897 ± 0.7	6.98 ± 1.1	0.608	2121 ± 12	2097 ± 15	-1	
5.1	0.01	105	308	244	0.82	0.12994 ± 0.6	2.515 ± 0.54	0.3976 ± 0.5	7.124 ± 0.8	0.673	2158 ± 10	2097 ± 10	-3	
13.1	0.01	140	405	377	0.96	0.13006 ± 0.5	2.487 ± 0.55	0.402 ± 0.6	7.209 ± 0.8	0.732	2178 ± 10	2099 ± 9	-4	

Таблица 3. Продолжение

Зерно Точка	$^{206}\text{Pb}_c$ %	Содержания			$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	Изотопные отношения				R_{ho}	Изотопный возраст с коррекцией на обыкновенный свинец			Disc, %
		$^{206}\text{Pb}^*$ мкг/г	U мкг/г	Th мкг/г		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \pm \%$	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} \pm \%$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} \pm \%$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} \pm \%$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, млн лет	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, млн лет		
Крупнозернистый габбро-диорит (проба 5217/1)														
Циркон														
5.1	1.15	279	1080	1938	1.85	0.1176 ± 0.9	$3.36 \pm 1.$	0.2976 ± 1.1	4.827 ± 1.4	0.776	1679 ± 16	1920 ± 16	14	
7.1	0.29	206	701	663	0.98	0.11819 ± 0.67	2.924 ± 1.1	0.3419 ± 1.1	5.572 ± 1.3	0.862	1896 ± 19	1929 ± 12	2	
13.1	0.17	100	322	270	0.87	0.1185 ± 0.92	2.764 ± 1.2	0.3618 ± 1.2	5.912 ± 1.5	0.791	1991 ± 20	1934 ± 16	-3	
14.1	0.29	361	1215	2940	2.50	0.11859 ± 0.52	2.899 ± 1.3	0.3449 ± 1.3	5.64 ± 1.4	0.924	1910 ± 21	1935 ± 9	1	
11.1	0.34	312	1125	1573	1.45	0.11863 ± 0.67	3.103 ± 1.1	0.3222 ± 1.1	5.271 ± 1.3	0.854	1801 ± 17	1936 ± 12	8	
9.1	1.64	251	967	1229	1.31	0.1187 ± 0.95	3.367 ± 1.1	0.297 ± 1.1	4.86 ± 1.5	0.765	1676 ± 17	1937 ± 17	16	
10.1	0.15	200	649	914	1.45	0.11878 ± 0.66	2.796 ± 1.2	0.3576 ± 1.2	5.857 ± 1.3	0.866	1971 ± 20	1938 ± 12	-2	
12.1	0.22	202	668	639	0.99	0.11904 ± 0.72	2.846 ± 1.1	0.3513 ± 1.1	5.766 ± 1.4	0.845	1941 ± 19	1942 ± 13	0	
15.1	2.09	312	1687	5826	3.57	0.1191 ± 1.4	4.745 ± 1.2	0.2107 ± 1.2	3.46 ± 1.8	0.676	1233 ± 14	1942 ± 24	58	
3.1	0.22	160	507	481	0.98	0.11915 ± 0.77	2.731 ± 1.1	0.3662 ± 1.1	6.015 ± 1.4	0.832	2011 ± 20	1943 ± 14	-3	
4.1	0.10	218	727	1665	2.37	0.11952 ± 0.68	2.863 ± 1.1	0.3493 ± 1.1	5.757 ± 1.3	0.857	1931 ± 19	1949 ± 12	1	
6.1	6.71	101	445	642	1.49	0.1197 ± 2.8	4.052 ± 1.5	0.2468 ± 1.5	4.07 ± 3.2	0.486	1422 ± 20	1952 ± 49	37	
Бадделлит														
5.2	—	81.4	281	33	0.12	0.1169 ± 2.6	2.98 ± 5.8	0.336 ± 5.8	5.41 ± 7	0.935	1867 ± 94	1909 ± 47	2	
7.1	—	64	223	25	0.12	0.1179 ± 2.8	3.01 ± 5.9	0.333 ± 5.9	5.41 ± 7.3	0.928	1851 ± 94	1924 ± 51	4	
3.1	—	497	1691	133	0.08	0.1184 ± 1.3	2.93 ± 5.7	0.341 ± 5.7	5.57 ± 6.3	0.981	1892 ± 93	1933 ± 24	2	
4.1	—	70.2	233	5	0.02	0.1186 ± 2.1	2.86 ± 5.8	0.349 ± 5.8	5.71 ± 6.4	0.944	1931 ± 96	1935 ± 38	0	
5.1	—	104	333	40	0.12	0.1189 ± 2.5	2.75 ± 5.8	0.364 ± 5.8	5.97 ± 7	0.942	2002 ± 100	1940 ± 44	-3	
2.1	—	50.4	178	4	0.02	0.1201 ± 2.4	3.04 ± 5.8	0.329 ± 5.8	5.45 ± 6.4	0.925	1835 ± 92	1958 ± 43	7	
1.1	—	102	333	14	0.04	0.1205 ± 2.2	2.8 ± 5.8	0.357 ± 5.8	5.93 ± 6.5	0.945	1968 ± 98	1963 ± 38	0	
Крупнозернистый диорит (проба 5207)														
Циркон														
1.1	0.06	238	770	432	0.58	0.12037 ± 0.5	2.782 ± 1.1	0.3594 ± 1.1	5.966 ± 1.2	0.899	1980 ± 19	1962 ± 10	-1	
2.1	0.12	216	705	725	1.06	0.11864 ± 0.6	2.808 ± 1.1	0.3562 ± 1.1	5.827 ± 1.3	0.883	1964 ± 19	1936 ± 11	-1	
3.1	0.14	193	766	404	0.54	0.11673 ± 0.6	3.413 ± 1.1	0.293 ± 1.1	4.715 ± 1.3	0.871	1656 ± 17	1907 ± 12	15	
4.1	0.15	370	1109	900	0.84	0.11946 ± 0.5	2.576 ± 1.1	0.3881 ± 1.1	6.393 ± 1.2	0.922	2114 ± 20	1948 ± 8	-8	
16.1	0.14	140	559	456	0.84	0.1149 ± 1.1	3.427 ± 2.4	0.2918 ± 2.4	4.62 ± 2.6	0.914	1651 ± 35	1878 ± 19	4	
14.1	0.10	152	648	492	0.78	0.1155 ± 0.7	3.671 ± 1.4	0.2724 ± 1.4	4.339 ± 1.6	0.911	1553 ± 20	1888 ± 12	-3	
11.1	0.40	266	956	412	0.45	0.11657 ± 0.6	3.103 ± 1.1	0.3222 ± 1.1	5.179 ± 1.3	0.869	1801 ± 18	1904 ± 11	4	
9.1	0.86	218	769	471	0.63	0.1167 ± 0.9	3.052 ± 1.1	0.3276 ± 1.1	5.272 ± 1.4	0.783	1827 ± 18	1906 ± 16	1	
12.1	0.20	187	618	810	1.35	0.11693 ± 0.7	2.847 ± 1.1	0.3512 ± 1.1	5.662 ± 1.3	0.851	1940 ± 19	1910 ± 12	6	
19.1	0.21	406	1528	577	0.39	0.11767 ± 0.5	3.239 ± 1.5	0.3087 ± 1.5	5.009 ± 1.5	0.956	1734 ± 22	1921 ± 8	-2	
6.1	0.07	293	1098	452	0.43	0.11815 ± 0.5	3.223 ± 1.1	0.3102 ± 1.1	5.054 ± 1.2	0.922	1742 ± 17	1928 ± 8	-1	

Таблица 3. Окончание

Зерно Точка	$^{206}\text{Pb}_c$ %	Содержания			$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	Изотопные отношения				Rho	Изотопный возраст с коррекцией на обыкновенный свинец		Disc, %
		$^{206}\text{Pb}^*$ мкг/г	U мкг/г	Th мкг/г		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \pm \%$	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} \pm \%$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} \pm \%$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} \pm \%$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, млн лет	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, млн лет	
Крупнозернистый диорит (проба 5207)													
Циркон													
10.1	0.08	278	943	928	1.02	0.1181 ± 0.5	2.91 ± 1.1	0.3436 ± 1.1	5.595 ± 1.2	0.909	1904 ± 18	1928 ± 9	22
7.1	0.23	266	929	777	0.86	0.11827 ± 0.6	3.011 ± 1.3	0.3321 ± 1.3	5.415 ± 1.4	0.911	1848 ± 21	1930 ± 10	25
20.1	0.03	173	600	461	0.79	0.11839 ± 0.6	2.989 ± 1.2	0.3346 ± 1.2	5.461 ± 1.3	0.878	1861 ± 19	1932 ± 11	14
13.1	0.14	188	614	808	1.36	0.11885 ± 0.6	2.814 ± 1.1	0.3553 ± 1.1	5.823 ± 1.3	0.875	1960 ± 19	1939 ± 11	26
5.1	0.10	294	956	812	0.88	0.11906 ± 0.5	2.798 ± 1.1	0.3575 ± 1.1	5.868 ± 1.2	0.913	1970 ± 19	1942 ± 9	29
8.1	0.05	202	638	500	0.81	0.1203 ± 0.6	2.712 ± 1.1	0.3687 ± 1.1	6.115 ± 1.3	0.886	2023 ± 19	1961 ± 10	11
Раахе–Ладожская зона													
Среднезернистое габбро (проба 103)													
Циркон													
4.1	3.94	81.6	376	306	0.84	0.1086 ± 3.7	4.12 ± 1.7	0.2427 ± 1.7	3.64 ± 4.1	0.418	1401 ± 21	1776 ± 68	27
5.1	1.92	38	135	145	1.11	0.1096 ± 2.5	3.106 ± 1.8	0.3219 ± 1.8	4.86 ± 3.1	0.575	1799 ± 28	1793 ± 46	0
13.1	0.43	27.6	102	23	0.23	0.1099 ± 1.9	3.191 ± 1.8	0.3134 ± 1.8	4.75 ± 2.6	0.680	1757 ± 27	1798 ± 35	2
6.1	1.02	45.1	158	53	0.35	0.1099 ± 2.3	3.042 ± 1.7	0.3288 ± 1.7	4.98 ± 2.9	0.600	1832 ± 28	1798 ± 42	-2
12.1	0.32	28.9	102	20	0.20	0.1104 ± 1.6	3.05 ± 1.8	0.3279 ± 1.8	4.99 ± 2.4	0.749	1828 ± 28	1806 ± 28	-1
7.1	0.13	113	426	229	0.55	0.11072 ± 0.6	3.243 ± 1.7	0.3084 ± 1.7	4.708 ± 1.8	0.938	1733 ± 25	1811 ± 11	5
14.1	3.59	37.1	149	56	0.39	0.1107 ± 2.7	3.584 ± 1.7	0.279 ± 1.7	4.26 ± 3.2	0.540	1586 ± 24	1811 ± 49	14
15.2	2.12	21.7	72	4	0.05	0.1173 ± 3	2.914 ± 3.3	0.343 ± 3.3	5.55 ± 4.5	0.743	1902 ± 54	1915 ± 53	1
3.1	0.00	130	395	509	1.33	0.12759 ± 0.74	2.6 ± 1.7	0.3846 ± 1.7	6.77 ± 1.8	0.914	2098 ± 30	2065 ± 13	-2
10.1	0.05	214	644	1292	2.07	0.12808 ± 0.71	2.588 ± 1.8	0.3864 ± 1.8	6.82 ± 1.9	0.931	2106 ± 33	2072 ± 12	-2
16.1	0.02	162	529	775	1.51	0.12808 ± 0.46	2.8 ± 1.6	0.3571 ± 1.6	6.31 ± 1.7	0.962	1969 ± 27	2072 ± 8	5
11.1	0.10	155	374	523	1.45	0.1282 ± 0.78	2.075 ± 1.6	0.4818 ± 1.6	8.52 ± 1.8	0.903	2535 ± 34	2074 ± 14	-18
1.1	0.03	214	760	1615	2.20	0.12887 ± 0.67	3.047 ± 1.6	0.3282 ± 1.6	5.83 ± 1.7	0.922	1830 ± 25	2083 ± 12	14
2.1	0.06	132	391	546	1.44	0.12903 ± 0.57	2.55 ± 1.6	0.3922 ± 1.6	6.98 ± 1.7	0.943	2133 ± 29	2085 ± 10	-2
8.1	0.14	156	521	693	1.38	0.12904 ± 0.51	2.866 ± 1.7	0.349 ± 1.7	6.21 ± 1.8	0.960	1930 ± 29	2085 ± 9	8
17.1	0.11	159	481	720	1.55	0.12922 ± 0.53	2.604 ± 1.6	0.384 ± 1.6	6.84 ± 1.7	0.950	2095 ± 29	2087 ± 9	0
9.1	0.12	207	677	1059	1.62	0.12966 ± 0.44	2.818 ± 1.6	0.3549 ± 1.6	6.34 ± 1.7	0.965	1958 ± 27	2093 ± 7	7

Примечания. Погрешности приведены для интервала 1σ . Pb^* – обыкновенная и радиогенная составляющие соответственно. Ошибка калибровки стандарта 0.22–1.05%. Коррекция на обыкновенный свинец проведена по измеренному ^{204}Pb для циркона. Для баллелита поправка выполнена в предположении конкордантности возрастов $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ – $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$. Rho – коэффициент корреляции отношений $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ – $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. Disc – дискордантность по формуле $(\text{Г}^{207/206}/\text{Г}^{206/238} - 1) \times 100\%$.

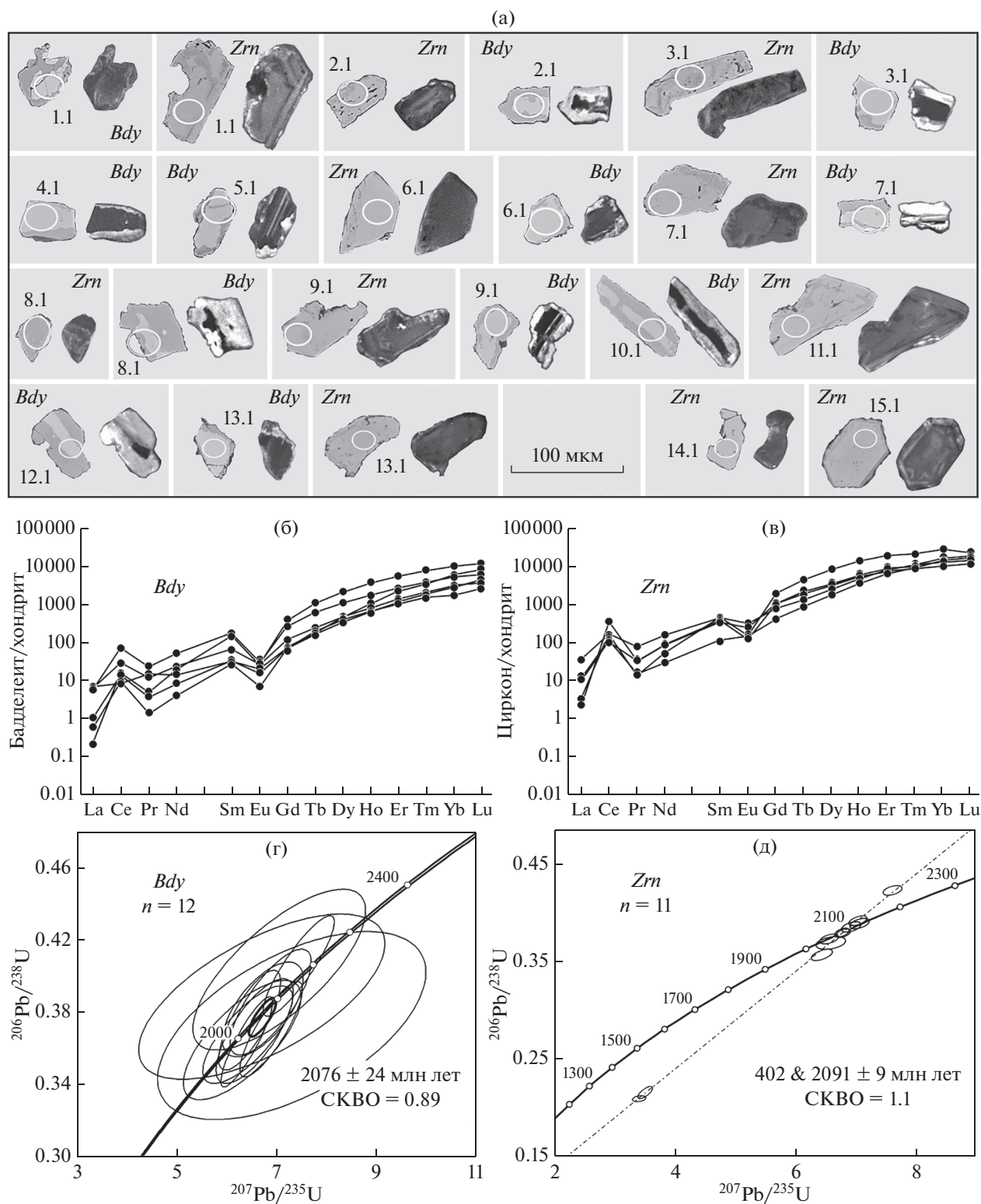


Рис. 9. (а) Внутреннее строение бадделеита (*Bdy*) и циркона (*Zrn*) из долеритов Фенно-Карельского кратона (проба 4017), изображения в режиме обратно рассеянных электронов (BSE) (слева) и в катодолюминесценции (справа). (б, в) Спектры распределения РЗЭ и (г, д) графики с конкордией, для бадделеита и циркона.

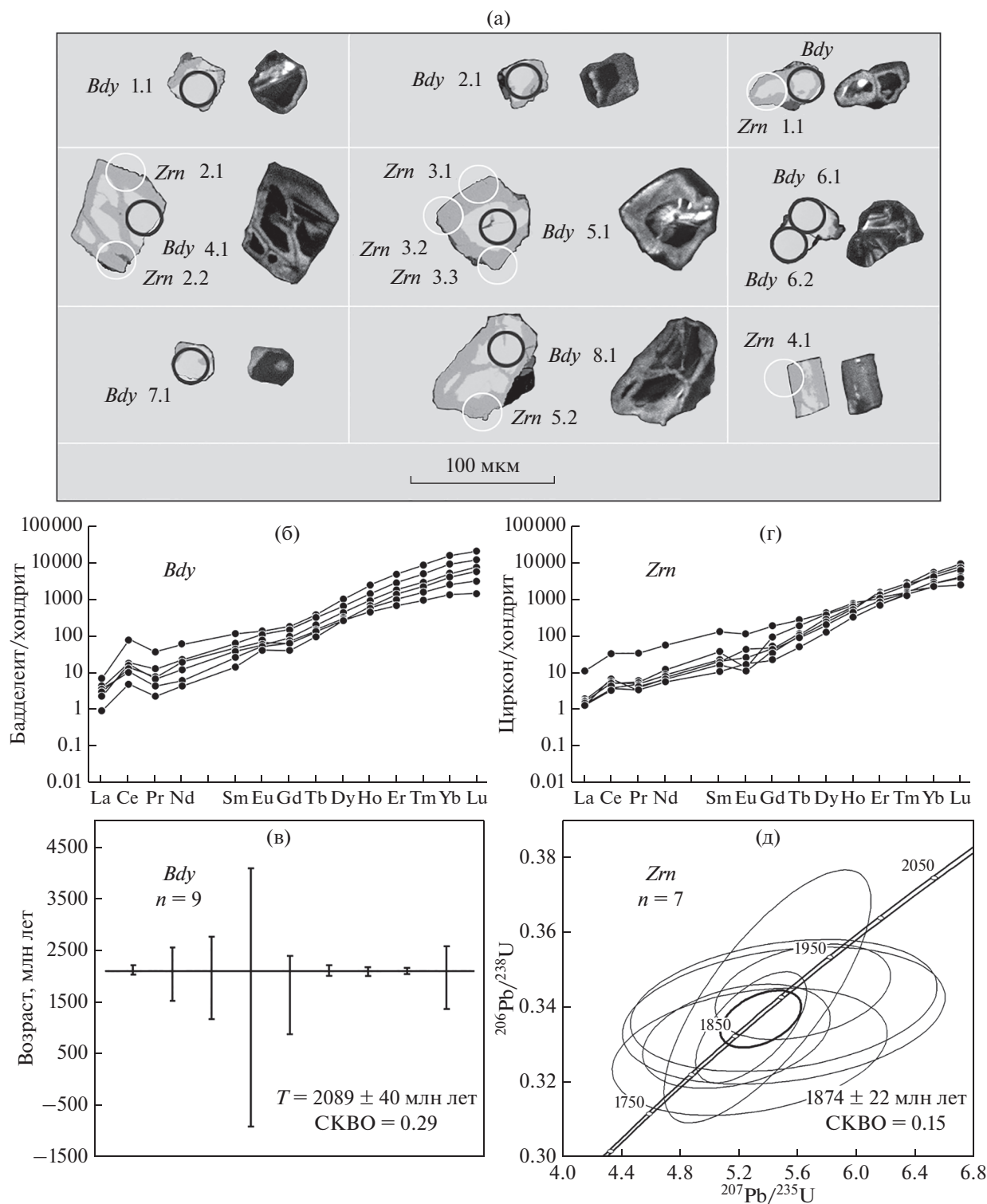


Рис. 10. (а) Внутреннее строение бадделеита (*Bdy*) и циркона (*Zrn*) из монцогаббро-долеритов Фенно-Карельского кратона (проба 5040). (б, г) Спектры распределения РЗЭ для зерен бадделеита и циркона. (в) Диаграмма средневзвешенного значения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраста бадделеита и (д) график с конкордией для зерен циркона.

возраста как надежную датировку. Полученный возраст может быть принят во внимание как близкий к рассчитанному для бадделеита и циркона из долерита 4017. Для циркона характерны низкие со-

держания U (15–74 мкг/г), Th (4–79 мкг/г) и Th/U отношения (0.12–0.92) (табл. 3). Циркон составляет внешние каймы и, скорее всего, является продуктом перекристаллизации бадделеита на стадии

метаморфизма в присутствии флюида, обогащенного SiO_2 , что подтверждается особенностями распределения РЗЭ. Он наследует магматические метки бадделеита: $(\text{Lu}/\text{La})_N$: 1500–4500, $(\text{Sm}/\text{La})_N$ 10–20, но аномалии Eu и Ce не выражены (рис. 10г). При трансформации бадделеита необходимое для образования циркона дополнительное количество SiO_2 могло “высвободиться” из породообразующих минералов в процессе их метаморфического преобразования (Beckman et al., 2017). Варьирующие значения возраста циркона ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$) от 2122 ± 39 млн лет до 1801 ± 31 млн лет, скорее всего, отражают неполную перекристаллизацию зерен бадделеита (смесь бадделеита и циркона). Конкордантное значение (по 7 точкам) составляет 1874 ± 22 млн лет, и возможно, является промежуточным значением между временем магматической кристаллизации и метаморфизма (рис. 10д, табл. 3).

Проба 5096 (крупнозернистый долерит, $62^\circ 10' 47.3''$ с.ш., $31^\circ 01' 58.3''$ в.д.): в тяжелой фракции этой пробы установлены только зерна циркона, представленные обломками кристаллов преимущественно призматической формы размером около 50 мкм, реже до 100 мкм с коэффициентом удлинения 1–2 (рис. 11, 1а). Они имеют низкую интенсивность катодолюминесценции без признаков какой-либо зональности. Циркон характеризуется умеренными концентрациями U (177–407 мкг/г), Th (11–190 мкг/г) и, в целом, низкими и варьирующими Th/U отношениями (0.05–0.58) (табл. 3). Спектры распределения РЗЭ в цирконе (обогащенные легкими РЗЭ и без Eu и Ce аномалий) (рис. 11, 1б) предполагают рост циркона в присутствии флюидов, обязанных своим появлением процессам метаморфизма. По верхнему пересечению дискордии с конкордией определен возраст 1806 ± 17 млн лет (рис. 11, 1в), вероятнее всего отражающий возраст метаморфизма.

Проба 5349/2 (кварцевый диорит пегматоидного облика, $62^\circ 09' 18.52''$ с.ш., $30^\circ 54' 25.82''$ в.д.): циркон был выделен из обособления, имеющего пегматоидный облик (рис. 3г, 3е). Он представлен зернами призматической формы длиной от 100 до 350 мкм с коэффициентом удлинения 2–6 (рис. 12а), образующих своеобразные цепочки в виде дендритов в зернах кварца (рис. 12б, 12в). Зерна демонстрируют низкую интенсивность катодолюминесценции и однородное внутреннее строение, реже имеют грубую зональность. Циркон характеризуется умеренными концентрациями U (129–482 мкг/г), Th (62–466 мкг/г) и варьирующим Th/U отношением (0.49–1.24) (табл. 3). Распределения РЗЭ (высокие отношения $(\text{Sm}/\text{La})_N = 96$, $(\text{Lu}/\text{Gd})_N = 15$, наличие положительной Ce (27) и отрицательной Eu (0.3) аномалий (рис. 12г) соответствуют таковым в цирконе магматического происхождения (Hoskin, Schaltegger, 2003). По

верхнему пересечению дискордии с конкордией получен возраст 2076 ± 6 млн лет (рис. 12д). Средневзвешенное значение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраста 2086 ± 6 млн лет с наименьшим СКВО = 0.86 (рассчитанное по тем же 17 точкам) принимается за наилучшую оценку возраста кристаллизации пород.

Проба 5217/1 (крупнозернистый габбро-долерит, $62^\circ 30' 26.67''$ с.ш., $31^\circ 52' 36.11''$ в.д.): в данной пробе бадделеит и циркон образуют самостоятельные зерна неправильной формы (размером 50–100 мкм), иногда бадделеит обрастает цирконом (рис. 13а). В режиме катодолюминесценции они имеют неяркое свечение. Для бадделеита (за исключением одного зерна) характерны умеренное содержание U (178–522 мкг/г), низкая концентрация Th (4–40 мкг/г) и низкое Th/U отношение (0.02–0.12) (табл. 3). Циркон имеет варьирующие, но преимущественно высокие содержания U (87–1687 мкг/г) и Th (32–5826 мкг/г) и варьирующее Th/U отношение (0.51–3.57). Спектры распределения РЗЭ свидетельствуют о магматической природе минералов (рис. 13б, 13в): для бадделеита $(\text{Sm}/\text{La})_N = 52$, $(\text{Lu}/\text{Gd})_N = 44$, $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 18$ и $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.1$, для циркона $(\text{Sm}/\text{La})_N = 39$, $(\text{Lu}/\text{Gd})_N = 27$, $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 10$ и $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.2$. Получены сопоставимые значения возраста: конкордантный 1933 ± 26 млн лет для бадделеита и 1937 ± 8 млн лет по верхнему пересечению дискордии с конкордией для циркона (рис. 13г, 13д), которые отражают время кристаллизации габбро-долеритов.

Проба 5207 (крупнозернистый диорит, $62^\circ 31' 08.63''$ с.ш., $31^\circ 53' 08.89''$ в.д.) содержит только зерна циркона, представленные обломками неправильной формы размером 70–100 мкм (рис. 11, 1а). Интенсивность катодолюминесценции в зернах варьирует, но в большинстве случаев низкая. Циркон характеризуется высокими концентрациями U (569–1528 мкг/г) и Th (404–2493 мкг/г) и умеренным Th/U отношением (0.39–1.88) (табл. 3). Распределение РЗЭ в цирконе (рис. 11, 1б) демонстрирует высокое отношение $(\text{Lu}/\text{Gd})_N = 18$, присутствие положительной аномалии $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 3$, что характерно для минерала магматического генезиса. По верхнему пересечению дискордии с конкордией определен возраст 1938 ± 6 млн лет (близкий к полученному в пробе 5217/1) (рис. 11, 1в), при этом средневзвешенное значение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраста с повышенным СКВО = 4 составляет 1930 ± 11 млн лет.

Раахе-Ладужской зона

Проба 103 (среднезернистое габбро, $62^\circ 05' 23.86''$ с.ш., $30^\circ 53' 01.52''$ в.д.): в данной пробе выделены две разновидности циркона. Обе представлены обломками кристаллов размером порядка 50 мкм (рис. 14). В цирконе первой разно-

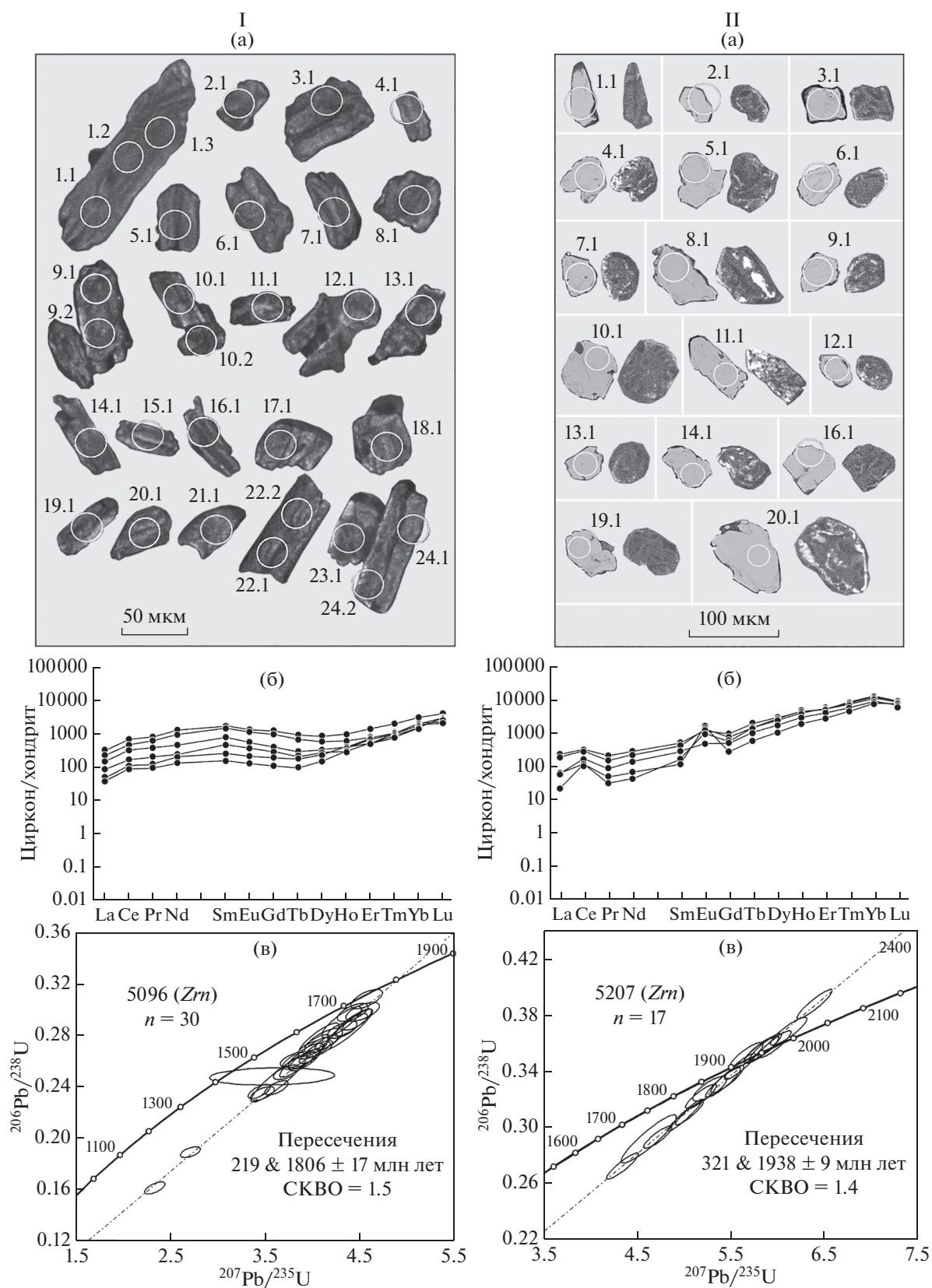


Рис. 11. (а) Внутреннее строение циркона из: I – долеритов (проба 5096) и II – диоритов (проба 5207) Фенно-Карельского кратона, изображения в режиме обратно рассеянных электронов (BSE) (слева) и в катодолюминесценции (справа). (б) Спектры распределения РЗЭ и (в) графики с конкордией для зерен циркона.

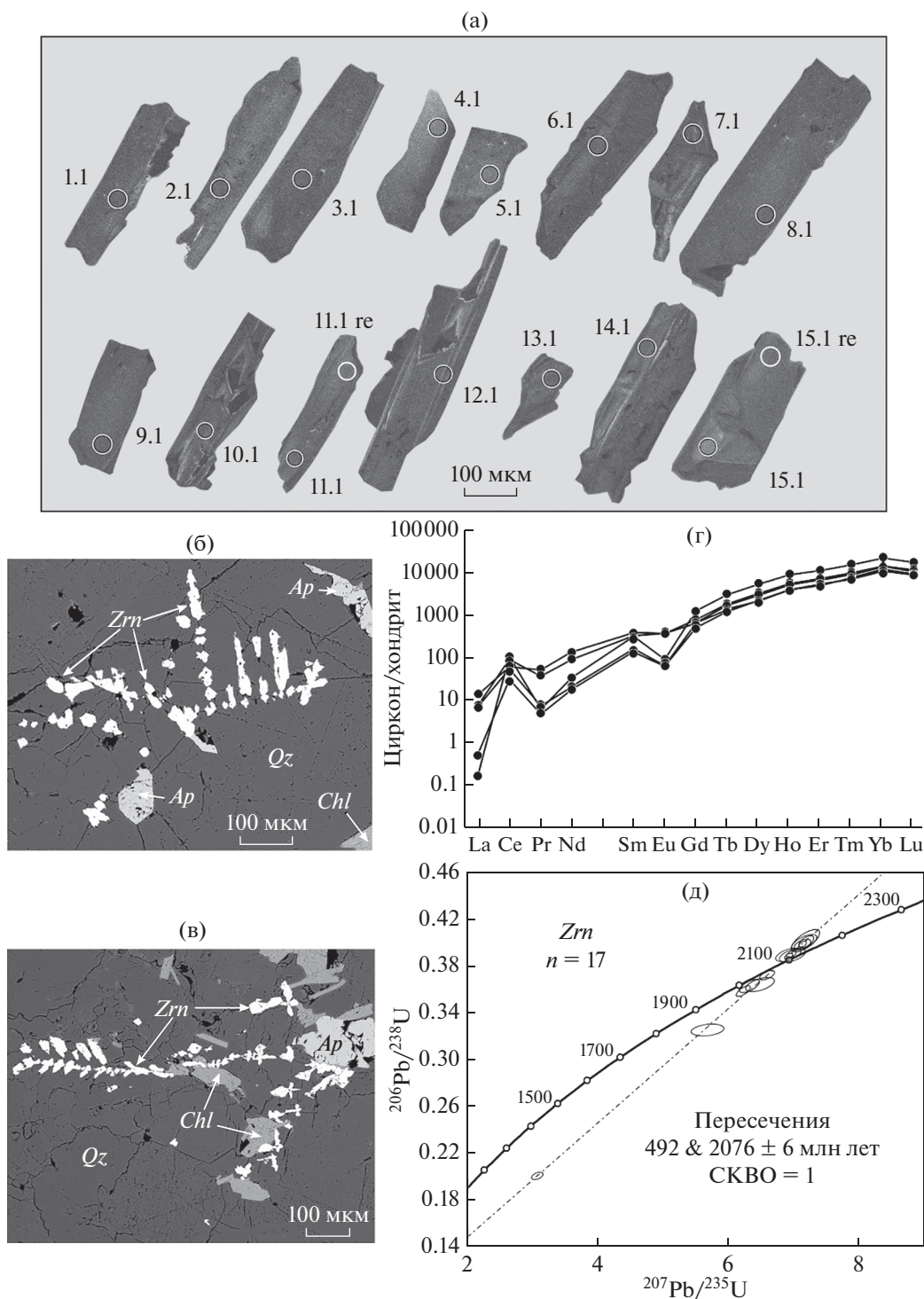


Рис. 12. (а) Внутреннее строение циркона из кварцевых диоритов Фенно-Карельского кратона (проба 5349/2). (б, в) Микрофотографии циркона (*Zrn* – циркон, *Qz* – кварц, *Chl* – хлорит, *Ap* – апатит). (г) Спектры распределения РЗЭ и (д) график с конкордией для зерен циркона.

видности интенсивность катодolumинесценции низкая (рис. 14, Ia). Циркон второй разновидности имеет варьирующую интенсивность свечения и содержит реликты бадделеита (не достаточного крупного размера для анализа) (рис. 14, IIa). Циркон

первой разновидности имеет средние и высокие содержания U (374–760 мкг/г) и Th (509–1615 мкг/г), Th/U отношение варьирует незначительно (1.33–2.20) (табл. 3). Для циркона второй разновидности характерны варьирующие и пре-

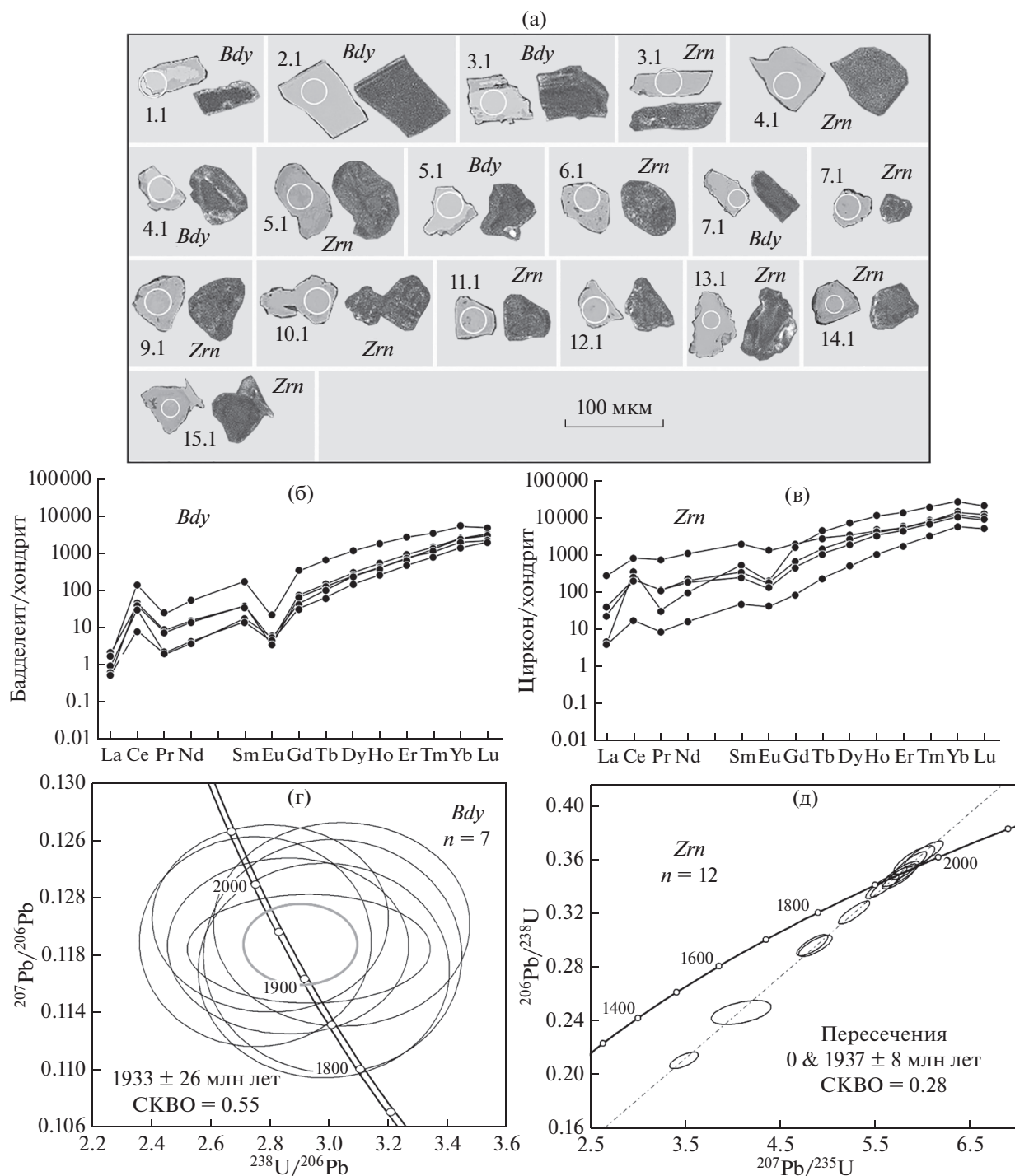


Рис. 13. (а) Внутреннее строение циркона (*Zrn*) и бадделеита (*Bdy*) из габбро-долеритов Фенно-Карельского кратона (проба 5217/1), изображения в режиме обратно рассеянных электронов (BSE) (слева) и в катодолюминесценции (справа). (б, в) Спектры распределения РЗЭ и (г, д) графики с конкордией для циркона и бадделеита.

имущественно невысокие концентрации U (56–426 мкг/г) и Th (4–229 мкг/г), Th/U отношение варьирует от 0.05 до 1.11. Циркон первой разновидности и реликтовый бадделеит вероятно сформировались на стадии кристаллизации пород.

Вторая разновидность циркона могла образоваться при замещении бадделеита за счет поступле-

ния дополнительного количества SiO₂, “высвободившегося” из породообразующих минералов во время метаморфизма (Beckman et al., 2017). Возраст циркона первой разновидности 2081 ± 7 млн лет, полученный по верхнему пересечению дискордии с конкордией, близок к возрасту внедрения даек Фенно-Карельского кратона 2091 ± 9 – 2086 ± 6 млн лет

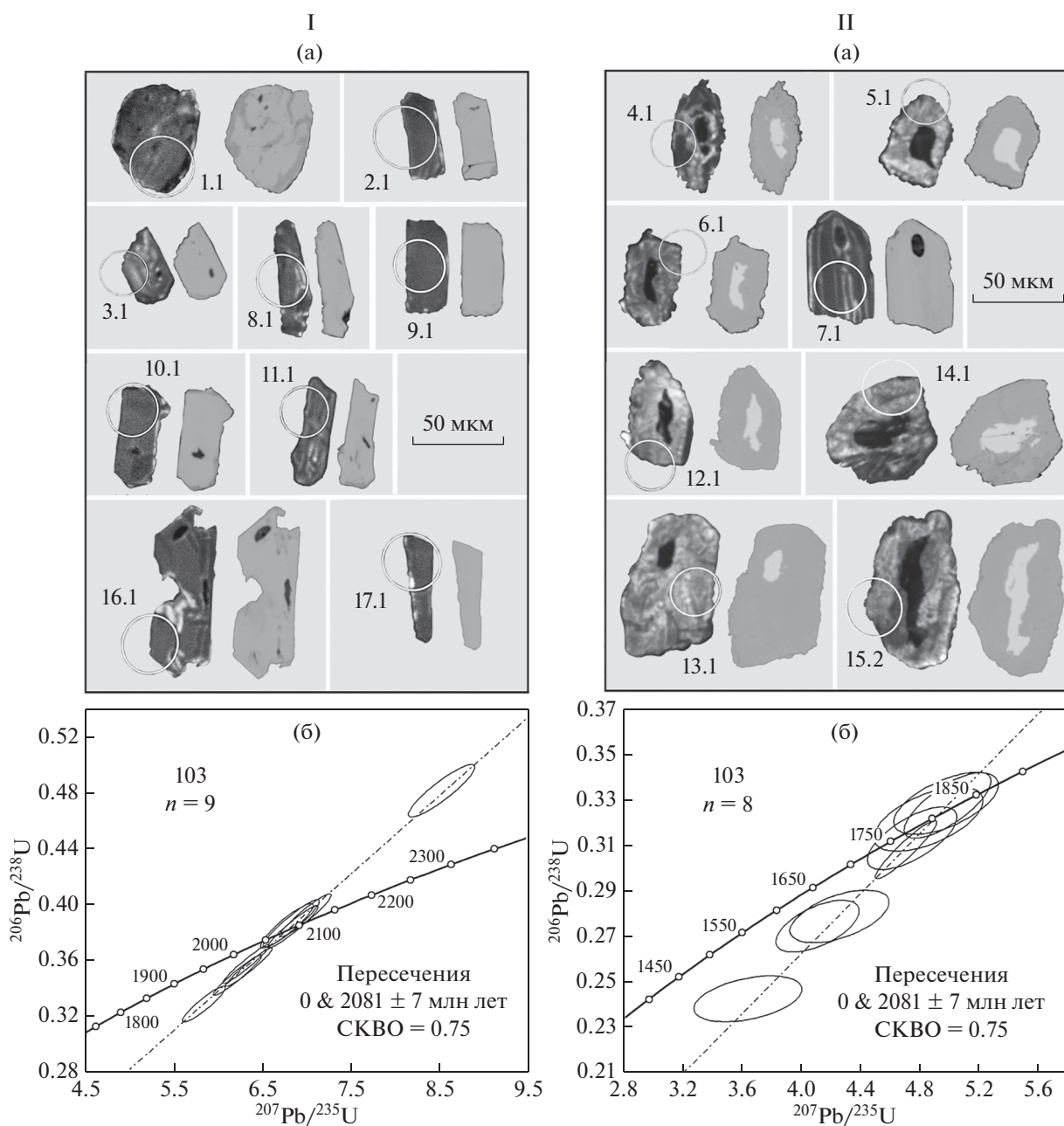


Рис. 14. (а) Внутреннее строение циркона первой (I) и второй (II) групп из габбро Раахе-Ладужской зоны (проба 103), изображения в катодолуминесценции (слева) и в режиме обратно рассеянных электронов (BSE) (справа), светлые участки в центре зерна — включения бадделита. (б) Графики с конкордией для зерен циркона I и II групп.

и его можно принять за время кристаллизации габбро (табл. 3, рис. 14, Iб). Более молодое значение возраста второй популяции (1806 ± 18 млн лет) согласуется с возрастом метаморфического циркона из дайки Фенно-Карельского кратона (проба 5096) и, вероятнее всего, соответствует возрасту метаморфизма (рис. 14, IIб).

Sm-Nd изотопные данные приведены в табл. 4. Габброиды имеют сравнимые между собой низкие содержания Sm и Nd и высокие $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ отношения, варьирующие от 0.1692 до 0.2077.

Первичный изотопный состав неодима, рассчитанный для возрастов 2090 и 1930 млн лет (время кристаллизации двух возрастных групп даек Фенно-Карельского кратона) и 2080 (для силлов Раахе-Ладужской зоны) характеризуется большим разбросом ϵNd в диапазоне от +2.7 до -3.4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геохронологическими исследованиями было выяснено, что дайки Фенно-Карельского кратона

Таблица 4. Sm-Nd изотопно-геохимические данные для габброидов Фенно-Карельского кратона и Раахе-Ладожской зоны

№ пробы	U-Pb возраст (млн лет)	Sm (мкг/г)	Nd (мкг/г)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \pm 2\sigma$	$\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$
Фенно-Карельский кратон						
4017	2090	2.22	7.34	0.1832	0.512591 ± 8	2.7
5040	2090	2.40	8.01	0.1808	0.512429 ± 8	0.2
5096	2090	4.51	16.10	0.1692	0.512187 ± 5	-1.4
5349/2	2090	5.13	14.93	0.2077	0.512617 ± 8	-3.4
5217/1	1930	11.09	38.09	0.1760	0.512351 ± 4	-0.5
Раахе-Ладожская зона						
103	2080	2.94	10.63	0.1670	0.512218 ± 11	-0.2

на, ранее считавшиеся архейскими, являются палеопротерозойскими и представлены двумя возрастными группами. Более древние дайки развиты вблизи Раахе-Ладожской зоны и в центре исследованной территории (рис. 1). Их возраст был определен по имеющим магматическую природу бадделиту и циркону в трех пробах (4017, 5040 и 5349/2) (рис. 1). С учетом погрешностей измерения дайки формировались синхронно: 2091 ± 9 , 2086 ± 6 млн лет (по циркону) и 2092 ± 29 , 2089 ± 40 млн лет (по бадделиту) (табл. 5). Эти габброиды сопоставимы с дайками смежной территории Финляндии с возрастом 2.1 млрд лет (Vuollo, Nuhma, 2005). Более молодые тела присутствуют на севере изученной территории. В двух пробах (5207 и 5217/1), отобранных из крупного тела габбро-долеритов в районе оз. Ваксау-сьярви (рис. 1, табл. 5), получены U-Pb возрасты: 1937 ± 8 , 1938 ± 6 млн лет по циркону и $1933 \pm \pm 26$ млн лет по бадделиту. В пределах Раахе-Ладожской зоны становление силлово-дайкового комплекса базитов происходило 2081 ± 7 млн лет назад (проба 103) приблизительно одновременно с более ранними дайками краевой части Фенно-Карельского кратона (2091 ± 9 и 2086 ± 6 млн лет) (рис. 1, табл. 5). В дальнейшем габброиды обеих региональных структур были метаморфизованы в условиях эпидот-амфиболитовой фации в одно и то же время. Возрасты метаморфического циркона из долерита Фенно-Карельского кратона (проба 5096) и из габбро Раахе-Ладожской зоны (проба 103) идентичны и составляют 1806 млн лет (табл. 5).

Родоначальные магмы габбро-долеритов обеих возрастных групп Фенно-Карельского кратона, скорее всего, обязаны своим происхождением вкладом различных источников, что отразилось на геохимических особенностях пород. На классификационных диаграммах точки их составов по главным и редким элементам образуют перекрывающиеся поля (рис. 5, 6), что может свидетельствовать о сложной истории формирования и

кристаллизации расплавов, возможно включающей дифференциацию, контаминацию и смешение магм. Это подтверждается и характером распределения Ti и Sr на мультиэлементных диаграммах, имеющих как положительные, так и отрицательные аномалии (рис 8, Ib, г, е, IIb, г, е). Такие вариации могут быть объяснены разными причинами: особенностями состава первичных расплавов, условиями их кристаллизации на разных глубинах в разных термодинамических условиях и различной степенью контаминации мантийных магм вмещающими породами. Смешение нескольких источников подтверждается и геохимическими данными, в частности, встречающимися в них неоднородностями в виде крупнозернистых и пегматоидных обособлений, сложенных более лейкократовым материалом (рис. 3г–3е). Для таких обособлений характерны повышенные содержания SiO_2 , Na_2O , Zr, Hf, Th, U и всех РЗЭ, более низкие концентрации TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$, MgO и сидерофильных элементов по сравнению со смежными мелкозернистыми участками (табл. 1). Такая неоднородность могла быть результатом неполного или неравномерного смешения разных по составу расплавов.

Наиболее надежными индикаторами при восстановлении природы расплавов выступают содержания несовместимых немобильных микроэлементов, таких как РЗЭ, высокочарядные элементы и Th, и их отношения. С целью уточнения природы магм и глубины их формирования для изученных базитовых расплавов использована Nb–Zr–Y систематика, разработанная Дж. Г. Фиттоном с соавторами на основе сравнения геохимии лав срединно-океанических хребтов и производных Исландского плюма (Fitton et al., 1995). В дальнейшем эта методика была усовершенствована К. Конди (Condie, 2005). На дискриминационной диаграмме Zr/Y–Nb/Y габброиды Фенно-Карельского кратона попадают в поле базальтов океанических плато, имеющих плюмовый источник (рис. 15а). Составы базитов обеих возрастных

Таблица 5. Сводная таблица U-Pb возрастов (млн лет) по циркону и бадделеиту, выделенных из габбро-долеритов Фенно-Карельского кратона и Раахе-Ладужской зоны

Номер пробы, порода	U-Pb возраст циркона, млн лет	U-Pb Возраст бадделеита
Фенно-Карельский кратон		
Ранние дайки		
4017, долерит	2091 ± 9 (магматизм)	2092 ± 29 (магматизм)
5040, монцогаббро-долерит		2089 ± 40 (магматизм)
5349/2, кварцевый диорит	2086 ± 6 (магматизм)	
5096, крупнозернистый долерит	1806 ± 17 (метаморфизм)	
Поздние дайки		
5217/1, габбро-долерит	1937 ± 8 (магматизм)	1933 ± 26 (магматизм)
5207, диорит	1938 ± 6, магматизм	
Раахе-Ладожская зона		
103, габбро	2081 ± 7 (магматизм)	
	1806 ± 18 (метаморфизм)	

групп Фенно-Карельского кратона дают отчетливый тренд от примитивной мантии в сторону обогащенного источника — верхней коры и обогащенной мантии, что, вероятнее всего, обусловлено смешением расплавов из этих геохимически разных мантийных резервуаров. На смешанный источник магм указывают и другие геохимические параметры. Для мантийных источников (в частности для N-MORB) характерны низкие Th/Ta и La/Yb отношения, составляющие 0.5–1.3 и 0.8–2 соответственно, а высокие отношения могут быть показателями дополнительного источника в виде материала субконтинентальной литосферы (Condie, 1997). В габброидах Фенно-Карельского кратона эти отношения сильно варьируют от величин, характерных для примитивной мантии, до типичных для субдукционных базитов: в ранних дайках оба отношения варьируют в диапазоне от 2 до 13, в поздних — от 2 до 10.

Одним из важных диагностирующих признаков является распределение РЗЭ. Габброиды обеих возрастных групп Фенно-Карельского кратона в целом проявляют разнообразие спектров распределения редкоземельных элементов: от слабо деплетированных легкими лантаноидами и горизонтальных (рис. 8, Ia, IIa) до обогащенных этими элементами (рис. 8, Ib, д, IIb, д). В подавляющем большинстве тел базитов Фенно-Карельского кратона $(La/Lu)_N > 1$, а в отдельных случаях достигает 7–12 (табл. 1). Умеренное обогащение легкими РЗЭ допустимо в некоторых случаях для расплавов мантийных плюмов (Грачев, 2003; Schilling et al., 1992), в то время как малоглубинные толеитовые расплавы срединно-океанических хребтов (MORB) характеризуются горизонтальными или обедненными профилями распределения легких лантаноидов. Повышенные значения $(La/Lu)_N$ могут быть также показателями конта-

минации мантийных расплавов породами континентальной коры или вклада обогащенной литосферной мантии.

Важным параметром при выяснении природы расплавов выступает также величина Nb/Nb*. Родоначальные расплавы базитов, испытывавшие контаминацию корой или имеющие в качестве одного из источников метасоматизированную литосферную мантию, на нормированных к примитивной мантии спайдерграммах обычно демонстрируют отчетливые отрицательные аномалии Nb, что свойственно большинству габброидов Фенно-Карельского кратона ($Nb/Nb^* = 0.15–0.97$, в редких случаях >1) (табл. 1, рис. 156). Причем глубина ниобиевой аномалии в изученных породах увеличивается с повышением содержаний легких РЗЭ и $(La/Lu)_N$ отношений (рис. 8, Ig, e, IIg, e, табл. 1, 2). Чтобы оценить возможность коровой контаминации, составы габброидов были рассмотрены на диаграмме La–Nb/Nb*, на которой также приведены составы мантийных расплавов (предполагаемых источников магм) и возможного контаминанта (тоналитов и гранодиоритов архейского фундамента) (рис. 156). Из рисунка видно, что большая часть даек Фенно-Карельского кратона должна была бы иметь значительный вклад кислого материала, что не согласуется с петрохимией базитов. Поэтому контаминация первичных магм гранитоидами фундамента маловероятна и ниобиевые минимумы своим происхождением, скорее всего, обязаны вкладу не коры, а метасоматизированной мантии. Присутствие корового компонента можно допустить только для двух проб диоритов (5349/2 и 5207), имеющих повышенные содержания SiO₂ (62.67 и 58.24 мас. % соответственно) (рис. 156, 15b).

О вкладах различных источников в родоначальные магмы свидетельствуют и Sm-Nd данные: дайки Фенно-Карельского кратона имеют

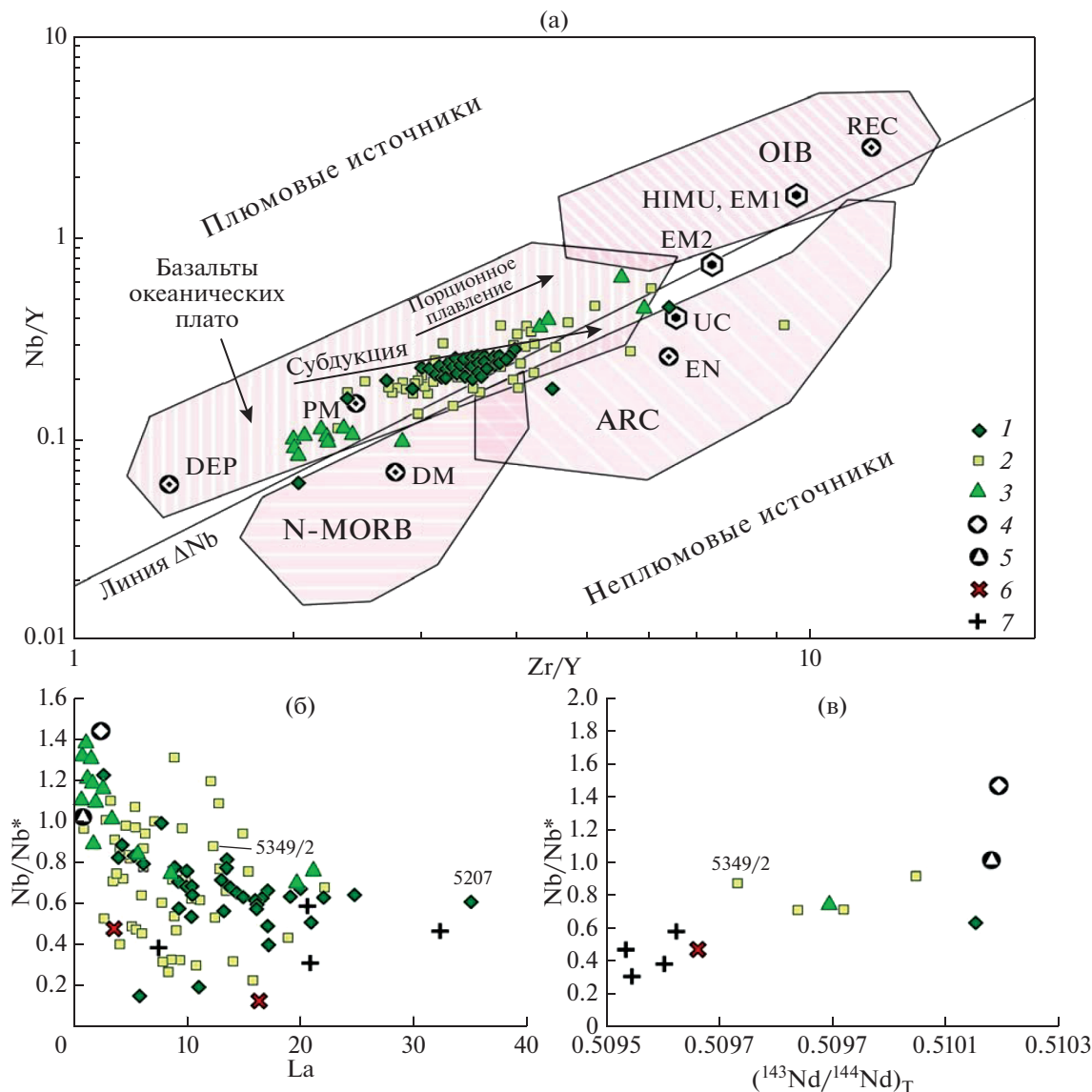


Рис. 15. (а) Дискриминационная Nb/Y-Zr/Y (Condie, 2005) и (б, в) бинарные Nb/Nb*-La, Nb/Nb*-($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_T диаграммы для микроэлементов (и их отношений) в габброидах Фенно-Карельского кратона и Раахе-Ладожской зоны. 1–3 – см. рис. 4; 4–5 – мантийные расплавы: 4 – примитивная мантия и 5 – N-MORB (Виноградов, 2004 и ссылки в публикации; Костицын, 2004; Goldstein, Jacobsen, 1988; Sun, McDonough, 1989); 6–7 – предполагаемые коровые контаминанты (тоналиты и гранодиориты архейского фундамента с возрастом 2.8 млрд лет юго-запада Центрально-Карельского блока); 6 – неопубликованные данные В.П. Чекулаева, 7 – провинции Иломанси (Финляндия) (O'Brien et al., 1993). $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_T$ рассчитано на возраст 2100 млн лет. OIB – базальты океанических островов, N-MORB – базальты срединно-океанических хребтов, ARC – базальты островных дуг, UC – верхняя кора, EN – литосферная мантия, PM – примитивная мантия, DM – деплетированная мантия, DEP – глубинная деплетированная мантия, EM1 и EM2 – обогащенная мантия, REC – рециклированный компонент, HIMU – обогащенная мантия, образовавшаяся в первые 1.5–2.0 млрд лет развития Земли.

разные значения ϵNd , варьирующие в диапазоне от +2.7 до –3.4 (в трех случаях отрицательные) (табл. 4). Такие вариации подразумевают либо коровую контаминацию, либо вклад метасоматизированной мантии. Для выяснения этого вопроса составы даек рассмотрены на диаграмме, построенной в координатах $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_T$ -Nb/Nb*. Фигуративные точки даек располагаются посере-

дине между составами PM, N-MORB и архейских тоналитов и гранодиоритов Фенно-Карельского кратона (рис. 15в). Такое положение предполагает значительный вклад кислых коровых пород, что противоречит петрохимии габброидов (исключением является проба 5349/2 с содержанием SiO_2 62.67 мас. %) и служит дополнительным аргументом в пользу вклада расплавов из обога-

щенной литосферной мантии, а не контаминации корой.

Большинство габбро-долеритов Раахе-Ладжской зоны отличается от габброидов Фенно-Карельского кратона составом родоначальных расплавов и на дискриминационной диаграмме $Zr/Y-Nb/Y$ их фигуративные точки располагаются между составами примитивной и деплетированной мантии, что предполагает взаимодействие этих мантийных резервуаров (рис. 15а). Но несколько даек обнаруживает сходство с породами Фенно-Карельского кратона, попадая между составами деплетированной и метасоматизированной мантий (рис. 15а). В базитах Раахе-Ладжской зоны, как и в габброидах Фенно-Карельского кратона, наблюдается большой разброс содержаний большинства элементов, но по TiO_2 , $Fe_2O_{3общ}$ и MgO намечаются устойчивые тренды дифференциации при индифферентном поведении Al_2O_3 , Na_2O и K_2O (рис. 5, табл. 2). Такая магматическая дифференциация отвечает фракционной кристаллизации по феннеровскому типу, что не противоречит возможности связи магматизма с деятельностью мантийных плюмов (Грачев, 2003 и ссылки в статье). Габбро-долериты Раахе-Ладжской зоны с Th/Ta 1–2.40 и La/Yb 0.91–1 (в редких случаях до 5–9) в большинстве своем ближе к базальтам N-MORB (Condie, 1997). Большинство даек Раахе-Ладжской зоны в отличие от базитов Фенно-Карельского кратона имеет отношение $(La/Lu)_N \leq 1$ (рис. 8, IIIа, табл. 2), что согласуется с представлениями о деплетированном мантийном источнике. Лишь небольшая часть габбро-долеритов, состав которых согласно рисунку 15а предполагает вклад обогащенного мантийного источника, имеет повышенные содержания легких РЗЭ (рис. 8, IIIв). В Раахе-Ладжской зоне преобладают габброиды, не имеющие ниобиевых аномалий, в подчиненном количестве присутствуют разности, слабо обедненные ниобием (рис. 8, IIIб, г). Для части пород характерны положительные ниобиевые аномалии (рис. 15б). Их можно объяснить плавлением материала, близкого к деплетированной мантии (для сравнения на диаграмме $La-Nb/Nb^*$ приведен состав характерных для DM выплавов в виде N-MORB). Изотопный состав неодама определен только для одной пробы базитов, имеющих повышенные содержания легких РЗЭ. Полученное значение ϵNd составляет –0.2 и свидетельствует о вкладе вещества метасоматизированной мантии (табл. 4).

Перечисленные геологические и геохимические особенности изученных пород не противостоят имеющимся представлениям о тектонических режимах территории в момент формирования даек габброидов. По мнению большинства исследователей Северное Приладожье в раннем палеопротерозое представляло собой рифтоген-

ную структуру, обязанную своим происхождением наличию гигантского мантийного плюма (Ладжская..., 2020; Малашин и др., 2003; Свириденко и др., 2017; Stepanova et al., 2014 и др.). Явное утонение континентальной коры и начало процесса рифтогенеза фиксируется исследователями и на смежной территории Финляндии (Vuollo, Nuhma, 2005). Считается, что заложение палеорифтовой зоны происходило северо-западнее площади исследований, выразилось во внедрении расслоенных массивов габбро и началось уже на этапе 2.4 млрд лет (Ладжская..., 2020). Дальнейшее развитие рифта продолжалось примерно до этапа 2.0 млрд лет и этот процесс прослеживается по накоплению супракрустальных пород (возраста 2.3–2.0 млрд лет) в узких рифтогенных структурах (например, пояс Перапохья в северной Финляндии) с одновременным внедрением многочисленных даек и силлов на российской и финской территориях (Vuollo, Nuhma, 2005; Степанова и др., 2017, 2018; Stepanova et al., 2014, 2015 и др.). Присутствие свекофеннского океанического бассейна доказано для смежных площадей Финляндии (офиолитовые комплексы Оутокумпу и Йормуа с возрастом даек габбро 1.96 млрд лет) (Kontinen, 1987). Изученные на российской территории дайковые поля габбро-долеритов Фенно-Карельского кратона и зоны его сочленения со Свекофеннским орогеном находятся практически на продолжении этих структур. При сравнении геохимических параметров можно отметить в целом близость составов ранних даек Фенно-Карельского кратона и Раахе-Ладжской зоны и даек габбро из комплекса офиолитов Йормуа (Kontinen, 1987) (табл. 2), в то время как габбро-долериты Фенно-Карельского кратона с возрастом 1.93 млрд лет имеют более высокие содержания $Fe_2O_{3общ}$, TiO_2 , Zr , Y , Th и более низкую величину $Mg\#$.

ВЫВОДЫ

1. Тела и дайки габброидов, развитые в пределах Фенно-Карельского кратона и ранее считавшиеся архейскими, образуют две палеопротерозойские группы. На юге и в центре краевой части Фенно-Карельского кратона становление дайкового комплекса происходило на этапе 2091 ± 9 – 2086 ± 6 млн лет, на севере – в 1938 ± 6 – 1933 ± 26 млн лет. Поздние дайки в сравнении с ранними имеют более высокие содержания TiO_2 , $Fe_2O_{3общ}$, V , Y , Zr , Nb , Hf .

2. Геохимические особенности даек Фенно-Карельского кратона: обогащение легкими РЗЭ, отрицательные Nb/Nb^* , соотношения высокозрядных элементов $Nb/Y-Zr/Y$ и варьирующие ϵNd (от +2.7 до –3.4) позволяют предположить для них смешанный состав родоначальных расплавов с различными вкладами метасоматизиро-

ванной мантии и более примитивного мантийного источника.

3. Дайки и силлы габбро-долеритов Раахе-Ладожской зоны имеют возраст 2081 ± 7 млн лет и их внедрение осуществлялось синхронно с телами более ранних габброидов Фенно-Карельского кратона, с которыми они близки по минеральному составу, но отличаются геохимией. В Раахе-Ладожской зоне преобладают разности со слабо деплетированными и горизонтальными профилями легких РЗЭ, не имеющие отрицательных аномалий Nb/Nb*. По соотношениям Nb/Y–Zr/Y их родоначальные расплавы обязаны своим происхождением взаимодействию деплетированной мантии и более примитивного мантийного источника. Часть тел, подобно дайкам Фенно-Карельского кратона, обогащены легкими лантаноидами, имеет отрицательное значение ϵNd (–0.2) и формирование их родительских магм произошло при участии метасоматизированной литосферной мантии.

4. Изученные дайки габбро-долеритов, скорее всего, являются результатом деятельности одного или нескольких мантийных плюмов.

5. В качестве наиболее вероятной тектонической обстановки формирования дайковых полей предполагается рифтогенез.

Представленные в статье выводы базируются на впервые полученных для даек габбро-долеритов этой территории геохимических и геохронологических данных. Сложные по своему происхождению материнские расплавы габброидов нуждаются в дальнейшем изучении и для уточнения их природы требуются дополнительные данные по изотопной геохимии.

Работа выполнена в рамках темы НИР № FMUW-2022-0004. Уран-свинцовое датирование акцессорных минералов выполнено в рамках опытно-методических работ по развитию лабораторно-аналитического сопровождения мероприятий по государственному геологическому изучению недр, госконтракт № 049-00009-18-00 (Роснедра).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Виноградов В.И. (2004) Значение Sm-Nd возраста в расшифровке геологической истории планеты. *Геотектоника*. (1), 87-94.
- Государственная геологическая карта РФ масштаба 1:1000000 (третье поколение). Серия Балтийская. Лист Р-(35), 36 – Петрозаводск. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2015. 400 с.
- Грачев А.Ф. (2003) Идентификация мантийных плюмов на основании изучения вещественного состава вулканитов и их изотопно-геохимических характеристик. *Петрология*. 11(6), 618-654.
- Костицын Ю.А. (2004) Sm-Nd и Lu-Hf изотопные системы Земли: отвечают ли они хондритам? *Петрология*. 12(5), 451-466.
- Ладожская протерозойская структура (геология, глубинное строение и минерагения). (2020). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 435с.
- Малашин М.В., Голубев А.И., Иваников В.В., Филиппов Н.Б. (2003) Геохимия и петрология мафических вулканических комплексов нижнего протерозоя Карелии. I. Ятулийский трапповый комплекс. *Вестник СПбГУ*. Сер. 7. 1(7), 3-32.
- Мыскова Т.А., Львов П.А. (2022) Спракрустальные образования разновозрастных архейских зеленокаменных структур Карельского кратона Фенноскандинавского щита на границе со Свекофеннским блоком (состав, возраст, происхождение). *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. 30(1), 3-32.
- Ранний докембрий Балтийского щита. (2005) СПб.: Наука. 711с.
- Решение III Всероссийского совещания “Общие вопросы расчленения докембрия”. (2001). *Стратиграфия. Геол. корреляция*. 9(3), 101-106.
- Свириденко Л.П., Исанина Э.В., Шаров Н.В. (2017) Глубинное строение, вулканоплутонизм и тектоника Приладожья. *Труды Карельского научного центра РАН*. (2), 73-85.
- Семихатов М.А. (1993) Новейшие шкалы общего расчленения докембрия: сравнение. *Стратиграфия. Геол. корреляция*. 1(1), 6-20.
- Скублов С.Г., Красоткина А.О., Макеев А.Б., Галанкина О.Л., Мельник А.Е. (2018) Уникальная находка преобразования циркона в бадделеит (рудопроявления Ичетью, Средний Тиман). *Известия высших учебных заведений. Геология и разведка*. (1), 27-35.
- Степанова А.В., Сальникова Е.Б., Самсонов А.В., Ларионова Ю.О., Егорова С.В., Саватенков В.М. (2017) Дайки долеритов 2404 млн лет на Карельском кратоне – фрагмент палеопротерозойской крупной магматической провинции. *ДАН*. 472(1), 185191.
- Степанова А.В., Ларионов А.Н., Ларионова Ю.О. (2018) Силлы 2.2 млрд лет в центральной части Карельского кратона: U-Pb геохронология циркона и геохимия габбродолеритов района Большозера. *Труды КарНЦ РАН. Сер. Геология Докембрия*. (11), 3-16.
- Шарпенюк Л.Н., Костин А.Е., Кухаренко Е.А. (2013) TAS-диаграмма сумма щелочей – кремнезем для химической классификации и диагностики plutonических пород. *Региональная геология и металлогения*. (56), 40-50.
- Beckman V., Moller C., Soderlund U., Andersson J. (2017) Zircon Growth during Progressive Recrystallization of Gabbro to Garnet Amphibolite, Eastern Segment, Sveconorwegian Orogen. *J. Petrology*. 58 (1), 167–188.
- Black L.P., Kamo S.L., Alen C.M., Aleinikoff J.N., Davis D.W., Korsch R.J., Foudoulis C. (2003) TEMORA 1: a new zircon standard for U-Pb geochronology. *Chemical Geology*. 200(1–2), 155-170.
- Condie K.C. (1997) Sources of Proterozoic mafic dyke swarms: constraints from Th/Ta and La/Yb ratios. *Precambrian Research*. 81, 3-14.
- Condie K.C. (2005) High field strength element ratios in Archean basalts: a window to evolving sources of mantle plumes? *Lithos*. 79, 491-504.

- Fitton J.G., Saunders A.D., Larsen L.M., Fram M.S., Demant A., Sinton C. (1995) Magma sources and plumbing systems during break-up of the SE Greenland margin: preliminary results from ODP Leg 152. *J. Geological Society*. **152**, 985-990.
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B. (1988) Nd and Sr isotopic systematics of rivers water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **87**, 249-265.
- Hoskin P.W.O., Schaltegger Urs. (2003) The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis. *Published in Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **53**(1), 27-62.
- Irvine T.N., Baragar W.R.A. (1971) A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian J. Earth Sciences*. **8**, 523-548.
- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. (1984) Sm-Nd evolution of chondrites and achondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**, 137-150.
- Kontinen A. (1987) An early proterozoic ophiolite – the jormua mafic-ultramafic complex, Northeastern Finland *Precambrian Research*. **35**, 313-341.
- Ludwig K.P. (2000) SQUID 1. 00. A User's Manual. *Berkeley Geochronology Center. Special Publication*. (2), 17p.
- Ludwig K.P. (2001) Isoplot/Ex. A User's Manual. *Berkeley Geochronology Center. Special Publication*. **1**, 56p.
- O'Brien H.E., Huhma H., Sorjonen-Ward P. (1993) Petrogenesis of the late Archean Hattu schist belt, Ilomantsi, eastern Finland: geochemistry and Sr, Nd isotopic composition. *Geological Survey of Finland, Special Paper*. **17**, 147-184.
- Richard P., Shimizu N., Allegre C.J. (1976) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ a natural tracer: An application to oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **31**, 269-278.
- Rodionov N.V., Belyatsky B.V., Antonov A.V., Kapitonov I.N., Sergeev S.A. (2012) Comparative in-situ U–Th–Pb geochronology and trace element composition of baddeleyite and low-U zircon from carbonatites of the Palaeozoic Kovdor alkaline-ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Gondwana Research*. **21**, 728-744.
- Rubatto D., Scambelluri M. (2003) U-Pb dating of magmatic zircon and metamorphic baddeleyite in the Ligurian eclogites (Voltri Massif, Western Alps). *Contrib Mineral Petrol.* **146**, 341-355.
- Schilling J.G., Kingsley R.H., Hanan B.B., McCully B.L. (1992) Nd-Sr-Pb Isotopic Variations Along the Gulf of Aden: Evidence for Afar Mantle Plume-Continental Lithosphere Interaction. *J. Geophys. Res.* **97**, 10927-10966.
- Söderlund U., Johansson L. (2002) A simple way to extract baddeleyite (ZrO_2). *Geochem. Geophys. Geosyst.* **3**(2), 1-7.
- Stepanova A.V., Samsonov A.V., Salnikova E.B., Puchtel I.S., Larionova Yu.O., Larionov A.N., Stepanov V.S., Shapovalov Y.B., Egorova S.V. (2014) Paleoproterozoic continental MORBtype tholeiites in the Karelian Craton: petrology, geochronology, and tectonic setting. *J. Petrolog.* **55**, 1719-1751.
- Stepanova A.V., Salnikova E.B., Samsonov A.V., Egorova S.V., Larionova Yu.O., Stepanov V.S. (2015) The 2.31 Ga mafic dykes in the Karelian Craton, eastern Fennoscandian shield: U–Pb age, source characteristics and implications for continental break-up processes. *Precambrian Research*. **259**, 43–57.
- Sun S.S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society London Special Publication*. **42**, 313-345.
- Vuollo J., Huhma H. (2005) Precambrian Geology of Finland: key to the Evolution of the Fennoscandian Shield. *Precambrian Geology*. **14**, 195-236.
- Williams I.S. (1998) U–Th–Pb geochronology by ion microprobe. In *Rev. Econ. Geol.* (Eds. McKibben M.A., Shanks III W.C., Ridley W.I.). **7**, 1-35.
- Whitney D.L., Evans B.W. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*. **95**, 185-187.

МЕХАНИЗМЫ ДЕГАЗАЦИИ КИМБЕРЛИТОВОЙ МАГМЫ НА НАЧАЛЬНОМ ЭТАПЕ ЕЕ ПОДЪЕМА: ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ ПРИ 5.5 И 3.0 ГПа

© 2022 г. А. Н. Крук^а, *, А. Г. Сокол^а, **

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук,
пр-т. ак. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

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

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

Поступила в редакцию 09.03.2022 г.

После доработки 07.06.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Механизмы дегазации кимберлитовой магмы впервые экспериментально исследованы с использованием кимберлитоподобных расплавов, которые образуются за счет растворения гранатового лерцолита в модельных богатых CO_2 и H_2O карбонатных расплавах при 3.0 и 5.5 ГПа и диапазоне температур 1200–1350°C. В изученных системах при 3.0 ГПа и 1200°C степени плавления изученных систем варьируют от 30 до 68 мас. %. В системах с добавкой 9 мас. % CO_2 и 2.5 мас. % H_2O в виде щавелевой кислоты стабильны ассоциации *Ol-Opx-Cpx-Phl(?)*-*Mgs-L* (система Lc(лерцолит)-B10(астеносферный карбонатный расплав)- CO_2 - H_2O) или *Ol-Opx-Phl(?)*-*Mgs-L* (система Lc-GS(субдукционный карбонатный расплав)- CO_2 - H_2O). Флогопит в ассоциациях может иметь закалочную природу. В системах с добавкой 21 мас. % CO_2 и 6 мас. % H_2O в образцах стабильна ассоциация *Opx-Cpx-Mgs-L* или *Opx-Mgs-L*. При 3.0 ГПа и 1350°C гранатовый лерцолит практически полностью растворяется, стабильными остаются *Opx-L* или только расплав. По оценкам растворимость молекулярного CO_2 в карбонатно-силикатных расплавах при 3.0 ГПа снижается с 14–23 мас. % до <10 мас. % со снижением температуры с 1350 до 1200°C. Эксперименты, выполненные по специально разработанной двухстадийной схеме, воспроизводящей быстрый подъем магмы с уровней 5.5 до 3.0 ГПа с падением температуры с 1350 до 1270°C, позволили добиться “вскипания” образцов. Основным фактором выделения CO_2 флюида является реакция магнезита с расплавом без образования оливина: $\text{Mgs} + L_1 = L_2 + \text{Fl}$, где L_2 обогащен MgO и обеднен SiO_2 в сравнении с L_1 . Ортопироксен остается стабильным. Таким образом, захват и/или образование магнезита в ксеногенном материале, транспортируемом магмой, может создавать предпосылки для ее вскипания при подъеме с 5.5 ГПа до рубежа 3.0 ГПа и снижения температуры с 1350 до 1270°C.

Ключевые слова: кимберлит, карбонатит, эксперимент, метасоматоз, мантия

DOI: 10.31857/S0016752522110061

ВВЕДЕНИЕ

Кимберлитовый магматизм — уникальное явление, связанное с выбросом глубинных магм на поверхность кратонов. Его отличительной особенностью является стремительный (длительно-стью от нескольких часов до нескольких дней) подъем магмы от уровня основания субкратонной литосферы до поверхности (Pearson et al., 1997; Kelley, Wartho, 2000; Peslier et al., 2008). Согласно расчетам, такие скорости подъема могли достигаться лишь в том случае, если на фронте движения магмы происходила нуклеация и рост пузырьков CO_2 . Они инициировали развитие системы трещин в породном массиве на фронте движения магмы, облегчая, тем самым, продвижение расплава (Lensky et al., 2006; Maimon et al.,

2013). Образование CO_2 флюида при “кипении” магмы было возможно лишь в случае ее пересыщения молекулярным CO_2 .

Традиционно считается, что причиной “вскипания” магмы может служить реакция инконгруэнтного растворения ортопироксена в кимберлитовом расплаве, обеспечивающая возможность образования макрокристов оливина и растворения SiO_2 в расплаве и выделение CO_2 (Le Roex et al., 2003; Kopylova et al., 2007; Mitchell, 2008; Luth, 2009; Russell et al., 2012; Kamenetsky, Yaxley, 2015; Stone, Luth, 2016). В работах (Wyllie, 1975; Wyllie, Huang, 1975) в качестве триггера выделения CO_2 флюида рассматривали реакцию декарбонизации магмы и/или карбонатов при снижении давления до 2–3 ГПа. Согласно расчетам (Luth,

2009), предельное давление протекания таких реакций зависит от содержания CO_2 , температуры и активности SiO_2 . Так, при 1500°C и активности SiO_2 , буферируемой парой оливина и ортопироксена, магнезит остается стабильным до давления 4 ГПа. Магнезит может разлагаться с выделением CO_2 флюида по реакции $\text{Mgs} + \text{En} = \text{Fo} + \text{Fl}$ (Boyd, Gurney, 1982; Wyllie et al., 1983; Canil, 1990), что требует его контакта с ортопироксеном, либо по реакции $\text{Mgs} + \text{L} = \text{Fo} + \text{Fl}$ – при взаимодействии непосредственно с кимберлитовым расплавом (Luth, 2009). Эксперименты (Russell et al., 2012; Kamenetsky, Yaxley, 2015) продемонстрировали, что в широком диапазоне давлений (от мантийных до 1 атм.) свободный CO_2 флюид может образовываться за счет растворения ортопироксена в модельном Na_2CO_3 расплаве. Однако, данные (Sharygin et al., 2017) это не подтверждают. При растворении ортопироксена в доломитовом расплаве с примесью щелочей концентрация SiO_2 в расплаве растет, но вскипания карбонатного расплава не происходит.

Другим механизмом насыщения кимберлитового расплава молекулярным CO_2 может быть падение его растворимости при снижении давления и температуры (Girnis, Ryabchikov, 2005; Lensky et al., 2006). На сегодня количественные данные по растворимости CO_2 в карбонатных и карбонатно-силикатных расплавах практически отсутствуют. В работе (Girnis et al., 2011) сообщается, что растворимость CO_2 в кимберлитовом расплаве увеличивается почти линейно с давлением от ~ 10 мас. % при 4 ГПа до ~ 32 мас. % 7–8 ГПа. При этом расплавы с ~ 20 мас. % CO_2 становятся CO_2 -насыщенными при 5–6 ГПа. В работе (Palyanov et al., 2016) было показано, что 16 мас. % CO_2 , образовавшиеся в результате разложения оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) при 6.3 ГПа и 1400°C полностью растворяются в расплаве Na_2CO_3 . Нами (Sokol et al., 2021) недавно было показано, что при 5.5 ГПа и 1200 – 1450°C содержание молекулярного CO_2 в кимберлитовом расплаве буферирует реакция карбонатизации оливина ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Ol}) + 2\text{CO}_2(\text{melt}) \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{MgCO}_3$). Этот процесс должен предотвращать отделение CO_2 флюида от расплава, который транспортирует значительное количество перидотитового материала. Согласно оценкам, при 5.5 ГПа и 1200 – 1350°C растворимость молекулярного CO_2 в расплаве варьирует от 20–25 мас. % в существенно карбонатных расплавах, до 7–12 мас. % в кимберлитоподобных расплавах (Sokol, Kruk, 2021). На этом основании авторы предположили, что флюидная фаза может выделяться в поднимающейся магме при давлении ниже 5.5 ГПа из-за снижения растворимости CO_2 на фоне роста содержания SiO_2 , а также

вследствие реакции декарбонатизации с участием магнезита и ортопироксена.

В данной работе в экспериментах при 3.0 ГПа и 1200 – 1350°C были изучены реакции карбонатизации и декарбонатизации, сопровождающие взаимодействие между гранатовым лерцолитом и богатыми летучими карбонатными расплавами. Дан анализ зависимости растворимости молекулярного CO_2 в кимберлитоподобных расплавах от температуры и проанализированы возможные причины вскипания таких расплавов. Для верификации выявленных механизмов вскипания расплава была разработана и реализована специальная схема двухстадийных экспериментов, выполненных в герметичных платиновых ампулах. Эксперименты были проведены в две стадии. На первой (длительной) стадии при 5.5 ГПа и 1350°C осуществлялось уравнивание карбонатного расплава с гранатовым лерцолитом. Вторая (короткая) стадия с резким снижением давления до 3.0 ГПа и температуры до 1200 – 1300°C моделировала быстрый подъем магмы до уровня ~ 100 км.

МЕТОДИКА

Стартовые составы

Валовый состав экспериментальных систем (табл. 1) был выбран таким образом, чтобы при параметрах экспериментов получить за счет растворения перидотитового материала в карбонатных расплавах, составы близкие к кимберлитам I группы (Becker, Le Roex, 2006; Kopylova et al., 2007; Kamenetsky et al., 2009a; Kjarsgaard et al., 2009). Для этого мы смешали порошки природного гранатового лерцолита и модельных карбонатных смесей в пропорциях 2 : 1. В качестве перидотитового материала использовали свежий гранатовый лерцолит из ксенолита Уд-05-05 из кимберлитовой трубки Удачная. В качестве модельных карбонатных смесей мы использовали составы близкосолидусных выплавов по данным (Grassi, Schmidt, 2011; Brey et al., 2011). Первый, богатый калием состав (GS) может образовываться при 8 ГПа и 1100°C при плавлении карбонатизированного пелита в зонах субдукции (Grassi, Schmidt, 2011). Второй, состав (B10) в первом приближении моделирует астеносферные карбонатные расплавы, которые потенциально могут формироваться при 10 ГПа и 1400°C при плавлении богатого калием карбонатизированного гарцбургита (Brey et al., 2011).

Модельные составы B10 и GS (табл. 1) были приготовлены путем смешения карбонатов (MgCO_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3 и K_2CO_3) и оксидов (MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , FeO и т.д.) в соответствующих пропорциях. Молекулярный CO_2 и H_2O вводились в системы в виде безводной щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), далее ОА. При параметрах эксперимен-

Таблица 1. Составы лерцолита из ксенолита УД 05-05 (Lc), модельных карбонатных расплавов (GS, B10) и валовые составы экспериментальных образцов без добавления $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Компонент	Lc (Ud-05-05)	B10	GS	Lc-B10	Lc-GS
SiO_2	43.24	16.01	0.62	34.25	29.18
TiO_2	0.13	0.19	0.02	0.15	0.09
Al_2O_3	2.25	0.3	0.73	1.61	1.75
Cr_2O_3	0.68	0.11	—	0.49	0.46
FeO	11.19	18.31	3.97	13.54	8.81
MnO	0.11	0.34	—	0.19	0.07
NiO	0.25	0.08	—	0.19	0.17
MgO	39.02	22.21	4.77	33.47	27.72
CaO	2.72	8.3	15.67	4.56	6.99
Na_2O	0.23	0.47	0.18	0.31	0.21
K_2O	0.19	5.8	31.3	2.04	10.46
CO_2	—	27.88	42.74	9.2	14.1
Сумма	100.01	100	100	100	100.01

тов она разлагалась по реакции $2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}^0$, что обеспечивало выделение CO_2 и H_2O в соотношении 3 : 2. а также небольшого количества C^0 , кристаллизующегося в образцах в виде чешуек графита.

Количество воды, введенной в системы, соответствует существующим представлениям о содержании воды в кимберлитовых магмах (Kjarsgaard et al., 2009). Согласно нашим оценкам, количество молекулярного CO_2 , введенного в экспериментальные системы, было достаточным для насыщения карбонатно-силикатных расплавов. Используемые для экспериментов *P-T* параметры соответствуют модельным расчетам по условиям в поднимающихся кимберлитовых магмах (Kavanagh, Sparks, 2009).

Образцы помещались в Au ампулы (эксперименты при 1200°C) или Pt ампулы с Re футеровкой, толщиной 0.1 мм. Ампулы имели диаметр 5.0 мм и толщину стенок 0.2 мм. Приготовленные к экспериментам ампулы герметично заваривали высокочастотной дуговой сваркой с использованием прибора *Lampert PUK 4U*. Детали использованной методики приведены в работе (Sokol, Kruk, 2021).

Методика экспериментов

Эксперименты при давлении 3.0 и 5.5 ГПа проведены на многопуансонном аппарате разрезная сфера (БАРС) (Palyanov et al., 2017). Ампулы для экспериментов размещали в ячейки высокого давления, которые имеют форму тетрагональной призмы размером 21.1 × 21.1 × 25.4 мм, с графито-

вым нагревателем высотой 18.5 мм. Детали изготавливаются из тугоплавких оксидов и солей, которые обладают низкой теплопроводностью и не имеют фазовых переходов при *P-T* параметрах экспериментов (корпус ячейки — ZrO_2 , внутренние детали — ZrO_2 , MgO , CsCl). Давление в ячейках было откалибровано по фазовым переходам в Bi при 2.55 ГПа и в PbSe при 4.0 и 6.8 ГПа при комнатной температуре. При температуре 900°C калибровка осуществлялась с использованием фазового перехода кварц-коэсит (Bohlen, Boettcher, 1982). Температура измерялась $\text{PtRh}_6/\text{PtRh}_{30}$ термопарой в каждом эксперименте. Термопара была откалибрована при 6.3 ГПа относительно точек плавления Al и Ag (Sokol et al., 2015). Измерение давления и температуры проводилось с погрешностью ± 0.1 ГПа и $\pm 20^\circ\text{C}$ (Sokol et al., 2015; Palyanov et al., 2017). Закалка образцов проводилась со скоростью 150 град/с.

Основная часть экспериментов при 3.0 ГПа выполнена в одну стадию, включающую в себя нагрев образцов при целевом давлении, выдержку их в течение 40–150 ч и затем закалку (табл. 2). Три эксперимента были проведены по двухстадийной схеме. На первой длительной (40-часовой) стадии достигалось уравнивание карбонатитового расплава и гранатового лерцолита в образцах при 5.5 ГПа и 1350°C после чего производилась закалка образцов. На второй стадии давление в ячейках сперва снижалось с 5.5 до 3.0 ГПа, затем образцы на 15 минут нагревались до 1270°C, после чего проводилась их закалка. Такая схема позволила нам моделировать подъем кимберлитовой магмы в режиме резкого падения

Таблица 2. Параметры экспериментов при 3.0 ГПа и количество синтезированных фаз (мас. %)

№ эксп.	Система	H ₂ C ₂ O ₄ , мас. %	Материал ампулы	T, °C	t, ч	Кол-во фаз. мас. %						Liq
						Ol	Grt	Opx	Cpx	Mst	Phl	
2202_2_1	Lc–B10	12.8	Au	1200	150	33	—	11	3	12	12	30
2202_2_2	Lc–GS	12.8	Au	1200	150	3	—	15	—	18	9	55
2202_2_3	Lc–B10	29.2	Au	1200	150	—	—	20	—	48	—	33
2202_2_4	Lc–GS	29.3	Au	1200	150	—	—	4	7	43	—	47
764_6_1	Lc–B10	12.8	Pt + Re*	1350	40	27	—	6	—	—	—	67
2225_2_1	Lc–GS	12.7	Pt + Re	1350	40	—	—	16	—	—	—	84
764_6_2	Lc–B10	29.3	Pt + Re	1350	40	—	—	5	—	—	—	95
2225_2_2	Lc–GS	29.1	Pt + Re	1350	40	—	—	—	—	—	—	100
1769_2_2**	Lc–B10	12.7	Pt + Re	1350–1270	40 + 0.25	+	+	+	—	+	—	+
1769_2_3**	Lc–B10	29.3	Pt + Re	1350–1270	40 + 0.25	—	—	+	—	+	—	+
2226_2_2**	Lc–GS	28.9	Pt + Re	1350–1270	40 + 0.25	—	—	—	—	+	—	+

* Платиновая ампула с рениевой футеровкой; ** двухстадийные эксперименты; + фаза присутствует, — фаза отсутствует.

давления с 5.5 до 3.0 ГПа и снижения температуры. Выбор составов для двухстадийных экспериментов осуществляли на основании данных (Luth, 2009) и (Sokol, Kruk, 2021). С учетом потенциально возможных при P - T параметрах второй стадии реакций $Mgs + En = Fo + Fl$ или $Mgs + L = Fo + Fl$ в ассоциациях первой стадии в равновесии с расплавом должны были присутствовать магнетит ± ортопироксен. Этому условию отвечала система Lc–B10 с добавлением от 9 до 21 мас. % CO₂ и от 2.5 до 6 мас. % H₂O, а также система Lc–GS с добавлением ~21 мас. % CO₂ и ~6 мас. % H₂O.

Аналитические методы

После извлечения из ячеек Pt-ампулы очищались от CsCl, сушились и проверялись на герметичность. Затем ампулы распиливались вдоль оси вращения на две равные части. Половинки образцов монтировались в шашки и заливались низковязкой эпоксидной смолой под вакуумом. После полимеризации эпоксидной смолы шашки полировались без использования воды. Подготовленные образцы исследовались с использованием оптического (Carl Zeiss Stemi 2000-C) и сканирующего электронного (Tescan MIRA 3 LMU) микроскопов. Микрозондовые анализы (EMPA) были выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 20 нА на автоматизированном рентгеновском микроанализаторе Jeol JXA-8100. Диаметр пучка 1–2 мкм использовали для силикатных и карбонатных фаз. Время набора спектра для каждого элемента составляло 10 с. В качестве стандартов использовали: пироп (O-145) на Si. Al и Fe; Cr-гранат (Ud-92); Mn-гранат (Mn-IGEM);

диопсид на Mg и Ca; альбит на Na; ортоклаз на K; ильменит на Ti; шпинель на Ni. Ошибка измерений была в пределах 2 отн. %. Закаленные расплавы анализировались на микрозонде Jeol JXA-8100 с использованием расфокусированного пучка диаметром 100 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 40 нА. Дополнительно состав закаленного расплава изучался методом EDS на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMU, снабженным INCA EDS 450 системой микроанализа с детектором EDS X-Max-80 Silicon Drift Detector. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток пучка 1 нА, диаметр пучка 100 мкм; время набора спектра 20 с.

Массовые пропорции фаз в образцах после экспериментов были рассчитаны методом масс-баланса для ограниченного набора компонентов системы: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, MgO и CaO. В расчетах использовали стартовые составы систем и составы фаз после экспериментов. Рассчитанные пропорции фаз (табл. 2) оказались близки к значениям, полученным на основе обработки BSE-изображений с помощью встроенного программного обеспечения MIRA 3 LMU.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Равновесность образцов

Длительность наших экспериментов составляла 150 ч при 1200°C и 40 ч при 1350°C (за исключением двухстадийных экспериментов). Все образцы при параметрах экспериментов содержали богатый летучими карбонатно-силикатный расплав. Согласно данным (Brey et al., 2008, 2009; Girnis et al.,

2011; Sokol et al., 2016; Stamm, Schmidt, 2017; Sun, Dasgupta, 2019), при мантийных давлениях скорости реакций в кимберлитоподобных системах с CO_2 -обогащенными расплавами достаточно высоки. По данным Brey et al., (2008), равновесие в кинетических экспериментах, выполненных при температурах $\geq 1300^\circ\text{C}$, достигалось за 9–10 ч. В полученных нами образцах обнаружены незональные, иногда частично ограненные зерна минералов размером до 1 мм. В целом большая продолжительность опытов и однородность состава кристаллических фаз указывают на то, что полученные в образцах после одностадийных опытов ассоциации были близки к равновесию. На второй, 15-минутной стадии двухстадийных экспериментов, равновесия не достигалось.

Текстуры и фазовый состав

Одностадийные эксперименты при 3.0 ГПа. Текстуры образцов, полученных в одностадийных экспериментах при давлении 3.0 ГПа и температуре 1200 и 1350°C , существенно различаются. Прежде всего, доля закаленного расплава в образцах при 1200°C заметно ниже. Она составляет 30–47 мас. % при малых добавках CO_2 и H_2O , но возрастает до 33–68 мас. % при больших добавках CO_2 и H_2O (табл. 2, рис. 1). Как правило, закаленный расплав в образцах представлен агрегатом дендритных кристаллов силикатов и карбонатов, и локализован в относительно более горячих частях образцов. Необычной текстурой обладает закаленный расплав в экспериментах 2202_2_4 и, отчасти, 2202_2_3, выполненных с большой добавкой щавелевой кислоты (табл. 2). В них совместно с дендритами карбонатов присутствуют выделения богатого калием силикатного стекла с огромным количеством мелких пузырьков, размером 1–5 мкм. Значительная часть пузырьков образует в стекле “дорожки” между закалочными кристаллами, другая часть расположена хаотично, как и в экспериментах при 5.5 ГПа и 1350°C (Sokol, Kruk, 2021). По нашему мнению, наличие большого количества дендритных кристаллов непосредственно в стекле и специфика распределения пузырьков свидетельствует о том, что выделение богатого калием силикатного расплава и образование пузырьков в нем происходило на стадии закалки образцов. В образце 2202_2_3 расплав локализован не в горячей зоне ампулы, а в интерстициях между кристаллами (рис. 1б). Причем в продуктах закалки этого расплава иногда встречается вспененное стекло.

При 1200°C кристаллические фазы имеют размер не более 150 мкм (рис. 1). Данные расчета масс-баланса, характеризующие фазовые отношения в образцах, приведены в табл. 2. Образец 2202_2_1 системы $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (рис. 1а) с небольшой добавкой ОА состоит из трех зон.

Первая зона толщиной 1–1.2 мм расположена в нижней части ампулы и содержит ксеноморфные зерна магнетита, оливина и ортопироксена. Вторая зона лишена магнетита, но в ней присутствуют идиоморфные зерна оливина и ксеноморфные ортопироксена, небольшое количество интерстиционного расплава, флогопит и единичные зерна клинопироксена. Третья зона, толщиной около 0.2–0.3 мм, располагается в наиболее горячей области ампулы и состоит из дендритного агрегата, возникшего на месте закаленного расплава. Таким образом, в образце 2202_2_1 в равновесии с расплавом обнаружена ассоциация фаз *Ol-Opx-Cpx-Phl-Mgs*, воспроизводящая карбонатсодержащий лерцолит.

В образце 2202_2_2 (система $\text{Lc-GS-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) с небольшой добавкой ОА в нижней части ампулы возникла линза, состоящая из агрегата магнетита, небольшого количества хорошо окристаллизованных зерен ортопироксена и единичных зерен оливина. Выше располагается закаленный расплав, а на границе с ним присутствуют отдельные кристаллы флогопита, размером до 70 мкм. В целом, в образце зафиксирована ассоциация фаз *Ol-Opx-Phl-Mgs-L* со следовыми количествами оливина (≈ 3 мас. %) (табл. 2). С ростом добавки ОА количество магнетита в образцах также растет и достигает 43–48 мас. %. Образец 2202_2_3 (система $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) сложен субидиоморфными зернами магнетита, размером 30–50 мкм, ксеноморфными индивидуальными ортопироксена (иногда с включениями магнетита) размером до 150 мкм и закаленным расплавом, сосредоточенным в интерстициях. Отметим, что кристаллы ортопироксена, находящиеся в контакте с расплавом, приобретают элементы огранки. В образце 2202_2_4 (система $\text{Lc-GS-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) твердые фазы формируют мозаичную текстуру (рис. 1в). Ксеноморфные зерна клинопироксена размером до 150 мкм содержат включения ортопироксена. Ортопироксен иногда сохраняет частичную огранку, но чаще ксеноморфен и несет следы растворения. Его включения неправильной формы встречаются также и в субидиоморфных зернах магнетита.

С ростом температуры до 1350°C степень плавления образцов возрастает до 54–84 мас. % для систем с небольшой добавкой ОА, и достигает 85–100 мас. % в системах с большой добавкой ОА. Закаленный расплав во всех образцах представлен агрегатом дендритных кристаллов силикатов и карбонатов. Крупных полостей или выделений силикатного стекла с пузырьками флюидной фазы обнаружено не было. Твердые фазы в образцах даже с небольшой добавкой ОА не образуют плотных срастаний или агрегатов (рис. 2). Так в образце 764_6_1 (система $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) присутствуют очень крупные (до 1 мм), иногда огра-

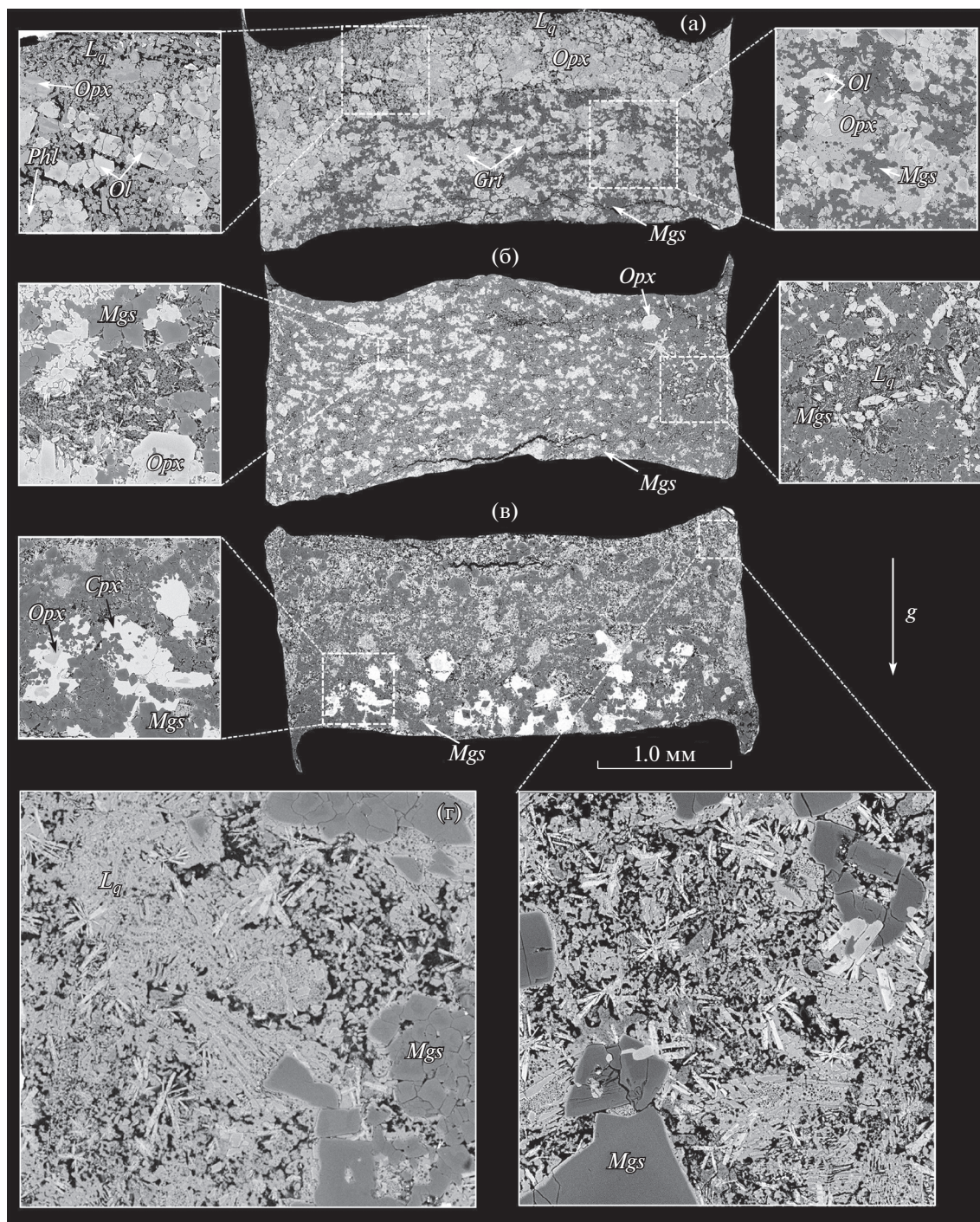


Рис. 1. BSE изображения представительных образцов, полученных при реакционном взаимодействии гранатового лерцолита с карбонатами B10 и GS при 3.0 ГПа и $T = 1200^\circ\text{C}$. а: эксп. 2202_2_1 (Lc-B10- $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$); б: эксп. 2200_2_3 (Lc-B10- $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$); в, г: эксп. 2202_2_4.

ненные, но, как правило, ксеноморфные зерна ортопироксена. В системах с большой добавкой ОА в одном из двух образцов обнаружены единичные (до 0.5 мм) кристаллы ортопироксена с элементами огранки (табл. 2, рис. 2). Выделений флюидной фазы, которая была бы стабильна

при P - T параметрах экспериментов не фиксировалось.

Подчеркнем, что ни в одном из образцов, полученных в одностадийных экспериментах, не был обнаружен гранат. В образцах, полученных при 1200°C с небольшой добавкой ОА, совместно

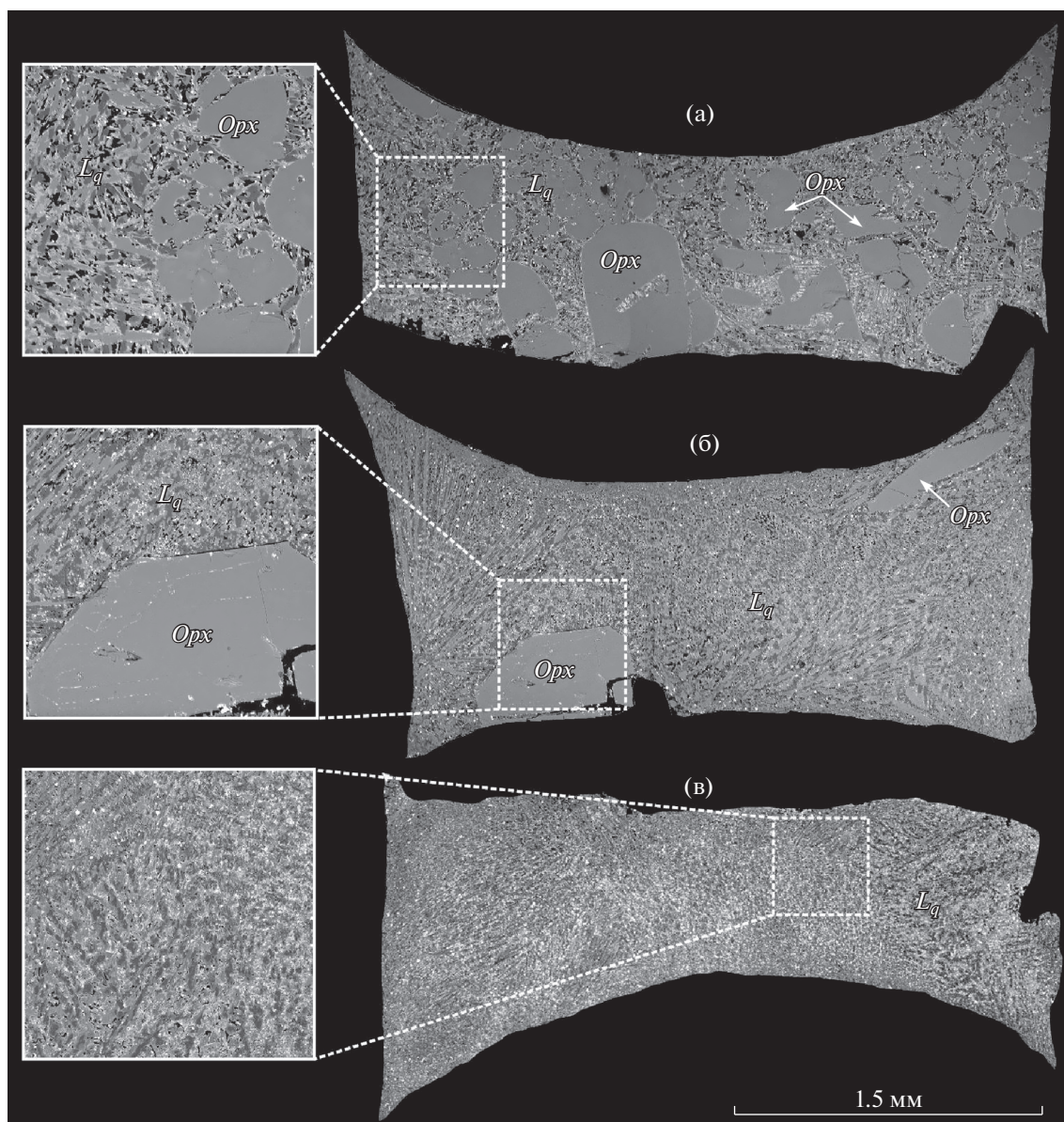


Рис. 2. BSE изображения представительных образцов, полученных при реакционном взаимодействии гранатового лерцолита с карбонатами B10 и GS при 3.0 ГПа и $T = 1350^\circ\text{C}$. а: эксп. 764_6_1 (Lc-B10-CO₂-H₂O); б: эксп. 764_6_2 (Lc-B10-CO₂-H₂O); в: эксп. 2225_2_2 (Lc-GS-CO₂-H₂O).

встречаются флогопит и магнезит. Важно отметить, что в экспериментах, выполненных ранее при давлениях 5.5–8 ГПа, ассоциация расплава, магнезита и флогопита зафиксирована не была (Enggist, Luth, 2016; Sokol et al., 2017, 2021).

Двухстадийные эксперименты при 5.5 и 3.0 ГПа. В двухстадийном эксперименте 1769_1_2 (система Lc-B10-CO₂-H₂O), выполненном с небольшой добавкой ОА (табл. 2, рис. 3а), крупных флюидных пузырей не обнаружено. В холодной части ампулы располагаются зерна магнезита со следами коррозии. Центральную часть образца занимает зона, сложенная достаточно крупными зер-

нами (до 700 мкм) ксеноморфного ортопироксена, идиоморфного граната и субидиоморфного оливина. В горячей части ампулы располагается закаленный расплав. Закалочный агрегат содержит большое количество полостей неправильной формы размером до 10 мкм. В эксперименте 1769_1_3 (система Lc-B10-CO₂-H₂O с большей добавкой ОА, финальная стадия которого проведена при 3.0 ГПа и 1270°C, подробно в разделе “Методика”) в центральной и верхней части образца возникли полости, лишенные закалочных фаз. Наиболее крупная полость (более 1.5 мм в длину и до 0.5 мм в высоту) со скругленными

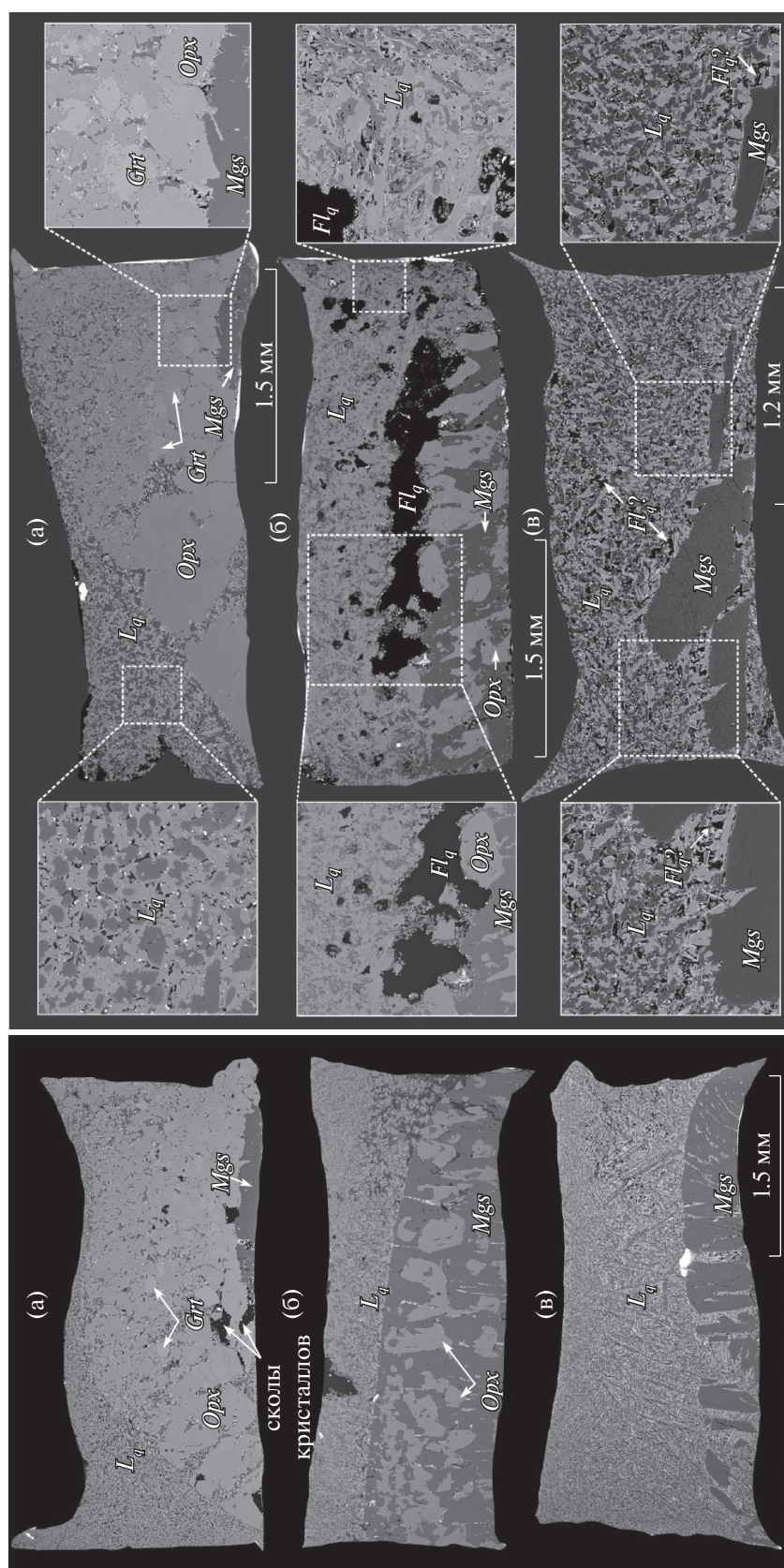


Рис. 3. BSE изображения представительных образцов из одно- и двухстадийных экспериментов, моделирующих быстрый подъем магмы с уровней 5.5 ГПа до уровней 3.0 ГПа и снижения температуры с 1350 до 1270°C. Сталия I (5.5 ГПа и 1350°C) по реакционному уравниванию гранатового лепидолита с карбонатами B10 и GS недоступна для изучения и реконструирована (левая часть рисунка) на основе данных работы (Sokol, Kruck, 2021). а: эксп. 707_6_1 (Lc-B10-CO₂-H₂O); б: эксп. 707_6_4 (Lc-B10-CO₂-H₂O); в: эксп. 1769_1_3 (Lc-B10-CO₂-H₂O); г: эксп. 1769_1_2 (Lc-B10-CO₂-H₂O); д: эксп. 2226_2_2 (Lc-GS-CO₂-H₂O). Детали методики проведения двухстадийных экспериментов приведены в разделе Методика. Grt = гранат; Fl = флюид.

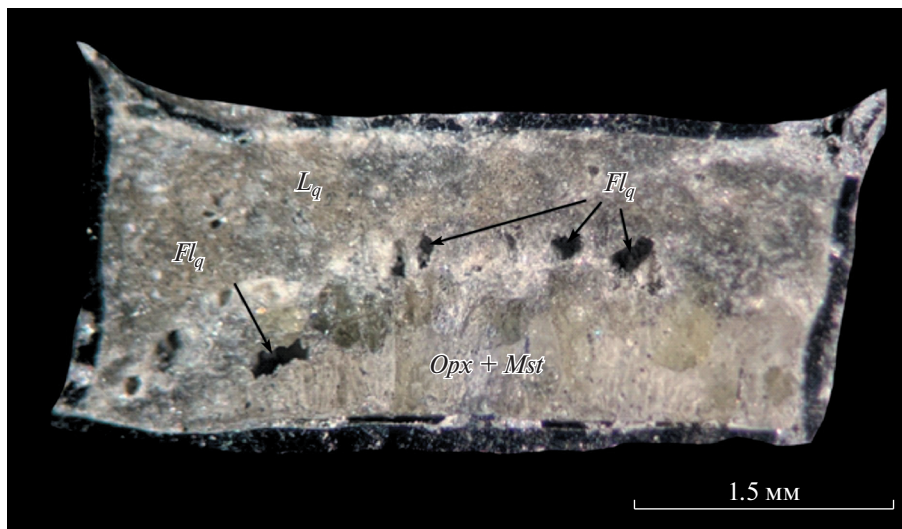


Рис. 4. Микрофотография образца после эксперимента 1769_1_3.

стенками оказалась приурочена к границе между закаленным расплавом и плотным минеральным агрегатом. Последний состоят ксеноморфный магнетит и зерна ортопироксена с элементами частичной огранки, размером до 0.5 мм (рис. 3б, рис. 4). Полости меньшего размера (от первых мкм до 0.5 мм) иногда сферической, а чаще неправильной формы со скругленными границами в большом количестве присутствуют в закаленном стекле. Очертания этих полостей и отсутствие в них закалочных кристаллов свидетельствует о том, что они были заполнены флюидной фазой с очень низкими концентрациями растворенных компонентов. Поверхность зерен магнетита на границе с расплавом/флюидом свидетельствует о его коррозии/растворении. В двухстадийном эксперименте 2227_2_2 (система $\text{Lc-GS-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ с большой добавкой ОА) (табл. 2, рис. 3в) были получены единичные крупные (до 1 мм) зерна магнетита со следами коррозии и закаленный расплав. В закаленном расплаве имеется достаточно крупные полости, размером до 100 мкм. Они, как правило, имеют неправильную форму, а их границы с закаленным расплавом не скруглены.

Химический состав фаз

Закаленный расплав. Содержание SiO_2 в расплавах (рис. 5а, табл. 3), полученных при температуре 1200°C с добавками 9 мас. % CO_2 и 2.5 мас. % H_2O , составляет 15 мас. % (система $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) и 21.7 мас. % (система $\text{Lc-GS-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$). В системах с добавкой 21 мас. % CO_2 и 6 мас. % H_2O и низкой степенью плавления образцов содержание SiO_2 достигает 40 мас. % в расплаве системы $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и 31.5 мас. % SiO_2 в расплаве

системы $\text{Lc-GS-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Увеличение температуры до 1350°C, не зависимо от количества введенных дополнительно CO_2 и H_2O , приводило к увеличению степени плавления и к образованию расплавов с концентрацией SiO_2 от 19–23 мас. % в системе $\text{Lc-GS-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ до 25 мас. % в системе $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. На рис. 5а хорошо видно, что при 1350°C разброс содержания SiO_2 в расплаве невелик (19–25 мас. %), при 1200°C этот разброс становится в несколько раз больше (15–40 мас. %). Причиной обнаруженного эффекта является разный вклад процессов карбонатизации лерцолита.

Отношение MgO/CaO часто используют для анализа степени соответствия синтезированных расплавов и природных кимберлитов (Stamm, Schmidt, 2017). В исходных карбонатных смесях B10 и GS соответствующие массовые MgO/CaO отношения составляют 2.7 и 0.3, соответственно. В системах Lc-B10 и Lc-GS они составляют 7.8 и 3.9, соответственно. При реакционном плавлении лерцолита с участием B10 и GS при 1200°C отношение MgO/CaO в расплавах составляет 0.3–1.1 для системы $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и 0.6–2.1 для $\text{Lc-GS-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (рис. 5б). Таким образом, в системе $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ расплавы заметно обогащаются CaO относительно исходного B10 и еще более относительно валового состава системы Lc-B10 . В системе $\text{Lc-GS-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 1200°C отношение MgO/CaO в расплаве выше, чем в GS, однако заметно ниже, чем в валовом составе системы Lc-GS . С ростом температуры в расплавах растет MgO/CaO отношение. Наиболее выражен этот эффект для расплавов из экспериментов, выполненных при 1350°C с добавкой 21.5 мас. % CO_2 и 6 мас. % H_2O . Вследствие высокой степени плавления образцов, MgO/CaO отношение достигает

Таблица 3. Средние составы синтезированных фаз (мас. %)

№ эксл.	Система	T, °C	Фаза	Кол-во анализов	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	NiO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
2202_1	Lc-B10-OA	1200	Ol	6	39.4(4)	—	—	—	17(2)	0.18(3)	0.24(5)	44(2)	—	—	—	100.82
			Phl	9	40.5(4)	0.5(2)	12.1(2)	0.9(1)	7.1(1)	—	0.12(1)	21.6(2)	—	—	10.14(9)	92.96
			Opx	6	57(6)	0.14(6)	0.7(1)	0.12(3)	7.8(4)	0.14(2)	—	32.8(6)	1(1)	0.21(3)	—	99.91
			Cpx	11	54.23(9)	—	0.8(2)	0.9(2)	5.82(4)	0.2(0)	—	16.8(3)	19.9(1)	0.58(6)	—	99.23
			Msf	9	—	—	—	—	9.8(5)	0.29(4)	—	36.2(6)	2.2(4)	—	—	48.49
2202_2	Lc-GS-OA	1200	Liq	8	15(2)	0.5(1)	1.1(10)	—	10(1)	0.34(3)	—	14(1)	13(2)	—	2(1)	55.94
			Ol	12	40.1(1)	—	—	—	12.36(5)	0.13(1)	0.24(1)	47.1(3)	—	—	—	99.93
			Opx	10	56.4(7)	—	0.17(5)	0.2(2)	9.5(9)	0.14(0)	0.12(1)	31(1)	1.4(8)	—	—	98.93
			Phl	9	41.4(4)	0.29(3)	11.6(2)	0.6(1)	5.4(1)	—	—	24(3)	—	—	10.56(9)	93.85
			Msf	6	—	—	—	—	6.8(5)	0.14(2)	—	37.1(5)	2.2(5)	—	—	46.24
2202_3	Lc-B10-OA	1200	Liq	12	22(3)	—	1.9(4)	0.32(6)	7.1(10)	—	—	19(2)	8(3)	0.5(4)	10(4)	68.82
			Opx	10	56.6(4)	—	0.8(1)	0.2(1)	9(1)	0.15(1)	0.14(8)	31.6(6)	0.7(4)	0.11(8)	—	99.3
			Msf	11	—	—	—	—	11(2)	0.24(7)	0.15(2)	36(1)	1.5(5)	—	—	48.89
			Liq	8	40(3)	0.3(1)	3.9(3)	—	4(1)	—	—	2(2)	5(2)	0.5(6)	5(2)	60.7
			Cpx	7	54.5(7)	—	0.6(2)	2(5)	5.2(3)	0.11(2)	—	16.6(6)	19.4(5)	0.8(2)	—	99.21
2202_4	Lc-GS-OA	1200	Opx	6	58.4(3)	—	0.8(1)	0.8(1)	8(1)	—	0.18(8)	29.2(5)	3.2(4)	0.19(8)	—	100.77
			Msf	6	—	—	—	—	7(2)	0.13(6)	0.13(3)	37(1)	1.9(4)	—	—	46.16
			Liq	8	31.48(1)	—	2.51(1)	—	3.5(8)	—	—	3.2(4)	5.6(4)	0.53(0)	10.97(0)	57.79
			Ol	10	41(4)	—	—	—	8(3)	—	—	51(2)	—	—	—	100
			Opx	12	58(4)	—	0.94(3)	0.39(5)	5.1(2)	—	—	35.7(2)	0.45(1)	—	—	100.58
2225_2_1	Lc-GS-OA	1350	Liq	11	23(2)	0.21(8)	3.2(6)	—	9(1)	0.16(2)	—	21(4)	9(1)	0.4(1)	3.5(8)	69.47
			Opx	6	58.5(4)	—	0.6(1)	0.32(2)	2.19(9)	—	—	37.5(1)	0.23(1)	—	—	99.34
			Liq	10	19.2(8)	—	2.1(2)	—	3.1(4)	—	—	21(1)	5.7(7)	0.75(10)	7.3(5)	59.15
			Opx	8	58.4(5)	—	—	0.1(1)	5(2)	—	—	36.1(7)	—	—	—	99.6
			Liq	11	25(2)	—	1.9(6)	—	9(1)	—	—	24(4)	5(1)	—	1.2(8)	66.1
2225_2_2	Lc-GS-OA	1350	Liq	7	25(2)	—	1.1(5)	—	7(1)	—	—	24(5)	6(2)	0.19(10)	9(3)	72.29
			Ol	12	40.3(3)	—	—	—	10(3)	0.14(3)	0.21(3)	49(2)	—	—	—	99.65
			Grt	12	42.3(2)	0.11(2)	20.4(1)	3(1)	8.6(4)	0.35(2)	—	23(4)	1.48(7)	—	—	99.24
			Opx	11	57.1(4)	—	0.9(1)	0.2(1)	6(1)	0.14(1)	—	34.8(6)	0.3(4)	—	—	99.44
			Msf	11	—	—	—	—	4.82(2)	0.17(0)	—	38.54(10)	0.72(2)	—	—	44.25
1769_3	Lc-B10-OA	1350–1270	Liq	8	13(2)	0.28(6)	2.3(5)	—	10(1)	0.34(3)	—	26(4)	9.3(9)	—	1(2)	62.22
			Opx	9	56.7(5)	—	0.4(1)	0.3(1)	8(1)	0.17(1)	0.1(1)	33(6)	0.2(5)	—	—	98.87
			Msf	11	—	—	—	—	7.5(4)	0.2(2)	—	38.1(2)	0.6(9)	—	—	46.4
			Liq	9	28(2)	0.35(6)	4.1(4)	0.23(1)	9.3(5)	0.28(2)	—	23(1)	5(1)	—	1.1(5)	71.36
			Msf	9	—	—	—	—	3.93(3)	—	—	38(2)	0.71(3)	—	—	42.64
2226_2	Lc-GS-OA	1350–1270	Liq	6	24(2)	—	2.2(2)	—	4.8(6)	—	—	14(2)	5.9(9)	—	7(3)	57.9

Примечания. В круглых скобках — стандартные отклонения для последней значащей цифры.

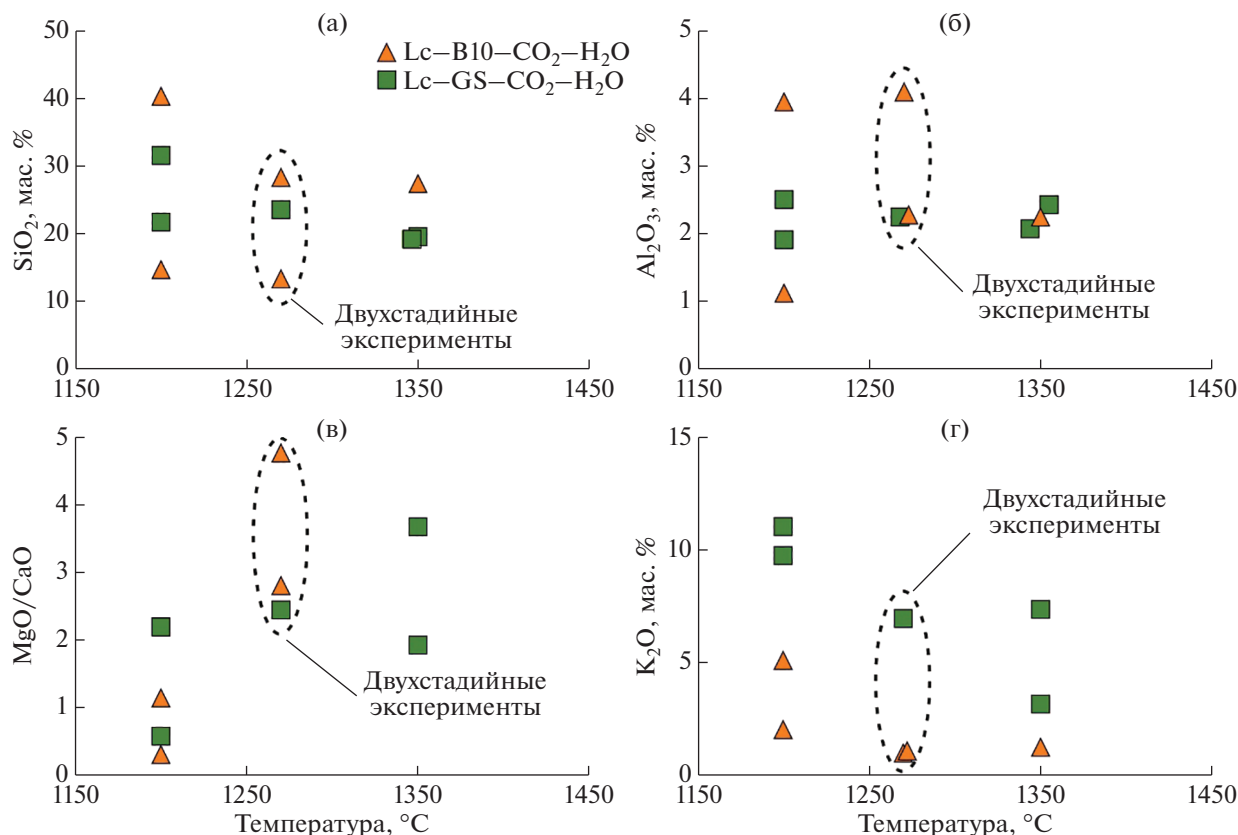


Рис. 5. Температурная зависимость состава расплавов, полученных в одно- и двухстадийных экспериментах. а: содержание SiO_2 ; б: весовое отношение MgO/CaO ; в: содержание Al_2O_3 ; г: содержание K_2O .

5.2 для системы $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и 3.7 для $\text{Lc-GS-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Для расплавов, образующихся при взаимодействии B10 и GS с лерцолитом, характерны вариации Al_2O_3 от 1.1 до 4.1 мас. % (рис. 5в). Причем концентрации Al_2O_3 максимальны для расплавов, полученных при 1350 в системе $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Содержание K_2O в расплаве варьировало от 1 до 11 мас. % (рис. 5г), а концентрация Na_2O не превышала 1 мас. %. Содержания щелочей были максимальны в расплавах, полученных в системе $\text{Lc-GS-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 1200°C, и минимальны в системе $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 1350°C.

Расплавы из двухстадийных опытов, в целом, следуют тем же трендам изменения составов для одностадийных экспериментов при давлении 3.0 ГПа, температурах 1200 и 1350°C (рис. 5). Однако, эксперимент 1764_1_2, в котором в систему $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ было введено большое количество летучих, имеет расплав с более высоким отношением MgO/CaO — 4.8 и пониженным содержанием SiO_2 — 13.4 мас. %.

Твердые фазы. Оливин был обнаружен в двух одностадийных экспериментах при 1200°C и в одном двухстадийном эксперименте, и присутство-

вал только в опытах с низким содержанием щавелевой кислоты в смеси. В системе $\text{Lc-GS-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ $\text{Mg\#}$ (мольное отношение $\text{MgO}/(\text{MgO} + \text{FeO} + \text{CaO}) \times 100$) оливина составил 86.5–87, а в системе $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ — 82–89. Магнезиальность ($\text{Mg\#}$) ортопироксена варьирует от 81–85 при 1200°C до 91–96 при 1350°C. Клинопироксен зафиксирован в двух экспериментах при 1200°C в системе $\text{Lc-B10-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и в системе $\text{Lc-GS-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$; его $\text{Ca\#}$ (мольное отношение $\text{CaO}/(\text{MgO} + \text{FeO} + \text{CaO}) \cdot 100$) составил 0.21 и 0.42, соответственно. В магнезите из экспериментов при 1200°C содержание FeO изменялось в диапазоне 7–11 мас. %, а CaO — от 1.6 до 2.2 мас. %. С ростом температуры концентрации FeO и CaO в магнезите снижались (до 3.9–7.4 мас. % и до <1 мас. %, соответственно). Флогопит содержит 3.35–3.36 ф.е. Si и 0.28–0.3 ф.е. Al (при расчете формулы на 11 атомов кислорода). Концентрации TiO_2 и Cr_2O_3 составляли 0.3–0.5 и 0.6–0.8 мас. % соответственно, а $\text{Mg\#}$ — варьировал в диапазоне 0.84–0.89. Согласно данным работы (Sokol et al., 2017) такие составы характерны для закалочного флогопита. Составы фаз из одностадийных и двухстадийных экспериментов значительно не различались.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Анализ фазовых отношений
в одностадийных экспериментах*

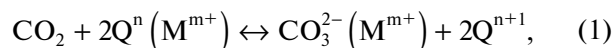
Сопоставление образцов, полученных ранее в экспериментах при 5.5 ГПа и 1350°C (Sokol, Kruk, 2021), и в этой работе при 3.0 ГПа и 1350°C, позволяет сделать вывод, что снижение давления при постоянной температуре ведет к существенному росту степени плавления в системах Lc–B10–CO₂–H₂O и Lc–GS–CO₂–H₂O. Кроме того, при этих *P–T* параметрах в системах становится нестабилен магнезит. Стабильными фазами остаются расплав и ортопироксен либо только расплав. С другой стороны, при давлении 3.0 ГПа снижение температуры с 1350 до 1200°C ведет к снижению степени плавления изученных систем с 67–100 до 30–68 мас. %, а также приводит к стабилизации магнезита. При *T* = 1200°C в системах с добавкой 9 мас. % CO₂ и 2.5 мас. % H₂O оливин оказывается стабильной фазой. В равновесии с расплавом в системе Lc–B10–CO₂–H₂O стабильна ассоциация *Ol–Opx–Cpx(–Phl?)–Mgs*, а в системе Lc–GS–CO₂–H₂O – ассоциация *Ol–Opx(–Phl?)–Mgs* с небольшим количеством остаточного оливина. Таким образом, при давлении 3.0 ГПа и температуре 1200°C при метасоматозе мантийных перидотитов кимберлитоподобными расплавами могут возникать карбонатизированные лерцолиты. Вопрос о стабильности флогопита в присутствии расплава и магнезита требует дальнейшего изучения. При добавке 21 мас. % CO₂ и 6 мас. % H₂O оливин полностью карбонатизируется. В системе Lc–B10–CO₂–H₂O ортопироксен остаётся стабильным, а в системе Lc–GS–CO₂–H₂O сохраняются только его включения, изолированные в клинопироксене и магнезита. Следовательно, в более богатой кальцием системе Lc–GS–CO₂–H₂O ортопироксен также карбонатизируется.

*Оценки растворимости CO₂
в карбонатно-силикатных расплавах*

В этой работе оценка растворимости молекулярного CO₂ была выполнена при давлении 3.0 ГПа в кимберлитоподобных расплавах, образующихся при реакционном взаимодействии богатых летучими модельных карбонатных смесей B10 и GS с гранатовым лерцолитом. Расчеты были основаны на трех базовых допущениях: (1) при 5.5 ГПа и 1200°C в системах Lc–B10–H₂O и Lc–GS–H₂O магнезит не стабилен; (2) при 1200°C количество молекулярного CO₂ (введенного в системы в виде щавелевой кислоты) в основном было израсходовано в реакции карбонатизации оливина с образованием магнезита; в расплаве был растворен только непрореагировавший с силикатами остаток CO₂; (3) при 1350°C образования магнезита в

экспериментах зафиксировано не было; следовательно, весь молекулярный CO₂, введенный в систему, при параметрах экспериментов был растворен в расплаве. Допущение (1) базируется на данных (Sokol, Kruk, 2021) для систем Lc–B10–H₂O и Lc–GS–H₂O, изученных при 5.5 ГПа и 1200–1350°C. Так же мы учитывали, что снижение давления приводит к снижению стабильности магнезита (Luth, 2009). Близкое к 1 мольное отношение количества введенного в системы CO₂ и количества новообразованного магнезита доказывает, что весь магнезит в образцах, полученных при 3.0 ГПа и 1200°C, возник исключительно за счет CO₂, источником которого была щавелевая кислота (рис. 6). За исключением одной фигуративной точки составов, все прочие располагаются ниже линии 1 : 1. Присутствие чешуек графита в продуктах экспериментов, а также предшествующие исследования в системах с карбонатно-водными флюидами (Сокол и др., 2004) свидетельствуют о том, что в наших экспериментах дополнительного CO₂ не образовывалось. Таким образом, фактически дельта соответствует мольному количеству CO₂, оставшемуся в расплаве.

Допущение 2 построено на предположении, что в отсутствии магнезита весь молекулярный CO₂ был растворен в расплаве. Однако, часть молекулярного CO₂ могла быть растворена в карбонатно-силикатном расплаве в виде карбоната-иона CO₃^{2–} (Eggler, 1978; Brooker et al., 1999; Spickens et al., 2010; Mysen, 2013; Moussallam et al., 2015) по реакции (Eggler, 1978):



где Qⁿ – тетраэдр Si, связанный мостиковыми O атомами с n соседними тетраэдрами; M^{m+} – катионы щелочных или щелочноземельных металлов, связанных через немостиковый кислород с Qⁿ и с кислородом в комплексе CO₃^{2–}. Рост доли SiO₂ в расплаве, по-видимому, должен смещать реакцию вправо. Важно отметить, что реакция осуществляется в расплаве, который насыщен силикатными и/или карбонатными фазами. В экспериментах при 1200°C, где в равновесии с расплавом стабилен оливин, содержание молекулярного CO₂ буферировала реакция его карбонатизации. В образцах Lc–B10–CO₂–H₂O и Lc–GS–CO₂–H₂O при достижении критического насыщения расплава частицами CO₃^{2–} (Mg²⁺) кристаллизуется магнезит. При больших количествах введенного CO₂ за полной карбонатизацией оливина следует карбонатизация ортопироксена (например, в эксперименте 2202_2_4, рис. 1в). При 1350°C в образцах единственной CO₂-содержащей фазой становится расплав. Отсутствие CO₂-флюида свидетельствует о том, что расплав недосыщен молекуляр-

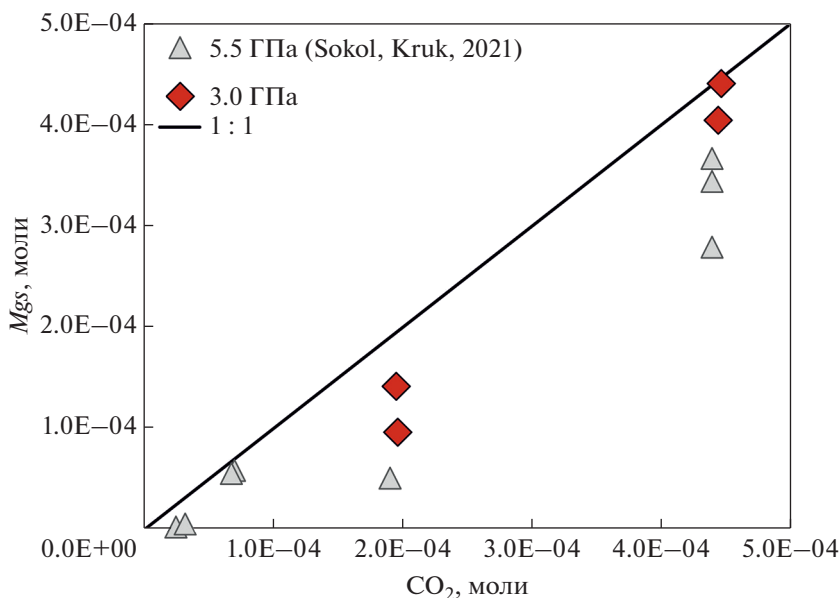


Рис. 6. Молярные отношения введенного в системы CO_2 к количеству магнезита, образовавшегося при карбонатизации лерцолита. Линия 1 : 1 соответствует реакции карбонатизации оливина: $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2 = 2\text{MgCO}_3 + \text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_6$.

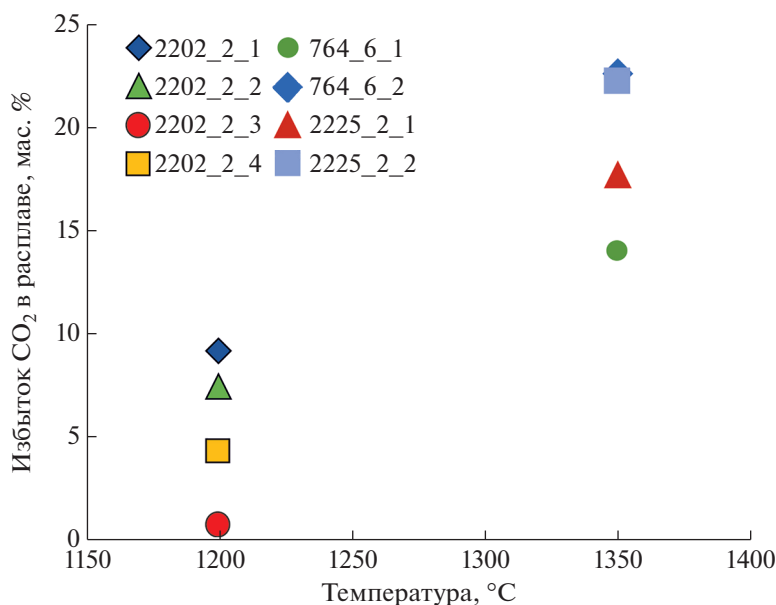


Рис. 7. Количество CO_2 , оставшегося в системе после карбонатизации лерцолита и нормированное на количество расплава в образцах. Пояснения в тексте.

ным CO_2 , поэтому для температуры 1350°C наши оценки растворимости CO_2 занижены и могут быть рассмотрены лишь как нижняя граница растворимости.

На рис. 7 приведены оценочные значения концентрации растворенного молекулярного CO_2 в карбонатно-силикатном расплаве, буферизуемой ассоциацией оливин-ортопироксен-магнезит при

давлении 3.0 ГПа. Обращает на себя внимание, что расчетные значения снижаются с 14–23 мас. % при 1350°C до менее 10 мас. % при 1200°C . Со снижением растворимости молекулярного CO_2 коррелирует рост концентрации SiO_2 в расплаве. Отметим, что близкая к нулю растворимость CO_2 оказалась именно в том расплаве, где концентрация SiO_2 достигла максимума — 40 мас. %. Ранее

нами уже было показано, что при 5.5 ГПа концентрация молекулярного CO_2 в расплавах снижается от значений 20–25 мас. % в карбонатных расплавах до 26–32 мас. % при концентрации SiO_2 , характерных для “обычных” кимберлитовых расплавов (Sokol, Kruk, 2021). Новые данные дополняют эти оценки. Как и при 5.5 ГПа, при 3.0 ГПа не наблюдается существенной вариации в концентрации растворенного молекулярного CO_2 в расплавах из образцов Lc–B10 и Lc–GS.

*Причины вскипания расплавов
в двухстадийных экспериментах*

Реконструкция процессов фазообразования на каждом из этапов двухстадийных экспериментов необходима для адекватной интерпретации их результатов. Поскольку первая стадия состояла в уравнивании систем при 5.5 ГПа и 1350°C, то для реконструкции их фазового состава при этих параметрах мы использовали данные одностадийных экспериментов (Sokol, Kruk, 2021) с теми же составами систем. Можно видеть (рис. 3), что при 5.5 ГПа и 1350°C выбранные составы в зависимости от количества введенного ОА обеспечивали в системе Lc–B10– CO_2 – H_2O образование расплава и ассоциации фаз *Ol–Opx–Grt–Mgs* или *Opx–Mgs*, а в системе Lc–GS– CO_2 – H_2O – расплава и магнетита. Промежуточная закалка образцов должна была привести к образованию закаленного расплава – агрегата дендритных кристаллов карбонатов и силикатов, в том числе и водосодержащего флогопита. Вероятно, часть летучих, растворенных в расплаве в молекулярной форме, после закалки осталась в межзерновом пространстве агрегата. После закалки расплавов в образцах сформировались плотные агрегаты дендритных кристаллов без макрополостей.

На второй стадии давление снижали с 5.5 до 3.0 ГПа и осуществляли повторный разогрев до температуры 1270°C. При этом агрегат дендритных кристаллов и сосредоточенные в межзерновом пространстве летучие компоненты вновь формировали расплав. В зависимости от растворимости, CO_2 и H_2O либо полностью растворялись в расплаве, либо могли образовать самостоятельную флюидную фазу. Сопоставление фотографий (рис. 3), свидетельствует о большой схожести образцов, полученных в одностадийных экспериментах при 5.5 ГПа и 1350°C (Sokol, Kruk, 2021) и после двухстадийных экспериментов со снижением давления с 5.5 до 3.0 ГПа и кратковременным снижением температуры с 1350 до 1270°C. В частности, в системе Lc–B10– CO_2 – H_2O с небольшой добавкой ОА снижение *P–T* параметров привело к исчезновению оливина из минеральной ассоциации *Ol–Opx–Grt–Mgs* и уменьшению доли магнетита. Поверхность зерен магнетита

была корродирована. При закалке расплава сформировался дендритный агрегат карбонатов и силикатов, который в межзерновом пространстве содержал полости. Однако, их размеры и форма не позволяют нам однозначно интерпретировать их как следы существования флюида на второй стадии эксперимента.

Рост количества ОА, введенного в систему Lc–B10– CO_2 – H_2O , привел в двухстадийном эксперименте к формированию большой полости в центральной части образца и более мелких полостей в участках сосредоточения закаленного расплава (рис. 3б). Размеры полостей и их форма однозначно свидетельствует об образовании большого количества флюидной фазы на второй стадии эксперимента. В образце присутствуют также ортопироксен и магнетит. Сопоставление образцов на рис. 3 позволяет сделать вывод, что магнетит на второй стадии растворялся. Ортопироксен при этом оставался стабильной фазой. На это указывает то, что на поверхности между зоной расплава/флюида и зоной твердых фаз преобладает ортопироксен и на нем отсутствуют следы коррозии. Иная картина наблюдается в системе Lc–GS– CO_2 – H_2O с большой добавкой ОА (рис. 3в). Как и после первой стадии, после второй стадии эксперимента в этом образце присутствуют закаленный расплав и магнетит. В агрегате дендритных кристаллов находятся полости величиной до 100 мкм. Большая их часть расположена между закалочными кристаллами, однако некоторые все же имеют скругленные очертания. Мы полагаем, что мелкие пузырьки флюидной фазы существовали при *P–T* параметрах, соответствующих второй стадии эксперимента, однако не располагаем пока строгими доказательствами этого факта. Визуально количество магнетита уменьшилось, а его кристаллы слегка корродированы. При этом степень коррозии магнетита существенно ниже, чем в двухстадийных экспериментах в системе Lc–B10– CO_2 – H_2O (рис. 3а–3в).

Анализ имеющихся данных позволяет нам назвать, как минимум, два фактора, которые могли обеспечить вскипание кимберлитоподобного расплава. Первый – это реакционное взаимодействие магнетита с расплавом. Вторым фактором – это падение растворимости молекулярного CO_2 в карбонатно-силикатном расплаве по мере снижения температуры и/или давления. Luth (2009) на основе расчетов оценивал границу стабильности магнетита при 1500°C в присутствии оливина и ортопироксена до давления 4–3 ГПа. В проведенных нами одностадийных экспериментах при 3.0 ГПа магнетит нестабилен в равновесии с кимберлитоподобным расплавом и ортопироксеном при 1350°C, но стабилен при 1200°C. Ранее предполагалось, что магнетит может разлагаться с выделением CO_2 по реакции $Mgs + En = Fo + Fl$

(Boyd, Gurney, 1982; Wyllie et al., 1983; Canil, 1990), либо по реакции $Mgs + L = Fo + Fl$, где L – кимберлитовый расплав (Luth, 2009). Проведенные нами эксперименты показали, что магнезит непосредственно реагировал с расплавом, в то время как ортопироксен в контакте с магнезитом не был корродирован и, значит, оставался стабильной фазой. На первый взгляд кажется, что получены экспериментальные подтверждения реализации реакции $Mgs + L = Fo + Fl$. Однако, в продуктах эксперимента с максимальным количеством новообразованного флюида, среди твердых фаз отсутствует оливин. В то время как в расплаве количество SiO_2 оказалось ниже, а отношение MgO/CaO выше выявленного для одностадийных экспериментов тренда. Таким образом, реакцию можно записать: $Mgs + L_1 = L_2 + Fl$, где L_2 обогащена MgO и обеднена SiO_2 в сравнении с составом расплава L_1 . Мы не обнаружили признаков реализации перитектической реакции ортопироксена с расплавом, во всех наших экспериментах эта фаза оставалась стабильной. Это не позволяет нам присоединиться к мнению авторов (Mitchell, 2008; Luth, 2009; Russell et al., 2012; Kamenetsky, Yaxley, 2015) о том, что при изученных нами P - T параметрах именно реакция ортопироксена с расплавом является основным источником CO_2 , необходимым для вскипания кимберлитовой магмы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одностадийные эксперименты, выполненные нами в системах $Lc-B10-CO_2-H_2O$ и $Lc-GS-CO_2-H_2O$ при 3.0 ГПа и 1200 и 1350°C, а также двухстадийные эксперименты (первая 40-часовая стадия по уравниванию образцов при 5.5 ГПа, 1350°C и вторая, 15 минутная, моделирующая быстрый подъем магмы до уровней 3.0 ГПа, 1270°C) позволили выявить факторы способные обеспечить вскипание кимберлитоподобных расплавов на начальной стадии их подъема. В экспериментах кимберлитоподобные расплавы образовывались за счет растворения гранатового лерцолита в богатых летучими карбонатными расплавами. Расчеты показали, что в изученных системах при $P = 3.0$ ГПа падение температуры (от 1350 до 1200°C) влечет за собой резкое снижение растворимости молекулярного CO_2 в карбонатно-силикатных расплавах (от 14–23 мас. % до <10 мас. %). Результаты одностадийных экспериментов позволили установить, что к снижению концентрации молекулярного CO_2 в кимберлитоподобных расплавах приводит карбонатизация оливина, рост концентрации SiO_2 и снижение температуры. Таким образом, при фиксированном количестве молекулярного CO_2 вскипанию карбонатно-силикатных расплавов будет благоприятствовать отсутствие оливина в транс-

портируемом материале, снижение температуры и рост концентрации SiO_2 .

В двухстадийных экспериментах был установлен факт интенсивного вскипания расплава в системе $Lc-B10-CO_2-H_2O$. Выделения CO_2 флюида при данных параметрах (3.0 ГПа и 1270°C) контролирует реакция магнезита с кимберлитоподобным расплавом: $Mgs + L_1 = L_2 + Fl$, где расплав L_2 богаче MgO и беднее SiO_2 относительно исходного (L_1). В этих экспериментах кристаллизации оливина не наблюдалось, а ортопироксен оставался стабильным. Таким образом, захват магнезита из карбонатизированного источника либо его образование на начальном этапе подъема магмы ($P \sim 5.5$ ГПа и $T \sim 1350^\circ C$) за счет частичной карбонатизации ксеногенного перидотитового материала кимберлитовым расплавом, богатым молекулярным CO_2 , может создать предпосылки для вскипания расплава при его подъеме ($P \sim 3.0$ ГПа; $T \sim 1270^\circ C$). Реализация этого процесса наиболее вероятно непосредственно на фронте движения магмы, где карбонатизация оливина в перидотитовом материале могла быть наиболее полной. Полученные результаты также дают основание для вывода, что метасоматоз кимберлитоподобными расплавами при давлении 3.0 ГПа и температуре 1200°C способен приводить к образованию карбонатизированных, возможно флогопитсодержащих, лерцолитов.

Авторы выражают и благодарность В.С. Шацкому и А.Л. Рагозину за предоставленный для экспериментов образец ксенолита Уд-05-05, а также рецензентам А.В. Гирнису и А.Л. Перчуку за полезные замечания, которые позволили заметно улучшить представление материала.

Аналитические исследования выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Исследование выполнено по государственному заданию ИГМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Крук А.Н., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. (2018). Фазовые отношения в системе гарцбургит-водосодержащий карбонатный расплав при 5.5–7.5 ГПа и 1200–1350°C. *Петрология*. **26**(6), 583–598.
- Пирсон Д.Г., Келли С.П., Похиленко Н.П., Бойд Ф.Р. (1997). Определение возрастов флогопитов из южно-африканских и сибирский кимберлитов и их ксенолитов лазерным $^{40}Ar/^{39}Ar$ методом: моделирование возраста извержения, дегазации расплава и состава мантийных флюидов. *Геология и геофизика*. **38**(1), 100.
- Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Пальянова Г.А., Томиленко А.А. (2004). Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно-флюидных системах при мантийных P, T параметрах часть 1. Состав флюида. *Петрология*. **9**, 1–10.

- Becker M., Le Roex A.P. (2006) Geochemistry of South African on- and off-craton, group I and group II kimberlites: Petrogenesis and source region evolution. *J. Petrol.* **47**, 673–703.
- Bohlen S.R., Boettcher A.L. (1982) The quartz $\rightleftharpoons$ coesite transformation: a precise determination and the effects of other components. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, **87**(B8), 7073–7078.
- Boyd F.R., Gurney J.J. (1982) Low-calcium garnets: keys to craton structure and diamond crystallization. *Carnegie Inst Wash Year Book*. **81**, 261–267.
- Brey G.P., Bulatov V.K., Gurnis A.V. (2009) Influence of water and fluorine on melting of carbonated peridotite at 6 and 10 GPa. *Lithos*. **112**, 249–259.
- Brey G.P., Bulatov V.K., Gurnis A.V. (2011). Melting of K-rich carbonated peridotite at 6–10 GPa and the stability of K-phases in the upper mantle. *Chem. Geol.* **281**, 333–342.
- Brey G.P., Bulatov V.K., Gurnis A.V., Lahaye Y. (2008). Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa. *J. Petrol.* **49**, 797–821.
- Brooker R.A., Kohn S.C., Holloway J.R., McMillan P.F., Carroll M.R. (1999). Solubility, speciation and dissolution mechanisms for CO₂ in melts on the NaAlO₂–2 join. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **63**(21), 3549–3565.
- Canil D. (1990). Experimental study bearing on the absence of carbonate in mantle-derived xenoliths. *Geology*. **18**, 1011–1013.
- Eggler D.H. (1978). The effect of CO₂ upon partial melting of peridotite in the system Na₂O–CaO–Al₂O₃–MgO–SiO₂–CO₂ to 35 kb, with an analysis of melting in a peridotite–H₂O–CO₂ system. *Am. J. Sci.* **278**, 305–343.
- Enggist A., Luth R.W. (2016). Phase relations of phlogopite and pyroxene with magnesite from 4 to 8 GPa: KCMAS–H₂O and KCMAS–H₂O–CO₂. *Contrib. Mineral. Petrol.* **171**(11), 1–17.
- Gurnis A.V., Brey G.P., Ryabchikov I.D. (1995). Origin of group IA kimberlites: fluid saturated melting experiments at 45–55 kbar. *Earth Planet. Sci. Lett.* **134**, 283–296.
- Gurnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P. (2011). Formation of primary kimberlite melts – constraints from experiments at 6–12 GPa and variable CO₂/H₂O. *Lithos*. **127**, 401–413.
- Gurnis A.V., Ryabchikov I.D. (2005). Conditions and mechanisms of generation of kimberlite magmas. *Geol. Ore Deposit.* **47**, 476–487.
- Grassi D., Schmidt M.W. (2011). Melting of carbonated pelites at 8–13 GPa: generating K-rich carbonatites for mantle metasomatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **162**, 169–191.
- Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Weiss Y., Navon O., Nielsen T.F.D., Mernagh T.P. (2009). How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland. *Lithos*. **112**, 334–346.
- Kamenetsky V.S., Yaxley G.M. (2015). Carbonate–silicate liquid immiscibility in the mantle propels kimberlite magma ascent. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **158**, 48–56.
- Kavanagh J.L., Sparks R.S.J. (2009). Temperature changes in ascending kimberlite magma. *Earth Planet. Sci. Lett.* **286**, 404–413.
- Kelley S.P., Wartho J.A. (2000). Rapid kimberlite ascent and the significance of Ar–Ar ages in xenolith phlogopites. *Science*, **289**(5479), 609–611.
- Kjarsgaard B.A., Pearson D.G., Tappe S., Nowell G.M., Dowall D.P. (2009). Geochemistry of hypabyssal kimberlites from Lac de Gras, Canada: Comparisons to a global database and applications to the parent magma problem. *Lithos*. **112S**, 236–248.
- Kopylova M.G., Matveev S., Raudsepp M. (2007). Searching for parental kimberlite melt. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **71**, 3616–3629.
- Le Roex A.P., Bell D.R., Davis P. (2003). Petrogenesis of group I kimberlites from Kimberley, South Africa: Evidence from bulk-rock geochemistry. *J. Petrol.* **44**, 2261–2286.
- Lensky N.G., Niebo R.W., Holloway J.R., Lyakhovsky V., Navon O. (2006). Bubble nucleation as a trigger for xenolith entrapment in mantle melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **245**(1–2), 278–288.
- Luth R.W. (2009). The activity of silica in kimberlites, revisited. *Contrib. Mineral. Petrol.* **158**, 283–294.
- Maimon O., Lyakhovsky V., Melnik O., Navon O. (2012). The propagation of a dyke driven by gas-saturated magma. *Geophys. J. Int.* **189**(2), 956–966.
- Mitchell R.H. (2008). Petrology of hypabyssal kimberlites: relevance to primary magma compositions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **174**, 1–8.
- Mitchell R.H., Giuliani A., O'Brien H. (2019). What is a kimberlite? Petrology and mineralogy of hypabyssal kimberlites. *Elements*. **15**(6), 381–386.
- Mysen B. (2013). Structure–property relationships of COHN-saturated silicate melt coexisting with COHN fluid: A review of in-situ, high-temperature, high-pressure experiments. *Chem. Geol.* **346**, 113–124.
- Moussallam Y., Morizet Y., Massuyeau M., Laumonier M., Gaillard F. (2015). CO₂ solubility in kimberlite melts. *Chem. Geol.* **418**, 198–205.
- Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M. (2017). High-pressure crystallization and properties of diamond from magnesium-based catalysts. *CrystEngComm* **19**, 4459–4475.
- Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F. (2016). Effect of CO₂ on crystallization and properties of diamond from ultra-alkaline carbonate melt. *Lithos*. **265**, 339–350.
- Peslier A.H., Woodland A.B., Wolff J.A. (2008). Fast kimberlite ascent rates estimated from hydrogen diffusion profiles in xenolithic mantle olivines from southern Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **72**(11), 2711–2722.
- Russell J.K., Porritt L.A., Lavallée Y., Dingwell D.B. (2012). Kimberlite ascent by assimilation-fuelled buoyancy. *Nature*. **481**, 352–356.
- Sharygin I.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Safonov O.G., Golovin A.V., Ohtani E., Pokhilenko N.P. (2017). Experimental constraints on orthopyroxene dissolution in alkali-carbonate melts in the lithospheric mantle: implications for kimberlite melt composition and magma ascent. *Chem. Geol.* **455**, 44–56.

- Sokol, A.G., Kruk A.N. (2021). Role of CO₂ in the evolution of Kimberlite Magma: Experimental constraints at 5.5 GPa and 1200–1450°C. *Lithos.* **386**, 106042.
- Sokol A.G., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N., Khokhryakov A.F. (2015). High-temperature calibration of a multi-anvil high pressure apparatus. *High Pressure Research.* **35**(2), 139–147.
- Sokol A.G., Kruk A.N., Chebotarev D.A., Palyanov Y.N. (2016). Carbonatite melt–peridotite interaction at 5.5–7.0 GPa: Implications for metasomatism in lithospheric mantle. *Lithos.* **248**, 66–79.
- Sokol A.G., Kruk A.N., Palyanov Y.N., Sobolev N.V. (2017). Stability of phlogopite in ultrapotassic kimberlite-like systems at 5.5–7.5 GPa. *Contrib. Mineral. Petrol.* **172**(4), 21.
- Spickenbom K., Sierralta M., Nowak M. (2010). Carbon dioxide and argon diffusion in silicate melts: insights into the CO₂ speciation in magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**(22), 6541–6564.
- Stamm N., Schmidt M.W. (2017). Asthenospheric kimberlites: volatile contents and bulk compositions at 7 GPa. *Earth Planet. Sci. Lett.* **474**, 309–321.
- Stone R.S., Luth R.W. (2016). Orthopyroxene survival in deep carbonatite melts: implications for kimberlites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **171**, 63.
- Sun C., Dasgupta R. (2019). Slab–mantle interaction, carbon transport, and kimberlite generation in the deep upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **506**, 38–52.
- Wyllie P.J., Huang W.L. (1975). Peridotite, kimberlite, and carbonatite explained in the system CaO–MgO–SiO₂–CO₂. *Geology.* **3**(11), 621–624.
- Wyllie P.J. (1980). The origin of kimberlite. *J. Geophys. Res.*, **85**, 6902–6910.
- Wyllie P.J. (1977). Peridotite–CO₂–H₂O and carbonatitic liquids in the upper asthenosphere. *Nature.* **266**, 45–57.
- Wyllie P.J., Huang W.L., Otto J., Byrne A.P. (1983). Carbonation of peridotites and decarbonation of siliceous dolomites represented in the system CaO–MgO–SiO₂–CO₂ to 30 kbar. *Tectonophysics.* **100**(1–3), 359–388.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВОЙНЫХ К–Са, К–Mg, Na–Mg КАРБОНАТОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2022 г. Ю. Н. Журавлев*

Кемеровский государственный университет, Красная, 6, Кемерово, 650000 Россия

*e-mail: zhur@kemsu.ru

Поступила в редакцию 22.03.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 18.05.2022 г.

Методами теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP и базисом линейной комбинации локализованных атомных орбиталей программного кода CRYSTAL17 проведено исследование зависимостей от давления структурных и колебательных свойств двойных карбонатов $K_2Ca(CO_3)_2$, $K_2Mg(CO_3)_2$, $Na_2Mg(CO_3)_2$. Определены параметры уравнения состояния Берча–Мурнагана третьего и второго порядка и линейные модули сжимаемости. Показана сильная анизотропия, когда сжимаемость вдоль оси c больше в 2–4 раза, чем вдоль оси a . Связи C–O практически не сжимаемые, а расстояния Ca(Mg)–O и K(Na)–O изменяются с давлением значительно быстрее. Рассчитаны частоты и интенсивности нормальных длинноволновых колебаний, по которым путем гауссова уширения построены спектры инфракрасного поглощения (ИК) и комбинационного рассеяния света (КР). Показано, что в решеточной области максимумы полос смещаются в сторону больших частот для карбонатов с меньшей атомной массой катиона. В области внутримолекулярных колебаний атомов CO_3^{2-} в ИК будет доминировать полоса, образованная асимметричным растяжением ν_3 с частотой $\sim 1420\text{ см}^{-1}$, в КР самой интенсивной является симметричное растяжение ν_1 с частотой $\sim 1100\text{ см}^{-1}$. С ростом давления частоты колебаний увеличиваются по близкому к линейному закону, а модовые параметры Грюнайзена для решеточных колебаний значительно больше, чем для внутримолекулярных. Наибольшую скорость возрастания частот с давлением имеют моды ν_3 , а частоты внеплоскостных деформаций ν_2 уменьшаются с ростом давления. Установленные зависимости частот в ИК- и КР-спектрах могут использоваться для идентификации двойных карбонатов под давлением.

Ключевые слова: бюклиит, эйтелит, фононы, давление, уравнение состояния, инфракрасное поглощение, комбинационное рассеяние, параметр Грюнайзена

DOI: 10.31857/S0016752522110115

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что карбонаты щелочных, щелочно-земельных металлов играют важную роль в процессах частичного плавления мантийного вещества, алмазообразования в глубинном цикле углерода (Шацкий и др., 2015). Например, K_2CO_3 – $CaCO_3$ – $MgCO_3$ является наиболее простой системой, на основе которой можно реконструировать фазовый состав и P – T -условия возникновения калиевых карбонатитовых включений в алмазах (Agefiyev et al., 2019). Карбонаты Na_2CO_3 – $MgCO_3$ могут играть существенную роль в мантийных метасоматических процессах за счет снижения температуры плавления мантийных перидотитов (Podborodnikov et al., 2018).

С практической точки зрения карбонаты могут быть интересны для решения проблемы со-

кращения выбросов двуокиси углерода за счет ее улавливания и секвестрации. Известно, что CaO и MgO широко изучались в качестве сорбентов CO_2 из-за их потенциально высокой емкости и низкой стоимости. Однако, несмотря на теоретическую высокую способность улавливать CO_2 , на практике немодифицированный MgO имеет низкие показатели. Исследования (Zhang et al., 2013) показали, что в случае легирования MgO карбонатами щелочных металлов, его способность захватывать CO_2 увеличивается, а его максимальная температура поглощения повышается. При абсорбции и десорбции диоксида углерода на активированном Na_2CO_3 оксиде магния образуется двойная соль $Na_2Mg(CO_3)_2$.

Бюклиит, $K_2Ca(CO_3)_2$ и эйтелит, $Na_2Mg(CO_3)_2$ являются природными минералами, $K_2Mg(CO_3)_2$

в природе не встречается и имеет искусственное происхождение. При атмосферном давлении $K_2Ca(CO_3)_2$ и $K_2Mg(CO_3)_2$ кристаллизуются в тригональную решетку с пространственной группой $R3m$ (Pabst, 1974); Hesse, Simons, 1982), $Na_2Mg(CO_3)_2$ — в решетку с симметрией $R-3$ (Pabst, 1973). Топологии бючлиита и эйтелита сходны, но разная ориентация карбонатных групп и разные координационные полиэдры щелочных металлов приводят к наличию или отсутствию зеркальной плоскости.

Фазовые диаграммы простых, бинарных и тройных щелочных-щелочноземельных карбонатов при высоких давлениях позволяют выявить ряд новых двойных карбонатов (Litasov et al., 2020), в том числе тех, которые еще предстоит открыть (Hazen et al., 2016). Например, в (Taniguchi et al., 1996) выполнен синтез кубического алмаза в системе графит-карбонат магния и графит- $K_2Mg(CO_3)_2$ при давлениях в диапазоне 9–10 ГПа. Структурные свойства двойных карбонатов под давлением изучались с помощью синхротронного излучения в (Golubkova et al., 2015), где установлено, что сжимаемость $K_2Mg(CO_3)_2$ и $Na_2Mg(CO_3)_2$ ниже, чем у магнезита и доломита, а K – Mg двойной карбонат переходит в моноклинную полиморфную форму при 8.05 ГПа. Исследования (Shatskiy et al., 2013) показали, что эйтелит является стабильной полиморфной модификацией, по крайней мере, до 6.6 ГПа.

Для уточнения кристаллической структуры карбонатных минералов широко используется спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) (Арефьев и др., 2019; Shatskiy et al., 2013; Sharygin et al., 2021; Logvinova et al., 2019) и инфракрасного поглощения (ИК). Так спектр КР бючлиита характеризуется интенсивной полосой при 1093 см^{-1} (Арефьев и др., 2019), а спектры эйтелита — очень интенсивной полосой при 1105 см^{-1} , относящейся к CO_3^{2-} симметричному растяжению (Sharygin et al., 2013). Спектроскопия ближнего инфракрасного диапазона и спектроскопия среднего инфракрасного диапазона позволяют идентифицировать минералы, в том числе на поверхности планетных тел (Fastelli et al., 2021).

Помимо экспериментальных методов физико-химические свойства двойных карбонатов изучались и методами компьютерного моделирования. Методами теории функционала плотности (DFT) с локальным и градиентным функционалами структурные, термодинамические и динамические свойства двойного Na – Ca карбоната шорита исследовались в (Inerbaev et al., 2017). Однако, микроскопическое исследование структурных и колебательных свойств под давлением отсутствуют. Поэтому в настоящей работе первопринципными методами DFT с гибридным функционалом и бази-

сом локализованных орбиталей вычисляются кристаллическая структура и колебательные спектры $K_2Mg(CO_3)_2$, $K_2Ca(CO_3)_2$ и $Na_2Mg(CO_3)_2$, как при обычных условиях, так и под давлением до 10 ГПа.

МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЙ

Исследования зависимостей структурных и колебательных свойств двойных карбонатов от давления выполнены из первых принципов методами теории Хартри–Фока (HF) и теории функционала плотности, которые хорошо сочетаются в программном коде CRYSTAL17 (Dovesi et al., 2018). Использовался гибридный функционал B3LYP, который сочетает в себе 20% обмен по HF с обменным функционалом BECKE (Becke, 1993) и корреляционным функционалом LYP (Lee et al., 1988), который ранее (Zhuravlev, Atuchin, 2020) хорошо зарекомендовал себя в расчетах карбонатов щелочноземельных металлов. Базисные функции выбирались в виде линейной комбинации локализованных атомных орбиталей гауссова типа. Были использованы полноэлектронные базисные наборы для атомов углерода, кислорода, магния, кальция из (Valenzano et al., 2006), натрия, калия (Dovesi et al., 1991).

Обратное пространство дискретизируется с использованием Monkhorst-Pack (Monkhorst, Pack, 1976) сетки с 216 независимыми k -точками в неприводимой части зоны Бриллюэна. Точность процедуры самосогласования была не меньше чем 10^{-9} ае ($1\text{ ае} = 27.21\text{ эВ}$).

Вычисление частот гармонических колебаний атомов решетки проводилось с помощью процедуры (Pascale et al., 2004). Гармонические частоты фононов, в точке Γ ($k = 0$, центр первой зоны Бриллюэна) получаются из диагонализации масс-взвешенной матрицы вторых производных энергии по атомным смещениям u (Baima et al., 2016):

$$W_{ai,bj}^{\Gamma} = \frac{H_{ai,bj}^0}{\sqrt{M_a M_b}}, \quad H_{ai,bj}^0 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}^0 \partial u_{bj}^0} \right),$$

где атомы a и b с массами M_a и M_b смещаются в элементарной ячейке (индекс 0), вдоль i -го и j -го декартовых направлений из положений равновесия, соответственно. Производные первого порядка вычисляются аналитически, тогда как производные второго порядка получаются численно. Интенсивность инфракрасного поглощения рассчитывается с помощью тензора эффективного заряда Борна, который характеризует изменение электронной конфигурации при смещении атома и является его динамической характеристикой. Интенсивность линии Стокса фононной моды Q_p , активной вследствие компоненты α_{ii} тензора поляризуемости, пропорциональна $I_{ii}^p \propto (\partial \alpha_{ii} / \partial Q_p)^2$.

Таблица 1. Постоянные решетки a , c (Å), объем V (Å³) гексагональной элементарной ячейки, средние расстояния между атомами металла М: калия К, натрия Na и кислорода О, магния Mg (кальция Ca) и кислорода, углерода С и кислорода (все в Å), рассчитанные гибридными функционалами B3LYP и измеренные экспериментально Exp(Ref) в a – (Duan et al., 2014), b – (Golubkova et al., 2015), c – (Pabst, 1973), d – (Knobloch et al., 1980), f – (Effenberger, Langhof, 1984)

Метод	a , Å	c , Å	V , Å ³	$\langle M-O(9) \rangle$	Mg(Ca)–O(6)	C–O(3)
K₂Mg(CO₃)₂						
Exp (a)	5.1543	17.307	398.2	2.8037	2.0949	1.2839
Exp (b)	5.154(1)	17.288(1)	397.7(4)	2.797 (6)	2.096(4)	1.288(3)
Exp (c)	5.150(1)	17.290(3)	397.137	2.801 (2)	2.093(1)	1.283(1)
B3LYP	5.1769	17.7162	411.192	2.8342	2.1163	1.2901
K–Ca(CO₃)₂						
Exp (d)	5.387	18.16	456.395	2.8788	2.3256	1.2847
Exp (f)	5.3822	18.156	455.481	2.8779	2.3214	1.2843
B3LYP	5.4060	18.5737	470.085	2.9091	2.3427	1.2897
Na₂Mg(CO₃)₂						
Exp (b)	4.939	16.382	346.0	2.6287	2.077	1.282
Exp (c)	4.942	16.406	347.007	2.6284	2.0524	1.2826
B3LYP	4.9564	16.5559	352.224	2.6455	2.0948	1.2885

Относительные интенсивности КР пиков вычисляются аналитически путем использования схемы, которая представляет собой расширение аналитического расчета ИК интенсивности (Maschio et al., 2013).

Для описания зависимости частот от давления P используется модовый параметр Грюнайзена (Grzechnik et al., 1999): $\gamma_i = (B_0/v_i)(\partial v_i/\partial P)$, где v_i – волновое число i -колебательной моды (см^{–1}), V – соответствующий объем элементарной ячейки (Å³), B_0 – изотермический объемный модуль сжатия (ГПа), который определяется из уравнения состояния в форме Берча–Мурнагана третьего порядка (Birch, 1978): $P(V) = \frac{3B_0}{2} \times (x^{-7} - x^{-5}) \left(1 + \frac{3}{4}(B_1 - 4)(x^{-2} - 1) \right)$, $x = (V/V_0)^{1/3}$, $B_1 = (\partial B/\partial P)_T$ первая производная модуля по давлению при $x = 1$. Если положить $B_1 = 4$, то получится уравнение второго порядка, которое часто используется при анализе экспериментальных зависимостей $P(V)$. Производная dv_i/dP по давлению рассчитывается численно из квадратичной интерполяции $v_i(P)$. Температура в настоящих расчетах не учитывалась и по умолчанию всюду равна нулю.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Для определения параметров кристаллической структуры карбонатов проведена полная оп-

тимизация постоянных решетки и координат атомных позиций. В качестве начальных значений использованы известные из литературы данные для K₂Mg(CO₃)₂ (далее – К–Mg) (Duan et al., 2014), K₂Ca(CO₃)₂ (бюклиит, К–Ca) (Effenberger, Langhof, 1984), Na₂Mg(CO₃)₂ (эйтелит, Na–Mg) (Pabst, 1973)). Полученные из первых принципов структурные данные приведены в табл. 1. Элементарная ячейка К–Ca карбоната изображена на рис. 1. Имеет место хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных и среднеквадратичное отклонение от (Duan et al., 2014) не превышает в К–Mg 1.4%, а от полученных методом синхротронной монокристаллической дифракции данных (Golubkova et al., 2015) 1.5%. В К–Ca отклонение от данных (Effenberger, Langhof, 1984) равно 1.3%, Na–Mg (Golubkova et al., 2015) – 0.9%.

В ромбоэдрической структуре К–Ca карбоната каждый атом калия окружен шестью атомами кислорода на расстоянии 2.8471 Å и тремя атомами кислорода на расстоянии 3.033 Å. Каждый атом кальция окружен шестью атомами кислорода на расстоянии 2.3427 Å. Карбонат-ион имеет пирамидальное строение с высотой 0.011 Å. Химическая связь характеризуется ионным взаимодействием между атомами катиона и анионами и ковалентным внутри аниона. Рассчитанные по схеме Малликена заряды атомов калия равны +0.93 | e | (e – заряд электрона), атомов кальция +1.72 | e |, заряд аниона –1.79 | e |. О ковалентном характере свидетельствует наличие электронного заряда на линии связи С–О и заселенность ее пе-

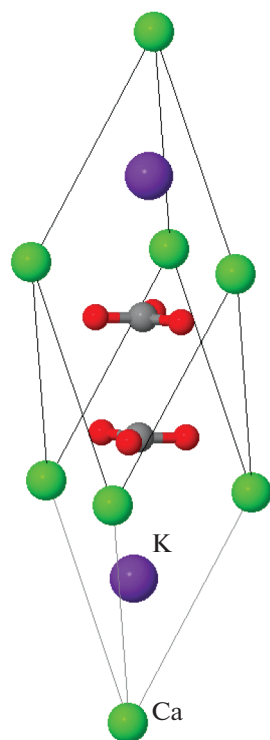


Рис. 1. Ромбоэдрическая элементарная ячейка $K_2Ca(CO_3)_2$.

рекрывания равна 0.39 e . В структуре Na–Mg карбоната атом натрия окружен тремя атомами кислорода на расстояниях 2.3297 Å, тремя на 2.6232 Å и еще тремя на 2.9836 Å. Высота пирамидального карбонат-иона больше, чем в K–Ca и равна 0.022 Å, а его электронный заряд меньше $-1.77 |e|$. Заряд атома натрия равен $+0.93 |e|$, магния $+1.68 |e|$, а заселенность перекрытия на линии связи 0.35 e . Установленные параметры химической связи карбонатов объясняют их поведение при внешнем давлении.

Для исследования влияния всестороннего давления на кристаллическую структуру задавалось давлением P в интервале 0–10 ГПа, а затем полу-

ченная структура оптимизировалась при сохранении объема ячейки V . Полученные зависимости $V(P)$ использовались для определения параметров уравнения состояния Берча–Мурнагана третьего порядка (ЕoS VM3): V_0 , B_0 , B_1 или Берча–Мурнагана второго порядка (ЕoS VM2): V_0 , B_0 . Полученные зависимости постоянных решетки $a(P)$, $c(P)$, межуатомных расстояний металл–кислород $R_{M-O}(P)$, углерод–кислород $R_{C-O}(P)$ использовались для определения линейных модулей сжатия $B_i = -x \partial P / \partial x$ (x : a, c, R_{M-O}, R_{C-O}). Производная вычислялась из квадратичной интерполяции соответствующей зависимости. Полученные указанным способом параметры уравнения состояния и линейные модули сжимаемости приведены в табл. 2.

Имеет место удовлетворительное совпадение рассчитанных и экспериментальных значений V_0 , B_0 для ЕoS VM2. Аналогичные значения для ЕoS VM3 отличаются, так здесь для аппроксимации кривой $V(P)$ используется не два, а три параметра. Скорость возрастания объемного модуля с давлением B_1 примерно одинакова для K–Mg и K–Ca карбонатов и она больше для Na–Mg. Для этого кристалла большим будет и объемный модуль B_0 , а, следовательно, сжимаемость $k = 1/B_0$ меньшей. В двойных карбонатах щелочных–щелочноземельных металлов объемный модуль меньше, чем в одинарных со структурой кальцита, двойных со структурой доломита и сопоставим с карбонатами со структурой арагонита (Zhuravlev, Atuchin, 2021).

С ростом давления постоянные решетки и межуатомные расстояния практически линейно убывают, так что модули B_a в 2–4 раза больше, чем B_c . Рис. 2. иллюстрирует зависимость от давления отношений параметров решетки к своим равновесным значениям для теоретического расчета и экспериментальных измерений (Golubkova et al., 2015).

Значительно меньшая сжимаемость вдоль оси a связана с тем, что в этом направлении располагаются анионы CO_3^{2-} , в которых связи C–O практи-

Таблица 2. Параметры уравнения состояния Берча–Мурнагана третьего порядка (ЕoS VM3): V_0 , B_0 , B_1 и второго порядка (ЕoS VM2): V_0 , B_0 , ($B_1 = 4.0$), рассчитанные с помощью функционала V3LYP и из экспериментальных данных (Golubkova et al., 2015) (Exp). B_a , B_c – линейные модули упругости

Карбонат	Метод	ЕoS VM3			ЕoS VM2		B_a , ГПа	B_c , ГПа
		V_0 , Å ³	B_0 , ГПа	B_1	V_0 , Å ³	B_0 , ГПа		
$K_2Ca(CO_3)_2$	V3LYP	470.340	45.09	5.25	470.093	48.13	273.3	70.77
$K_2Mg(CO_3)_2$	V3LYP	411.290	51.71	5.26	410.896	55.99	374.3	78.15
	Exp	—	—	—	396.2(4)	57.0(10)	351.5	73.42
$Na_2Mg(CO_3)_2$	V3LYP	352.336	65.21	6.93	352.414	68.55	270.1	127.5
	Exp	—	—	—	347.1(13)	68.6(13)	336.8	132.0

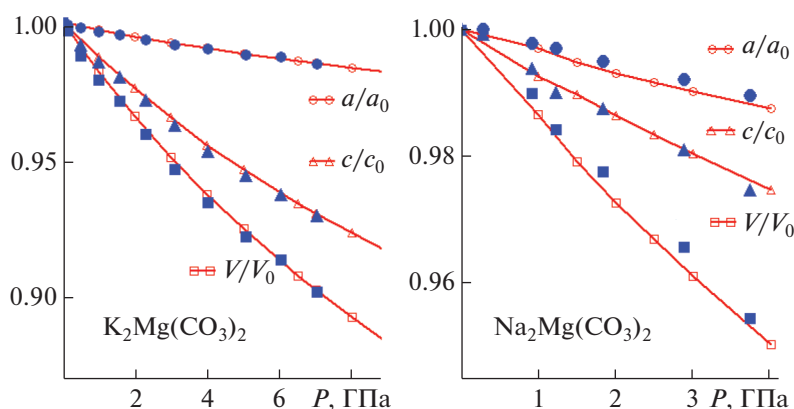


Рис. 2. Зависимость от давления P отношений a/a_0 постоянной решетки a к равносному значению a_0 (кружки), c/c_0 (треугольники) и объема ячейки V/V_0 для $K_2Mg(CO_3)_2$ (слева) и $Na_2Mg(CO_3)_2$ (справа). Сплошная линия — расчет (красный цвет), отдельные фигуры — эксперимент (Golubkova et al., 2015) (синий цвет).

чески несжимаемы, о чем свидетельствуют соответствующие модули. В Na–Mg карбонате B_{C-O} наибольший и он равен 1328 ГПа, а в К–Са наименьший 1023 ГПа. Катионы и анионы располагаются слоями, перпендикулярно оси c , поэтому сжимаемость вдоль нее существенно меньше, так что в К–Mg модули $B_{K-O(6)}$ и $B_{K-O(3)}$ равны соответственно 246.8 и 70.7 ГПа, модуль $B_{Mg-O(6)}$ 209.4 ГПа. В К–Са, в котором радиус катиона Ca^{2+} в октаэдре CaO_6 равен 1.00 Å, что больше чем радиус Mg^{2+} 0.72 Å, модуль $B_{Ca-O(6)}$ меньше 181.6 ГПа, а сжимаемость, соответственно, больше. Такие закономерности не установлены для ионов натрия и калия, где разница радиусов для координационного окружения из девяти атомов кислорода, также велика 1.24 и 1.55 Å (Shannon, 1976).

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Ромбоэдрическая элементарная ячейка двойных карбонатов содержит одиннадцать атомов и, таким образом, всего будет 33 колебательные моды, из которых 3 акустические и 30 — оптические. Для кристаллов симметрии $R3m$ ($R-3$) это будут 4(5) однократные моды симметрии $A_{1g}(A_g)$ и 5 двукратно вырожденные симметрии E_g активны в КР-спектрах, а столько же мод симметрии $A_{2u}(A_u)$ и E_u будут активны в ИК-спектрах. Частоты пяти мод будут проявляться в решеточной области 0–400 cm^{-1} и четырех мод в области внутримолекулярных колебаний атомов CO_3^{2-} . Колебательные моды симметрии $A_{2u}(A_u)$ будут иметь поляризацию $E||z$, $E_u - E||xy$, ось z направлена вдоль оси симметрии третьего порядка. Моды симметрии $A_{1g}(A_g)$ активны для компонент α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} тензора поляризуемости, моды E_g симметрии — α_{xx} , α_{yy} , α_{xy} , α_{xz} , α_{yz} .

На рис. 3 приведены спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света для двойных К–Mg, К–Са, Na–Mg карбонатов, полученные путем гауссова уширения рассчитанных нормальных длинноволновых колебаний. Их волновые числа приведены в табл. 3.

Имеет место удовлетворительное согласие между рассчитанными и экспериментальными спектрами комбинационного рассеяния света, которые получены в условиях окружающей среды для бюклиита в (Арефьев и др., 2019; Logvinova et al., 2019), эйтелита в (Podborodnikov et al., 2018; Sharygin et al., 2021; Bekhtenova et al., 2021; Logvinova et al., 2019; Shatskiy et al., 2013) и они отличаются от любых других карбонатных фаз, содержащих Na, K, Ca и/или Mg (Arefiev et al., 2018). Для К–Са карбоната среднее квадратичное отклонение Δ теоретических частот от данных (Арефьев и др., 2019) равно 13%, в К–Mg от данных (Bekhtenova et al., 2021) — 3%. Расчеты частот для Na–Mg карбоната дают отклонения от экспериментальных (Bekhtenova et al., 2021; Sharygin et al., 2021) 10 и 8% соответственно. Такого же порядка значения Δ будут и для пяти частот, измеренных в (Shatskiy et al., 2013; Logvinova et al., 2019).

Важной энергетической характеристикой фононных спектров кристаллов является энергия нулевых колебаний $E_{ZP} = \sum_{i=1}^N h\nu_i/2$. Для К–Са карбоната она равна 92.30 кДж/моль, К–Mg 95.87 кДж/моль и для Na–Mg 100.16 кДж/моль. В (Duan et al., 2014) на основе расчетов методом псевдопотенциала в базе присоединенных плоских волн и обменно-корреляционного функционала PW91 термодинамических свойств двойных карбонатов $Na_2Mg(CO_3)_2$, $K_2Mg(CO_3)_2$ и $CaMg(CO_3)_2$ были исследованы свойства улавливания CO_2 сорбентными системами M1O (M1: Mg, Ca), M_2CO_3 (M: Na, K). Было показано, что

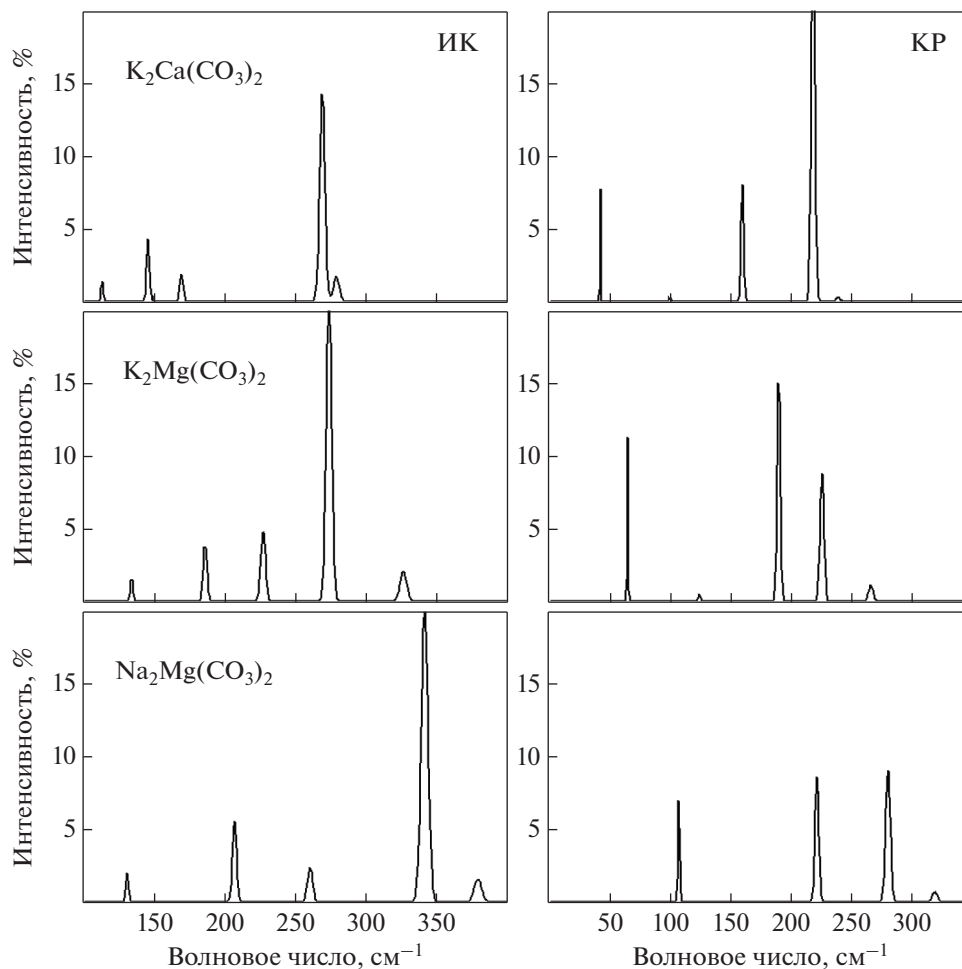


Рис. 3. Рассчитанные спектры инфракрасного поглощения света (ИК, слева) и комбинационного рассеяния света (КР, справа) для решеточной области колебаний атомов в двойных карбонатах.

изменения энергии нулевых колебаний ΔE_{ZP} должны учитываться при термодинамическом анализе реакций захвата CO_2 : $\text{MgO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ (1), $\text{MgO} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 = \text{K-Mg}(\text{CO}_3)_2$ (2), $\text{CaO} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (3).

В настоящей работе, описанным выше методом, были выполнены расчеты структуры и колебательных спектров одианных карбонатов Na_2CO_3 симметрии $C2/m$ (Dusek et al., 2003) и K_2CO_3 симметрии $P21/c$ (Duan et al., 2014). В результате оптимизации структуры для карбоната натрия получены следующие кристаллографические параметры (в скобках эксперимент): $a = 8.896$ (8.920) Å, $b = 5.3047$ (5.245) Å, $c = 6.067$ (6.050) Å, $\beta = 102.43^\circ$ (101.35°), $V = 279.586$ (277.516) Å³. Аналогичные значения для карбоната калия (в скобках эксперимент): $a = 5.6696$ (5.6396) Å, $b = 9.7775$ (9.8391) Å, $c = 7.0260$ (6.8741) Å, $\beta = 98.518^\circ$ (98.703°), $V = 385.184$ (377.042) Å³. E_{ZP} для Na_2CO_3

равна 96.43 кДж/моль, K_2CO_3 кДж/моль. Следует иметь в виду, что в элементарной ячейке карбоната натрия две формульные единицы, в карбонате калия – четыре. Кроме того, для двуокиси углерода получены $r_{\text{C-O}} = 1.1596$ Å, $E_{ZP} = 30.47$ кДж/моль. Мы также использовали данные (Zhuravlev, Atuchin, 2021) для карбонатов щелочноземельных металлов, где для MgCO_3 $E_{ZP} = 102.43$ кДж/моль, CaCO_3 $E_{ZP} = 94.48$ кДж/моль.

Разность полных энергий $\Delta E = \Delta E_{\text{DFT}} + \Delta E_{ZP}$ реакций двойного солеобразования $\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{M1CO}_3 = \text{M}_2\text{M1}(\text{CO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$, $\text{M1}: \text{Mg}, \text{Ca}$) для двойных К–Са, К–Мг, Na–Мг карбонатов равны –19.99, –11.45, –15.96 кДж/моль. Это означает, что эти двойные карбонаты стабильны и могут быть образованы двумя одиночными карбонатами. Для этих реакций ΔE_{ZP} очень малы. Для реакций захвата (1)–(3) получим соответственно –87.88, –83.36 и –173.96 кДж/моль и здесь уже разность энергий нулевых колебаний играет значительно большую роль: 14.61, 11.19, 10.05 кДж/моль. Боль-

Таблица 3. Волновые числа ν_i (см⁻¹), модовые параметры Грюнайзена γ_i нормальных длинноволновых колебаний двойных карбонатов, рассчитанные и измеренные экспериментально (Exp(Ref) в *a* – (Bekhtenova et al., 2021), *b* – (Арефьев и др., 2019), *c* – (Sharygin et al., 2021))

Симметрия	K ₂ Mg(CO ₃) ₂		K ₂ Ca(CO ₃) ₂		Na ₂ Mg(CO ₃) ₂	
	ν_i , (Exp (<i>a</i>))	γ_i	ν_i , (Exp (<i>b</i>))	γ_i	ν_i , (Exp (<i>a</i>), (<i>c</i>))	γ_i
E_g	64.9 (70)	3.658	43.7(68)	2.129	106.3(87,91)	5.056
	189.3 (184)	1.057	161.0(167)	1.142	220.2	1.295
	225.1(230)	1.658	219.3(225)	1.319	278.7(257,262)	1.470
	687.8(689)	0.170	691.0(694)	0.15	713.2(709,710)	0.256
	1389	0.220	1401(1402)	0.213	1405(1407,1411)	0.235
A_{1g}/A_g	124.0(122)	2.427	101.2(107)	2.376	196.5(204,208)	1.345
	265.5(265)	1.016	239.8	1.084	317.5(340)	1.126
	894.4(888)	0.035	889.3(826)	0.021	909.1	–0.01
	1101(1099)	0.262	1097(1093)	0.25	1099(1102,1105)	0.347
E_u	186.5	1.757	146.2	2.344	206.6	1.943
	227.5	0.558	169.8	0.029	260.1	0.982
	274.0	2.190	269.3	1.574	341.0	2.030
	686.1	0.201	689.6	0.178	715.4	0.290
	1427	0.248	1421	0.241	1437	0.220
A_{2u}/A_u	134.5	2.723	113.8	2.258	130.8	0.344
	326.6	1.063	279.2	1.206	378.7	1.653
	876.2	–0.032	867.2	–0.064	877.7	–0.12
	1098	0.258	1093	0.242	1098	0.35

шие отрицательные значения ΔE означают принципиальную возможность осуществления реакций (1)–(3) и, таким образом, образования двойных карбонатов путем поглощения двуокиси углерода.

Для K₂Ca(CO₃)₂ в решеточной области ИК-спектра моде симметрии A_{2u} с волновым числом 113.8 см⁻¹ отвечают колебания атомов калия в направлении оси *z*, а атомов кальция и карбонатной группы в противоположном. Долевая амплитуда атомов калия в этом колебании составляет 42%, кальция – 1%. Для моды с волновым числом 279.2 см⁻¹, наоборот, доминируют атомы кальция (65%), что продиктовано атомными массами катионов $M_K = 38.96$ а.е.м., $M_{Ca} = 39.96$ а.е.м. Для моды симметрии E_u с волновым числом 146.2 см⁻¹ атомы калия (доля в полной амплитуде 44%) смещаются в направлении *x(y)*, а атомы кальция (4%) и карбонатной группы в противоположном. Для моды с волновым числом 169.8 см⁻¹ направления смещения атомов меняется на противоположное, а доля кальция (15%) становится определяющей. Самому интенсивному в ИК-спектре колебанию будет отвечать мода с волновым числом 269.3 см⁻¹, когда и атомы калия и кальция смещаются в одном направлении, а CO₃ в другом. Дипольный момент

формульной единицы в этом случае будет максимальным.

В спектре комбинационного рассеяния также будут активны пять колебаний, из которых только три моды симметрии E_g имеют относительно высокую интенсивность. Моды симметрии A_{1g} с поляризацией преимущественно вдоль оси *z* менее интенсивны и на рис. 3 практически не проявляются. Для этих колебаний атомы калия с общей амплитудной долей в 93% смещаются противоположно друг другу, также как и атомы углерода и кислорода двух карбонатных групп. Для второй моды доля калия уменьшается до 1%, поэтому ее волновое число увеличивается до 239.8 см⁻¹. Атомы кальция в активных в КР колебаниях участия не принимают по условиям симметрии. Для дважды вырожденных колебаний смещения атомов происходит аналогичным образом, но в плоскости *xy*.

В ИК-спектрах K₂Mg(CO₃)₂ характер колебаний атомов в силу симметрии остается прежним, но атомная масса магния $M_{Mg} = 23.98$ а.е.м. меньше, чем кальция, поэтому волновые числа смещаются в большую сторону, а их амплитуда увеличивается. Так самого интенсивного колебания с волновым числом 274.0 см⁻¹ доля магния составляет 47%, а для колебания с волновым числом в

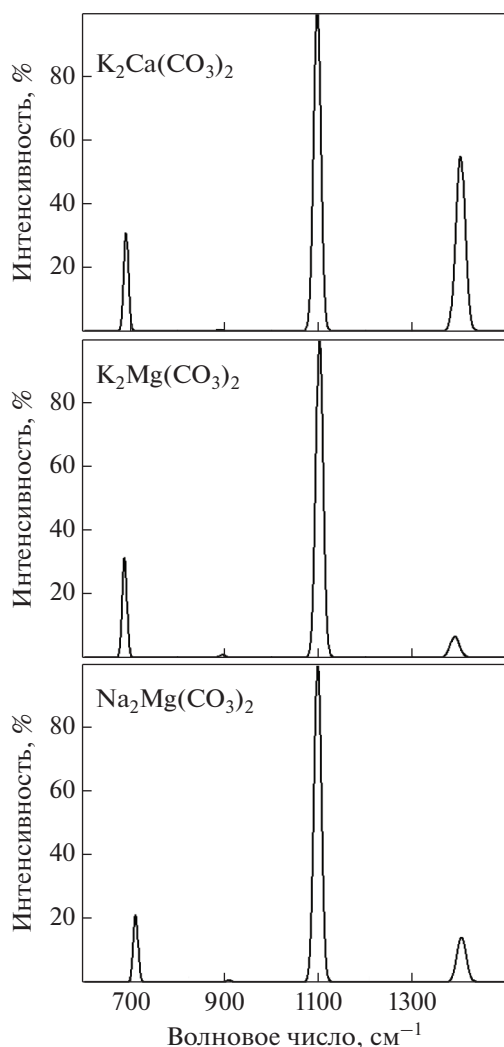


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния света в области внутримолекулярных колебаний атомов в двойных карбонатах.

326.6 см^{-1} и того больше — 84%. В КР-спектре не наблюдается значительного увеличения волновых чисел и изменения интенсивностей.

В $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ в решеточной области ИК-спектра, в отличие от карбонатов симметрии $R3m$, появляется дополнительно колебание, в котором атомы катионов движутся в одном направлении оси z , а не только в разных, как в $\text{K}-\text{Ca}$, $\text{K}-\text{Mg}$. Это дополнительное колебание имеет волновое число 130.8 см^{-1} и доминирующий вклад в него вносят смещения атомов натрия. Атомная масса натрия равна 22.99 а.е.м. , что меньше, чем у калия, поэтому волновые числа в $\text{Na}-\text{Mg}$ смещены в большую сторону, чем в $\text{K}-\text{Mg}$. В КР- также появляется дополнительное колебание. Однако, оно не связано с особенностями колебаний катионов, поскольку магний в них не участвует, а по условиям симметрии атомы натрия должны двигаться в противо-

положных направлениях. Волновое число этой моды равно 196.5 см^{-1} , а амплитуда столь мала, что в спектре оно не проявляется.

Известно (Kim et al., 2018), что свободный ион CO_3^{2-} (симметрия D_{3h}) имеет четыре основные ИК-активных колебания: симметричное растяжение ν_1 (вблизи 1100 см^{-1}), внеплоскостной изгиб ν_2 (800 см^{-1}), вырожденное асимметричное растяжение ν_3 (1400 см^{-1}) и вырожденную плоскостную деформационную моду ν_4 (700 см^{-1}). Такого же типа колебания будут активны и в спектрах комбинационного рассеяния (Арефьев и др., 2019).

В ИК-спектрах исследуемых двойных карбонатов в области внутримолекулярных колебаний атомов CO_3^{2-} доминирует полоса, образованная вырожденной модой симметрии E_u с волновым числом $\sim 1420 \text{ см}^{-1}$. Ее интенсивность составляет в $\text{K}-\text{Ca}$ 5604 км/моль , в $\text{K}-\text{Mg}$ 5011 км/моль и в $\text{Na}-\text{Mg}$ 4788 км/моль . В каждом карбонате эта величина была принята за 100% и от нее в процентах определялась интенсивность на рис. 3. Интенсивность моды ν_4 и ν_1 не превышает 0.1%, а ν_2 — менее 2%. В КР-спектре самой интенсивной является мода ν_1 симметрии A_{1g} (A_g) с волновым числом $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой принята за 100%. В отличие от ИК- спектров, интенсивность колебаний $\nu_2-\nu_4$ имеют заметную интенсивность и соответствующие КР-спектры приведены на рис. 4.

В спектре комбинационного рассеяния $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ наиболее интенсивная полоса ν_1 имеет максимум при 1097 см^{-1} . Область внеплоскостных колебаний ν_2 приходится на 889 см^{-1} , но интенсивность её не превышает 1%. Полоса с максимумом 1401 см^{-1} относится к асимметричной моде растяжения ν_3 , а полоса на 691 см^{-1} к асимметричному плоскостному колебанию ν_4 . В других двойных карбонатах максимумы полос примерно сохраняют свое положение по волновому числу, однако их интенсивность значительно изменяется.

Сопоставление частот колебаний атомов в кристаллической решетке двойных $\text{K}-\text{Ca}$, $\text{K}-\text{Mg}$, $\text{Na}-\text{Mg}$ карбонатов с частотами карбонатов щелочных металлов, карбонатов щелочноземельных металлов (Zhuravlev, Atuchin, 2020) показывает отсутствие видимых совпадений по всему набору $\nu_4-\nu_1$. Для ИК-спектра частоты ν_2 , ν_1 , ν_3 увеличиваются $\nu_{\text{Na}-\text{Mg}} > \nu_{\text{K}-\text{Mg}} > \nu_{\text{K}-\text{Ca}}$ в строгом соответствии с уменьшением атомных масс катионов в ряду $M_{\text{K}-\text{Ca}} > M_{\text{K}-\text{Mg}} > M_{\text{Na}-\text{Mg}}$. Для КР-спектра частоты всегда больше для $\text{Na}-\text{Mg}$ двойного карбоната, но для $\text{K}-\text{Mg}$ и $\text{K}-\text{Ca}$ такой зависимости нет.

С ростом давления расстояния между атомами сокращаются, а частоты колебаний увеличи-

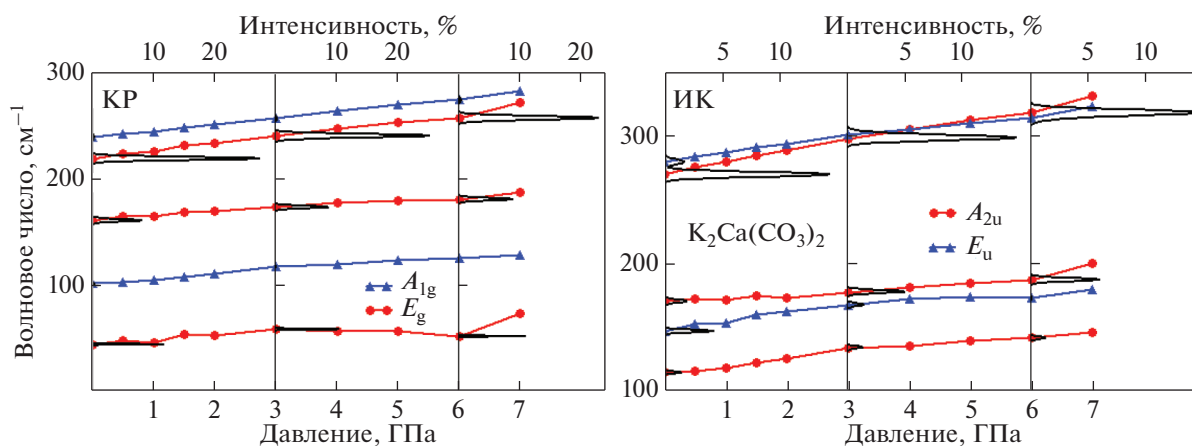


Рис. 5. Зависимость волновых чисел и интенсивностей дважды вырожденных (кружки), однократных (треугольники) колебательных мод $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ от давления, активных в спектре комбинационного рассеяния (слева, КР) и инфракрасного поглощения (справа, ИК).

ваются. Скорость возрастания энергии нулевых колебаний в К–Mg карбонате является максимальной и равна $0.904 \text{ кДж}/(\text{моль ГПа})$, в К–Са это $0.853 \text{ кДж}/(\text{моль ГПа})$, а в Na–Mg $0.843 \text{ кДж}/(\text{моль ГПа})$. На рис. 5 приведены зависимости волновых чисел и интенсивностей от давления для решеточных колебательных мод $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, активных в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения. Волновые числа всех наблюдаемых в КР мод непрерывно и почти линейно увеличиваются с ростом давления. Исключение составляет самая нижняя мода симметрии E_g , для которой квадратичная зависимость $\nu(P)$ интерполируется с коэффициентом корреляции всего 0.88. Интенсивность колебательных мод с ростом давления остается практически неизменной. Волновое число наиболее заметной в КР моды симметрии E_g возрастает с увеличением давления со скоростью $(d\nu/dP)$ $6.42 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$, а ее интенсивность уменьшается с 27% до 23%. Большую скорость возрастания с давлением $5.76 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ показывает мода симметрии A_{1g} , но ее интенсивность увеличивается лишь с 0.3 до 0.5%. Моды симметрии E_u , A_{2u} в этой области частот с давлением также быстро увеличиваются со скоростями 9.40 и $7.47 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$, так, что при 6 ГПа их порядок следования поменялся на 318.0 и 313.8 см^{-1} .

В К–Mg карбонате линейный характер зависимости $\nu(P)$ сохраняется — рис. 6. Можно было ожидать, что для мод симметрии A_{2u} скорость возрастания волновых чисел должна быть больше, нежели для мод симметрии E_u , поскольку модули $B_a > B_c$, однако этого не наблюдается. Для волновых чисел, больших, чем 200 см^{-1} , как в ИК-, так и КР-скорости возрастания для мод E_u , E_g 11.61 , $7.22 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ выше, чем для A_{2u} , A_{1g} 6.71 ,

$5.22 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$. Та же закономерность наблюдается и в двойном Na–Mg карбонате, где соответствующие значения равны 10.61, 6.28 и 9.60, $5.48 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что колебания симметрии E_u происходят в перпендикулярном, а колебания симметрии A_{2u} в параллельном оси z направлениях, где сжимаемость значительно выше.

Вызванные внешним давлением изменения в структуре карбонатов, проявляются в области внутримолекулярных колебаний. Для них модовый параметр Грюнайзена в табл. 3 не превышает 0.4, а скорости возрастания волновых чисел в ИК- и КР-спектрах примерно одинаковые. Однако, между самими этими модами наблюдается существенные различия. Наибольшую скорость имеют колебания типа ν_3 в КР-спектре, которые в ряду К–Са, К–Mg, Na–Mg уменьшаются как 6.62, 5.92, $5.06 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$. Для полносимметричного колебания ν_1 это будут 6.07, 5.57, $5.85 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ и для ν_4 : 2.30, 2.23, $2.80 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$. Особым образом под давлением ведет себя мода ν_2 , которая для двойных карбонатов К–Са, К–Mg в КР-положительная, а для Na–Mg отрицательная. Волновое число моды ν_2 в ИК-спектрах уменьшается с ростом давления для всех карбонатов со скоростью в указанном выше ряду -1.21 , -0.55 , $-1.63 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$. Такое anomalous поведение обусловлено характером колебательного движения, когда атомы углерода в карбонатных группах движутся в одном направлении вдоль z , а атомы кислорода в противоположном. Атомы металлов также смещаются в противофазе, но их амплитуды ничтожно малы. Таким образом, при таком колебании происходит изменение высота пирамиды CO_3^{2-} в сторону ее увеличения. Под давлением высота пирамиды в

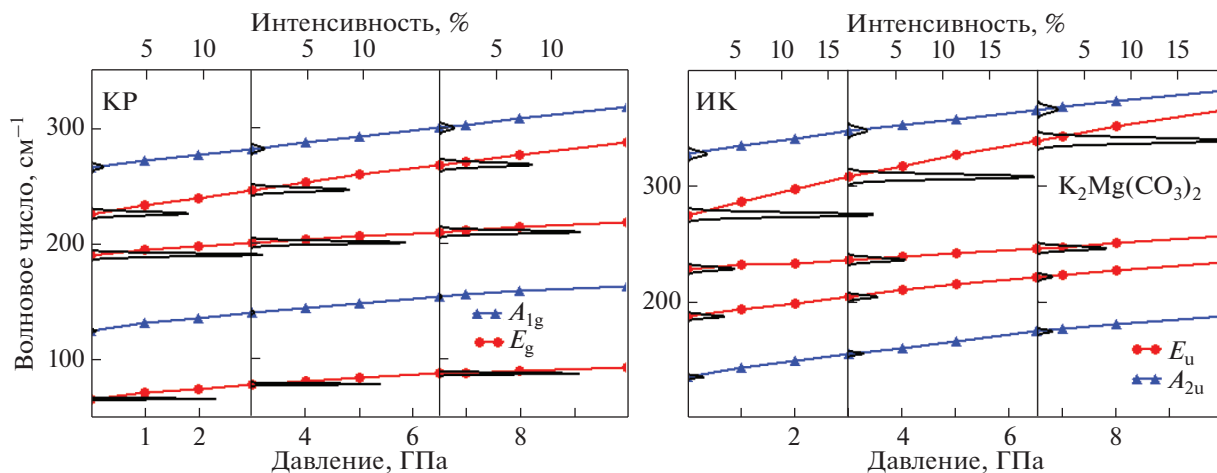


Рис. 6. Зависимость волновых чисел дважды вырожденных (кружки), однократных (треугольники) колебательных мод $K_2Mg(CO_3)_2$ от давления, активных в спектре комбинационного рассеяния (слева, КР) и инфракрасного поглощения (справа, ИК).

K–Mg, наоборот, уменьшается с 0.026 до 0.024 Å при 5 ГПа, что соответствует модулю 72.2 ГПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования зависимостей структурных и колебательных свойств двойных карбонатов $K_2Ca(CO_3)_2$, $K_2Mg(CO_3)_2$, $Na_2Mg(CO_3)_2$ от давления выполнены методами теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP и базисом линейной комбинации локализованных атомных орбиталей программного кода CRYSTAL17.

Объемный модуль упругости убывает в ряду $Na_2Mg(CO_3)_2$, $K_2Mg(CO_3)_2$, $K_2Ca(CO_3)_2$ как 65.2, 51.7, 45.1, а его производная по давлению 6.93, 5.26, 5.25. Имеет место сильная анизотропия, так что сжимаемость вдоль оси c больше, чем вдоль оси a в 2.12, 3.86, 4.79 раза. Связи C–O практически не сжимаемые, а модуль сжимаемости для расстояний Mg–O(6) в $K_2Mg(CO_3)_2$ равен 209 ГПа, что меньше, чем для K–O(6) в 247 ГПа, но больше, чем K–O(3) в 71 ГПа.

Разность полных энергий $\Delta E = \Delta E_{DFT} + \Delta E_{ZP}$, где ΔE_{ZP} энергия нулевых колебаний, для реакций образования двойных карбонатов из одинарных для $K_2Ca(CO_3)_2$, $Na_2Mg(CO_3)_2$, $K_2Mg(CO_3)_2$, отрицательные: –19.99, –15.96, –11.45 кДж/моль, что означает принципиальную возможность их осуществления. Для реакций захвата двуокиси углерода оксидом щелочноземельного металла и карбонатом щелочного с образованием двойных карбонатов получены значения ΔE соответственно –87.88, –173.96, –83.36 кДж/моль.

Максимумы полос спектров инфракрасного поглощения (ИК) и комбинационного рассеяния

(КР) смещаются в сторону больших частот для карбонатов с меньшей атомной массой катиона. В области внутримолекулярных колебаний атомов CO_3^{2-} в ИК-спектре будет доминировать полоса, образованная асимметричным растяжением ν_3 с частотами 1421, 1427, 1437 cm^{-1} . В КР-спектре самой интенсивной является мода типа ν_1 симметрии A_{1g} с частотами 1097, 1101, 1099 cm^{-1} в ряду $K_2Ca(CO_3)_2$, $K_2Mg(CO_3)_2$, $Na_2Mg(CO_3)_2$.

С ростом давления P частоты решеточных колебаний увеличиваются по близкому к линейному закону $\nu(P)$. Для волновых чисел, больших 200 cm^{-1} , как в ИК-, так и КР-спектрах скорости возрастания частот для мод симметрии E_u выше, чем для A_{2u} , несмотря на противоположную сжимаемость соответствующих осей. Для внутримолекулярных колебаний модовый параметр Грюнайзена не превышает 0.4 и наибольшую скорость возрастания волновых чисел с давлением имеют в КР-асимметричные моды растяжения ν_3 . Частоты внеплоскостных деформаций ν_2 в ИК-уменьшаются с ростом давления для всех карбонатов. Полученные зависимости волновых чисел колебательных мод, могут быть использованы для идентификации карбонатов в условиях внешних давлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арефьев А.В., Подбородников И.В., Шацкий А.Ф., Литасов К.Д. (2019) Синтез и рамановские спектры K–Ca карбонатов: $K_2Ca(CO_3)_2$ Бючлиита, фэйрчильдита и $K_2Ca_2(CO_3)_3$ при 1 атм. *Геохимия*. **64**(9), 967–973.
 Arefiev A.V., Podborodnikov I.V., Shatskiy A.F., Litasov K.D. (2019) Synthesis and Raman Spectra of K–Ca Double Carbonates: $K_2Ca(CO_3)_2$ Bütschliite, Fairchildite, and $K_2Ca_2(CO_3)_3$ at 1 Atm. *Geochem. Int.* **57**(9), 981–987.

- Шацкий А.Ф., Литасов К.Д., Пальянов Ю.Н. (2015) Фазовые взаимоотношения в карбонатных системах при P - T параметрах литосферной мантии: обзор экспериментальных данных. *Геология и геофизика*. **56**(1–2), 149–187.
- Arefiev A.V., Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Litasov K.D. (2018) Melting and subsolidus phase relations in the system K_2CO_3 – $MgCO_3$ at 3 GPa. *High Pressure Res.* **38**, 422–439.
- Arefiev A.V., Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Litasov K.D. (2019) The K_2CO_3 – $CaCO_3$ – $MgCO_3$ System at 6 GPa: Implications for Diamond Forming Carbonatitic Melts. *Minerals*. **9**(9), 558.
- Baima J., Ferrabone M., Orlando R., Erba A., Dovesi R. (2016) Thermodynamics and phonon dispersion of pyrope and grossular silicate garnets from ab initio simulations. *Physics and Chemistry of Minerals*. **43**, 137–139.
- Becke A.D. (1993) Density-functional thermochemistry. III The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648.
- Bekhtenova A., Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Litasov K.D. (2021) Phase relations in carbonate component of carbonatized eclogite and peridotite along subduction and continental geotherms. *Gondwana Research*. **94**, 186–200.
- Birch F. (1978) Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K. *J. Geophysical Research*. **83**(B3), 1257–1268.
- Dovesi R., Roetti C., Freyria Fava C., Prencipe M., Saunders V.R. (1991) On the elastic properties of lithium, sodium and potassium oxide. An ab initio study. *Chem. Phys.* **156**, 11–19.
- Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Maschio L., Rérat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. (2018) Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *WIREs Comput Mol Sci*. e1360. <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>
- Duan Y., Zhang K., Li X.S., King D.L., Li B., Zhao L., Xiao Y. (2014) *Ab initio* Thermodynamic Study of the CO_2 Capture Properties of M_2CO_3 ($M = Na, K$)- and $CaCO_3$ -Promoted MgO Sorbents Towards Forming Double Salts. *Aerosol and Air Quality Research*. **14**, 470–479.
- Dusek M., Chapuis G., Meyer M., Petricek V. (2003) Sodium carbonate revisited Locality: synthetic Sample: Gamma phase, $T = 295$ K. *Acta Crystallographica B*, **59**(3), 337–352.
- Effenberger H., Langhof H. (1984) On the aplanarity of the CO_3 group in buetschliite, dipotassium calcium dicarbonate, $K_2Ca(CO_3)_2$: a further refinement of the atomic arrangement. *Acta Crystallographica C*. **40**(7), 1299–1300.
- Fastelli M., Zucchini A., Comodi P., Maturilli A., Alemanno G., Palomba E., Piergallini R. (2021) NIR–MID Reflectance and Emissivity Study at Different Temperatures of Sodium Carbonate Minerals: Spectra Characterization and Implication for Remote Sensing Identification. *Minerals*. **11**(8), 845.
- Golubkova A., Merlini M., Schmidt M.W. (2015) Crystal structure, high-pressure, and high-temperature behavior of carbonates in the $K_2Mg(CO_3)_2$ – $Na_2Mg(CO_3)_2$ join. *American Mineralogist*. **100**(11–12), 2458–2467.
- Grzechnik A., Simon P., Gillet P., McMillan P. (1999) An infrared study of $MgCO_3$ at high pressure. *Physica B: Condens Matter*. **262**(1–2), 67–73.
- Hazen M.R., Hummer D.R., Hystad G., Downs R.T., Golden J.J. (2016) Carbon mineral ecology: Predicting the undiscovered minerals of carbon. *American Mineralogist*. **101**, 889–906.
- Hesse K.-F., Simons B. (1982) Crystal structure of synthetic $K_2Mg(CO_3)_2$. *Zeitschrift für Kristallographie*. **161**, 289–292.
- Inerbaev T., Gavryushkin P., Litasov K., Abuova F., Akilbekov A. (2017) P - V - T equation of state and thermoelastic properties of shortite $Na_2Ca_2(CO_3)_2$ from first principles. *Вестник Карагандинского университета. Серия “Физика”*. **88**(4), 24–34.
- Knobloch D., Pertlik F., Zemann J. (1980) Crystal structure refinements of buetschliite and eitelite: a contribution to the stereochemistry of trigonal carbonate minerals Note: synthetic. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. **1980**, 230–236.
- Kim K.-Y., Kwak J.-S., Oh K.-R., Atila G., Kwon Y.-U. (2018) Formation and crystal structure of a new double carbonate phase between Na and Cd. *J. Solid State Chemistry*. **267**, 63–67.
- Lee C., Yang W., Parr R.G. (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*. **37**, 785–789.
- Litasov K., Shatskiy A., Podborodnikov I., Arefiev A. (2020) Phase Diagrams of Carbonate Materials at High Pressures, with Implications for Melting and Carbon Cycling in the Deep Earth. In book: Carbon in Earth’s Interior, Geophysical Monograph 249, Edited by Craig E. Manning, Jung-Fu Lin, and Wendy L. Mao. 137–165. <https://doi.org/10.1002/9781119508229.ch14>
- Logvinova A.M., Shatskiy A., Wirth R., Tomilenko A.A., Ugap’eva S.S., Sobolev N.V. (2019) Carbonatite melt in type Ia gem diamond. *Lithos*. **342–343**, 463–467.
- Maschio L., Kirtman B., Rerat M., Orlando R., Dovesi R. (2013) *Ab initio* analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. I. Theory. *J. Chem. Phys.* **139**, 164101. <https://doi.org/10.1063/1.4824442>
- Monkhorst H.J., Pack J.D. (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*. **13**, 5188.
- Pabst A. (1973) The crystallography and structure of eitelite, $Na_2Mg(CO_3)_2$. *American Mineralogist*. **58**, 211–217.
- Pabst A. (1974) Synthesis, properties and structure of $K_2Ca(CO_3)_2$, buetschliite. *American Mineralogist*. **59**, 353–358.
- Pascale F., Zicovich-Wilson C.M., Lopez F., Civalleri B., Orlando R., Dovesi R. (2004) The calculation of the vibration frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code. *J. Comput. Chem.* **25**, 888–897.
- Podborodnikov I.V., Shatskiy A., Arefiev A.V., Chanyshiev A.D., Litasov K.D. (2018) The system Na_2CO_3 – $MgCO_3$ at 3 GPa. *High Pressure Research*. **38**(2), 281–292.
- Shannon R.D. (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Sharygin I.S., Golovin A.V., Korsakov A.V., Pokhilenko N.P. (2013) Eitelite in sheared peridotite xenoliths from Udachnaya-East kimberlite pipe (Russia) – a new locality and host rock type. *Eur. J. Mineral.* **25**, 825–834.

- Sharygin I.S., Golovin A.V., Tarasov A.A., Dymshits A.M., Kovaleva E. (2021) Confocal Raman spectroscopic study of melt inclusions in olivine of mantle xenoliths from the Bultfontein kimberlite pipe (Kimberley cluster, South Africa): Evidence for alkali rich carbonate melt in the mantle beneath Kaapvaal Craton. *J. Raman Spectrosc.* **53**(3), 508–524.
- Shatskiy A., Gavryushkin P.N., Sharygin I.S., Litasov K.D., Kupriyanov I.N., Higo Y., Borzdov Y.M., Funakoshi K., Palyanov Y.N., Ohtani E. (2013) Melting and subsolidus phase relations in the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--MgCO}_3 \pm \text{H}_2\text{O}$ at 6 GPa and the stability of $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ in the upper mantle. *American Mineralogist*. **98**, 2172–2182.
- Taniguchi T., Dobson D., Jones A.P., Rabe R., Milledge H.J. (1996) Synthesis of cubic diamond in the graphite-magnesium carbonate and graphite- $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ systems at high pressure of 9–10 GPa region. *J. Mater. Res.* **11**(10), 2622–2632.
- Valenzano L., Torres F.J., Doll K., Pascale F., Zicovich-Wilson C.M., Dovesi R. (2006) *Ab Initio* study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds; the case of CaCO_3 calcite. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. **220**(7), 893–912.
- Zhang K., Li X.S., Duan Y., King D.L., Singh P., Li L. (2013) Roles of double salt formation and NaNO_3 in Na_2CO_3 -promoted MgO absorbent for intermediate temperature CO_2 removal. *International J. Greenhouse Gas Control*. **12**, 351–358.
- Zhuravlev Yu.N., Atuchin V.V. (2020) Comprehensive Density Functional Theory Studies of Vibrational Spectra of Carbonates. *Nanomaterials*, **10**(11), 2275. <https://doi.org/10.3390/nano10112275>
- Zhuravlev Y.N., Atuchin V.V. (2021) First-Principle Studies of the Vibrational Properties of Carbonates under Pressure. *Sensor*. **21**, 3644. <https://doi.org/10.3390/s21113644>

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БРАЗИЛИАНИТА (ПО КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ)

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

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова Геологический факультет,
Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

*e-mail: logor48@mail.ru

**e-mail: ygriksenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.

После доработки 12.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Исследован бразилианит $\text{Na}_{0.91}\text{Al}_{3.03}(\text{PO}_4)_{1.98}(\text{OH})_{4.06}$ (Галилея, Минас-Жерайс, Бразилия) методами термического и электронно-микронного анализа, порошковой рентгенографии, ИК, КР и ЭПР спектроскопии. Методом ЭПР установлено, что особенностью исследованного образца является присутствие структурной примеси ванадия. Методом калориметрии растворения в расплаве бората свинца $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ на микрокалориметре Кальве “Setaram” (Франция) определена энтальпия образования бразилианита $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ из элементов $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) = -5322.3 \pm 5.1 \text{ кДж/моль}$. Оценено значение абсолютной энтропии $S^0(298.15 \text{ K}) = 303.8 \pm 0.9 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$, рассчитаны энтропии образования $\Delta_f S^0(298.15 \text{ K}) = -1407.1 \pm 1.1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ и энергия Гиббса образования из элементов $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K}) = -4902.8 \pm 5.1 \text{ кДж/моль}$.

Ключевые слова: бразилианит, порошковая рентгенография, ИК спектроскопия, КР спектроскопия, ЭПР спектроскопия, термический анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

DOI: 10.31857/S0016752522110103

ВВЕДЕНИЕ

Бразилианит — основной фосфат натрия и алюминия $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. В качестве изоморфных примесей в позициях катионов может содержать Fe, Mn, Ba, Sr, Ca, Mg, Na, K, в позиции гидроксильных групп — F и Cl, а анион $[\text{PO}_4]^{3-}$ может замещаться на $[\text{VO}_4]^{3-}$ или $[\text{AsO}_4]^{3-}$. Впервые бразилианит был найден в 1944 году в пегматитах Коррежу-Фриу в районе Линополис (штат Минас-Жерайс, Бразилия) и назван по месту своего первого обнаружения. В настоящее время самыми значительными месторождениями бразилианита являются бразильские штаты Эспириту-Санту и Минас-Жерайс, где найденные кристаллы бразилианита достигают размеров $12 \times 8 \text{ см}$. Он встречается также в пегматитах некоторых стран Европы (Австрии, Германии, Чехии) и Северной Америки (США и Канаде).

В большинстве случаев бразилианит описывается как относительно низкотемпературный гидротермальный минерал в богатых фосфатами зонах гранитных пегматитов. Он встречается вместе с кварцем, мусковитом, турмалином, бериллом, иногда

образует сростания с другими, в том числе и самыми низкотемпературными фосфатами — фторапатитом, дзанадзитом $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, горманитом $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сузалитом $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, скорцалитом $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, бераунитом $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_5^{3+}(\text{PO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чилдренитом $\text{Fe}^{2+}\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, дюфренитом $\text{CaFe}_2^{2+}\text{Fe}_{10}^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, фронделитом $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$, джанситом $\text{CaFe}^{2+}\text{Mg}_2\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, росшеритом $\text{Ca}_2\text{Mn}_5^{2+}\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сабугалитом $\text{NaAl}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, штрунцитом $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, уиллиитом $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mn})(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (Kostov, Dencheva, 2017). Бразилианит также образуется в результате метасоматического замещения минералов ряда амблигонит — монтебразит в участках пегматитовых тел, которые пересекаются более

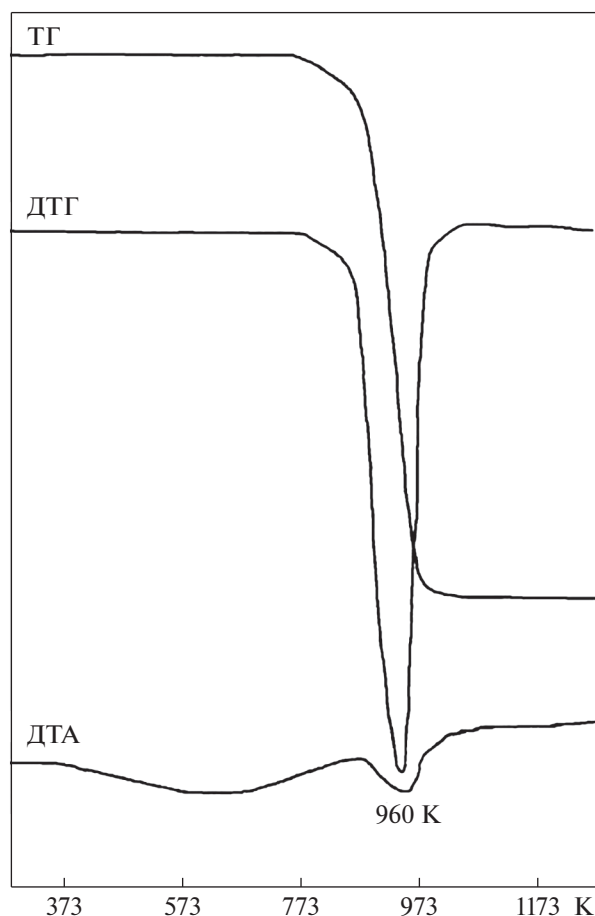


Рис. 1. Термограмма изученного бразилианита.

поздними гидротермальными жилами. Амблигонит $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$ при температурах выше 480°C в результате $\text{OH} \rightarrow \text{F}$ обмена замещается монтебразитом $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (Baldwin et al., 2000). Натромонтебразит $\text{NaAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ образуется при температурах ниже 450°C , когда происходит выщелачивание лития с заменой его на Na. Бразилианит завершает этот процесс, замещая натромонтебразит в ассоциации с фторапатитом.

Бразилианит кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/b$, $Z = 4$). Структура состоит из цепочек октаэдров $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ и $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$, объединённых общими ребрами; цепи соединены через общие углы PO_4 тетраэдрами, образуя трехмерный каркас с атомами Na, находящимися в искаженных полостях, располагающихся вдоль оси $[100]$ (Gatta et al., 2013).

Имеющаяся в литературе информация о бразилианите представлена результатами физико-химических исследований этого минерала из месторождений Бразилии и Намибии. Изучение структуры и определение параметров элементарной ячейки было проведено нейтронографиче-

ским (Gatta et al., 2013) и рентгенографическим (Gatehouse, Miskin, 1974; Šobic et al., 2011; Kostov, Dencheva, 2017) методами. КРС и ИК спектроскопические исследования были выполнены в работе (Frost, Xi, 2012). Результаты ЭПР-спектроскопического изучения представлены в (Hill, Lehmann, 1978; Requardt et al., 1982; Landrath, Lehmann, 1987; Dencheva, Kostov, 2016).

Определение термодинамических свойств бразилианита и других фосфатов способствует развитию термодинамического моделирования процессов позднепегматитовой фосфатной минерализации. Настоящая работа является продолжением цикла исследований термодинамических свойств природных водных и гидроксилсодержащих фосфатов различного состава: вивианита $\text{Fe}^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ogorodova et al., 2017), псевдомалахита $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ (Огородова и др., 2018), анапайта $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Огородова и др., 2018), бобьерита $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и ковдорскита $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Огородова и др., 2020).

Целью настоящей работы является определение термодинамических свойств одного из гидроксилсодержащих природных фосфатов – бразилианита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования и характеристика образца

Для исследований был выбран образец бразилианита № 84813 из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (район Галилея, штат Минас-Жерайс, Бразилия). Образец представлен фрагментами прозрачных кристаллов светло-желтого цвета с зеленоватым оттенком размером до 8 мм в ассоциации с пластинчатыми выделениями мусковита и кварцем.

Термическое поведение минерала было изучено на дериватографе “Q-1500D” (Венгрия) от комнатной температуры до 1273 К, скорость нагрева составляла 20 К/мин, масса образца – 46.0 мг. На термогравиметрической кривой ТГ (рис. 1) в интервале 793–1063 К наблюдается потеря массы образца 10.3 мас. %, соответствующая его дегидроксилированию. На кривой ДТА этот процесс отражается эндотермическим пиком с максимумом при 960 К.

Химический анализ был выполнен на сканирующем электронном микроскопе с вольфрамовым термоэмиссионным катодом “JSM-6480LV” (Jeol Ltd., Япония), оборудованном энергодисперсионным спектрометром “X-Max-50” (Oxford Instruments Ltd., GB), при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 10.05 ± 0.05 нА. Обработка данных была произведена в программе INCA (Oxford Instruments, v. 22).

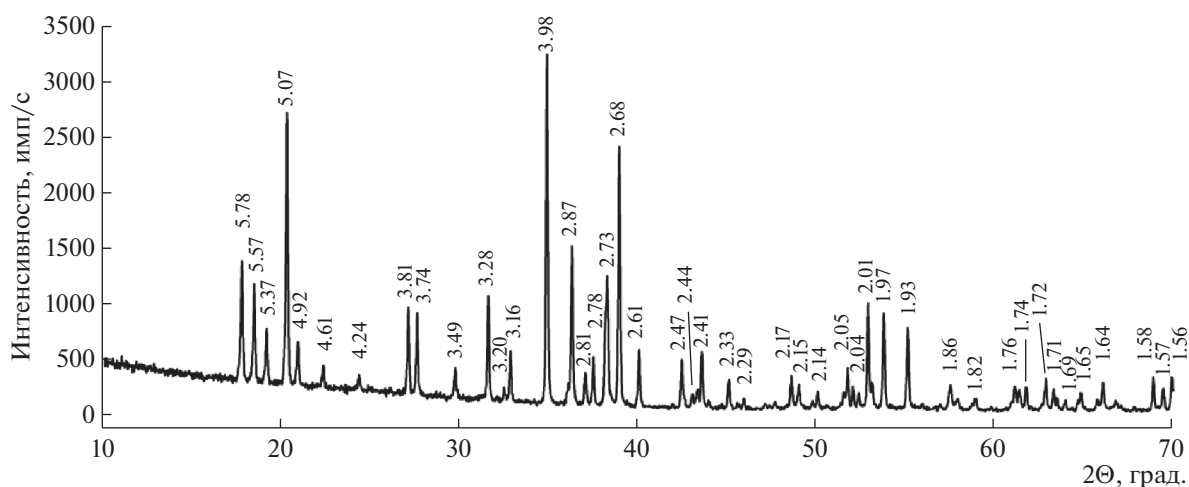


Рис. 2. Порошковая дифрактограмма изученного бразилианита, межплоскостные расстояния указаны в Å.

По данным микронзондового и термогравиметрического анализов был получен следующий химический состав изученного минерала (мас. %): Na_2O 7.84, BaO 0.01, Al_2O_3 43.49, P_2O_5 39.07, H_2O 10.3. Рассчитанная на 10 зарядов химическая формула минерала $\text{Na}_{0.91}\text{Al}_{3.03}(\text{PO}_4)_{1.98}(\text{OH})_{4.06}$ близка к идеальной $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, на которую и были рассчитаны все полученные в настоящей работе термодинамические величины.

Рентгенографическое изучение было проведено на порошковом дифрактометре “STOE-STADI MP” (Германия) с изогнутым Ge(III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 0.178897 \text{ Å}$). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора с углом захвата 5° по углу 2θ с шириной канала 0.02° .

Полученный спектр (рис. 2) соответствует спектру бразилианита из пегматитов Бразилии согласно базам данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-070-1004).

ИК-спектроскопическое исследование было выполнено на Фурье-спектрометре “ФСМ-1201” (Россия) в режиме пропускания на воздухе при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} , накопление сигнала осуществлялось в течение 20 сканов при разрешении 4 см^{-1} . Был изучен образец, приготовленный в виде суспензии 4 мг порошка минерала в вазелиновом масле. Приготовленная суспензия наносилась на пластинку из бромида калия, которая также была использована и в качестве образца сравнения до нанесения на нее минеральной суспензии.

Спектр ИК-поглощения (рис. 3) согласуется со спектрами образцов бразилианита из рудника Коррежу-Фриу (Frost, Xi, 2012) и района Консельейру-Пена (Chukanov, 2014), расположенных в штате Минас-Жерайс (Бразилия).

КР-спектроскопическое изучение было проведено на рамановском микроскопе “EnSpectrR 532” (Россия). Длина волны лазерного излучения равнялась 532 нм, выходная мощность луча составляла 7–8 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение — около 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна при увеличении 40х равнялся 20 мкм. Спектр был получен в диапазоне от 100 до 4000 см^{-1} на неориентированном образце в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 100 экспозициям.

Полученный спектр КРС (рис. 4) также согласуется со спектром образца из рудника Коррежу-Фриу, представленным в (Frost, Xi, 2012), и с данными электронной базы RRUFF (Data base of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals). Описание полученных спектров может быть выполнено с использованием результатов работ (Farmer, 1974; Накамото, 1991; Frost, Xi, 2012).

В высокочастотной спектральной области обоих спектров (рис. 3 и 4) зарегистрированы по три интенсивные полосы, относящиеся к валентным колебаниям гидроксильных групп, с максимумами поглощения в ИК-спектре при 3476, 3420 и 3278 см^{-1} и с максимумами интенсивностей рассеяния в спектре КР при 3466, 3414 и 3250 см^{-1} . Наличие трех компонентов с различными частотами указывает на существование в структуре минерала по крайней мере трех неэквивалентных структурных позиций гидроксильных групп, причем сдвиг максимумов полос поглощения и линий рассеяния в низкочастотную область в соот-

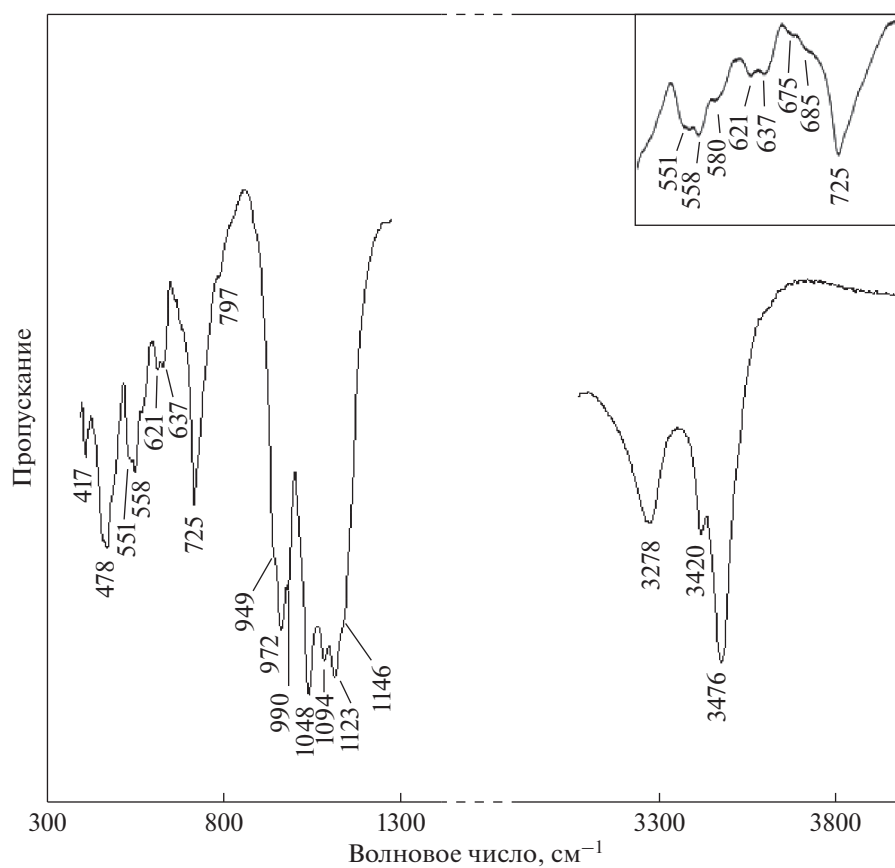


Рис. 3. Спектр ИК-поглощения изученного бразилиanita.

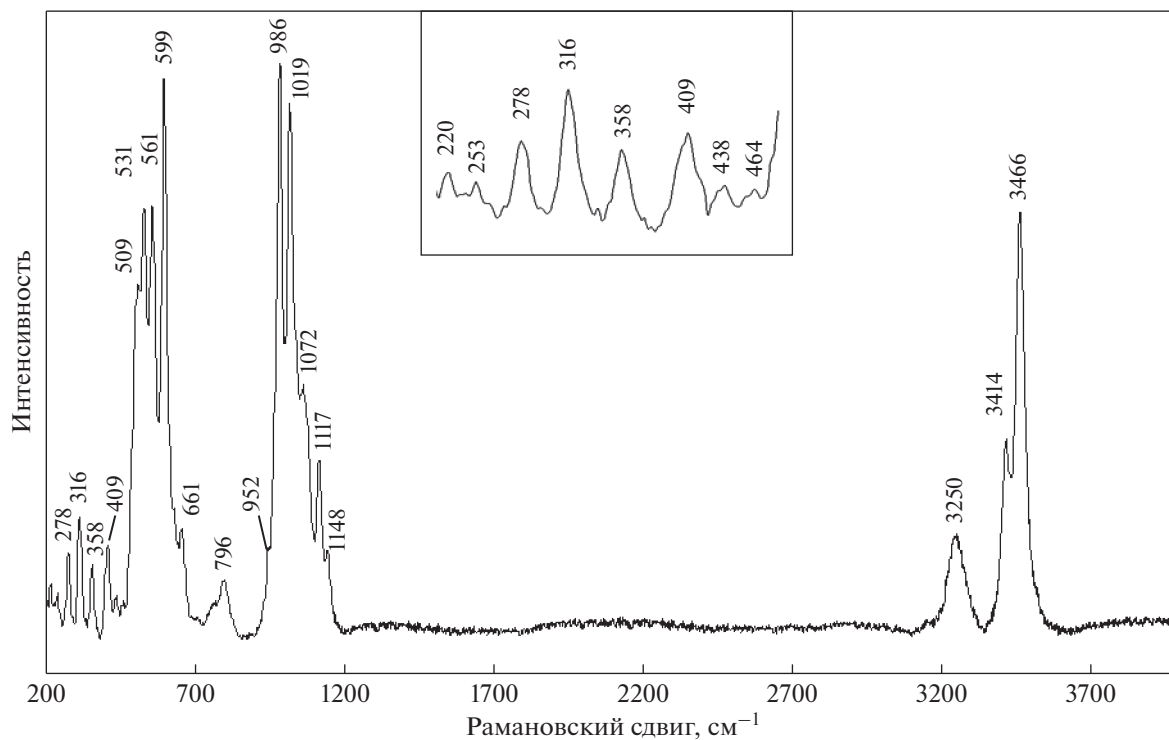


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния изученного бразилиanita.

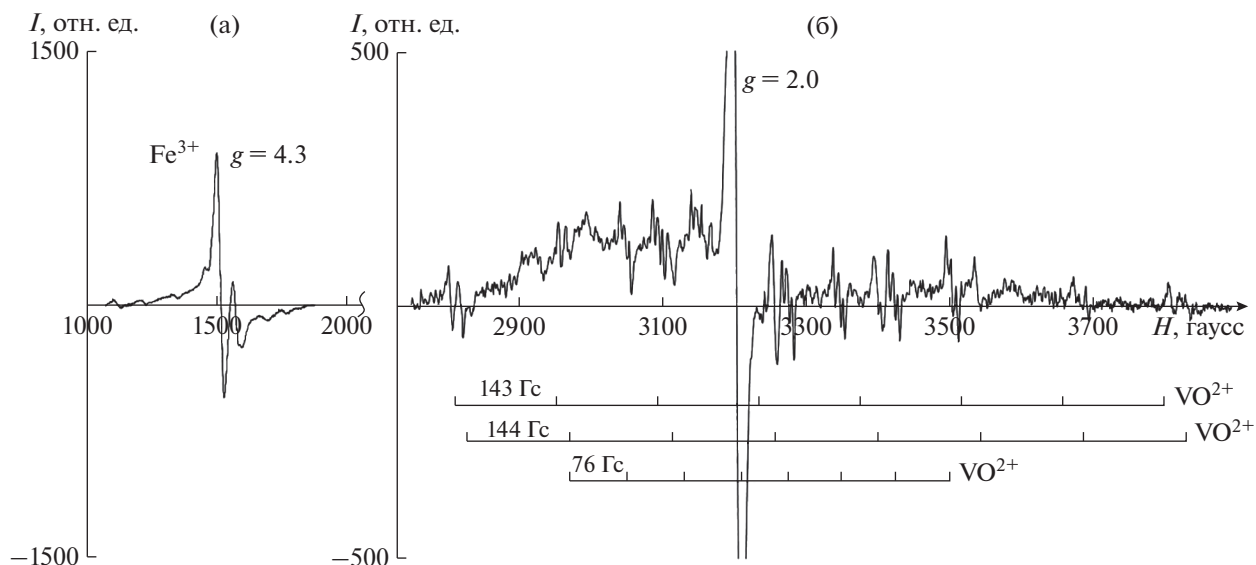


Рис. 5. Спектр ЭПР изученного бразилиanita; вектор напряженности магнитного поля ($\vec{H} \parallel b$).

ветствии с (Farmer, 1974) может указывать на присутствие аниона $(\text{HOPo}_3)^{2-}$.

Серия полос ИК поглощения с волновыми числами 1146 плечо, 1123, 1094, 1048 см^{-1} и линий КР рассеяния частотами 1148 плечо, 1117, 1072 и 1019 см^{-1} относятся асимметричным валентным колебаниям ν_3 аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$. Интенсивная линия КР рассеяния с частотой 986 см^{-1} (рис. 4) и полоса поглощения малой интенсивности с волновым числом 990 плечо см^{-1} в ИК спектре (рис. 3) приписываются полносимметричным валентным колебаниям ν_1 аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$. Плечо слабой интенсивности при 952 см^{-1} (рис. 4) и полосы поглощения при 972 и 949 плечо см^{-1} (рис. 3) относятся к валентным колебаниям аниона $(\text{HOPo}_3)^{2-}$ (Farmer, 1974).

Серия полос ИК (рис. 3 и врезка) поглощения с волновыми числами 797 плечо, 725, 685 плечо, 675 плечо, 637, 621, 580 плечо, 558 и 551 см^{-1} , а также серия линий КР (рис. 4) рассеяния с частотами при 796, 661, 599, 561, 531 и 509 плечо см^{-1} приписываются деформационным колебаниям ν_4 тетраэдров $(\text{PO}_4)^{3-}$ и деформационным колебаниям аниона $(\text{HOPo}_3)^{2-}$.

Полосы ИК поглощения (рис. 3) с волновыми числами 478 и 417 см^{-1} , а также линии рассеяния (рис. 4, врезка) со слабой интенсивностью при 464, 438 см^{-1} и линия при 409 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям ν_2 тетраэдров $(\text{PO}_4)^{3-}$. Линии рассеяния (рис. 4, врезка) в спектральной области ниже 400 см^{-1} приписываются к трансляционным колебаниям катионов и решеточным модам.

ЭПР спектроскопическое исследование бразилиanita было проведено на ЭПР спектрометре “Varian E-115” (США–Швейцария) в X-диапазоне (~ 9.4 ГГц) при амплитуде модуляции 0.1 мТл с частотой модуляции 100 кГц и мощностью СВЧ излучения 5 мВт на кристалле бразилиanita размерами $8 \times 3 \times 2$ мм. Чувствительность метода позволяет обнаруживать свободные радикалы в количестве, начиная с 10^{-10} моля (Блюменфельд и др., 1962; Кукаев и др., 2014).

Спектр ЭПР исследованного образца имеет сложную структуру, образованную наложением сигналов от нескольких различных ЭПР-центров. В области $g \approx 4.3$ регистрируется сильно анизотропный сигнал (рис. 5a), обусловленный примесными катионами Fe^{3+} согласно (Requardt et al., 1982; Dencheva, Kostov, 2016). Эта примесь в значительной мере отвечает за зеленоватый оттенок изученного бразилиanita и является характерной для него. В области $g \approx 2.0$ зафиксирован интенсивный сигнал (рис. 5b), за который, в соответствии с (Hill, Lehmann, 1978; Requardt et al., 1982; Landrath, Lehmann, 1987; Dencheva, Kostov, 2016) суммарно отвечают структурные дефекты полиэдров Al^{3+} и P^{5+} .

Наряду с сигналами от ЭПР центров, описанных ранее, в спектре исследованного образца (рис. 5b) был зарегистрирован слабый по интенсивности многокомпонентный сигнал, не зафиксированный в упомянутых выше ЭПР исследованиях. Этот спектр образован тремя частично перекрывающимися октетами линий с расщеплением до 144 Гс, что указывает на сильное сверхтонкое взаимодействие с ядром, обладающим магнитным моментом $7/2$. Линии октетов отчетливо рас-

щепляются на отдельные пики, являясь дублетами и триплетами; однако при каждой отдельной ориентировке кристалла во внешнем магнитном поле отчетливо разрешаются на отдельные пики лишь часть из них.

Принимая во внимание природное происхождение исследованного образца, распространенность в природе химических элементов, которые могут выступать в качестве незначительных примесей, а также значительный магнитный момент ядра, можно предположить, что полученный многокомпонентный ЭПР спектр (рис. 5б) принадлежит катиону $^{51}\text{V}^{4+}$ с одним неспаренным электроном и спином равным $s_i = 1/2$, обеспечивающим парамагнитные свойства. Ванадий занимает 20 место по распространенности в Земной коре, изотоп $^{51}\text{V}^{4+}$ стабилен, составляет 99.75% среди природных изотопов ванадия и имеет магнитный момент ядра $s_j = 7/2$.

Во внешнем магнитном поле энергетический уровень неспаренного электрона со спином $s_i = 1/2$ расщепляется на два ($m_i = 2s_i + 1$). За счет взаимодействия с магнитным моментом ядра каждый из этих уровней в свою очередь расщепляется еще на 8 подуровней ($m_j = 2s_j + 1$). Поскольку правилами отбора разрешены только переходы, для которых $\Delta m_i = \pm 1$ и $\Delta m_j = 0$, то в ЭПР спектре одиночного катиона $^{51}\text{V}^{4+}$ может быть зарегистрирован сигнал, состоящий из восьми компонент. В свою очередь, наличие в спектре трех октетов линий указывает на занимаемые парамагнитным центром три неэквивалентные позиции, соответствующие трем позициям Al^{3+} в кристаллической структуре бразилианита. Компенсация заряда при вхождении $^{51}\text{V}^{4+}$ в позицию Al^{3+} , вероятно, может достигаться редукцией одной из окружающих $^{51}\text{V}^{4+}$ групп OH^- до O^{2-} . При этом теряющий H^+ кислород может образовывать с ванадием двойную связь, формируя группу VO^{2+} . Такая связь укорачивает соответствующее расстояние $\text{V}-\text{O}$, дополнительно искажая несовершенный координационный октаэдр, причем существуют несколько вариантов такого искажения – по числу атомов кислорода, способных потерять H^+ и образовывать двойную связь. Таким образом, возникают различные варианты размещения ванадия в виде группы VO^{2+} для каждого полиэдра Al^{3+} в кристаллической структуре, что также может приводить к дополнительному расщеплению пиков ЭПР спектра на две или три компоненты.

С другой стороны, можно было бы предположить, что расщепление составляющих октеты сигналов объясняется суперсверхтонким взаимодействием VO^{2+} с оставшимися в составе координационного полиэдра протонами, однако практически аналогичные триплетные структуры в спектре ванадиевого парамагнитного центра опи-

саны в (Гейфман и др., 1998) в кристаллической структуре $\alpha\text{-RbTiOPO}_4$, при очевидном отсутствии в ней групп OH^- . Следует отметить, что описания катиона VO^{2+} в качестве парамагнитного центра в бразилианите пока не встречено, однако упоминание о его возможном существовании в структуре есть в работе (Dencheva, Kostov, 2016).

Сделанное предположение о присутствии примеси $^{51}\text{V}^{4+}$ и возможности образования комплекса VO^{2+} в составе исследованного бразилианита позволяет объяснить сложную структуру полученного ЭПР спектра. Однако получить подтверждение наличия примеси ванадия в исследованном образце другими методами не удалось, вероятно, потому, что его концентрация ниже порогов чувствительности методов, примененных в данной работе.

Термохимическое исследование

На высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве “Setaram” (Франция) было проведено определение энтальпии образования бразилианита методом калориметрии растворения в расплаве – растворителе состава $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Растворение осуществлялось на воздухе методом “сброса”: фрагменты образца бразилианита массой 3–9 ($\pm 2 \times 10^{-3}$) мг сбрасывали от комнатной температуры в калориметр с расплавом, находящимся при $T = 973 \text{ K}$; измеренный при этом тепловой эффект включал приращение энтальпии образца $[(H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}))]$ и энтальпию его растворения $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$. При использовании 30 г растворителя и проведении 6–8 экспериментов в одной порции расплава соотношение растворенное вещество – растворитель можно было отнести к бесконечно разбавленному раствору с пренебрежимо малой энтальпией смешения. Калибровку микрокалориметра проводили методом “сброса” эталонного вещества – платины в расплав в условиях экспериментов по растворению, при этом измерялось только приращение энтальпии $\text{Pt}[(H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}))]$, референсные значения для которого заимствовались из (Robie, Hemingway, 1995).

Среднее значение величины $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$ из 7 экспериментов, проведенных на микрокалориметре Кальве, составило $1178.9 \pm 10.4 \text{ Дж/г} = 426.7 \pm 3.8 \text{ кДж/моль}$ ($M = 361.91 \text{ г/моль}$), погрешности определены с вероятностью 95%.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРАЗИЛИАНИТА $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$

Энтальпия образования из элементов была рассчитана с использованием полученных калориметрических данных и термохимического цикла,

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

Компонент	$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298.15\text{ K})^a$
$\text{Na}_2\text{O(к.)}$	-111.8 ± 0.8^b	414.8 ± 0.3
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{корунд})$	107.38 ± 0.59^b	1675.7 ± 1.3
$\text{P}_2\text{O}_5(\text{к.})$	-326.5 ± 1.2^r	1504.9 ± 0.5
$\text{Al(OH)}_3(\text{гипсцит})$	172.6 ± 1.9^d	1293.1 ± 1.2

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

^b По данным (Kiseleva et al., 2001).

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

^г По данным (Ushakov et al., 2001).

^д По данным (Огородова и др., 2011).

Таблица 2. Термодинамические свойства бразилианита $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, полученные в настоящей работе

$-\Delta_f H^0(298.15\text{ K}), \text{ кДж/моль}$	$S^0(298.15\text{ K}), \text{ Дж/(моль K)}$	$-\Delta_f S^0(298.15\text{ K}), \text{ Дж/(моль K)}$	$-\Delta_f G^0(298.15\text{ K}), \text{ кДж/моль}$
5322.3 ± 5.1^a	303.8 ± 0.9^b	1407.1 ± 1.1^b	4902.8 ± 5.1^r

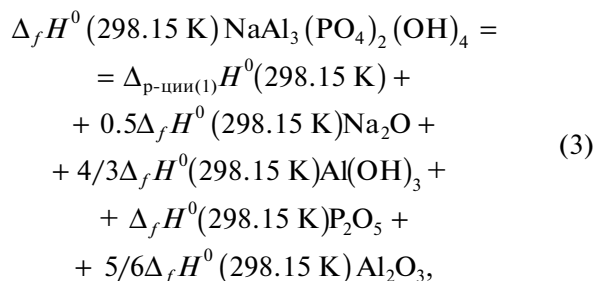
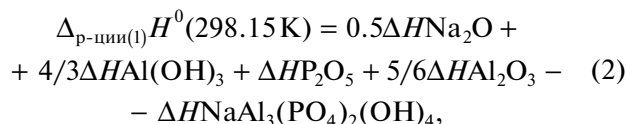
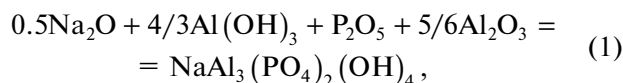
Примечания. ^a Определено методом расплавной калориметрии растворения.

^b Оценено по аддитивной схеме.

^в Рассчитано с использованием данных по $S^0(298.15\text{ K})$ элементов, входящих в состав бразилианита (Robie, Hemingway, 1995).

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

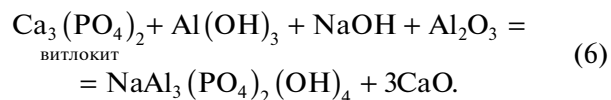
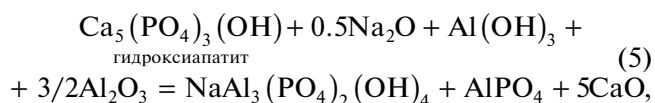
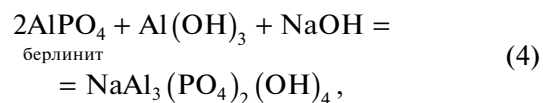
включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, по реакции (1) и уравнениям (2) и (3).



где $\Delta H = [H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})]$ — термохимические данные для бразилианита, оксидов натрия, фосфора, алюминия и гидроксида алюминия (табл. 1); $\Delta_f H^0(298.15\text{ K})$ — значения энтальпий образования из элементов оксидов и гидроксида алюминия (табл. 1). Полученное значение энтальпии образо-

вания бразилианита из элементов $\Delta_f H^0(298.15\text{ K})$ приведено в табл. 2.

Энергия Гиббса образования из элементов. Необходимо для расчета энергии Гиббса значение абсолютной энтропии бразилианита было рассчитано по аддитивной схеме по реакциям (4), (5) и (6) с использованием справочных данных по $S^0(298.15\text{ K})$ для компонентов этих реакций из (Robie, Hemingway, 1995).



Значение $S^0(298.15\text{ K})$ бразилианита (табл. 2) было рассчитано как среднее из полученных по уравнениям (4), (5) и (6) величин: 314.4 ± 0.8 , 291.5 ± 2.1 и 305.4 ± 1.7 Дж/(моль K) соответственно. Значение $\Delta_f S^0(298.15\text{ K})$ бразилианита (табл. 2) было рассчитано с использованием данных по $S^0(298.15\text{ K})$ для элементов, входящих в состав минерала (Ro-

bie, Hemingway, 1995). Значение $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$ бразилианита, вычисленное с учетом полученных данных по энтропии и энтальпии его образования, приведено в табл. 2.

Полученные впервые значения фундаментальных термодинамических констант бразилианита могут быть включены в базу термодинамических данных по минералам для построения моделей природного минералообразования, а также могут быть использованы при создании технологических схем получения синтетических аналогов.

Порошковый дифрактометр, сканирующий электронный микроскоп, инфракрасный Фурье-спектрометр, рамановский микроскоп, дериватограф, спектрометр ЭПР и микрокалориметр Тиана–Кальве установлены на геологическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. (1962) *Применение электронного парамагнитного резонанса в химии*. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 240 с.
- Гейфман И.Н., Головина И.С., Нагорный П.Г. (1998) ЭПР V^{4+} в монокристаллах α - RbTiOPO_4 . *ФТТ*. 40(3), 534–536.
- Кукаев Е.Н., Куксин А.Ю., Тишкина А.О. (2014) *Спектрометрия электронного парамагнитного резонанса*. М.: Изд-во МФТИ, 38 с.
- Накамото К. (1991) *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 504 с.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита. *ЖФХ*. (9), 1609–1611.
- Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Mel'chakova L.V., Vigasina M.F., Spiridonov E.M. (2011) Calorimetric determination of the enthalpy of formation for pyrophyllite. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 85, 1492–1494.
- Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Гриценко Ю.Д., Ксенофонтов Д.А. (2018а) Калориметрическое изучение природного основного фосфата меди-псевдомалахита. *Геохимия*. (5), 485–489.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Vigasina M.F., Ksenofontov D.A. (2018a) Calorimetric study of natural basic copper phosphate-pseudomalachite. *Geochem. Int.* 56(5), 484–487.
- Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Ксенофонтов Д.А., Брызгалов И.А. (2018б) Калориметрическое изучение природного анапайта. *Геохимия*. (4), 402–406.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Vigasina M.F., Ksenofontov D.A., Bryzgalov I.A. (2018b) Calorimetric study of natural anapaite. *Geochem. Int.* 56(4), 397–401.
- Огородова Л.П., Гриценко Ю.Д., Вигасина М.Ф., Косова Д.А., Мельчакова Л.В., Фомина А.Д. (2020) Природные водные ортофосфаты магния – боберит и ковдорскит: ИК- и КР-спектроскопическое, термическое и термохимическое исследования. *Геохимия*. 65(2), 153–164.
- Ogorodova L.P., Gritsenko Yu.D., Vigasina M.F., Kosova D.A., Melchakova L.V., Fomina A.D. (2020) Natural aqueous magnesium orthophosphates – bobberite and kovdorskite: IR- and Raman-spectroscopic, thermal and thermochemical studies. *Geochem. Int.* 58(2), 189–199.
- Baldwin J.R., Hill P.G., von Knorring O., Oliver G.J.H. (2000) Exotic aluminium phosphates, natromontebrasite, brazilianite, goyazite, gorceixite and crandallite from rare-element pegmatites in Namibia. *Mineral. Magaz.* 64(6), 1147–1164.
- Čobić A., Zebec V., Scholz R., Bermanec V., Barreto S.B. (2011) Crystal morphology and xrd peculiarities of brazilianite from different localities. *Nat. Croatica*. 20(1), 1–18.
- Chukanov N.V. (2014) *Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library*. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 1726 p.
- Dencheva S., Kostov R. (2016) New data on brazilianite from Minas Gerais, Brazil. Bulgarian Geological Society, National Conference with international participation “GEOSCIENCES 2016”, 19–20.
- Farmer V.C. (1974) The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society 41 Queens Gate, London SW7 5HR, 538 p.
- Frost R.L., Xi Y. (2012) Molecular structure of the phosphate mineral brazilianite $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ – A semi precious jewel. *J. Mol. Struct.* 1010, 179–183.
- Gatta G.D., Vignola P., Meven M., Rinaldi R. (2013) Neutron diffraction in gemology: Single-crystal diffraction study of brazilianite, $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. *Am. Mineral.* 98(8–9), 1624–1630.
- Gatehouse B.M., Miskin B.K. (1974) The crystal structure of brazilianite, $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. *Acta Crystallogr.* 30, 1311–1317.
- Hill F., Lehmann G. (1978) Atomic hydrogen in the mineral brazilianite $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. *Z. Naturforsch.* 33a, 1484–1486.
- Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (2001) Thermochemical study of calcium zeolites – heulandite and stilbite. *Am. Mineral.* 86, 448–455.
- Kostov R.I., Dencheva S. (2017) New data on the crystal morphology of brazilianite (Galiléia, Minas Gerais, Brazil). *Bulgar. Chem. Comm.* 49(A), 53–58.
- Landrath K.D., Lehmann G. (1987) The structures of two hole centers in the mineral brazilianite $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. *Z. Naturforsch.* 37a, 280–286.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta*. 403, 251–256.
- Ogorodova L., Vigasina M., Mel'chakova L., Rusakov V., Kosova D., Ksenofontov D., Bryzgalov I. (2017) Enthalpy of formation of natural hydrous iron phosphatite: vivianite. *J. Chem. Thermodyn.* 110, 193–200.
- Requardt A., Hill F., Lehmann G. (1982) A firmly localized hole center in the mineral brazilianite $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. *Z. Naturforsch.* 42a, 572–576.
- Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 2131.
- Ushakov S.V., Helean K.V., Navrotsky A., Boatner L.A. (2001) Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *J. Mater. Res.* 16(9), 2623–2633.

ГЕОХИМИЯ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИЛ МОЛОЧНО-БЕЛОГО КВАРЦА МАКСЮТОВСКОГО МЕТАМОРФИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2022 г. М. А. Корекина^а, *, В. П. Лютоев^б, Д. А. Артемьев^а, М. В. Штенберг^а

^а Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, 456317 Россия

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

*e-mail: maria@mineralogy.ru

Поступила в редакцию 28.01.2022 г.

После доработки 18.03.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

Жильный молочно-белый кварц Новотроицкого месторождения изучен с использованием методов атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой валовых проб (ICP-OES) и позерновой лазерной абляции (LA-ICP-MS), спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ИК-Фурье-спектроскопии и термобарогеохимии. Показано, что жилы образованы при температурах 360–120°C из существенно K-Na хлоридного флюида с широким интервалом значений солёности (0.9–9.3 мас. % NaCl-экв). Валовое содержание (ICP-OES) основной примеси в жильном кварце, алюминия, находится в диапазоне 25–400 ppm, локальные определения (LA-ICP-MS) дают диапазон 11–180 ppm, а структурная форма по данным ЭПР и ИКС составляет 6–12 ppm. Сопоставление данных по анализу примеси Ge валовым, локальным и ЭПР методами, показало его присутствие в кварце в основном в виде изоморфной примеси, в отличие от титана преобладающего в составе минерального включения — титанит. Установлено, что основные петрогенетически информативные элементы в кварце (K, Na, Mg, Mn, Fe, Ca, Li) относятся к неструктурной форме в составе минеральных и флюидных включений. Высокие содержания щелочей (ICP-OES и LA-ICP-MS) молекулярной воды и углекислого газа (ИК-Фурье-спектроскопия), характерны для жил гидротермального генезиса с высоким содержанием флюидных включений.

Ключевые слова: Максютровский комплекс, Новотроицкое месторождение, кварц, ICP-OS, LA-ICP-MS, ЭПР и ИК-спектроскопия, термобарогеохимия

DOI: 10.31857/S0016752522110048

ВВЕДЕНИЕ

Кварц является стратегически важным сырьем, используемым в наукоемких и в том числе критических отраслях промышленности при производстве оптического волокна, кварцевого стекла, кварцевых тиглей, поликремния, монокристаллического кремния, солнечных элементов, интегральных плат и т.д. На данный момент дефицитным является сырье, пригодное для получения кварцевых концентратов высокой степени чистоты (НРК кварц), с суммарным содержанием элементов-примесей <50 ppm (Götze et al., 2017). Постоянное расширение областей применения, увеличение масштабов потребления, истощение ресурсной базы гранулированного, прозрачного, полупрозрачного и хрусталеносного кварца, привело к необходимости вовлечения в промышленный процесс, ранее не востребованных жил молочно-белого кварца.

На территории Урала сосредоточены основные запасы кварцево-жильного сырья России (Поленов и др., 2010; Анфилов и др., 2016). Часть промышленно значимых кварцевых объектов, а именно 16 крупных кварцево-жильных участков и полей, расположены в Сакмарской кварценозной провинции (Паняк и др., 2001; Korekina, 2021). Среди них Новотроицкое месторождение, представленное частично отработанными жилами полупрозрачного кварца и широко распространенными и малоизученными жильными объектами молочно-белого кварца, подвергшимися нескольким этапам регионального метаморфизма. В геологическом отношении месторождение расположено в пределах максютовского метаморфического комплекса, отличающегося от соседних комплексов *P-T* условиями образования, что в свою очередь повлияло на минералогические, геохимические и технологические особенности кварцевых тел.

Определение условий формирования, особенностей микроэлементного состава жил молочно-белого кварца, выявление взаимосвязи с геологическими условиями их локализации, важно для понимания их промышленной значимости и перспективности. Используемые в работе методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ICP-OES, LA-ICP-MS, также методы ЭПР и ИК-спектроскопии позволяют определить форму нахождения примесей в молочно-белом кварце и провести количественную оценку содержания элементов в структурной форме, а также в составе минеральных и флюидных включений.

Цель настоящей работы — на основании проведения детальных геохимических, минералогических и спектроскопических исследований получить новые данные по форме вхождения, распределению и количественному содержанию микроэлементов в кварце, а также оценить условия формирования жил молочно-белого кварца Новотроицкого месторождения.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Из образцов молочно-белого кварца и вмещающих пород были получены: необогащенная и глубокообогащенная кварцевая крупка фракцией 0.1–0.4 мм, плоскополированные пластины толщиной 0.2–0.3 мм, шлифы и аншлифы. Шлифовка и полировка кварцевых пластин и изготовление шлифов выполнены на оборудовании Buehler PetroThin. Необогащенная кварцевая крупка, получена путем ручного дробления кусков кварца. Для получения кварцевой крупки глубокого обогащения после дробления были выполнены: трехкратная электро-магнитная сепарация, СВЧ-декрипитация, химическая обработка в смеси кислот и финишная промывка до нейтральной pH (Игуменцева и др., 2018).

Шлифы и аншлифы изучались под микроскопом Axiolab (Carl Zeiss) в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс.

Определение валовых концентраций элементов-примесей методом ICP-OES выполнено на оптико-эмиссионном спектрометре Varian-720-ES с индуктивно-связанной плазмой по утвержденной методике количественного химического анализа НСАМ № 499-АЭС/МС (редакция 2015 г.). Кварцевая крупка массой ~ 0.1 г, растворялась в 3 мл концентрированной HF квалификации “ос. ч.” с дальнейшим ее испарением. Полученный осадок растворялся в 10 мл деионизованной воды и анализировался. Для построения градуировочных кривых использовались растворы с концентрацией элементов 0.1, 1 и 10 ppm приготовленные из мультиэлементных стандартов Inorganic Ventures (IV-21, IV-7, IV-STOCK-29). Измерения производились в трех параллелях, стандартное отклонение составляло 5 отн. %.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором были выполнены позерновые исследования элементов-примесей в кварце (далее LA-ICP-MS спектроскопия) в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (Миасс). Измерения проводились на плоскополированных кварцевых пластинах с использованием масс-спектрометра Agilent 7700х с программным комплексом MassHunter и лазерной приставкой New Wave Research UP-213. Использовался УФ Nd:YAG-лазер с длиной волны 213 нм и настройками плотности потока 17.0–19.0 Дж/см², частотой повторений 20 Гц, газ-носитель в ячейке — He, скорости потока 0.65 л/мин. Настройки масс-спектрометра: мощность высокочастотного сигнала — 1500 Вт; газ-носитель — Ar; скорость потока — 0.9–0.95 л/мин; расход плазмообразующего газа (Ar) — 15 л/мин; расход вспомогательного газа (Ar) — 0.9 л/мин.

Анализ проводился с использованием точечного режима абляции с диаметром пучка 80 мкм. Для удаления приповерхностных загрязнений перед каждым анализом выполнялась предварительная абляция продолжительностью 3 с. В течение первых 30 с регистрировался холостой сигнал без абляции вещества, затем в течение последующих 60 с обрабатывался сигнал от аблированного материала. Между анализами проводилась продувка ячейки и газовых каналов в течение 60 с. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась по эталонному международному стандартному образцу NIST SRM-612. При этом количество молекулярных оксидных ионов (²³²Th¹⁶O/²³²Th) не превышало 0.2%. Соотношение ²³⁸U/²³²Th было близко к 1. Для расчета использовался международный стандарт стекла SRM NIST-612. Для учета инструментального дрейфа лазера и масс-спектрометра стандартный образец анализировали через каждые 15 точек. Расчет химического анализа проводился в программном комплексе Iolite (Paton et al., 2011) с применением стандартных подходов, описанных в (Longerich et al., 1996) и использованием в качестве внутреннего стандарта ²⁹Si = 46.7 мас. %.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) порошков кварца были получены на радиоспектрометре SE/X-2547 (RadioPAN, Польша) в виде первой производной сигнала поглощения с ВЧ-модуляцией 100 кГц и амплитудой 0.1 мТ в режимах, оптимальных для выявления минимальных количеств примесных Al-, Ti и Ge-парамагнитных центров. Спектры Al- и Ti-центров записывались с навеской около 80 мг при температуре кипения жидкого азота (77 К) и мощности СВЧ 7 мВт. Ge-центры регистрировались с навеской около 200 мг при комнатной температуре (300 К) и мощности СВЧ 35 мВт. Измерение концентраций парамагнитных центров производи-

лось по модифицированной методике ВИМС и прямым методом двойного интегрирования линий ЭПР образца и стандартного образца с известным количеством спинов (Раков и др., 1991; Lutoev, 2008; Лютоев, Макеев, 2013; Корекина и др., 2020). В качестве стандартов количества спинов использованы образцы ВИМС СЕ-4, а также $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и эталонДФПГ, аттестованный на количество спинов во ФГУП ВНИИФТРИ. Концентрационный порог обнаружения парамагнитных Al- и Ti-центров составлял около 0.3 ppm, для Ge-центров он на порядок ниже — 0.02 ppm. Относительная и абсолютная погрешности определения концентрации названных примесных парамагнитных центров оценены в 15–20 и 30% соответственно. Подготовка проб для съемки спектров ЭПР включала дробление, отсеивание фракции 0.5–0.25 мм, промывку в растворе соляной кислоты и дистиллированной воде, просмотр под биноклем с целью удаления минеральных примесей. Две навески были прокалены при 1050 и 520°C в течение часа, затем дополнительно измельчены в яшмовой ступке и подвергнуты рентгеновской экспозиции аппаратом УРС-1.0 (БСВ-23, Мо-антикатод, 55 кВ, 12 мА) на прерывисто вращающейся чашке. В использованной конфигурации рентгеновского облучения насыщение концентрации парамагнитных Ge- и Ti-центров достигалось за 1 ч, для $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -центров время насыщающей экспозиции составило 3 ч.

ИК-спектры пропускания плоскопараллельных кварцевых пластин получены на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet 6700 Thermo Scientific (диапазон 2000–5500 cm^{-1} , разрешение 4 cm^{-1} , количество сканов 32). Шлифовка и полировка пластин выполнена на оборудовании Buehler RETROTHIN. Для спектров пропускания была проведена коррекция базовой линии, пересчет в оптическую плотность и нормировка на толщину образца. Концентрации молекулярной воды и Al-ОН группировок рассчитаны по методике, рассмотренной в работах (Штенберг, 2014; Штенберг и др., 2010). Для расчета концентраций H_2O , Al-ОН и CO_2 использовались площади линий 3400 cm^{-1} , 3378 cm^{-1} и интенсивность полосы 2345 cm^{-1} соответственно. Для определения содержания углекислого газа использовался коэффициент экстинкции равный $1010 \pm 60 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (Moore et al., 2000). Относительная погрешность расчетов составляет 20%.

Для оценки температур образования кварца, концентраций и состава солей минералообразующих растворов были изучены флюидные включения, размером 5–20 мкм. Термометрические измерения выполнены в термокамере TMS-600 (Linkam) с программным обеспечением LinkSystem 32 DV-NC и оптическим микроскопом Olympus BX51 (Геологический факультет Южно-Ураль-

ского государственного университета, г. Миасс, аналитик Н.К. Никандрова). Точность измерений составляет $\pm 0.1^\circ\text{C}$ в интервале температур от -20 до $+80^\circ\text{C}$ и $\pm 1^\circ\text{C}$ — за пределами этого интервала. Солевой состав растворов во включениях оценивался по температурам эвтектик (Борисенко, 1977). Концентрации солей в растворах рассчитаны по температурам плавления последних кристаллических фаз (Bodnar, Vityk, 1994).

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Рассматриваемая нами территория находится в пределах южной части Уралтауского антиклинория, представляющего собой зону, расположенную между серпентениновым меланжем Главного Уральского разлома на востоке, и Зилаирским и Башкирским мегантиклинориями на западе (Казанцев, Казанцева, 2016; Пучков, 2010; Голионко, Рязанцев, 2018; Ленных, 1985; Иванов, 2019). Уралтауский антиклинорий сложен породами суванякского (батиального) и нижележащего максютовского (существенно офиолитового) комплексов, относящихся к верхнему протерозою (Криницкий, Криницкая, 1961). Максютовский комплекс — узкий тектонический блок шириной 12–15 км и протяженностью около 200 км (Beane, Leech, 2007; Hetzel, 1999; Leech, Ernst, 2000) (рис. 1).

Максютовский комплекс является довольно сложной структурой, для которой характерны породы, испытавшие высокотемпературный метаморфизм и резко отличающиеся от пород соседних комплексов. При детальном изучении метаморфического фона максютовского комплекса В.И. Ленных (1985) выделял три главных этапа: прогрессивный метаморфизм эклогитовой фации; глубинный диафторез фации глаукофановых сланцев; и последний этап — диафторез фации зеленых сланцев. Наиболее древними, по мнению В.И. Ленных, являются жилы прозрачного микрогранулированного кварца, формирование которых обусловлено глубинным диафторезом фации глаукофановых сланцев. Существующие в максютовском комплексе жилы кварца автор относит к более поздним образованиям, сформировавшимся в последний этап метаморфизма, фации зеленых сланцев. Состав диафторитов фации зеленых сланцев — хлорит-кварцевый (по гранатам), хлорит-альбит-актинолитовый (по глаукофану), серицитовый (по мусковиту) и др. (Ленных, 1963).

В пределах Максютковского комплекса сосредоточено большое количество кварцево-жильных образований, приуроченных к зоне значительных стрессовых напряжений. Комплекс подразделяется на четыре несогласно залегающих свиты: галеевскую, кайраклинскую, юмагузинскую и карамалинскую (Криницкий, Криницкая, 1965). Исходным субстратом для пород комплекса яви-

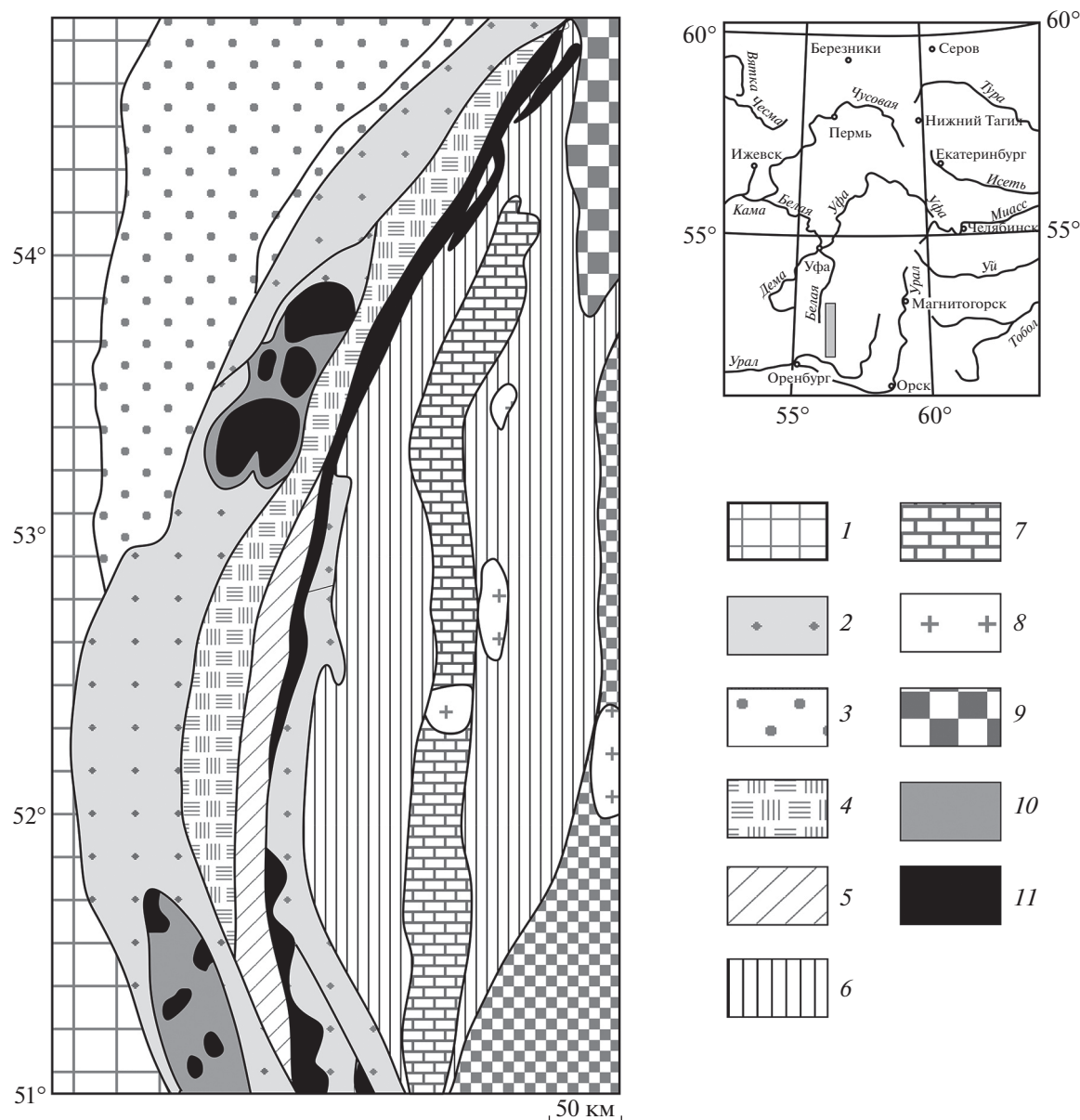


Рис. 1. Геологическая карта Южного Урала (Kovalev et al., 2015). 1 – нерасчлененные отложения восточной части Восточно-Европейской платформы; 2 – нерасчлененные рифейские отложения Башкирского мегантиклинория; 3 – нерасчлененные отложения Зилаирского синклиория; 4 – нерасчлененные отложения суваянского комплекса; 5 – нерасчлененные отложения Максютковского комплекса; 6 – нерасчлененные вулканогенно-осадочные отложения Магнитогорского синклиория; 7 – нерасчлененные карбонатные отложения Магнитогорского синклиория; 8 – гранитные массивы; 9 – нерасчлененные отложения Мугоджарского и Ильменского блоков; 10 – нерасчлененные отложения Межкрайинской и Сакмарской зон; 11 – гипербазиты.

лись песчано-глинистые осадки с подчиненными прослоями вулканогенных пород основного состава и линзами известняков (рис. 2).

Галеевская свита, мощностью до 200 м, сложена кварцитами и сланцами и широко распространена в основном в ядрах брахиантиклинальных структур. Свита подразделяется на три толщи, диагностируемые почти во всех ее разрезах. Нижняя толща – сланцевая, представлена зелеными хлорит-мусковит-кварцевыми, мусковит-кварцевыми

и альбит-мусковит-кварцевыми сланцами с прослоями мусковитовых кварцитов. Средняя толща, мощностью до 200 м, существенно кварцевая, сложена мусковитовыми кварцитами с прослоями мусковит-кварцевых сланцев. Верхняя толща свиты, мощностью 100–150 м, характеризуется переслаиванием мусковит-кварцевых и альбит-мусковит-кварцевых сланцев. Переход к перекрывающим слоям кайраклинской свиты постепенный, обычно через переслаивание с графит содержащими породами.

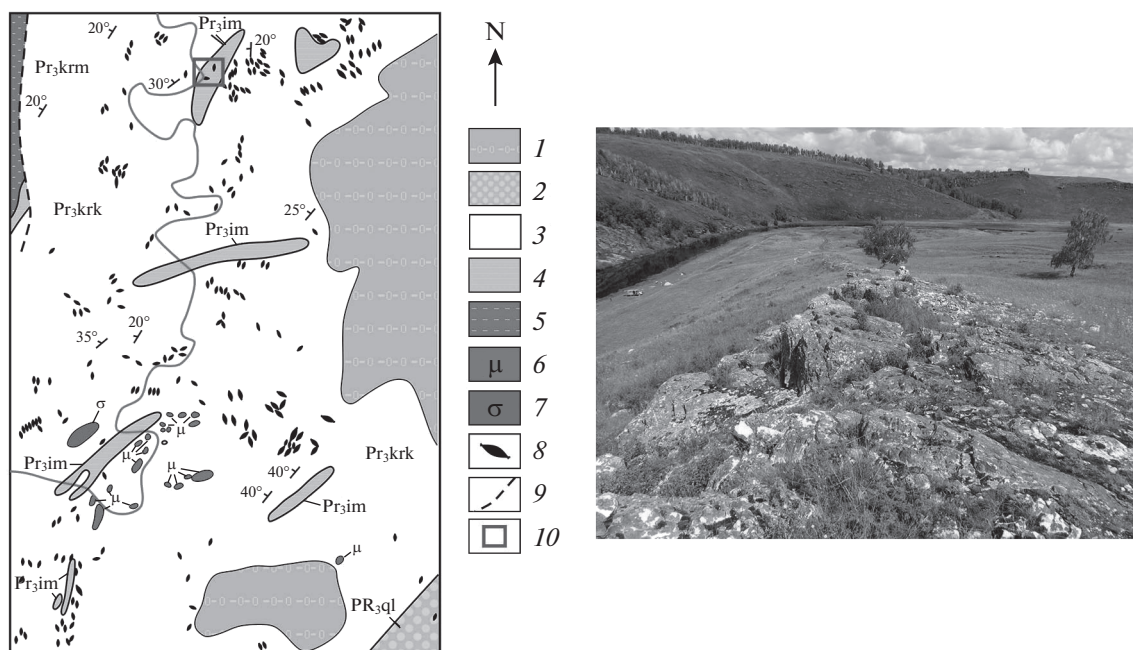


Рис. 2. Геолого-структурное положение Новотроицкого месторождения (Евстропов и др., 1985). Фото одной из кварцевых жил Новотроицкого месторождения. 1 — палеогеновые отложения (P). Черные и серые глины с линзами глаукофановых песков; 2 — галеевская свита (PR_{3gl}). Мусковит-кварцевые сланцы и кварциты; 3 — кайраклинская свита (PR_{3krk}). Графит-мусковит-кварцевые сланцы с прослоями эффузивов; 4 — юмагузинская свита (PR_{3im}). Гранат-мусковит-кварцевые сланцы, мусковитовые порфиры; 5 — карамалинская свита (PR_{3krm}). Слюдисто-кварцевые сланцы с прослоями мраморов; 6 — эклогиты; 7 — серпентиниты; 8 — кварцевые жилы; 9 — разрывные нарушения; 10 — контуры Новотроицкого месторождения.

Основная часть жил молочно-белого кварца локализуется в пределах кайраклинской свиты, мощность которой составляет 750 м. Свита имеет широкое распространение и объединяет толщи осадочных и вулканогенных пород. Кайраклинская свита слагает присводовые части или крылья, редко ядра брахиантиклинальных структур. Метаосадочные образования представлены переслаиванием сланцев: графит-мусковит-кварцевых, хлорит-мусковит-кварцевых, альбит-мусковит-кварцевых, альбит-хлорит-актинолитовых, тальковых. В отдельных разрезах наблюдаются мелкие линзы мраморов. Метавулканогенные породы приурочены в основном к средней части кайраклинской свиты. Метавулканиты, как массивного сложения, так превращенные в сланцы. Эти породы имеют серовато-зеленую окраску и состоят преимущественно из альбита, актинолита, эпидота, хлорита; реже отмечается гранат и щелочной амфибол. Наиболее распространены эпидот-амфибол-альбитовые сланцы, в меньшей степени развиты амфибол-хлорит-альбитовые, амфибол-эпидот-альбитовые, хлорит-эпидот-альбитовые и эпидот-альбит-амфиболовые сланцы. Незначительное распространение имеют двуминеральные (эпидот-альбитовые, хлорит-амфиболовые, хлорит-эпидотовые) и мономинеральные (хлоритовые, амфиболовые, таль-

ковые) сланцы (Шатнов, 1999; Криницкий, Криницкая, 1961).

Юмагузинская свита, мощностью 100–150 м, слагает крылья крупных брахиантиклинальных поднятий и представлена в основном осадочными породами, такими как мусковит-кварцевые сланцы и мусковитовые кварциты, нередко с гранатом, глаукофаном и альбитом. При более высоком содержании ряда минералов, сланцы меняют состав до гранат-глаукофан-мусковитовых и гранат-глаукофан-мусковит-альбит-кварцевых.

Карамалинская свита, мощностью 750–1000 м, слагает крылья брахиантиклинальных структур и брахисинклинали. Свита, представлена слюдяно-кварцевыми сланцами с прослоями и линзами мраморизованных известняков (Шатнов, 1999; Криницкий, Криницкая, 1961).

Жилы молочно-белого кварца, как правило, небольшие по размерам (рис. 2). Для них характерно несогласное залегание, будинирование, интенсивные дислокационные преобразования. Залегание жил — субгоризонтальное в ядрах складок и наклонное на их крыльях. Жилы, сложенные крупно-гигантозернистым молочно-белым кварцем, тяготеют в основном к блокам графит-кварцево-слюдистых сланцев и кварцитов, характеризующихся более высоким уровнем наложенного метаморфизма (эпидот-амфиболитовая фа-

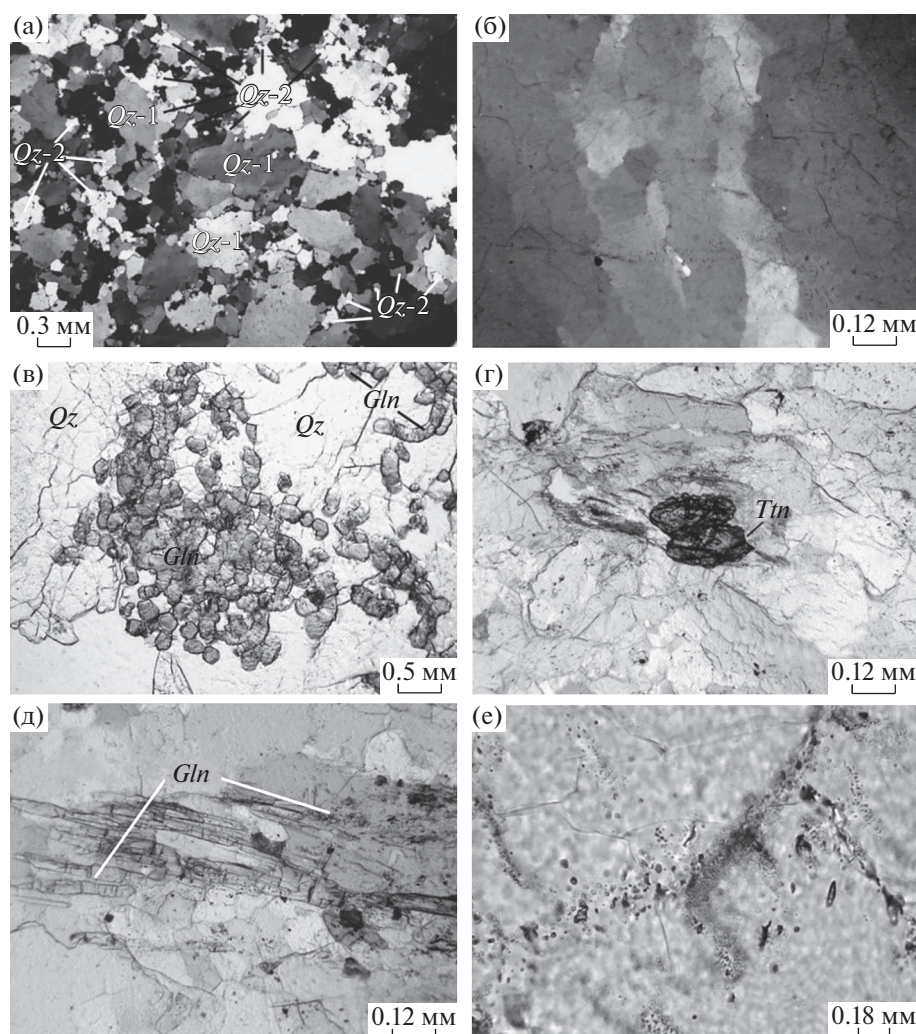


Рис. 3. Молочно-белый кварц. (а) — микрогранобластовая, неравномерно зернистая структура, кварц двух генераций (первая генерация *Qz-1*, вторая генерация *Qz-2*), (б) — блокованные зерна кварца, (в) — скопление зерен хлорита (диабантита) (*Chl*), (г) — включение титанита (*Ttn*), (д) — включение глаукофана (*Gln*), (е) — флюидные включения в кварце. Фото шлифов с анализатором.

ция, на общем фоне зеленосланцевого дислокационного метаморфизма) (Паняк и др., 2001; Казанцев, Казанцева, 2016; Кейльман, 1974). Основные примеси связаны с наложенными зонами дробления и ожелезнения кварцевого материала. В кварце присутствуют признаки наложенных дислокационных изменений и рекристаллизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молочно-белый кварц крупнозернистый, интенсивно деформированный, блокованный, содержит зерна прозрачного разлистованного кварца. В шлифе структура неравномерно зернистая, местами псевдопорфириобластовая, с основной микрогранобластовой тканью (рис. 3а).

Текстура массивная. Кварцевый агрегат сложен зернами кварца двух генераций (рис. 3а).

Кварц первой генерации (*Qz-1*) — зерна удлиненной формы, с зубчатыми и ступенчато-зубчатыми границами, размером до 4–5 мм, интенсивно деформированные, часто блокованные. Блоки размером от 0.1×0.15 до 1.0×1.5 мм, преимущественно прямоугольной, реже ромбовидной формы (рис. 3б). Минеральные включения в основном связаны с наложенными зонами дробления и представлены хлоритом ($a = 5.37$, $b = 9.34$, $c = 14.27$ Å) (рис. 3в), полевым шпатом (альбит и ортоклаз), слюдой (биотитом и парагонитом), гематитом, гранатом, титанитом (рис. 3г), глаукофаном (рис. 3д), кальцитом, турмалином. Флюидные включения, размером 5–30 мкм, расположены хаотично в объеме образца (рис. 3е).

Некоторые зерна кварца *Qz-1* наряду с блоками содержат субпараллельные изгибы и зоны деформации, по которым развивается кварц второй генерации (*Qz-2*). Он представлен мелкими про-

Таблица 1. Содержание элементов-примесей в молочном-белом кварце (ppm) по данным ICP-OES спектроскопии

Элемент/образец	Al	Ti	Ge	Fe	Mn	Ca	Mg	Cu	Li	Na	K
C2C/17	25.4	1.1	—	7.1	3.8	7.5	2.5	0.15	0.2	14.7	8.5
C7/17	98.5	1.4	0.08	57.6	13.1	5.4	9.3	0.14	1.6	34.2	25.3
C10/17	98.2	0.8	0.02	63.0	19.9	5.4	4.8	0.64	1.3	22.0	14.1
C11/17	60.9	3.7	0.18	84.9	18.0	7.1	17.9	0.23	1.1	23.5	20.2
C12/17	404	5.1	0.08	98.2	4.6	70.6	56.5	0.54	0.1	30.2	171
C15/17	165	0.6	0.02	33.7	5.5	3.5	33.1	0.12	0.1	25.2	12.4
C18/17	36.4	3.2	0.37	13.3	0.8	6.7	7.4	0.25	0.7	30.1	12.7
Среднее	127	2.3	0.1	51	9.4	15	19	0.3	0.7	26	38
Вариация, %	103	75	120	68	105	162	105	71	84	25	156

Примечания. Вариация — процентное отношение стандартного отклонения и среднего.

зрачными зернами, без следов деформации, без минеральных и флюидных включений. Зерна кварца Qz -2 размером 0.01–0.1 мм, с зубчатыми и прямолинейными границами и однородным потусклением, образуют скопления и цепочечные вытянутые прослои (рис. 3а).

ICP-OES

Элементы-примеси входят в кристаллическую решетку кварца, а также в состав минеральных и флюидных включений (Mockel, Götze, 2012; Марфуни, 1975; Балицкий и др., 1966; Игуменцева и др., 2018). Вхождение элементов в кристаллическую решетку кварца происходит путем замещения четырехвалентного иона кремния в кислородных тетраэдрах на ионы Al^{3+} , Fe^{3+} , B^{3+} , Ti^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} . Трехвалентный ион алюминия образует, тетраэдрические связи с тремя ионами кислорода, при этом остается нескомпенсированная связь с четвертым, отрицательно заряженным ионом кислорода. Избыточный отрицательный заряд компенсируется ионами Li^+ , K^+ , Na^+ , H^+ (Weil, 1984, 1993; Götze, 2004; Исаев, 2006). Благодаря своей структуре и небольшому размеру ионного радиуса SiO_4 (0.42 Å) считается, что в структурную решетку кварца вхождение “чужих” элементов минимально (Götze et al., 2004). Вариации содержания элементов-примесей в кварце связаны с переменным содержанием минеральных и флюидных включений в образцах.

Результаты определения валового элементного состава молочного-белого кварца методом ICP-OES приведены в табл. 1. Основными элементами-примесями являются Al, K, Na, Mg, Fe, Ti, в меньшем количестве присутствуют Ca, Cu, Ge, Li, Mn.

Доминирующим элементом в кварце является алюминий, меняющийся по образцам в диапазоне 25–400 ppm. Кроме гетеровалентного замещения кремния алюминием, его повышенные зна-

чения связаны с присутствием в составе минеральных примесей, таких как слюды и полевые шпаты.

Повышенные концентрации титана в кварце могут быть обусловлены его присутствием в структурной форме, а также в виде минеральной примеси — титанит. Следует отметить, что содержание титана в кварце является показателем термодинамических условий его формирования.

Высокие вариации валового содержания Fe в кварце (7–100 ppm) связаны с его наличием в составе минеральных включений: гематита, диабанита и охр железа, расположенных в межзерновом пространстве, в трещинах и образующих сростки с кварцем. Также, высокие значения Fe могут быть результатом загрязнением пробы техногенным железом, возникшем при истирании образцов кварца.

Валовые содержания магния в пределах 20–60 ppm, наряду с высокими концентрациями натрия, алюминия и железа говорят о присутствии в кварце минерального включения — глаукофана, характерного для низкотемпературных метаморфических сланцев, образовавшихся при высоких давлениях, а также турмалина. Магний и железо могут частично замещаться марганцем, натрий — калием и $Al^{3+}-Fe^{3+}$ (Лодочников, 1974). Повышенные содержания магния и железа также связаны с примесью диабанита в кварце.

Повышенные значения содержания щелочных элементов Na и K до 30 и 171 ppm соответственно проявлены из-за присутствия в кварце большого количества флюидных включений.

Включение кальцита, в образце C12/17, повлияло на высокие содержания кальция ~70 ppm, на фоне значений до 7.5 ppm в остальных образцах. Следует отметить высокие содержания практически всех элементов в образцах C12/17, C15/17, что связано с наличием в них большого количества минеральных и флюидных включений.

Таблица 2. Содержание элементов-примесей в молочно-белом кварце по данным LA-ICP-MS (ppm)

Элемент/образец	Al	Ti	Ge	Fe	Mn	Mg	Cu	Li	Na	K	Cr + Co + Ni
C2C/17	16.4	0.5	1.1	0.5	0.07	20.2	0.9	0.9	25.7	6.2	0.4
C7/17	70.9	0.3	1.2	3.9	0.4	0.7	0.7	1.7	35.1	19.9	0.2
C10/17	81.4	0.3	1.3	0.6	0.09	0.4	0.6	2.9	20.3	19.4	0.1
C11/17	17.4	0.1	1.0	2.3	0.06	0.3	0.5	0.9	22.8	6.0	0.1
C12/17	57.1	н.о.	1.1	20.2	1.2	7.7	1.2	0.2	33.2	14.6	0.2
C15/17	10.8	0.3	1.0	1.0	0.10	0.4	0.3	0.06	34.0	7.1	0.1
C18/17	175	0.6	1.7	0.8	0.20	0.3	0.8	14.7	29.9	2.9	0.2
LOD	0.06	0.04	0.05	0.4	0.05	0.03	0.1	0.02	0.3	0.9	0.01
Среднее	61	0.4	1.2	4.2	0.3	4.3	0.7	3.1	29	11	0.2
Вариация, %	94	50	20	170	140	180	41	170	20	64	65

Примечания. Вариация — процентное отношение стандартного отклонения и среднего, н.о. — ниже предела обнаружения, LOD — пределы обнаружения.

LA-ICP-MS

В кристаллической решетке кварца находится относительно небольшие количества элементов-примесей. Последнее обстоятельство в некоторой мере проявляется в локальном анализе элементов-примесей в молочно-белом кварце с применением лазерной абляции LA-ICP-MS (табл. 2). Локальные определения содержания алюминия составляют 11–180 ppm. Значения Ti, Fe, Mn, полученные методом LA-ICP-MS, на порядок ниже, а количество примесей Al, Mg, K в 2–5 ниже валовых содержаний в табл. 1. Высокие значения Na и K по данным обоих методов (~30 ppm) свидетельствуют о попадании в область абляции большого количества флюидных включений, широко распространенных в молочно-белом кварце.

Различия в содержании элементов в кварце при сопоставлении результатов по валовому составу (ICP-OES) и локальным исследованиям (LA-ICP-MS) связаны с выбором в последнем случае визуально “чистых” участков локальной съемки без видимых минеральных и флюидных включений. Понижение содержаний элементов, определяемых локальным анализом, указывает на преимущественно минеральную форму примесей с небольшой долей примеси в решетке кварца — Al, Ti, возможно, Fe. Важно отметить, что локальные определения выявили более высокие содержания элементов-примесей локализованных исключительно в решетке кварца — Ge и Li, что свидетельствует о возможности их более эффективного определения методом LA-ICP-MS спектроскопии.

Однако, следует отметить, что при использовании локального метода в область абляции могут попадать субмикронные минеральные и флюидные включения, что в свою очередь окажет влияние на элементный состав кварца и требует проведения дополнительных исследований. Так была

выполнена прямая оценка содержаний элементов-примесей в решетке кварца в позициях замещения (Al, Ti, Ge) и компенсаторов избыточного заряда (Li, Na, H...) методом ЭПР спектроскопии.

ИК-спектроскопия

Метод ИК-спектроскопии позволяет провести расчетную оценку содержания молекулярной воды и углекислого газа, находящихся в составе флюидных включений и частично в межзерновом пространстве, а также алюминия в составе водосодержащих группировок и минеральных включений (Штенберг, 2014). На рисунке 4 представлен типичный инфракрасный спектр кварца в “водной” области. Спектр представляет собой широкую полосу с максимумом в области 3400 см^{-1} , на которую накладываются несколько узких полос. Полосы с максимумами $3220, 3400\text{ см}^{-1}$ связаны с симметричными и асимметричными колебаниями связей O—H в молекулах воды соответственно (Aines, Rossman, 1984). Линия в области 3600 см^{-1} относится к колебаниям силанольных группировок Si—OH (Kronenberg, 1994). Небольшие полосы с максимумами $3200, 3300\text{ см}^{-1}$ относятся к обертонам колебаний решетки кварца. Узкая полоса 3378 см^{-1} связана с колебаниями Al—OH группировок (Kats, 1962).

В табл. 3 представлены результаты инфракрасной спектроскопии по определению содержания воды и углекислого газа в кварце. Как видно, концентрация молекулярной воды изменяется в широких пределах от 230 до 690 ppm. Такие высокие содержания характерны для гидротермального кварца (Никандрова и др., 2014). Наблюдается прямая корреляция между содержанием H_2O и концентрацией CO_2 . Исключение составляет образец C10/17, в котором на фоне большого содер-

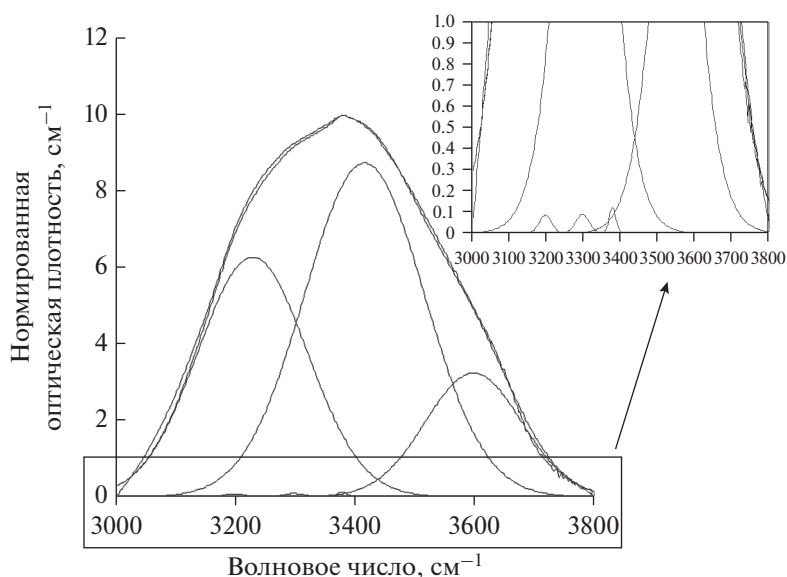


Рис. 4. Разложение инфракрасного спектра поглощения образца C7/17 на составляющие линии гауссовской формы.

жания молекулярной воды присутствует небольшое количество углекислого газа.

При анализе полос гидроксильных групп, связанных с алюминием в кварце, установлено, что его содержание варьирует в пределах 1.7–5.7 ppm. При сопоставлении с валовыми и локальными исследованиями данные значения ниже в десятки раз.

ЭПР-спектроскопия

Методом ЭПР в кварце наиболее достоверно определяются следовые количества изоморфных элементов-примесей Al, Ti, Ge. Эти элементы-примеси замещают в решетке кварца ионы Si^{4+} по изовалентной схеме (Ge^{4+} , Ti^{4+}) или гетеровалянтной схеме (Al^{3+} в ассоциации со щелочным, протонным и др. компенсаторами избыточного заряда ($[\text{AlO}_4/(\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{H}^+)]^0$).

Многочисленные исследования структурных примесей в кварце месторождений Урала позволили выявить закономерность увеличения содержания структурных примесей при росте температуры минералообразования и времени остывания. В свою очередь повышение давления снижает содержание изоморфных примесей. В работе (Rakov, 2005; Котова и др., 2007; Götze et al., 2017) рассмотрены особенности вхождения примесей в структурную решетку кварца после его кристаллизации, для этого источником примесей являются сложные комплексы, представленные первичными дефектами, образующиеся во время формирования кварцевого тела и распадающиеся при его остывании. Важно отметить, кроме первичных дефектов, влияние на содержание структурных примесей в кварце флюидных включений (Rakov, 2006).

В отличие от титана, являющегося в основном диффузионной примесью в кварце, т.е. структурной примесью, возникшей после минералообразования, алюминий входит в состав кристаллической решетки кварца во время формирования кварцевого тела. Вхождение алюминия на этапе роста кварца напрямую связано с составом минералообразующего флюида и его температуры.

Германий, как и алюминий, возникает в структурной форме на этапе минералообразования и после кристаллизации кварцевого тела, однако его роль как диффузной примеси гораздо меньше, чем у алюминия (Rakov, 2006). Из-за сходного с SiO_4 ионного радиуса германий легко может его заменить в кристаллической решетке кварца.

Для регистрации Al, Ti, Ge методом ЭПР данные структурные дефекты необходимо перевести в парамагнитные состояния. К таковым относятся кислородный центр O^- в тетраэдре с $\text{Al}^{3+}-[\text{AlO}_4]^0$ и раз-

Таблица 3. Содержание молекулярной воды, OH групп, связанных с алюминием, и углекислого газа в образцах кварца (ppm)

№ обр.	H_2O	Al–OH	CO_2	Al*
C2C/17	230	1.1	5.6	1.7
C7/17	690	3.6	19.7	5.7
C10/17	400	3.4	3.3	5.4
C11/17	670	1.1	21.9	1.7
C12/17	460	3.6	12.3	5.7
C15/17	550	2.8	15.9	4.4

* Пересчет содержания гидроксильных групп (Al–OH) на алюминий.

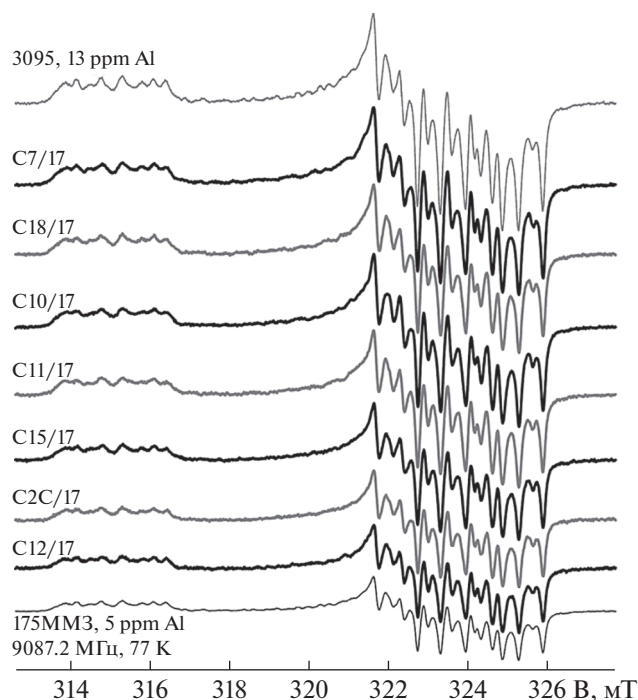


Рис. 5. Спектры ЭПР $[\text{AlO}_4]^\circ$ -центров в пробах молочно-белого кварца в порядке возрастания интенсивности линий (снизу вверх). Для сравнения приведены спектры ЭПР концентратов кварца 175MM3 (5 ppm Al, жила №175, Кыштымское месторождение) и 3095 (13 ppm Al, прозрачный реликтовый жильный кварц, месторождение Желанное). Спектры нормированы на усиление радиоспектрометра и навеску (80 мг).

новидности Ge^{3+} -, Ti^{3+} -центров со щелочным или протонным компенсаторами, такие как $[\text{GeO}_4/(\text{Li}^+, \text{Na}^+)]^\circ$, $[\text{Ge}(\text{E}_2)/\text{H}^+]$ (Ge-аналог E_2 -центров), $[\text{TiO}_4/(\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{H}^+)]^\circ$ и др. Выявить максимальные количества парамагнитных состояний примесных центров можно комбинируя термический обжиг и гамма-облучение различными дозами (Раков и др., 1991; Котова и др., 2007; Lutoev, 2008; Лютоев, Макеев, 2013; Корекина и др., 2020).

Например, для перевода всех разновидностей Al-центров в парамагнитное $[\text{AlO}_4]^\circ$ -состояние перед облучением необходимо конвертировать центры с протонным ($[\text{AlO}_4/\text{H}^+]$) и более сложными типами компенсации в алюмощелочные комплексы $[\text{AlO}_4/(\text{Li}^+, \text{Na}^+)]^\circ$, что эффективно достигается высокотемпературным обжигом кварца ($>900^\circ\text{C}$). Прямая регистрация диамагнитных $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]$ -центров производится методом ИКС в виде полос валентных ОН-колебаний (Al—ОН). Гамма облучение калиброванными дозами может быть заменено рентгеновским облучением с экспериментально определенной экспозицией (Раков и др., 1993). Нами рентгеновское облучение было использовано при изучении методом ЭПР кварца с острова Большой Тютерс (Лютоев и др.,

2016). Выбранные длительности рентгеновской экспозиции протестированы на широкой серии образцов кварца, облученных насыщающей дозе, гамма-облучения. Для дополнительного контроля в серию исследованных образцов были добавлены образцы кварца 175MM3 (Кыштымское месторождение), 3095 (месторождение Желанное, Приполярный Урал) и 33–42 (Карелия) с ранее определенными значениями содержаний структурных элементов-примесей и концентрациями примесных парамагнитных центров, измеренных с использованием, гамма-облучения.

Спектры ЭПР $[\text{AlO}_4]^\circ$ -центров в образцах кварца (обжиг при 1050°C , рентгеновская экспозиция 3 ч) показаны на рис. 5.

Видно, что интенсивности линий $[\text{AlO}_4]^\circ$ -центров всех проб изучаемого объекта лежат в диапазоне интенсивностей линий лабораторных эталонов с 5 ppm Al (175MM3) и 13 ppm Al (3095). Расчетные концентрации $[\text{AlO}_4]^\circ$ -центров, учитывающие разную интенсивность и ширину линий спектров представлены в табл. 4. Они лежат в довольно узком диапазоне 6–12 ppm. По данным валового и локального спектральных анализов (табл. 1, 2) содержания примеси Al на порядок выше, основная часть элемента относится к примесным минеральным включениям. По данным ИК-спектроскопии (табл. 3, Al—ОН), в необожженных образцах кварца C7/17–C15/7 всего 1.1–3.6 ppm приходится на $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]$ -дефекты кристаллической решетки минерала. Остальную часть структурной примеси Al в кварце можно отнести к алюмощелочным дефектам $[\text{AlO}_4/(\text{Li}^+, \text{Na}^+)]^\circ$.

Типичные спектры ЭПР Ge-центров в порошках рентгенизированного кварца показаны на рис. 6а, 6б. Они являются суперпозицией сигналов от трех разновидностей Ge-центров: $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]$, $[\text{GeO}_4/\text{Na}^+]$ и $[\text{Ge}(\text{E}_2)/\text{H}^+]$. Методика разложения спектрального контура на составляющие от данных центров и определение их интегрального вклада описана в статье (Lutoev, 2008). В табл. 4 представлены суммарная концентрация Ge-центров и ее распределения по разновидностям в образцах кварца, обожженных перед облучением при 520 и 1050°C . Между двумя значениями концентраций устанавливается значимая положительная корреляция (рис. 6г). Высокотемпературный обжиг приводит к значительному увеличению регистрируемой суммарной концентрации парамагнитных Ge-центров. Как видно из распределений Ge-центров по их разновидностям, этот прирост в основном связан с увеличением после высокотемпературного обжига парамагнитных Ge-центров с Na-компенсатором. Это усиление роли Na в стабилизации парамагнитных ионов Ge^{3+} после высокотемпературного обжига следует связать с растворением в ре-

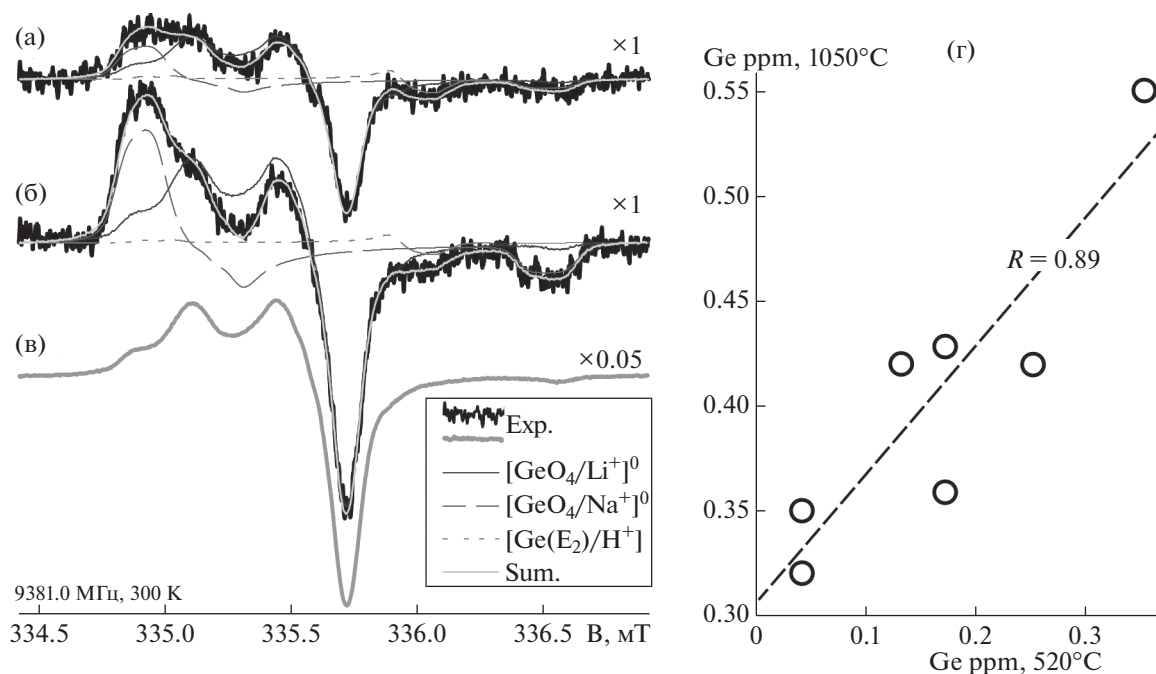


Рис. 6. Деконволюция спектров ЭПР Ge-центров в обр. С15/17 после 1 ч обжига при 520°C (а), 1050°C (б) и 1 ч рентгеновской экспозиции на сигналы разновидностей центров $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$, $[\text{GeO}_4/\text{Na}^+]^0$ и $[\text{Ge}(\text{E}_2)/\text{H}^+]$ (Exp. — экспериментальный спектр, Sum. — сумма компонентов); (в) — спектр $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$ -центров (2.6 ppm Ge) в референтном образце 33-42; (г) — диаграмма содержаний Ge-центров, измеренных в образцах кварца, обожженных при 520 и 1050°C.

шетке кварца дополнительных ионов натрия из состава флюидных включений. В изученных пробах кварца обнаружены устойчиво высокие содержания ионов Na (15–35 ppm) по данным ICP-OES и LA-ISP-MS (табл. 1, 2).

При сопоставлении оценки концентрации Ge в решетке кварца методом ЭПР и данными спек-

трального анализа следует отметить их существенное различие. Концентрации Ge-центров, измеренные методом ЭПР в обожженных при 520°C (табл. 4) качественно согласуются с данными валовых определений методом ICP-OES (табл. 1): в том и другом случае определена очень широкая вариация содержания Ge в почти одинаковых

Таблица 4. Содержание (С) примесных парамагнитных центров в рентгенизированных образцах кварца

ПЦ/обжиг*/ значение/ образец	$[\text{AlO}_4]^0$		Ge-центры					
	1050°C		1050°C			520°C		
	C, 10^{17} сп./г	C, ppm Al	C, 10^{15} сп./г	ΣC, ppm Ge	Li : Na : H, %	C, 10^{15} сп./г	ΣC, ppm Ge	Li : Na : H, %
C2C/17	1.5	6.6	2.9	0.35	38 : 56 : 6	0.33	0.04	21 : 42 : 37
C7/17	2.6	11.6	3.5	0.42	56 : 40 : 4	2.0	0.25	92 : 0 : 8
C10/17	2.1	9.6	3.0	0.36	43 : 54 : 3	1.4	0.17	89 : 0 : 11
C11/17	2.0	9.0	3.5	0.42	48 : 47 : 5	1.1	0.13	77 : 5 : 18
C12/17	1.4	6.1	2.7	0.32	20 : 73 : 7	0.33	0.04	57 : 17 : 26
C15/17	1.8	7.9	3.6	0.43	35 : 61 : 4	1.5	0.17	43 : 44 : 13
C18/17	2.2	9.8	4.5	0.55	75 : 20 : 5	2.9	0.35	87 : 9 : 5
Среднее	1.9	8.7	3.4	0.41	—	1.3	0.16	—
Вариация, %	22	22	18	18	—	67	67	—

* Температура 1 ч обжига перед рентгеновским облучением. C, ΣC — концентрация Al-центров и общая концентрация разновидностей Ge-центров в атомных единицах (спин/г) и в весовом содержании структурной примеси Al и Ge (ppm). Li : Na : H — пропорция концентраций $[\text{GeO}_4/(\text{Li}^+)]^0$, $[\text{GeO}_4/(\text{Na}^+)]^0$, $[\text{Ge}(\text{E}_2)/\text{H}^+]$ -центров. Вариация — процентное отношение стандартного отклонения и среднего.

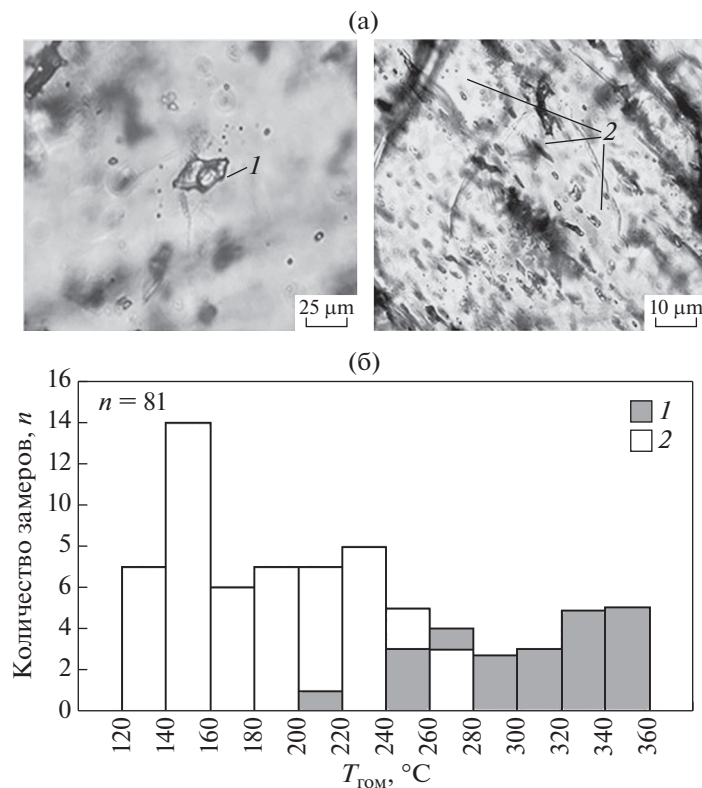


Рис. 7. Результаты исследования флюидных включений в молочно-белом кварце. Типы флюидных включений (а): 1 – двухфазное первичное включение, 2 – полоса двухфазных вторичных включений; гистограмма зависимости распределения температур гомогенизации от частоты встречаемости (б): 1 – первичные, 2 – первично-вторичные.

диапазонах от 0 до 0.4 ppm Ge при близких средних значениях. Однако концентрации Ge по данным ЭПР проб, обожженных при 1050°C в среднем в 4 раза выше данных ICP-OES, что заставляет усомниться в корректности валовых ICP-OES определений Ge.

Вероятная причина заключается в исключительной принадлежности этого элемента кристаллической решетке кварца, его потерям при разложении кварца в ходе подготовки раствора для ICP-OES. Концентрации Ge-центров в кварце, обожженном при 1050°C, в отличие от определений в обожженных при 520°C пробах и данных ICP-OES, имеет очень малый разброс значений с вариацией менее 20% (табл. 4). Такая же малая вариация установлена для определений содержания Ge локальным методом LA-ICP-MS (табл. 2). Но при этом значения содержаний Ge по данным LA-ICP-MS в среднем втрое выше определений методом ЭПР в пробах, подвергнутых обжигу при 1050°C. Занижение оценки структурной примеси Ge по данным ЭПР отмечалось в статье (Vyatkin, Koshchug, 2020), в которой предположено, что замещающие ионы Ge^{4+} и в ходе радиационной активации могут захватывать как один электрон, формируя парамагнитные центры с Ge^{3+} , так и

два электрона с образованием диамагнитного состояния Ge^{2+} . Возможность изоморфного замещения кремния ионами Ge^{2+} в виде комплексов с двумя щелочными ионами $[\text{GeO}_4/\text{M}_1^+\text{M}_2^+]^0$ установлено при изучении методом ЭПР синтетического и природного кварца с высоким содержанием Ge (Weil, 1984). Таким образом, полученное методом ЭПР среднее значение концентрации Ge 0.4 ppm является нижним пределом содержания этой структурной примеси в решетке кварца.

Линии Ti-центров в спектрах ЭПР не обнаружены, их концентрация ниже предела обнаружения 0.3 ppm Ti в решетке кварца. По большей части валовые количества Ti по данным ICP-OS относятся к минеральным включениям. Содержания Ti по данным локальных определений LA-ICP-MS в среднем впятеро ниже, и их величины не противоречат оценке ЭПР.

Флюидные включения в кварце

В молочно-белом кварце диагностируются двухфазные ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma$) первичные и двухфазные первично-вторичные флюидные включения (рис. 7а). Первичные включения, размером 8–20 мкм, оди-

ночные, удлинённой, угловатой формы, а также в форме “отрицательного кристалла”, расположены хаотично в объёме образца. Первично-вторичные включения, размером до 5–10 мкм, округлые, овальные, формируют линейно вытянутые цепочки, либо поля. Газовые вакуоли занимают от 5 до 40% объёма включений.

Для первичных включений температуры гомогенизации в жидкую фазу составляют 360–220°C, со средним значением 290°C. Температуры эвтектики (–23.7...–28.4°C) и значения последней кристаллической фазы (–0.5...–6.1°C) указывают на существенно K-Na хлоридный состав флюида с широким разбросом значений концентрации солей 0.9–9.3 мас. % NaCl-экв.

Температуры гомогенизации первично-вторичных включений равны 220–120°C, среднее значение 190°C. В то время как температуры эвтектики (–23.4...–31.6°C) говорят о наличии во флюиде хлоридов K и Na. Концентрации солей, согласно данным по температурам плавления последней кристаллической фазы (–1.4...–3.6°C), варьируют в пределах 2.4–5.8 мас. % NaCl-экв.

На гистограмме (рис. 7б) наблюдаются два температурных максимума первичных и первично-вторичных включений в интервалах 360–340°C и 160–140°C.

ВЫВОДЫ

Параметры минералообразования, процессы метаморфизма, состав минералообразующего флюида нашли свое отражение в типоморфных особенностях, содержаниях структурных и неструктурных (минеральных и флюидных) примесей в кварце Новотроицкого месторождения, определяющих его химическую чистоту.

Жилы молочно-белого кварца Новотроицкого месторождения сформировались из силикатного углекислотно-водного Na–K-хлоридного флюида при температурах от 360–340 до 160–140°C при широких вариациях солёности флюида от 9.3 до 0.9 мас. % и растворимости кремнезема. Данные условия привели к образованию кварца с низкими концентрациями структурных примесей и преобладанием элементов-примесей в составе минеральных и флюидных включений. Наличие кварца двух генераций, полимодальное распределение температурных значений минералообразования и широкий интервал солёности растворов характеризуют высокую скорость кристаллизации кварца и многоэтапность его формирования.

Доминирующим элементом в кварце является алюминий. Его валовое содержание варьирует в пределах 25.4–404 ppm, при локальном изучении значения уменьшаются до интервала 10.8–175 ppm. При анализе водосодержащих группировок установлено, что значения Al не превышают 5.7 ppm,

однако в структурной форме они несколько выше и равны 6.1–11.6 ppm. Таким образом, основная часть Al преобладает в составе минеральных включений в кварце, таких как слюды, полевые шпаты и глаукофан, в меньшем количестве в структурной форме и в водосодержащих группировках, в том числе и флюидных включениях. Следует отметить, что самые низкие содержания алюминия, по данным локальных исследований (LA-ICP-MS спектроскопии – 10.8 ppm), полученные с визуально “чистых” участков кварцевых зерен, близки к значениям Al в структурной форме (6.1–11.6 ppm).

Преимущественно к изоморфной форме относится примесь германия в кварце. Германий, изоморфно замещая кремний в кристаллической решетке кварца, повышает температуру инверсии. Титан, в отличие от германия, является неструктурной примесью и диагностируется в составе минерального включения (титанит). Высокие содержания Na и K в валовом составе и при локальных исследованиях говорят о широком распространении флюидных включений в кварце. Об этом также свидетельствуют высокие содержания воды (H₂O) в образцах равные 230–690 ppm. Присутствие остальных петрогенетически информативных элементов, таких как Li, Mg, Fe, Ca, Mn, Si обусловлено их неструктурной формой, связанной с наличием в кварце минеральных включений, таких как кальцит, гематит, диабантит, глаукофан, турмалин, охры железа.

Авторы выражают благодарность Н.К. Никандровой и Л.Я. Кабановой за помощь при проведении аналитических исследований.

Исследования выполнены с использованием аппаратуры Южно-Уральского ЦКП по исследованию минерального сырья (Имин ЮУФНЦ МиГ УрО РАН) и ЦКП “Геонаука” (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) в рамках Госзаданий № 075-00880-22 ПР и № 1021062211108-5-1.5.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анфилов В.Н., Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Никандрова Н.К. (2016) Геологическое строение и генезис кварцевых жил Уфалейского комплекса на примере жилы 2136. *ДАН.* **466**(4), 443–446.
- Бакшеев И.А., Прокофьев В.Ю., Устинов В.И. (1998) Условия формирования жильного кварца Березовского золоторудного поля (Средний Урал) по данным изучения флюидных включений и изотопным данным. *Материалы Уральской летней минералогической школы* – 98. Екатеринбург: УГГГА, 41–49.
- Балицкий В.С., Самойлович М.И., Новожилов А.И. и др. (1966) О влиянии температурных условий образования кварца на содержание структурной примеси алюминия. *Мин. сборник Львовского ун-та.* **3**(20), 430–439.

- Борисенко А.С. (1977) Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии. *Геология и геофизика*. (8), 16-28.
- Голионко Б.Г., Рязанцев А.В. (2018) Деформации и последовательность формирования структур северной части области развития Максютковского метаморфического комплекса (Южный Урал) Известия высших учебных заведений. *Геология и разведка*. (1), 17-26.
- Евстропов А.А., Бурьян Ю.И., Кухарь Н.С., Серых Н.М., Цюцкий С.С. (1995) *Жильный кварц Урала в науке и технике. Геология основных месторождений кварцевого сырья*. М.: Недра, 207 с.
- Иванов К.С. (2019) Главные вопросы геологической истории и строения Урала. *Уральский геологический журн.* 2(128), 3-54.
- Игуменцева М.А., Кузьмин В.Г., Анфилов В.Н., Кабанова Л.Я., Рыжков В.М., Штенберг М.В., Зайнуллина Р.Т. (2018) Кварц жилы № 175 Кыштымского месторождения гранулированного кварца (Южный Урал) как эталон для оценки качества кварцевого сырья. *Разведка и охрана недр*. (5), 48-53.
- Исаев В.А. (2006) Структурные примеси в кварце. Часть I. Обзор и анализ традиционных способов очистки кварца от структурных примесей. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. (9), 11-23.
- Казанцев Ю.В., Казанцева Т.Т. (2016) Фундаментальные проблемы геологии Южного Урала. Уфа: Гилем, 312 с.
- Кейльман Г.А. (1974) *Мигматитовые комплексы подвижных поясов*. М.: Недра, 200 с.
- Ковалев С.Г., Тимофеева Е.А., Пиндюрина Е.О. (2015) Геохимия эколлитов максютковского комплекса (Южный Урал) и генетическая природа их протолитов. *Геохимия*. (4), 1-29.
- Kovalev S.G., Timofeeva E.A., Pindyurina E.O. (2015) Geochemistry of the eclogites of the Maksyutov complex, South Urals, and genetic nature of their protoliths. *Geochem. Int.* 53(4), 285-311.
- Корекина М.А., Лютоев В.П., Шанина С.Н., Штенберг М.В. (2020) Микроэлементный состав жильного кварца Кузнечихинского месторождения (Южный Урал). *Обогащение руд*. (5), 23-29.
- Корекина М.А., Лютоев В.П., Шанина С.Н., Штенберг М.В. (2020) Микроэлементный состав жильного кварца Кузнечихинского месторождения (Южный Урал). *Обогащение руд*. (5), 23-29.
- Котова Е.Н., Лютоев В.П., Кузнецов С.К. (2007) Алюминиевые и германиевые парамагнитные центры в жильном кварце и горном хрустале Приполярного Урала. *Записки РМО*. (4), 71-81.
- Криницкий Д.Д., Криницкая В.М. (1965) Об открытии на юге Башкирии силурийских отложений среди древних толщ западного склона хребта Урал-Тау. *Материалы по геологии и полезным ископаемым Южного Урала*. М.: Недра. (4), 37-39.
- Криницкий Д.Д., Криницкая В.М. Геологическое строение района среднего течения р. Сакмары. Отчет Михайловской ГСП о геологической съемке м-ба 1 : 50000 за 1961–62 гг. ПГО “Башкиргеология”, Уфа, 1963.
- Кузнецов С.К., Лютоев В.П., Шанина С.Н., Светова Е.Н., Сокерина Н.В. (2011) Особенности качества жильного кварца Уральских месторождений. *Известия Коми научного центра УрО РАН*. 4(8), 65-72.
- Ленных В.И. (1963) Петрография, особенности метаморфизма и абсолютный возраст пород максютковского комплекса. *В кн.: Магматизм, метаморфизм, металлогения Урала: Труды I Урал, петрограф, совещ. Свердловск. УФАН СССР*. (3), 245-255.
- Ленных В.И. (1985) Допалеозойские офиолиты. Максютковский комплекс. *Путеводитель к полевым геологическим маршрутам на территории Южного Урала*. УНЦ АН СССР, 8-32.
- Лодочников В.Н. *Главнейшие породообразующие минералы*. М.: “Недра”, 1974. 248 с.
- Лютоев В.П., Макеев А.Б. (2013) Структурные элементы-примеси в кварце песчаников Пижемской депрессии (Средний Тиман). *Литосфера*. (4), 110-120.
- Лютоев В.П., Макеев А.Б., Терехов Е.Н., Лысюк А.Ю. (2016) Спектроскопия кварцосодержащих пород острова Большой Тютерс. *Известия Высших учебных заведений. Геология и Разведка*. (3), 19-27.
- Марфуни А.С. (1975) *Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах*. М.: Недра, 327 с.
- Никандрова Н.К., Анфилов В.Н., Игуменцева М.А., Кабанова Л.Я. (2014) Температуры гомогенизации и состав газовой-жидких включений в кварце месторождения “Гора Хрустальная” (Средний Урал). *ДАН*. 456(1), 91-94.
- Паняк С.Г., Макаров А.Б., Страшненко Г.И. (2001) Особенности геологического строения и условий формирования Новотроицкого месторождения высокочистого кварца. *Известия Уральского государственного горного университета*. (13), 136-139.
- Поленов Ю.А., Огородников В.Н., Савичев А.Н. (2013) Редкоземельные элементы в кварцево-жильных образованиях Урала и их индикаторная роль. *Литосфера*. (2), 105-119.
- Поленов Ю.А., Огородников В.Н., Сазонов В.Н., Савичев А.Н. (2010) Кварц жил выполнения. *Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества*. (7), 122-130.
- Пучков В.Н. (2010) Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 280 с.
- Раков Л.Т. (2005) Общие закономерности образования структурных дефектов в кварце. *Геохимия*. (11), 1196-1207.
- Rakov L.T. (2005) General aspects of the formation of structural defects in quartz. *Geochem. Int.* 43(11), 1098-1107.
- Раков Л.Т. (2006) Механизмы изоморфизма в кварце. *Геохимия*. (10), 1085-1096.
- Rakov L.T. (2006) Mechanisms of isomorphic substitution in quartz. *Geochem. Int.* 44(10), 1004-1014.
- Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.М. (1991) *Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья*. М.: ВИМС, 16 с.
- Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.М., Огурцов В.Г. (1993) Новый метод оценки качества кварцевого сырья. *Разведка и охрана недр*. (7), 36-38.

- Репина С.А. (2016) *Месторождение жильного кварца и горного хрусталя Желанное*. Екатеринбург: УРО РАН, 286 с.
- Серых Н.М., Борисов Л.И., Гулин Е.Н., Кайряк А.Д. (2003) О перспективах использования МСБ кварцевого сырья России в промышленности высоких технологий. *Разведка и охрана недр*. (1), 17-20.
- Шатнов Ю.А. (1999) Потенциальные возможности Сакмарского района в отношении особо чистого кварца. *Разведка и охрана недр*. (3), 10-11.
- Штенберг М.В. (2014) Вода и водородсодержащие группировки в жильном кварце Уральских месторождений кварцевого сырья. *Литосфера*. (3), 102-111.
- Штенберг М.В., Игуменцева М.А., Быков В.Н. (2010) Инфракрасная Фурье спектроскопия воды и Н-дефектов в гранулированном кварце Кузнецкихинского месторождения (Ю. Урал). *Литосфера*. (4), 152-156.
- Beane R.J., Leech M. (2007) The Maksyutov Complex: The first UHP terrane 40 years later. *GSA Special Papers*. (419), 153-169.
- Bodnar R.J., Vityk M.O. (1994) Interpretation of microthermometric data for H₂O–NaCl fluid inclusions. Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignana-Siena: Virginia Polytechnic Institute and State University, 117-130.
- Götze J., Plötze M., Graupner T., Hallbauer D.K., Bray C. (2004) Trace element incorporation into quartz: a combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis and gas chromatography. *Geochim. Cosmochim. Acta* (68), 3741-3759.
- Götze J., Pan Y., Müller A., Kotova E.L., Cerin D. (2017) Trace element compositions and defect structures of high-purity quartz from the Southern Ural region, Russia. *Minerals*. 7(10).
- Hetzel R. (1999) Geology and geodynamic evolution of the high-P/low-T Maksyutov Complex, southern Urals, Russia. *Geologische Rundschau*. (87), 577-588.
- Huang R., Audétat A. (2012) The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration. *Geochim. Cosmochim. Acta*. (84), 75-89.
- Leech M.L., Ernst W.G. (2000) Petrotectonic evolution of the high- to ultrahigh-pressure Maksyutov Complex, Karayanova area, south Ural Mountains, Russia: Structural and oxygen isotopic constraints. *Lithos*. (52), 235-252.
- Longerich H., Günther D., Jackson S. (1996) Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 355(5), 538-542.
- Lutoev V.P. (2008) Deconvolution of Powder ESR Spectra: Ge Centers in Natural Quartz. *Appl. Magn. Reson.* (33), 19-35.
- Mockel R., Götze J. (2012) *Quartz: deposits, mineralogy and analytics*. Springer, N.Y., 360 p.
- Moore G., Chizmeshya A., McMillan P.F. (2000) Calibration of a reflectance FTIR method for determination of dissolved CO₂ concentration in rhyolitic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 64(20), 3571-3579.
- Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J. (2011) Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *J. Anal. Atomic Spectr.* (26), 2508-2518.
- Thomas J.B., Watson E.B., Spear F.S., Shemella P.T., Nayak S.K., Lanzirrotti A. (2010) TitaniQ under Pressure: The Effect of Pressure and Temperature on the Solubility of Ti in Quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.* 160(5), 743-759.
- Vyatkin S.V., Koshchug D.G. (2020) Annealing Kinetics of Ti- and Ge-Related Centers in Quartz. *Appl. Magn. Reson.* (51), 349-362.
- Wark D.A., Watson B.E. (2006) TitaniQ: A titanium in quartz geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* (152), 743-754.
- Weil J.A. (1984) A Review of Electron Spin Spectroscopy and Its Application to the Study of Paramagnetic Defects in Crystalline Quartz. *Phys. Chem. Miner.* 10(1), 149-165.

ИСТОЧНИКИ КЛАСТИКИ ДЛЯ ВЕРХНЕРИФЕЙСКОГО АРКОВОГО КОМПЛЕКСА ЮЖНОГО УРАЛА: НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ

© 2022 г. А. В. Маслов*

Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

*e-mail: amas2004@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2022 г.

После доработки 25.04.2022 г.

Принята к публикации 28.05.2022 г.

Рассмотрена систематика Rb, Hf, Y, Zr, Nb, Yb, Ta и ряда других редких и рассеянных элементов в песчаниках и тонкозернистых обломочных породах (глинистых сланцах и мелкозернистых глинистых алевролитах) верхнерифейского аркового комплекса Южного Урала (бирьянская подсвита зильмердакской свиты каратауской серии). Эти породы сформированы в течение первого седиментационного цикла, поэтому можно считать, что их литогеохимические особенности в существенной степени отражают петрогеохимические характеристики материнских пород, в данном случае — гранитоидов. Анализ распределения фигуративных точек арковых и субарковых песчаников и тонкозернистых обломочных пород на ряде дискриминантных диаграмм позволяет сделать вывод, что основными источниками кластики для верхнерифейского аркового комплекса выступали граниты вулканических дуг (VAG) и коллизионные (COLG). Возможно, среди них были также и внутриплитные граниты (WPG), что достаточно хорошо видно на большинстве диаграмм Дж. Пирса с соавторами, а также на диаграммах Hf–Rb–Ta и Zr–(Nb/Zr)_{PM}. По своим петрогеохимическим характеристикам эти граниты могли принадлежать к щелочным и магнезиальным разностям и были близки к S-гранитам. В пользу такого предположения говорит и свойственный арковым песчаникам бирьянской подсвиты зильмердакской свиты широкий спектр U–Th–U-изотопных возрастов присутствующих в них обломочных цирконов, возможно отражающий спектр возрастов ксенокристов циркона, унаследованных от источника/ов расплава. Все сказанное, хотя и не дает представления о конкретных массивах и районах их бывшего распространения, позволяет детализировать информацию о возможной природе гранитов-источников кластики для верхнерифейского аркового комплекса Южного Урала.

Ключевые слова: Южный Урал, верхний рифей, зильмердакская свита, бирьянская подсвита, арковые и субарковые песчаники, тонкозернистые обломочные породы, литогеохимия, типы гранитов-источников кластики

DOI: 10.31857/S0016752522110073

ВВЕДЕНИЕ

В стратотипическом разрезе рифея (западный склон Южного Урала, Башкирский мегантиклинорий) на двух уровнях — в основании нижнерифейской бурзянской серии (липовская подсвита айской свиты) и в основании верхнерифейской каратауской серии (бирьянская подсвита зильмердакской свиты) присутствуют арковые и субарковые песчаники (Стратотип..., 1983; Нижний..., 1989; Маслов и др., 2002). Это соответственно ниже- и верхнерифейский арковые комплексы Южного Урала (Маслов, 1990; Маслов, Гареев, 1992). Известно, что аркозы — это специфический класс песчаников, состоящих преимущественно из кварца и калиевых полевых шпатов, и предположительно образующихся при

разрушении гранитов и сходных с ними по составу пород (Петтиджон и др., 1976; Петтиджон, 1981; Кузнецов, 2011; Япаскурт, 2016). Мощность липовской подсвиты составляет порядка 400 м (Гарань, 1969; Нижний..., 1989; и др.), мощность бирьянской подсвиты варьирует от 800 до 2500 м (Маслов и др., 2002), а в ряде разрезов может достигать, по всей видимости, и 3500 м (Маслов и др., 2001; и др.). Липовские аркозы известны на территории Башкирского мегантиклинория только на периферии Тараташского выступа (Стратотип..., 1983; Нижний..., 1989), тогда как бирьянские прослеживаются от нижнего течения р. Сатка на севере до тракта Стерлитамак–Верх. Авзян и далее на юг (Маслов, 1988; Маслов и др., 2002; и др.). Поэтому, именно бирьянские аркозы (рис. 1) можно счи-

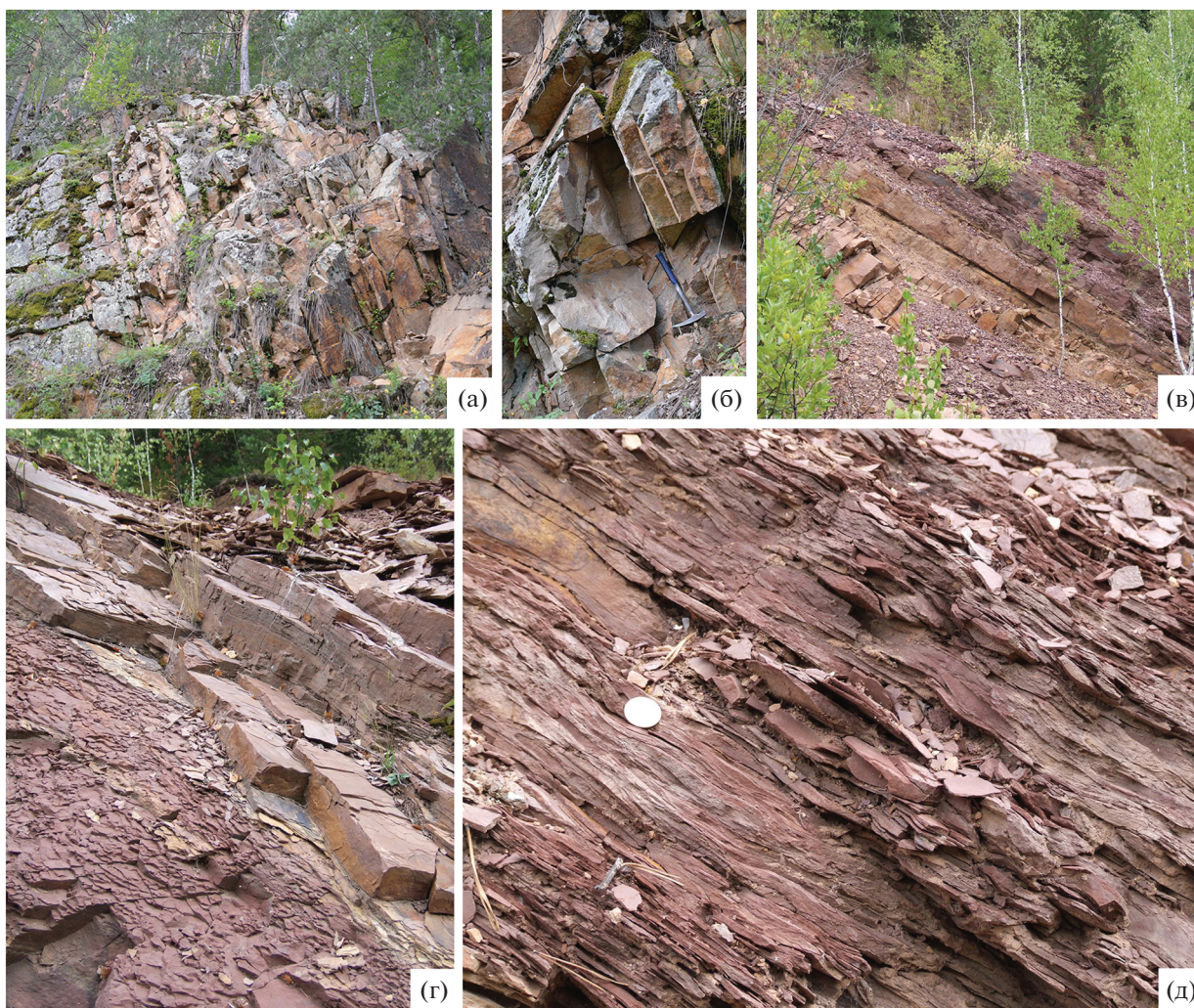


Рис. 1. Общий вид обнажений (а) и характер выходов песчаников (б) верхнерифейского аркозового комплекса Южного Урала в разрезе по левому борту долины р. Мал. Инзер непосредственно ниже устья р. Реветь, а также чередование пакетов аркозовых и субаркозовых песчаников и тонкозернистых обломочных пород (в–д) того же комплекса в обнажениях вдоль автодороги Уфа–Инзер на восточном склоне хр. Зильмердак. Фото Л.В. Бадицы, С.А. Дуба и автора.

тать наиболее яркими представителями подобного типа песчаников на территории Южного Урала.

Г.Н. Акимовой (1964, 1967) на основании результатов массовых замеров ориентировки индикаторов палеотечений в песчаниках бирьянской подсвиты зильмердакской свиты убедительно показано, что снос кластики в самом начале позднего рифея шел с запада и северо-запада, т.е. с территории Волго-Уральского сегмента Восточно-Европейского кратона (Волго-Уралии). По данным (Bogdanova et al., 2016; Самсонов и др., 2019), в центральной части Волго-Уралии в пределах Средневожского и Токмовского мегаблоков, разделенных Елабужским и Чусовым деформационными поясами, доминируют породы архея. На восточном продолжении Средневожского мегаблока в Красноуфимском блоке распространены метаосадочные, в том числе железистые кварци-

ты, и подчиненные им метамагматические гранулиты. Большие площади в Средневожском мегаблоке занимают чарнокиты и гранитоиды, связанные с коллизионной тектоникой, а также монзонитовые гранитоиды и эндебиты. Есть здесь интрузии перидотитов, габбро-анортозитов и анортозитов. В Токмовском мегаблоке среди ареалов огнейсованных ТТГ-гранитоидов¹ присутствуют метавулканические пояса, сложенные метакоматиитами, метагабброидами, метабазальтами и метатифами, а также железистые кварциты. На контактах блоков гранулитов и амфиболитов можно видеть интрузии метагаббро и метаанортозитов, сходные с таковыми Средневожского мегаблока. Характерные для последнего метаосадочные поро-

¹ ТТГ-гранитоиды — гранитоиды, принадлежащие тоналит-трондjemит-гранитной ассоциации.

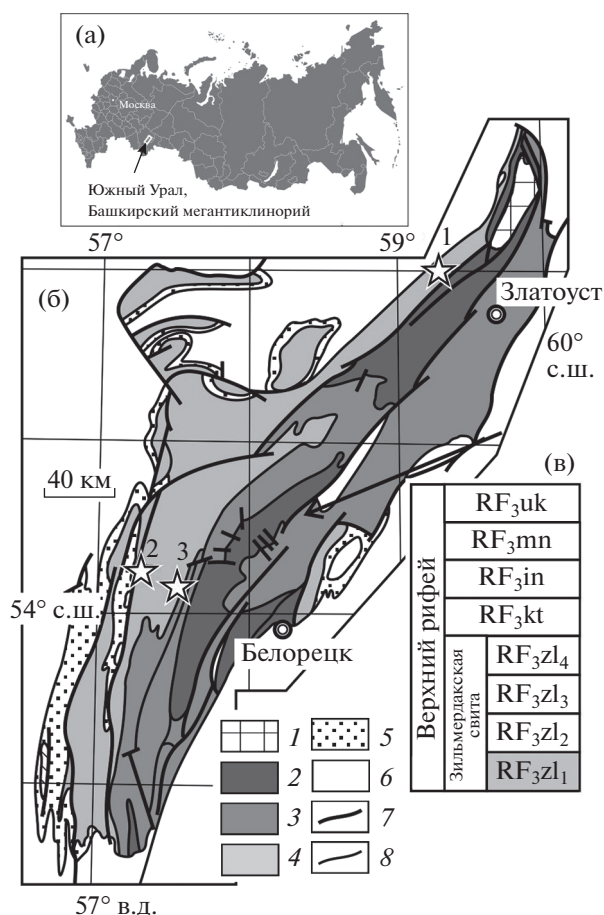


Рис. 2. Обзорная схема России (а, заимствована с сайта <https://sklyarov.studio/projects/vector-map-russia>), схематическая геологическая карта Башкирского мегантиклинория (б) с положением основных опробованных разрезов (звездочки: 1 – нижнее течение р. Сатка, район д. Пороги, 2 – восточный склон хр. Зильмердак, 3 – р. Мал. Инзер ниже устья р. Реветь) и стратиграфическая колонка каратауской серии верхнего рифея западных и центральных районов Башкирского мегантиклинория (в, серым фоном показана бирьянская подсвита зильмердакской свиты). 1 – архей-нижний протерозой; 2 – нижний рифей; 3 – средний рифей; 4 – верхний рифей; 5 – венд; 6 – палеозой; 7 – разрывные нарушения; 8 – геологические границы. RF₃zl₁ – бирьянская подсвита; RF₃zl₂ – нугушская подсвита; RF₃zl₃ – лемезинская подсвита; RF₃zl₄ – бедерышинская подсвита; RF₃kt – катавская свита; RF₃in – инзерская свита; RF₃mn – миньярская свита; RF₃uk – укская свита.

ды в Токмовском мегаблоке практически не известны. Коллизия Средневожского и Токмовского мегаблоков, имевшая место 2.73–2.70 млрд лет назад и выразившаяся в формировании Елабужской зоны дислокаций, сложенной эндербито-гнейсами, мафическими гранулитам, эклогитоподобными породами, амфиболитами, амфибол-биотитовыми гнейсами, парагнейсами и гранитоидами (Богданова, 1986; Самсонов и др., 2019; Федотова и др., 2019), привела к плавлению коры обоих мегаблоков и массовой генерации гранитоидов. Архейские

(Опаринский и Верхнекамский) блоки северной части Волго-Уралии разделены Вятским блоком, сложенным палеопротерозойскими метаосадочными породами, турмалинсодержащими гранитами и основными интрузиями. В последние годы для ряда из перечисленных выше комплексов пород получены новые изотопно-геохимические данные, часть из которых упомянута ниже, однако вопрос об областях сноса и комплексах пород, служивших в начале позднего рифея источниками громадного объема аркозовой кластики, поступавшей на восточную периферию Восточно-Европейского кратона, еще не нашел удовлетворительного ответа.

В то же время, располагая сведениями о содержании в аркозовых и субаркозовых песчаниках и ассоциирующих с ними тонкозернистых обломочных породах (глинистых сланцах, мелкозернистых глинистых алевролитах) основных породообразующих оксидов и ряда редких и рассеянных элементов, можно попытаться решить обратную задачу – наметить с той или иной долей вероятности характер (природу) гранитов, поставивших обломочный материал для верхнерифейского аркозового комплекса Южного Урала. Для решения указанной задачи нами использованы полученные в разные годы в ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург) методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) данные о содержании в песчаниках и тонкозернистых обломочных породах бирьянской подсвиты зильмердакской свиты каратауской серии основных породообразующих оксидов и ряда редких и рассеянных элементов (табл. 1). Относительная погрешность ICP-MS анализа составляла в среднем 2–7% (для глинистых пород) и 5–10% (для песчаников). Достоверность полученных данных подтверждена исследованием дубликатов, отобранных случайным образом. Указанная выборка отражает состав названных типов пород в разрезах центральной и северо-восточной частей Башкирского мегантиклинория (рис. 2).

На большинстве обсуждаемых далее дискриминантных диаграмм кроме фигуративных точек аркозовых песчаников и глинистых сланцев бирьянской подсвиты зильмердакской свиты показаны также поля, образуемые точками состава ряда различных гранитоидных ассоциаций. К ним относятся граниты рапакиви Салминского батолита и Бердяушского массива, двуслюдяные и биотитовые граниты востока Воронежского кристаллического массива (ВКМ) и гранитоиды свиты бакалинская 2 Бакалинского блока Волго-Уралии. Химический состав представительных их образцов (по литературным данным) суммирован в табл. 2. Мы ни в коем случае не считаем и не пытаемся доказать, что именно эти гранитоиды и были источниками обломочного материала для

Таблица 1. Содержание основных породообразующих оксидов (мас. %) и ряда редких и рассеянных элементов (г/т) в тонкозернистых обломочных породах и песчаниках верхнерифейского аркозового комплекса Южного Урала

Компо- ненты	Тонкозернистые обломочные породы												
	Образцы												
	ГС02			-13-1	ГС99- 18-3	65-2			m09-10				
	-13-2	-5-3	-5-2			-7	-6	-5	-3	-4	-22	-5	-11
SiO ₂	60.4	61.2	52.2	58.3	53.0	55.7	75.2	58.9	65.9	61.3	54.3	61.0	—
TiO ₂	0.6	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.4	0.7	0.6	0.7	0.8	0.6	—
Al ₂ O ₃	17.6	16.1	19.8	18.3	19.3	21.5	11.9	21.5	15.5	17.0	19.2	15.6	—
Fe ₂ O ₃ *	4.8	7.5	8.7	6.0	8.8	8.0	5.4	5.1	5.9	6.4	9.0	7.6	—
MnO	0.01	0.04	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.06	0.12	0.04	0.03	—
CaO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.6	—
MgO	3.3	2.4	2.5	2.4	2.5	1.6	1.1	1.6	1.5	1.8	2.6	2.5	—
K ₂ O	8.8	7.4	9.4	9.9	9.6	6.9	2.7	7.2	8.4	9.0	8.7	8.1	—
Na ₂ O	0.7	0.4	0.6	1.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.3	0.4	0.4	0.4	—
P ₂ O ₅	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	—
ппп	3.5	4.2	5.0	3.2	5.8	4.9	3.0	4.8	2.5	3.3	4.9	3.3	—
Сумма	99.9	100.1	99.3	100.2	100.3	99.6	100.0	100.1	100.8	100.4	100.3	100.1	—
Sc	7.75	16.56	22.30	17.53	8.35	21.87	11.03	24.59	6.66	7.61	5.45	10.99	15.56
Cr	57.71	104.33	135.00	126.93	125.04	187.68	152.49	355.17	86.71	84.70	70.61	72.72	98.67
Co	7.05	10.11	9.78	10.40	6.07	9.11	12.99	18.77	11.34	11.49	9.20	7.80	6.52
Ga	24.89	22.68	42.42	26.95	32.95	31.14	14.76	31.81	17.67	21.89	31.78	19.65	39.68
Rb	131.85	197.51	320.17	199.46	153.16	196.78	92.64	173.05	114.76	135.25	85.94	188.56	261.03
Sr	57.29	25.82	69.90	70.51	45.28	113.96	86.56	92.80	21.68	22.05	33.67	36.83	29.20
Y	26.07	34.43	88.13	43.61	16.88	54.45	36.20	47.29	13.10	14.49	13.18	33.56	38.12
Zr	264.29	164.12	244.16	192.06	195.87	262.93	387.56	255.24	164.55	95.66	225.71	134.60	318.68
Nb	23.75	15.39	22.58	21.57	21.28	23.34	10.82	22.61	19.39	13.51	16.90	11.67	24.05
Ba	320.05	338.02	873.09	635.22	312.08	513.61	231.02	404.33	416.52	602.75	485.77	561.61	469.62
La	17.12	33.97	85.51	55.84	24.97	63.45	23.36	35.13	16.11	22.01	18.59	26.13	87.11
Ce	57.08	65.81	164.71	116.34	85.70	127.42	46.00	82.73	37.84	48.72	44.90	57.59	201.09
Nd	20.54	29.77	76.08	48.22	27.59	63.95	23.58	33.44	20.14	21.73	28.31	30.46	90.41
Sm	5.43	5.54	15.14	8.00	6.12	12.48	5.35	8.54	4.02	3.90	6.33	7.44	15.13
Eu	0.72	1.01	3.03	1.40	0.87	2.52	1.30	2.10	0.77	0.78	1.15	1.60	2.18
Gd	3.88	4.83	14.40	7.02	3.64	11.23	6.24	9.29	3.06	3.18	4.83	7.56	8.71
Yb	3.42	3.32	7.07	4.36	1.98	4.65	3.16	4.08	2.18	2.03	2.61	3.43	5.37
Hf	8.33	4.54	6.48	5.64	5.69	7.43	9.45	7.30	4.74	4.35	6.50	4.11	9.64
Ta	1.91	1.10	1.53	1.55	1.54	2.23	0.76	1.62	1.24	1.53	1.31	1.04	2.13
Th	25.55	14.08	18.83	18.59	9.38	17.99	10.49	17.91	8.51	7.62	8.61	12.52	19.74

Таблица 1. Окончание

Компо- ненты	Тонкозернистые обломочные породы					Песчаники						
	Образцы											
	m09-10											
	-21	-13	-2	-1	-7	-8	-14	-17	-18	-19	-20	-6
SiO ₂	58.9	61.0	66.5	63.7	80.5	82.3	74.0	69.6	68.9	78.7	67.1	90.0
TiO ₂	0.8	0.7	0.6	0.6	0.3	1.1	0.4	0.4	0.4	0.3	0.7	0.1
Al ₂ O ₃	17.6	16.5	15.2	16.0	9.9	7.7	11.5	11.8	14.1	10.7	15.1	5.5
Fe ₂ O ₃ *	7.2	6.8	4.9	5.7	2.2	3.7	3.9	4.2	4.6	2.5	4.4	1.0
MnO	0.03	0.05	0.03	0.04	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02
CaO	0.3	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	0.3	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1
MgO	2.4	2.7	1.4	1.9	0.2	0.1	1.2	1.7	1.8	0.7	1.9	0.1
K ₂ O	8.4	8.1	8.4	8.6	6.1	4.0	6.2	6.0	7.2	5.6	7.7	2.0
Na ₂ O	0.4	0.7	0.4	0.3	0.4	0.4	1.0	1.0	0.6	0.6	0.4	0.4
P ₂ O ₅	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
ппп	3.9	3.0	2.4	2.8	0.6	0.4	1.5	5.1	2.4	0.9	2.5	0.3
Сумма	100.1	100.2	100.0	100.0	100.4	100.0	100.2	100.4	100.4	100.2	100.1	99.5
Sc	14.33	14.01	8.35	10.30	2.60	4.58	3.02	2.99	2.78	2.26	2.89	0.14
Cr	85.52	80.16	83.20	71.20	213.81	124.51	93.53	98.43	76.66	137.46	64.49	66.35
Co	11.69	14.45	6.70	9.20	19.00	39.20	15.24	22.18	11.97	27.78	10.11	64.00
Ga	25.20	22.40	17.88	20.52	9.08	6.12	11.25	12.62	15.70	8.64	16.10	3.14
Rb	244.24	160.56	119.14	130.92	162.15	98.06	86.35	72.04	90.32	100.16	69.33	63.52
Sr	40.96	36.45	20.09	29.36	22.12	16.33	21.38	25.62	16.49	28.55	12.95	23.06
Y	48.60	28.01	10.31	20.37	14.48	22.66	8.07	7.80	8.38	10.79	4.45	9.42
Zr	191.70	206.70	199.38	166.52	139.43	292.55	164.67	123.64	126.61	91.59	321.36	66.70
Nb	15.66	14.34	14.60	14.47	6.56	23.18	9.61	8.91	10.05	5.91	14.08	1.24
Ba	545.74	452.20	431.36	893.35	408.13	274.46	259.90	268.85	185.83	326.79	212.45	314.39
La	41.90	32.36	22.27	29.10	19.09	24.61	11.03	11.14	6.71	12.39	8.27	9.98
Ce	81.09	72.72	55.71	65.22	42.83	56.36	25.50	25.55	13.35	25.63	22.20	24.86
Nd	41.47	34.31	28.48	32.72	19.44	27.99	12.89	12.33	6.93	13.31	15.09	11.95
Sm	9.18	6.98	5.25	5.94	3.69	5.89	2.43	2.28	1.55	2.63	3.38	2.90
Eu	1.82	1.22	0.86	1.08	0.76	0.99	0.42	0.37	0.31	0.49	0.55	0.50
Gd	8.56	5.58	3.62	4.58	2.66	4.45	1.88	1.70	1.52	2.09	2.08	2.34
Yb	5.33	3.40	2.07	3.06	1.80	3.03	1.10	1.13	1.03	1.10	1.06	0.97
Hf	5.89	6.01	5.93	5.05	3.75	11.98	4.42	3.25	3.35	2.47	8.48	1.94
Ta	1.39	1.18	3.84	1.21	0.71	2.75	0.98	0.92	1.02	0.63	1.48	0.22
Th	17.64	13.10	11.56	12.16	7.48	18.72	4.12	3.46	2.79	3.29	4.36	5.47

Примечания. Прочерк — нет данных. Места отбора образцов: ГС02-... — нижнее течение р. Сатка в д. Пороги; ГС99-... — вершина хр. Зильмердак; 65-... — левый борт долины р. Мал. Инзер ниже устья р. Реветь; m09-10-... — восточный склон хр. Зильмердак, обнажения вдоль автотрассы Уфа—Инзер.

верхнерифейского аркозового комплекса Башкирского мегантиклинория. Мы рассматриваем их только как возможные примеры/прототипы тех образований, что могли быть поставщиками такого рода материала.

Салминский батолит гранитов рапакиви имеет возраст 1547–1530 млн лет (Ларин, 2011 и ссылки в этой работе). Для гранитов характерны высокая калиево- и железистость. На диаграмме SiO₂—(K₂O + Na₂O—CaO) их точки состава расположе-

Таблица 2. Некоторые петрогеохимические особенности К-гранитоидов различных районов Восточно-Европейской платформы и западного склона Южного Урала, по (Ларин, 2011; Савко и др., 2014; Bogdanova et al., 2010)

Компоненты	Ладожско-Далекарлийский пояс, юг Балтийского щита										
	Салминский батолит										
SiO ₂ , мас. %	66.68	67.5	71.5	72.7	71.1	69.9	76.5	74.0	75.6	76.1	71.5
Al ₂ O ₃	13.0	14.8	14.5	13.2	13.7	14.9	12.7	13.6	13.6	13.1	12.3
CaO	2.4	1.7	1.6	0.9	1.5	1.0	0.9	0.8	0.9	0.2	1.5
K ₂ O	5.4	6.6	5.8	5.9	5.2	6.4	3.5	4.7	4.5	4.8	4.4
Na ₂ O	2.7	2.7	3.25	3.0	3.0	3.8	3.0	3.3	2.2	4.6	3.5
Rb, г/г	174.00	138.00	140.00	217.00	187.00	208.00	244.00	377.00	893.00	587.00	132.00
Y	81.00	47.00	51.00	57.00	66.00	51.00	83.00	143.00	21.80	33.00	40.00
Zr	1044.00	653.00	593.00	287.00	555.00	294.00	394.00	255.00	51.60	118.00	375.00
Nb	73.00	39.60	41.80	33.00	50.00	28.00	79.00	80.00	79.30	57.00	20.00
Yb	—	3.58	4.69	—	—	—	6.97	15.00	5.25	—	3.80
Hf	—	14.10	14.10	—	—	—	14.20	14.00	—	—	—
Ta	—	3.79	2.20	—	—	—	3.95	6.20	30.50	—	1.10
Компоненты	Ладожско-Далекарлийский пояс, юг Балтийского щита					Западный склон Южного Урала				Восток ВКМ	
	Салминский батолит					Бердяушский массив				Кварцевые монцитониты и двуслюдяные граниты	
SiO ₂ , мас. %	76.2	73.3	74.8	74.2	74.0	70.2	72.6	72.6	74.0	62.7	63.4
Al ₂ O ₃	12.2	11.9	11.9	12.5	13.9	13.7	12.5	13.1	12.4	17.6	15.3
CaO	0.5	1.2	0.8	0.8	0.6	1.1	1.9	0.9	0.7	2.5	2.6
K ₂ O	5.3	4.0	5.4	5.6	5.1	4.9	5.1	5.6	5.5	6.6	4.9
Na ₂ O	3.4	3.3	2.8	3.0	4.2	3.6	2.6	2.8	3.2	2.9	2.7
Rb, г/г	234.00	233.00	258.00	264.00	475.00	143.00	202.00	194.00	245.00	157.00	160.00
Y	84.00	178.00	101.00	101.00	168.00	56.00	91.00	58.00	63.00	36.80	51.20
Zr	316.00	627.00	393.00	407.00	169.00	371.00	344.00	314.00	211.00	306.00	644.00
Nb	80.00	133.00	129.00	93.00	120.00	37.00	44.00	39.00	32.00	7.40	15.80
Yb	10.00	—	—	—	—	5.30	6.00	—	—	2.70	3.60
Hf	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ta	5.30	—	—	—	—	—	—	—	—	0.33	0.64

Таблица 2. Окончание

Компо- ненты	Восток ВКМ										
	Кварцевые монцониты и двуслюдяные граниты										
SiO ₂ , мас. %	66.3	65.1	65.6	67.1	67.7	70.4	71.9	69.6	70.3	72.1	71.7
Al ₂ O ₃	16.0	15.8	15.4	15.1	15.3	15.1	14.7	15.9	15.1	14.9	14.8
CaO	2.7	2.3	2.4	2.1	2.2	0.9	0.9	0.9	1.1	0.9	0.9
K ₂ O	4.3	5.5	4.7	5.5	4.8	5.4	5.4	4.9	5.8	5.7	5.6
Na ₂ O	3.1	2.7	2.7	2.4	2.5	3.1	3.4	3.2	3.2	2.9	3.3
Rb, г/г	—	—	153.00	—	157.00	278.00	280.00	—	—	—	290.00
Y	—	—	77.80	—	51.00	13.30	10.40	—	—	—	10.00
Zr	—	—	761.00	—	772.00	129.00	165.00	—	—	—	122.00
Nb	—	—	9.90	—	9.70	8.90	10.00	—	—	—	9.00
Yb	—	—	7.30	—	4.60	1.20	0.80	—	—	—	0.84
Hf	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ta	—	—	0.76	—	0.75	1.10	1.01	—	—	—	1.40
Компо- ненты	Восток ВКМ						Бакалинский блок				
	Кварцевые монцониты и двуслюдяные граниты						Гранитоиды, бакалинская свита 2				
SiO ₂ , мас. %	73.9	74.3	75.2	73.8	74.5	73.7	69.5	69.8	71.5	71.9	72.2
Al ₂ O ₃	12.9	13.9	12.6	14.2	13.7	13.8	15.3	15.3	14.1	13.9	13.2
CaO	1.3	1.1	1.0	0.7	0.9	1.0	2.4	1.9	2.3	1.6	1.2
K ₂ O	4.2	3.9	4.4	5.1	4.6	4.8	1.1	4.8	3.7	4.1	5.8
Na ₂ O	4.2	3.8	3.9	3.4	3.4	3.3	5.3	3.3	3.5	3.6	2.8
Rb, г/г	287.00	278.00	235.00	231.00	216.00	213.00	51.00	146.00	86.30	97.10	121.70
Y	12.20	10.50	13.10	6.60	10.90	12.10	5.00	14.00	6.90	7.70	2.60
Zr	81.30	62.00	111.00	64.40	56.70	60.00	129.00	228.00	121.00	147.00	84.00
Nb	—	8.80	9.60	6.20	8.80	7.30	5.40	4.80	3.70	4.40	2.30
Yb	0.94	0.89	1.02	0.43	0.71	0.79	0.23	0.92	0.47	0.75	0.04
Hf	—	—	—	—	—	—	3.80	6.40	3.80	3.90	2.50
Ta	—	1.46	1.91	1.60	1.80	1.60	0.50	0.60	0.20	0.30	0.10

Примечания. Прочерк — нет данных. В таблице приведено содержание только тех компонентов, что используются при построении и анализе различных дискриминантных диаграмм, упоминаемых в тексте.

ны в основном в областях щелочной и щелочно-известковой серий. Распределение редких и рассеянных элементов на спайдерграммах типично для гранитов А-типа.

Бердяшский массив гранитов рапакиви сформирован 1382–1353 млн лет назад (Ронкин и др., 2007 и др.). Его главная интрузивная фаза образована биотит-амфиболовыми гранитами и кварцевыми сиенитами. На диаграмме SiO₂–(K₂O + Na₂O–CaO) фигуративные точки гранитов рапакиви сосредоточены в областях щелочно-известковой и известково-щелочной серий. Гранитоиды характеризуются преобладанием калия над натрием. На дискриминантных диаграммах гра-

ниты Бердяшского массива и Салминского батолита расположены в областях внутриплитных и А-типа гранитов.

На востоке Воронежского кристаллического массива в пределах Воронцовского террейна, разделяющего архейские блоки Сарматии и Волго-Уралии, известны биотит-мусковитовые граниты S-типа (Коршевский, Ворошиловский, Панинский массив и др.), обладающие повышенными содержаниями кремнезема, алюминия и щелочей, среди которых преобладает калий, а также биотитовые гранитоиды А-типа (Романовский массив и др.) обогащенные железом, титаном и фосфором. Высокие величины Rb/Nb и Y/Nb

позволяют отнести их к подтипу А2 постколлизии-онных гранитов. Кристаллизация указанных гранитоидов имела место 2070–2050 млн лет назад (Савко и др., 2014).

В пределах Бакалинского блока на востоке Волго-Уралии бурением вскрыты массивные гранитоиды и гнейсограниты, принадлежащие ТТГ-ассоциации (свита бакалинская 1), прорванные телами богатых калием тоналитов, монцогранитов и сиенитогранитов в ассоциации с мигматитами (свита бакалинская 2, возраст 2.69–2.65 млрд лет, Мензелинский, Муслумовский, Мустафинский, Уральский, Заинский и другие плутоны) (Bogdanova et al., 2010 и ссылки в этой работе).

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Верхнерифейский аркозовый комплекс Южного Урала представлен преимущественно розовато- и зеленовато-серыми аркозовыми и субаркозовыми песчаниками, среди которых можно видеть также красно-бурые алевролиты и глинистые сланцы. Ограниченное распространение в его разрезах имеют мелкогалечниковые конгломераты и гравелиты. Постседиментационные преобразования песчаников соответствуют в основном глубинному катагенезу (Анфимов, 1988; и др.), что позволяет предполагать достаточное сходство между их составом и составом исходных осадков.

Содержание кварца в песчаниках варьирует от 55 до 95%, обломков пород и калиевых полевых шпатов соответственно от 2 до 30 (именно это обстоятельство заставляет считать все делаемые нами далее выводы в той или иной степени условными) и от 1–2 до 35% (Маслов, 1988, 1990). На диаграмме “Кварц–Полевые шпаты–Обломки пород”² В.Д. Шутова (1967) фигуративные точки песчаников верхнерифейского аркозового комплекса сосредоточены в основном в областях собственно аркозов, граувакковых аркозов, мезомиктовых кварцевых и полевошпат-кварцевых песчаников (Маслов, 1988, 1990). На диаграмме Q_mFL_t (Dickinson, Suczecs, 1979) фигуративные точки песчаников группируются преимущественно в областях I и II, т.е. принадлежат к продуктам размыва внутренних частей кратона и “переходных” его зон (Маслов, 1995).

Состав песчаников верхнерифейского аркозового комплекса, испытывая небольшие вариации, сохраняется практически неизменным на протяжении почти 300 км вдоль регионального палеосклона. В целом этот комплекс формировался, по представлениям большинства исследователей, при вялом тектоническом режиме в обстановках широкой многорукавной аллювиально-дельтовой

системы и семигумидном/семиаридном климате (Маслов, 1985).

Максимумы на графике распределения плотности вероятности U–Pb-изотопных возрастов обломочных цирконов, выделенных из песчаников верхнерифейского аркозового комплекса, имеют значения 3043, 2814, 2685, 2094, 2049, 2040, 1989, 1835, 1786 (данный пик образован максимальным количеством датировок), 1640, 1590, 1538, 1504, 1474, 1390, 1338, 1237, 1170 и 1054 млн лет (Маслов и др., 2018). Это дает основание предполагать, что либо в формировании отложений участвовал весьма пестрый по возрасту спектр источников, либо какая-то часть цирконов представляет многократно переотложенный, а затем ассимилированный при становлении гранитных массивов, материал. Очевидно, однако, что столь широкий разброс возрастов обломочных цирконов не позволяет сделать более менее однозначных выводов. Следовательно, исследования в данном направлении и, в первую очередь, изучение геохимических особенностей обломочных цирконов, присутствующих в песчаниках бирьянской подсвиты зильмердакской свиты, должны быть продолжены.

Тонкозернистые обломочные породы, ассоциирующие в разрезах верхнерифейского аркозового комплекса с песчаниками, сложены преимущественно иллитом, присутствуют в них также обломочный мусковит и мелкоалевритовые зерна кварца и полевых шпатов (Маслов и др., 1999).

Среднее содержание SiO_2 в песчаниках составляет 76.4 ± 7.9 (по данным (Гаррелс, Маккензи, 1974), содержание оксида кремния в “среднем аркозе” – 75.5 мас. %), в тонкозернистых обломочных породах – 60.5 ± 5.7 мас. %. Среднее содержание оксида алюминия равно соответственно – 10.8 ± 3.2 (в среднем аркозе – 10.4 мас. %) и 17.4 ± 2.5 мас. %. Содержание оксидов кальция и магния в песчаниках верхнерифейского аркозового комплекса варьирует от 0.1 до 0.4 (среднее – 0.2 ± 0.1) и от 0.1 до 1.9 (среднее – 0.9 ± 0.8) мас. % (в среднем аркозе – 1.7 и 0.5 мас. %), а в тонкозернистых обломочных породах – от 0.1 до 0.6 (среднее – 0.2 ± 0.1) и от 1.1 до 3.3 (среднее – 2.2 ± 0.6) мас. %. Содержание K_2O и Na_2O изменяется в песчаниках в пределах 2.0–7.7 (среднее – 5.6 ± 1.8) и 0.4–1.0 (среднее – 0.6 ± 0.3) мас. % (в среднем аркозе, по (Гаррелс, Маккензи, 1974), содержание оксидов калия и натрия составляет 4.1 и 2.4 мас. %), а в тонкозернистых обломочных породах – от 2.7 до 9.9 (среднее – 8.1 ± 1.7) и от 0.1 до 1.1 (среднее – 0.4 ± 0.3) мас. %. Приведенные данные показывают, что средний химический состав песчаников рассматриваемой нами аналитической выборки достаточно близок к составу “среднего аркоза” Р. Гаррелса и Ф. Маккензи.

Среднее содержание Rb в песчаниках верхнерифейского аркозового комплекса Южного Ура-

² Эта и ряд других диаграмм в настоящей публикации не приводятся, их можно найти в работах (Маслов, 1995; Маслов и др., 2010).

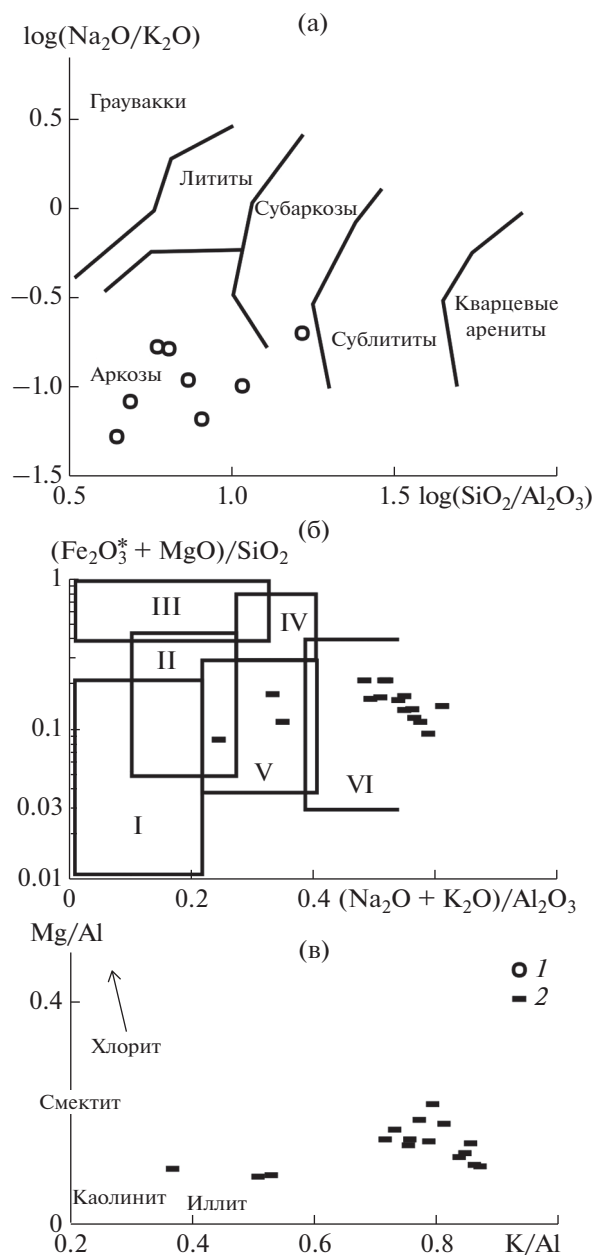


Рис. 3. Положение фигуративных точек песчаников (1) и тонкозернистых обломочных пород (2) верхнерифейского аркозового комплекса Южного Урала на диаграммах $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) - \log(\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O})$ (Петтиджон и др., 1976) (а), $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ (Юдович, Кетрис, 2000) (б) и $\text{K}/\text{Al} - \text{Mg}/\text{Al}$ (Turgeon, Brumsack, 2006) (в). (б): Поля глинистых пород: I — преимущественно каолиновых; II — преимущественно смектитовых с примесью каолинита и иллита; III — преимущественно хлоритовых с примесью Fe-иллита; IV — хлорит-иллитовых; V — хлорит-смектит-иллитовых; VI — иллитовых со значительной примесью дисперсных полевых шпатов.

ла составляет $\sim 91 \pm 34$ г/т (минимум — 46, максимум — 162 г/т). Содержание Zr варьирует от 92 до 321 г/т (среднее — 175 ± 84 г/т). Содержание Y изменяется от 4.5 до 22.7 (среднее — 11.6 ± 5.9 г/т, а Nb находится в интервале значений 5.9–23.2 г/т (среднее — 11.0 ± 5.5 г/т). Пределы вариаций содержания Th в песчаниках — 2.8–18.7 г/т (среднее 6.0 ± 5.3 г/т). Среднее содержание Yb и Ta в песчаниках составляет 1.5 ± 0.7 и 1.2 ± 0.7 г/т, а пределы вариаций содержания названных элементов — 1.0–3.0 и 0.6–2.8 г/т.

Содержание Rb в тонкозернистых обломочных породах варьирует от 85 до 320 г/т (среднее — 171 ± 62 г/т; в среднем постархейском австралийском сланце, PAAS (Taylor, McLennan, 1985), содержание Rb равно 160 г/т). Среднее содержание Sr составляет 49 ± 28 г/т (минимум — 20, максимум — 114 г/т; в PAAS — 200 г/т). Содержание Y варьирует от 10 до 88 г/т при средней концентрации 33 ± 20 г/т. Это достаточно сопоставимо с концентрацией Y в PAAS (27 г/т). Величина $Zr_{\text{среднее}}$ в тонкозернистых обломочных породах верхнерифейского аркозового комплекса равна 216 ± 70 г/т (минимум — 96, максимум — 388 г/т). Это также сопоставимо с содержанием данного элемента в PAAS (210 г/т). Содержание Nb находится в пределах 11–24 (среднее — 18.0 ± 4.5 г/т (в PAAS — 19 г/т). Содержание Yb изменяется от 2.0 до 7.1 (среднее — 3.6 ± 1.4 г/т (в PAAS — 2.8 г/т). Среднее содержание Ta равно 1.6 ± 0.7 г/т (минимум — 0.8, максимум — 3.8 г/т). Величина $Th_{\text{среднее}}$ в тонкозернистых обломочных породах равна 14 ± 5 г/т, а параметр $Hf_{\text{среднее}}$ — 6.3 ± 1.7 г/т. Это также сопоставимо с содержанием названных элементов в среднем постархейском австралийском глинистом сланце 14.6 и 5 г/т (Taylor, McLennan, 1985).

На диаграмме $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) - \log(\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O})$ (Петтиджон и др., 1976) точки песчаников из нашей аналитической выборки в основном сосредоточены в области аркозов (рис. 3а). На диаграмме $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (Meynard et al., 1982) они расположены в области больших значений $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, что предполагает формирование их в обстановках пассивной окраины. Близкая ситуация наблюдается на диаграммах $(\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MgO}) - (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$, $(\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MgO}) - (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)$ и др. (Bhatia, 1983).

Фигуративные точки тонкозернистых обломочных пород бирьянской подсветы на диаграмме $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ (Юдович, Кетрис, 2000) сосредоточены в областях V и VI, т.е. они отвечают породам, состоящим из смеси хлорита, смектита и иллита, а также иллитовым глинистым породам с варьирующейся примесью тонкодисперсного полевого шпата

³ Fe_2O_3^* — суммарное железо в виде Fe_2O_3 .

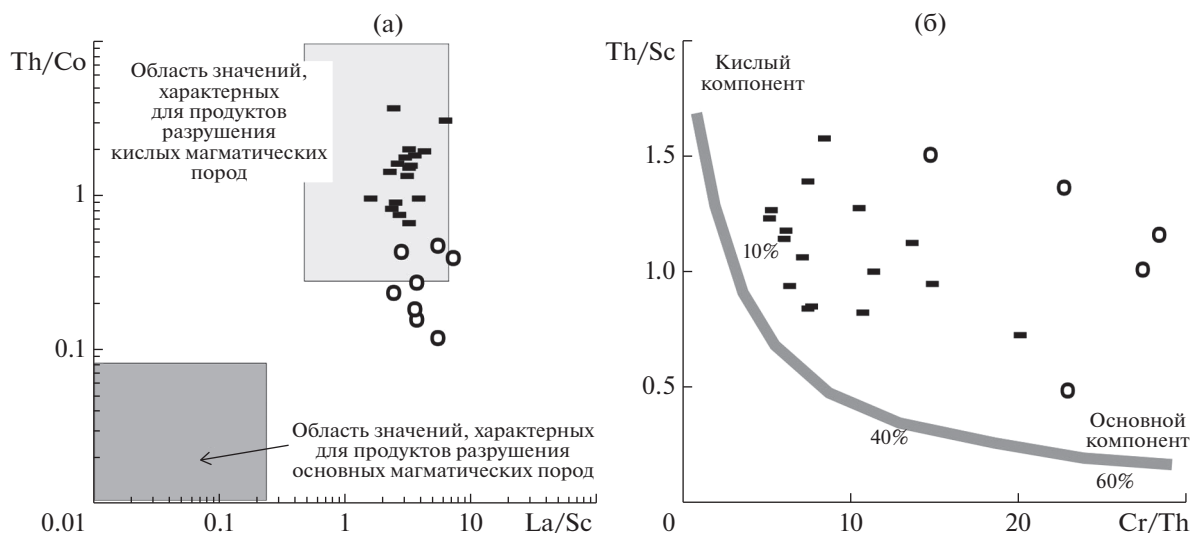


Рис. 4. Распределение точек состава песчаников и тонкозернистых обломочных пород верхнерифейского аркового комплекса на диаграммах La/Sc–Th/Co (Cullers, 2002) (а) и Cr/Th–Th/Sc (Bracciali et al., 2007) (б). Условные обозначения см. рис. 3.

(рис. 3б). Последнее хорошо видно также и на диаграмме K/Al–Mg/Al (рис. 3в) (Turgeon, Brum-sack, 2006). Распределение фигуративных точек глинистых пород на графиках La/Sc–Th/Co (Cullers, 2002) и Cr/Th–Th/Sc (в версии из (Bracciali et al., 2007)) показывает, что источниками слагающего их материала выступали преимущественно комплексы пород, сопоставимые по своим геохимическим особенностям с кислыми магматическими образованиями (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ ФАКТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Тонкозернистые обломочные породы (вся имеющаяся в нашем распоряжении выборка, 17 образцов) характеризуются умеренной положительной корреляцией между модулями ТМ⁴ и ЖМ ($r = 0.44$) и практически отсутствием корреляции между модулями НКМ и ГМ (коэффициент корреляции, $r = -0.01$) (рис. 5а). Для песчаников (вся выборка, 8 образцов) величины $r_{\text{ТМ-ЖМ}}$ и $r_{\text{НКМ-ГМ}}$ составляют соответственно 0.75 и 0.29 (рис. 5б). В соответствии с представлениями (Юдович, Кетрис, 2000), это дает основание считать, что тонкозернистые обломочные породы близки по своим литохимическим характеристикам к породам первого седиментационного цикла (т.е. породам петрогенным), а песчаники являются, как будто бы, породами литогенными или содержат

существенную долю многократно переотложенного материала. В отношении выборки песчаников этот вывод не меняется и в случае удаления одной фигуративной точки (образец m09-10-8) с аномально высоким значением ТМ ($r_{\text{ТМ-ЖМ}} = 0.68$, $r_{\text{НКМ-ГМ}} = 0.30$), но если из расчета модулей убрать данные для образца m09-10-6 с содержанием оксида кремния 90 мас. %, т.е. по сути дела не аркоза, а кварцевый песчаник, то эффект будет иным и весьма ярким – $r_{\text{ТМ-ЖМ}} = 0.76$, $r_{\text{НКМ-ГМ}} = -0.61$. При удалении из состава выборки тонкозернистых обломочных пород образца 65-2-6, содержание оксида кремния, в котором составляет 75.20 мас. %, петрогенная природа входящих в нее пород, становится существенно более выраженной ($r_{\text{ТМ-ЖМ}} = 0.66$, $r_{\text{НКМ-ГМ}} = -0.58$). Сказанное предполагает, что литохимические (определяемые содержанием и соотношением основных породообразующих компонентов) характеристики песчаников верхнерифейского аркового комплекса в целом все же отражают литохимические особенности кислых магматических пород, выступавших источниками основной массы слагающего их материала. Это же свойственно и ассоциирующим с арковыми песчаниками тонкозернистым обломочным породам, хотя, конечно же, количество представленных в анализируемых нами выборках образцов и тех и других заметно меньше того порога, что позволяет признать их кондиционными.

Распределение фигуративных точек и песчаников и тонкозернистых обломочных пород верхнерифейского аркового комплекса на диаграмме Zr/Sc–Th/Sc (рис. 5в) (McLennan et al., 1993) также показывает, что они сложены преимуще-

⁴ Расчет модулей ведется по мас. % породообразующих оксидов: ТМ = $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ЖМ = $(\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MnO})/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$, НКМ = $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$, ГМ = $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MnO})/\text{SiO}_2$ (Юдович, Кетрис, 2000).

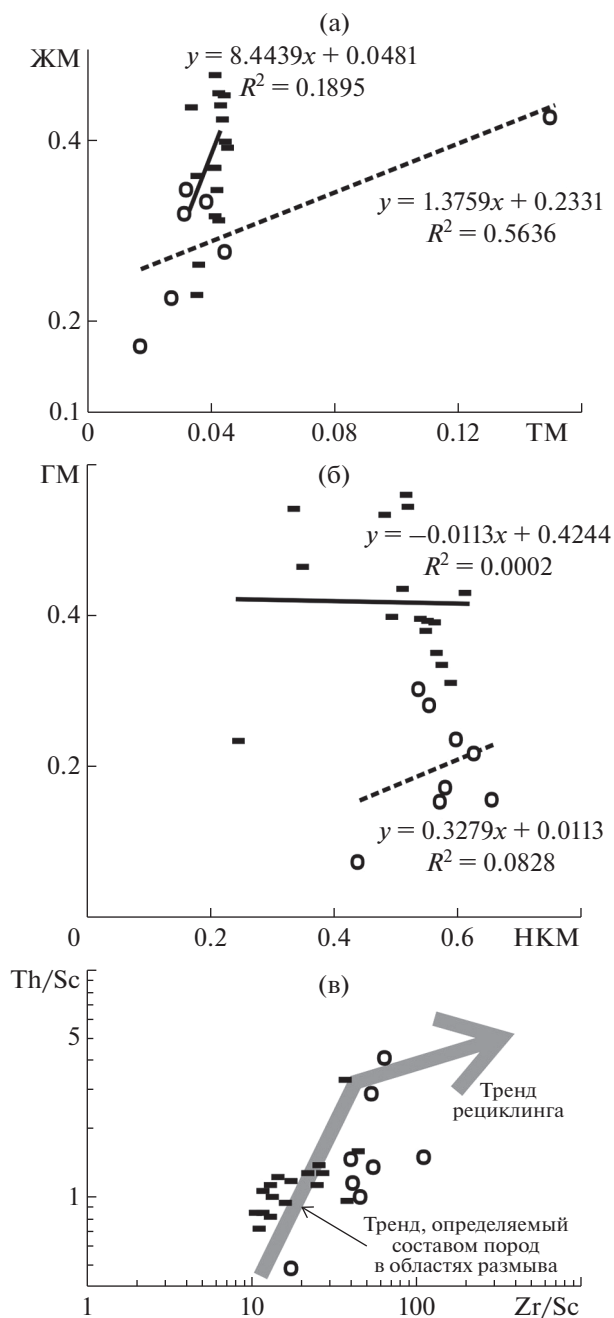


Рис. 5. Корреляция между модулями ТМ и ЖМ (а), НКМ и ГМ (б) в песчаниках и тонкозернистых обломочных породах верхнерифейского аркозового комплекса Южного Урала, а также положение фигуративных точек названных пород на диаграмме Zr/Sc–Th/Sc (McLennan et al., 1993) (в). Условные обозначения см. рис. 3.

ственно материалом первого седиментационного цикла (“first cycle”, петрогенный материал). Это позволяет использовать их литогеохимические особенности для решения разнообразных генетических вопросов (Юдович, Кетрис, 2000; Маслов и др., 2020). Важно также иметь в виду, что литогеохимические характеристики тонкозернистых

обломочных/глинистых пород отражают состав существенно *больших* по площади водосборов, чем аналогичные особенности пород песчаных (Taylor, McLennan, 1985 и ссылки в этой работе).

На классификационной диаграмме SiO_2 –($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) (Шарпенюк и др., 2013) точки составов тонкозернистых обломочных пород сосредоточены в основном в областях 6 (монцититы) и 7 (граносиениты), а фигуративные точки песчаников – в областях 7 (граносиениты), 12 (граниты) и 13 (лейкограниты) (рис. 6а), но надо помнить, что ассоциирующие практически в любых осадочных последовательностях с песчаниками глинистые породы всегда характеризуются (при одном и том же источнике кластики) заметно меньшими содержаниями оксида кремния. Следовательно, сделанные с помощью этой диаграммы выводы, основанные на результатах анализа особенностей распределения точек тонкозернистых обломочных пород, не являются, скорее всего, корректными.

Существующие в настоящее время систематики гранитоидов, использующие их геохимические характеристики, основаны на зависимости состава гранитов от характера источника. В соответствии с ними выделяются гранитоиды коровые, корово-мантийные и мантийные (Туркина, 2014 и ссылки в этой работе). Первые формируются при плавлении сиалических (осадочных и магматических) субстратов. Вторые образуются при смешении расплавов из коровых и мантийных источников или взаимодействии мантийных выплавов с породами коры. Мантийные (низкокалиевые) гранитоиды являются продуктами плавления мантийных источников и дифференциации расплавов основного состава.

В публикации (Chappell, White, 1974) выделены гранитоиды I- (igneous) и S- (sedimentary) типов. Граниты I-типа образованы из коровых метаматматических источников или при дифференциации преимущественно мафических расплавов, что характерно для субдукционных обстановок. Граниты S-типа формируются при плавлении метаосадочных пород. Позднее к двум перечисленным были добавлены А-тип (anorogenic) гранитов (Loiselle, Wones, 1979), становление которых происходит после основных фаз орогенеза, и граниты М-типа (mantle); формирование последних имеет место при дифференциации толеит-базальтовых магм, а также плавлении подобных по составу источников (White, 1979; White, Chappell, 1983).

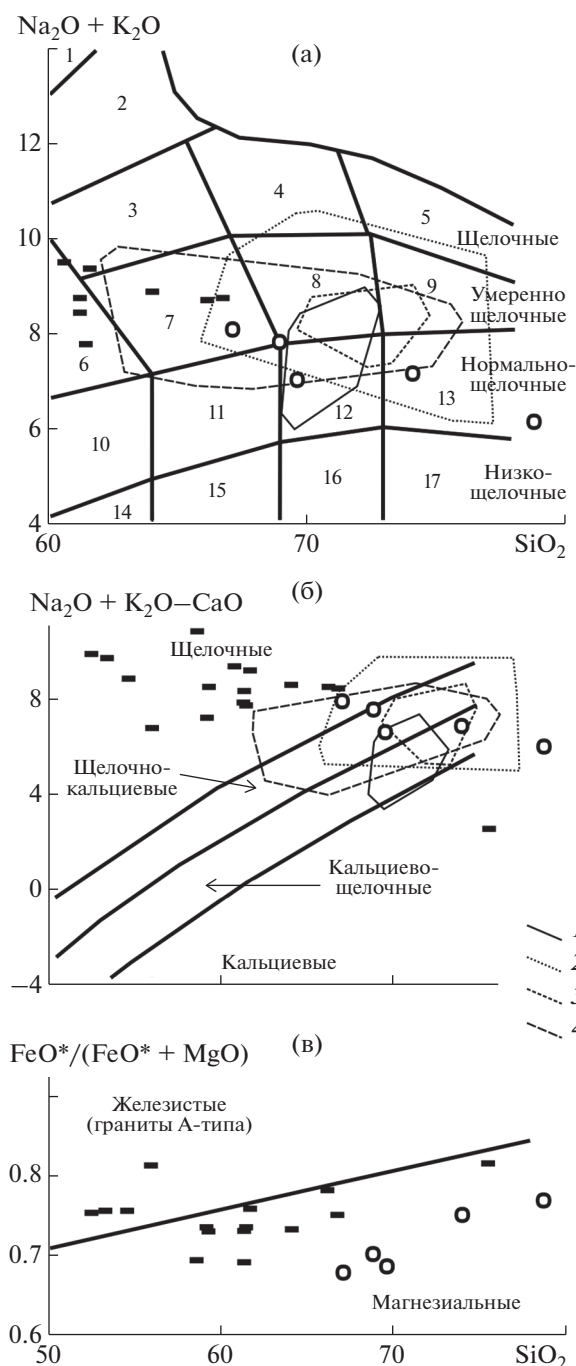
Граниты S- и I-типов обладают сопоставимыми содержаниями большинства основных породообразующих, редких и рассеянных элементов, за исключением CaO , Na_2O , Sr и Rb . Первые относительно обеднены CaO , Na_2O и Sr , а концентрации Rb , P_2O_5 и K_2O в них в той или иной степени выше, чем в I-гранитах (Chappell, 1999). Из

Рис. 6. Распределение точек состава песчаников и тонкозернистых обломочных пород верхнерифейского аркового комплекса на диаграммах SiO_2 –($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) (Шарпенко и др., 2013) (а), SiO_2 –($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$) (Frost et al., 2001) (б) и SiO_2 – $\text{FeO}^*/(\text{FeO}^* + \text{MgO})$ (Frost et al., 2001) (в). (а): 1 – фойидовые сиениты, 2 – щелочные сиениты, 3 – сиениты, 4 – щелочные граниты, 5 – щелочные лейкограниты, 6 – монзониты; 7 – граносиениты, 8 – умеренно щелочные граниты, 9 – умеренно щелочные лейкограниты, 10 – кварцевые диориты, 11 – гранодиориты, 12 – граниты, 13 – лейкограниты, 14 – низкощелочные кварцевые диориты, 15 – низкощелочные гранодиориты, 16 – низкощелочные граниты, 17 – низкощелочные лейкограниты. (а, б): Гранитоиды: 1 – свиты бакалинская 2, Бакалинский блок; 2 – Салминский батолит; 3 – Бердяшский массив; 4 – восток ВКМ. Остальные условные обозначения см. рис. 3.

сказанного следует, что для разграничения гранитов S- и I-типов распределение редких и рассеянных элементов не столь важно, как распределение основных породообразующих оксидов. Граниты А-типа обладают повышенными содержаниями Nb, Ta, Zr и Y, тогда как концентрации Sr, P и Ti в них невелики. В публикации (Eby, 1992) описаны два подтипа А-гранитов (А1 и А2). Первый имеет относительно высокие концентрации Nb и обладает значениями $\text{Y/Nb} < 1.2$. А-граниты данного подтипа встречаются на океанических островах и в континентальных рифтах, т.е. происходят из мантийных источников. Значения отношения Y/Nb в гранитах подтипа А2 > 1.2 . Эти граниты имеют коровый и мантийно-коровый генезис.

В океанических спрединговых обстановках формируются плагиигранитоиды М-типа. Гранитные батолиты островных дуг (субдукционные обстановки) относятся преимущественно к I-типу. Они обогащены крупноионными литофильными элементами и характеризуются выраженной Nb (Ta) аномалией. Анорогенные граниты (внутриплитные обстановки) по сравнению с гранитами М- и I-типов обогащены редкоземельными и высокочередными элементами. Nb минимум в них не выражен или проявлен слабо. Граниты А-типа по сравнению с гранитами других типов имеют достаточно низкие содержания Sr, P и Ti. Для синколлизионных (с преобладанием общего сжатия) обстановок характерны в основном S-граниты. В постколлизионных обстановках (с преобладанием растяжения) формируются преимущественно граниты I- и А-типов. Коллизионные граниты демонстрируют, как правило, низкие содержания Nb (Ta) и Hf, тогда как концентрации Rb в них достаточно высокие.

В публикации (Frost et al., 2001) для разграничения щелочных и известковых гранитоидов предложена диаграмма SiO_2 –($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$), а для магнезиальных и железистых (гранитов А-ти-



па) – диаграмма SiO_2 – $\text{FeO}^*/(\text{FeO}^* + \text{MgO})$. На первой из них точки тонкозернистых обломочных пород верхнерифейского аркового комплекса Южного Урала локализованы преимущественно в области щелочных гранитов (рис. 6б), а точки песчаников расположены в областях щелочно-известковых, известково-щелочных и известковых разностей гранитов (поля гранитоидов

⁵ Здесь FeO^* – общее железо в виде FeO .

бакалинской свиты 2, Салминского и Бердяушского массивов гранитов рапакиви и Воронцовского террейна приурочены в основном к первым двум из перечисленных областей), но учитывая вариации содержания SiO_2 в песчаниках и малое количество их точек на диаграмме сделать какие-либо определенные выводы по составу песчаников нам представляется невозможным. На второй диаграмме большинство точек тонкозернистых обломочных пород и все точки аркозовых и субаркозовых песчаников попадают в область Mg-гранитов (рис. 6в).

В работе (Pearce et al., 1984) предложено несколько диаграмм (Y–Nb, Yb–Ta, (Y + Nb)–Rb и др.), позволяющих в той или иной мере систематизировать гранитоиды на геодинамической основе (гранитоиды океанических хребтов, ORG; внутриплитные, WPG; вулканических дуг, VAG; синколлизийные, syn-COLG). Но, как подчеркивает О.М. Туркина (2014), так как состав гранитоидов определяется в основном составом их источников, то диаграммы Дж. Пирса с соавторами "... дают скорее области составов источников и тектонические условия их образования, а не геодинамические режимы гранитообразования. Вместе с тем, для синколлизийных, островодужных, внутриплитных гранитоидов и плагитогранитов океанических хребтов источники и тектонические режимы обнаруживают явную корреляцию между собой ..., что позволяет идентифицировать типичные для этих обстановок гранитоиды" (там же, с. 82).

Основываясь на приведенных в публикациях (Pearce, 1996; Лучицкая, 2014) обзорах можно сделать вывод о том, что разделение гранитов на принадлежащие разным геодинамическим обстановкам типы лучше проводить с помощью диаграммы (Y + Nb)–Rb. При этом следует иметь в виду ряд обстоятельств. Во-первых, некоторые типы гранитов включают разные подтипы. Так, например, к типу гранитов вулканических дуг относятся и граниты океанических дуг, и граниты активных континентальных окраин. Внутриплитные граниты объединяют граниты, связанные с внутриконтинентальными рифтами, граниты областей ослабленной континентальной коры, а также граниты океанических островов. Коллизийные граниты формируются при коллизии "континент–континент" (синтектонические и синколлизийные граниты) и коллизии "континент–островная дуга" (синтектонические граниты) (Лучицкая, 2014 и ссылки в этой работе). Во-вторых, состав протолитов гранитов характеризуется весьма широкими вариациями. В-третьих, процессы орогенеза могут привести к совмещению в источниках гранитных магм пород различных геодинамических обстановок, обладающих различными геохимическими характеристиками. На построенных по содержаниям Rb, Y (Yb) и Nb (Ta) диаграммах также трудно разграничить по-

стороженные, островодужные и синколлизийные граниты (Туркина, 2014). Это касается и супрасубдукционных гранитов, которые могут быть корректно выделены только при наличии геологических свидетельств формирования в океанических обстановках. И это еще не все сложности, стоящие на пути исследователя, решающего прямую задачу, не говоря о задаче обратной. Поэтому, конечно, все то, что будет сказано далее, следует считать только самым общим наброском/эскизом картины, к которой мы стремимся.

Данные по содержанию в песчаниках и тонкозернистых обломочных породах верхнерифейского аркозового комплекса Южного Урала перечисленных выше редких и рассеянных элементов были вынесены на дискриминантные диаграммы Y–Nb, Yb–Ta, (Y + Nb)–Rb, (Yb + Ta)–Rb и $\text{Zr}-(\text{Nb}/\text{Zr})_{\text{PM}}^6$ (Pearce et al., 1984; Thieblemont, Tegyeu, 1994; Лучицкая, 2014; Донская и др., 2016; и др.) и ряд других, позволяющих в той или иной мере судить о типах и геодинамической природе гранитоидов. Считая, что и песчаники, и тонкозернистые обломочные породы являются породами петрогенными, мы предполагаем, что собственные им содержания и соотношения редких и рассеянных элементов в значительной степени те же, что и в породах-источниках обломочного материала. Очевидно, что присутствующие в картке песчаников разнообразные обломки пород могут их в какой-то мере изменить, но оценить это сейчас невозможно.

Распределение фигуративных точек тонкозернистых обломочных пород (для аркозовых песчаников в нашем распоряжении нет полной аналитики, поэтому их точки на указанную диаграмму не вынесены) верхнерифейского аркозового комплекса Южного Урала на диаграмме Hf–Rb–Ta (Harris et al., 1986) демонстрирует достаточно высокую неопределенность. Практически все они тяготеют здесь к линии разграничения гранитов типа VAG и постколлизийных гранитов (рис. 7).

На диаграмме Y–Nb (Pearce et al., 1984) фигуративные точки песчаников верхнерифейского аркозового комплекса сосредоточены в области гранитов вулканических дуг и синколлизийных (VAG + syn-COLG) (рис. 8а), тогда как точки тонкозернистых обломочных пород присутствуют и в этой области и в области внутриплитных гранитов (WPG) (рис. 8б). Поля гранитоидов Воронцовского террейна и бакалинской свиты 2 в основном соответствуют области VAG + syn-COLG, а гранитов рапакиви Салминского батолита и Бердяушского массива – области WPG. Распределение точек песчаников и глинистых пород биярской подсвиты зильмердакской свиты доста-

⁶ Значок "PM" указывает на нормирование по примитивной мантии (Hofmann, 1988).

точно близко к полю, образуемому гранитоидами востока ВКМ.

На диаграмме $(Y + Nb) - Rb$ (Pearce et al., 1984) распределение фигуративных точек песчаников и тонкозернистых обломочных пород более однотипное (рис. 8в): все точки первых и подавляющая часть точек вторых сосредоточены в области составов, характерных для гранитов вулканических дуг (VAG). При этом практически все они находятся и в пределах области постколлизионных гранитов (post-COLG), обнимающей части областей внутриплитных, островодужных и синколлизионных гранитов. Некоторая часть точек тонкозернистых обломочных пород присутствует и в области внутриплитных гранитов. Поле гранитоидов бакалинской свиты 2 расположено в основном в области VAG. Поля гранитов рапакиви Салминского и Бердяшского массивов занимают части областей WPG и post-COLG, а поле гранитоидов Воронцовского террейна — части областей VAG и post-COLG. Примерно половина фигуративных точек песчаников бирьянской подсвиты тяготеет здесь к полю гранитоидов свиты бакалинская 2, а преобладающая часть точек состава глинистых пород — к полям гранитоидов Воронцовского террейна и Салминского батолита.

Сходное распределение точек состава песчаников и тонкозернистых обломочных пород можно видеть и на диаграммах $Yb - Ta$ и $(Yb + Ta) - Rb$ (рис. 8г). На первой из них точки аркозовых песчаников локализованы в поле гранитоидов свиты бакалинская 2, здесь же присутствует примерно половина точек глинистых пород. Другая их часть локализована в поле гранитов рапакиви Салминского плутона. На второй — точки песчаников не тяготеют к какому-либо из полей гранитоидов, а точки глинистых пород расположены в области перекрытия полей гранитоидов востока ВКМ, а также Салминского и Бердяшского массивов гранитов рапакиви. На диаграмме $Yb - Ta$ гранитоиды свиты бакалинская 2 образуют поле, почти полностью входящее в пределы области VAG, салминские граниты рапакиви слагают поле в области WPG, а гранитоиды востока Воронежского кристаллического массива приурочены к областям и VAG и syn-COLG. На графике $(Yb + Ta) - Rb$ положение полей различных гранитоидов примерно такое же, как и на диаграмме $Yb - Ta$; точки гранитов рапакиви Бердяша образуют поле, охватывающее смежные части областей VAG и WPG.

Фигуративные точки тонкозернистых обломочных пород верхнерифейского аркового комплекса Южного Урала на диаграмме $Zr - (Nb/Zr)_{PM}$ (Thieblemont, Tegueteu, 1994) локализованы почти исключительно в области В (породы зон коллизии континент—континент), тогда как точки состава песчаников в основном присутствуют в области А (вулканические и плутонические породы

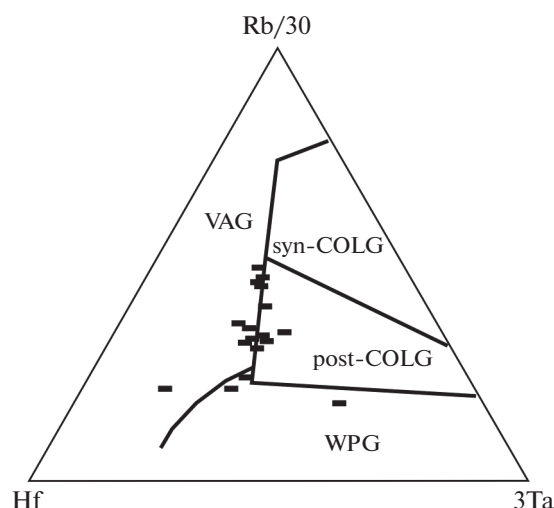


Рис. 7. Распределение точек состава тонкозернистых обломочных пород верхнерифейского аркового комплекса Южного Урала на диаграмме Hf–Rb–Ta (Harris et al., 1986). VAG — граниты вулканических дуг; syn-COLG — синколлизионные граниты; post-COLG — постколлизионные граниты; WPG — внутриплитные граниты.

надсубдукционных обстановок/островных дуг и окраин континентов), хотя некоторые из них можно видеть и в области В (рис. 9а). При этом распределение точек песчаников соответствует полю гранитоидов свиты бакалинская 2, а глинистых пород этому полю и полю гранитов рапакиви Салминского батолита. Поле гранитоидов бакалинской свиты 2 на данном графике приурочено к области А; примерно такое же положение имеет и поле гранитоидов Воронцовского террейна. Поля гранитов рапакиви расположены в областях В и С.

Наконец, на диаграмме $Al_2O_3 / (CaO + K_2O + Na_2O) - (Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$, где содержания всех оксидов приведены в молекулярных количествах, (Великославинский, 2003) фигуративные точки песчаников и тонкозернистых обломочных пород верхнерифейского аркового комплекса Южного Урала сосредоточены в области гранитов S-типа (рис. 9б). Поля гранитоидов-возможных прототипов источников арковой кластики характеризуются на данном графике почти полным перекрытием, располагаясь в основном в областях А- и S-типа гранитоидов (только три из восьми точек состава аркозовых песчаников расположены на рассматриваемом графике в области перекрытия полей гранитов рапакиви Салминского массива и гранитоидов свиты бакалинская 2). Напротив, на диаграмме $Al_2O_3 / (CaO + Na_2O + K_2O) - Al_2O_3 / (Na_2O + K_2O)$ (Papu et al., 1989) точки и песчаников и тонкозернистых пород не попадают ни в одну из обозначенных здесь

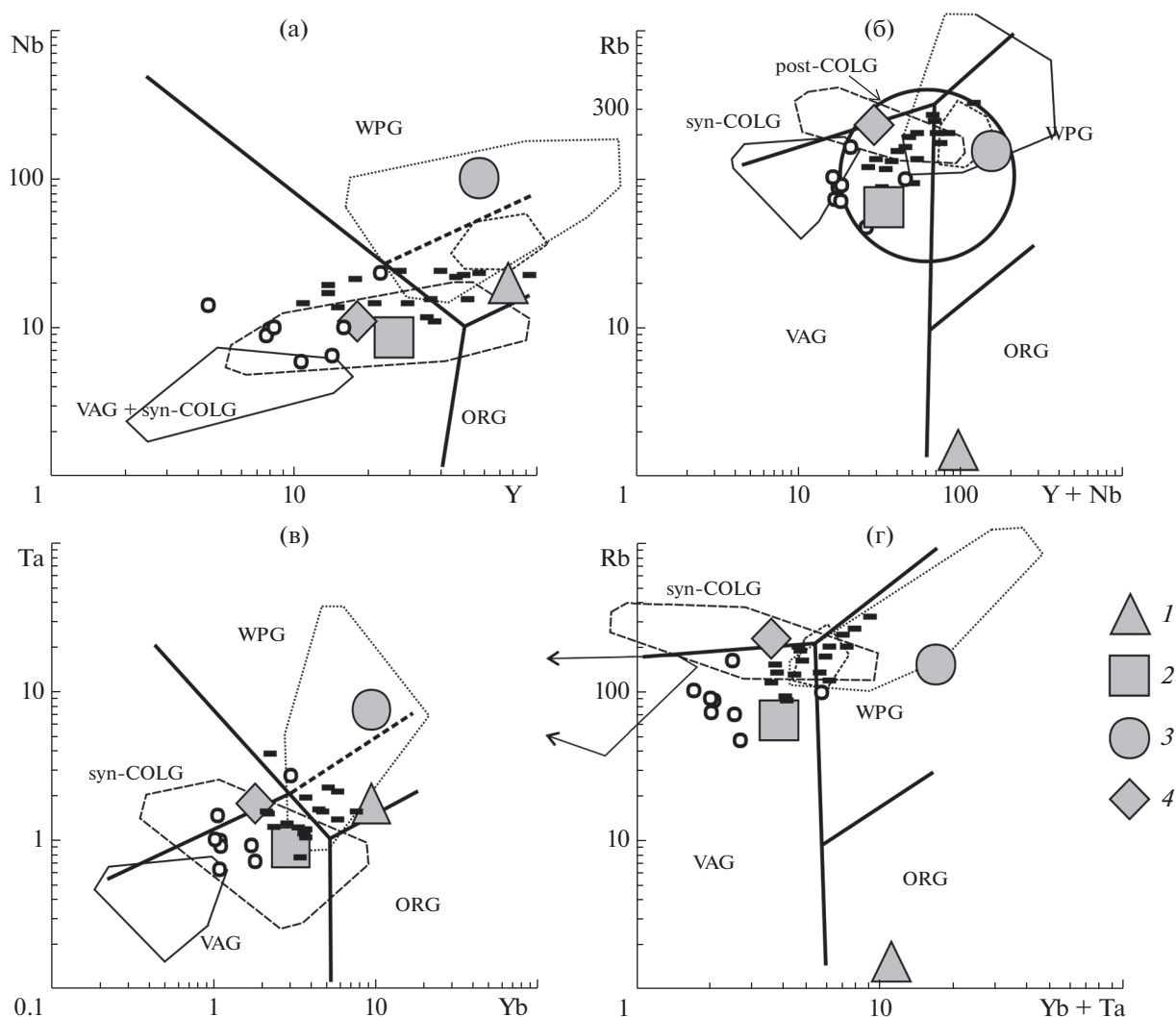


Рис. 8. Локализация фигуративных точек песчаников и тонкозернистых обломочных пород верхнерифейского аркозового комплекса на диаграммах Y–Nb (Pearce et al., 1984) (а), (Y + Nb)–Rb (Pearce et al., 1984) (б), Yb–Ta (Pearce et al., 1984) (в) и (Yb + Ta)–Rb (Pearce et al., 1984) (г). Средние точки составов гранитов, по (Pearce et al., 1984): 1 – океанических хребтов, ORG; 2 – вулканических дуг, VAG; 3 – внутриплитных, WPG; 4 – коллизионных, COLG. ORG – граниты океанических хребтов. Остальные условные обозначения см. рис. 3, 6 и 7.

классификационных областей (рис. 9в). Можно предполагать, что это в какой-то мере обусловлено присутствием в составе аркозовых и субаркозовых песчаников различных обломков пород, не являющихся продуктами разрушения кислых полнокристаллических или вулканических образований.

ВЫВОДЫ

Если исходить из обозначенного выше предположения, что лучшим индикатором обстановок формирования гранитоидов является диаграмма (Y + Nb)–Rb, и считая, что песчаники и тонкозернистые обломочные породы бирьянской подсвиты зильмердакской свиты сложены мате-

риалом первого седиментационного цикла, то следует думать, что основными источниками кластики для верхнерифейского аркозового комплекса Южного Урала выступали граниты вулканических дуг и коллизионные (как syn-COLG, так и post-COLG). Полученные при исследовании систематики Sm и Nd тонкозернистых обломочных пород бирьянской подсвиты зильмердакской свиты новые данные (Маслов и др., 2022) достаточно однозначно свидетельствуют в пользу проявления на палеоводосборах в самом начале позднего рифея молодого вулканизма и подтверждают этот вывод. Подчиненную роль могли играть и внутриплитные граниты типа гранитов рапакиви, что достаточно хорошо видно на боль-

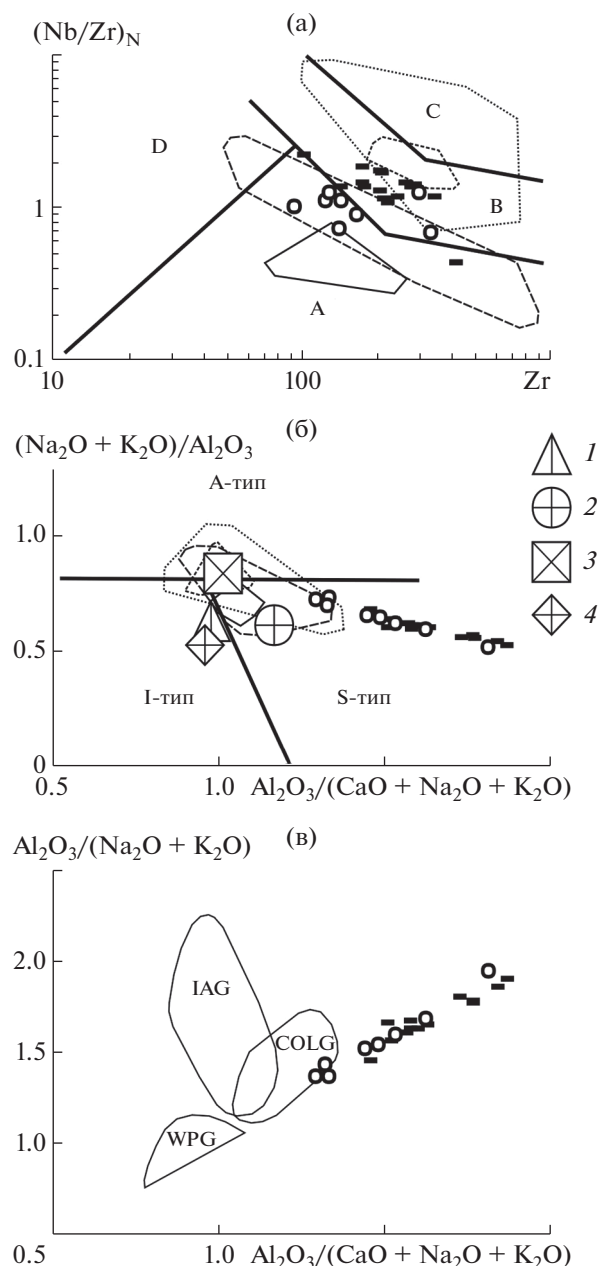


Рис. 9. Положение точек состава арковых и субарковых песчаников и ассоциирующих с ними тонкозернистых обломочных пород бирьянской подсвиты зильмердакской свиты на диаграммах $Zr-(Nb/Zr)_{PM}$ (Thieblemont, Tegyeu, 1994) (а), $Al_2O_3/(CaO + K_2O + Na_2O) - (Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$ (Великославинский, 2003) (б) и $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O) - Al_2O_3/(Na_2O + K_2O)$ (Papu et al., 1989) (в). (а): поля: А – вулканических и плутонических пород надсубдукционных обстановок (островные дуги и окраины континентов); В – пород зон коллизии континент–континент; С – лав и плутонов внутриконтинентальных областей и океанических островов; D – высокоглиноземистых пород зон коллизии. (б): средние составы гранитов: 1 – тип I; 2 – тип S; 3 – тип A, все по (Chappell, White, 1992); 4 – тип M, по (Whalen et al., 1987). (в): IAG – островодужные (субдукционные); COLG – коллизионные гранитоиды; WPG – внутриплитные гранитоиды, все по (Papu et al., 1989). Остальные условные обозначения см. рис. 3 и 6.

шинстве диаграмм Дж. Пирса с соавторами, а также на диаграммах $Hf-Rb-Ta$ и $Zr-(Nb/Zr)_{PM}$.

Опираясь преимущественно на данные, полученные по тонкозернистым обломочным породам, можно предполагать, что по своим петрогеохимическим характеристикам эти граниты могли принадлежать к щелочным и магнезиальным (типа гранитов, слагающих батолиты Южноамериканских Кордильер) разностям и были близки к S-гранитам. В пользу такого предположения, возможно, свидетельствует и наличие в песчаниках верхнерифейского аркового комплекса Южного Урала широкого возрастного спектра обломочных цирконов. Интересно, что присутствие в арковых песчаниках основания каратауской серии Южного Урала в том числе и обломочных цирконов с мезопротерозойскими возрастами, как и обнаружение их в породах завершающей названную серию укской свиты (Зайцева и др., 2022), существенно расширяет возможный ареал источников кластики, включая в него и свеконовейские орогенные магматические ассоциации.

Среднее содержание Rb в тонкозернистых обломочных породах бирьянской подсвиты зильмердакской свиты равно 171 г/т (минимум – 86, максимум – 320 г/т), среднее содержание Sr составляет 49 г/т (минимум – 20, максимум – 114 г/т), а величина отношения Rb/Sr изменяется в пределах 1.1–8.9; все перечисленные значения ближе к тем, что свойственны гранитам S-типа (в сходных с ними I-гранитах среднее значение Rb/Sr, например, заметно меньше 1). Граниты S-типа, как уже указано выше, образуются за счет плавления метаосадочных пород и относятся к сильно пералюминиевым породам (в нашем случае минимальное значение индекса ASI^7 для тонкозернистых обломочных пород составляет 1.46, т.е. их можно считать заметно обогащенными глиноземом), относительно обогащены K_2O . Более того, как отмечено в работе (Туркина, 2014, с. 63), S-граниты “часто содержат ксенокристы циркона, унаследованные от источника расплава”.

Все сказанное существенно детализирует (демонстрирует те рамки, в которых следует вести исследования дальше) информацию о возможной природе гранитов-источников обломочного материала для верхнерифейского аркового комплекса Южного Урала, но, конечно, все еще не позволяет обозначить конкретные массивы и районы их распространения на востоке Волго-Уралии.

Автор искренне признателен Л.В. Бадиде, В.Н. Подковырову и С.Д. Великославинскому за помощь в подборе литературы. Я благодарен также редактору и рецензентам, чьи замечания и советы в

⁷ ASI , aluminum saturation index, рассчитывается по формуле $Al/(Ca + 1.67P + Na + K)$ с использованием молекулярных количества оксидов (Frost et al., 2001).

существенной степени способствовали завершению работы над рукописью.

Исследования проведены в рамках госзадания Геологического института РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акимов Г.Н. (1967) Косая слоистость в породах зильмердакской свиты на Южном Урале. *Материалы по стратиграфии и тектонике Урала*. Л.: ВСЕГЕИ, 36-65.
- Акимов Г.Н. (1964) О направлении и источниках сноса обломочного материала в отложениях верхнерифейской зильмердакской свиты Южного Урала. *ДАН СССР*. **158**(5), 1099-1101.
- Анфимов Л.В. (1988) Литогенез и эпигенетическое рудообразование в рифейских осадочных толщах Башкирского мегантиклинория (Южный Урал): Автореф. дис. ... докт. геол.-мин.наук. Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 33 с.
- Богданова С.В. (1986) *Земная кора Русской плиты в раннем докембрии (на примере Волго-Уральского сегмента)*. М.: Наука, 224 с.
- Великославинский С.Д. (2003) Геохимическая типизация кислых магматических пород ведущих геодинамических обстановок. *Петрология*. **11**(4), 363-380.
- Гарань М.И. (1969) Верхний докембрий (рифей): Стратиграфия. Геология СССР. Т. 12. *Пермская, Свердловская, Челябинская и Курганская области. Ч. 1: Геологическое описание*. М.: Недра, 149-200.
- Гаррелс Р., Маккензи Ф. (1974) *Эволюция осадочных пород*. М.: Мир, 272 с.
- Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Мазукабзов А.М., Лепехина Е.Н. (2016) Возраст и источники палеопротерозойских дометаморфических гранитоидов голоустенского блока Сибирского кратона: геодинамические следствия. *Петрология*. **24**(6), 587-606.
- Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б., Сергеева Н.Д., Адамская Е.В., Плоткина Ю.В. (2022) U-Th-Pb возраст детритового циркона из оолитовых известняков укской свиты: следы гренвилльских источников сноса в позднем рифее Южного Урала. *ДАН. Науки о Земле*. **503**(2), 14-20.
- Кузнецов В.Г. (2011) *Литология. Основы общей (теоретической) литологии*. М.: Научный мир, 360 с.
- Ларин А.М. (2011) *Граниты рапакиви и ассоциирующие породы*. СПб.: Наука, 402 с.
- Лучицкая М.В. (2014) *Гранитоидный магматизм и становление континентальной коры северного обрамления Тихого океана в мезозое-кайнозое*. М.: ГЕОС, 360 с.
- Маслов А.В. (1988) *Литология верхнерифейских отложений Башкирского мегантиклинория*. М.: Наука, 133 с.
- Маслов А.В. (1985) Литолого-фациальные особенности верхнерифейских отложений Южного Урала. Сообщение 1. Условия образования терригенных комплексов бирьянской подсвиты зильмердакской свиты. *Литология и полезные ископаемые*. (6), 110-121.
- Маслов А.В. (1990) Рифейские аркозовые комплексы Южного Урала. *Литология и полезные ископаемые*. (4), 29-42.
- Маслов А.В. (1995) Типы источников сноса песчаных ассоциаций эталона рифея. *Ежегодник-1994*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 41-44.
- Маслов А.В., Гареев Э.З. (1992) Основные петрохимические особенности и условия образования аркозовых комплексов рифея и венда Южного Урала. *Литология и полезные ископаемые*. (3), 50-60.
- Маслов А.В., Гареев Э.З., Крупенин М.Т., Демчук И.Г. (1999) *Тонкая алюмосиликокластика в верхнедокембрийском разрезе Башкирского мегантиклинория (к реконструкции условий формирования)*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 324 с.
- Маслов А.В., Гареев Э.З., Подковыров В.Н. (2010) Песчаники верхнего рифея и венда Башкирского мегантиклинория. *Литология и полезные ископаемые*. (3), 320-338.
- Маслов А.В., Ерохин Ю.В., Гердес А., Ронкин Ю.Л., Иванов К.С. (2018) Первые результаты U-Pb LA-ICP-MS-изотопного датирования обломочных цирконов из аркозовых песчаников бирьянской подсвиты зильмердакской свиты верхнего рифея (Южный Урал). *ДАН*. **482**(5), 558-561.
- Маслов А.В., Крупенин М.Т., Гареев Э.З., Анфимов Л.В. (2001) *Рифей западного склона Южного Урала (классические разрезы, седименто- и литогенез, минералогия, геологические памятники природы)*. Т. 1. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 351 с.
- Маслов А.В., Кузнецов А.Б., Крамчанинов А.Ю., Шпакович Л.В., Гареев Э.З., Подковыров В.Н., Ковалев С.Г. (2022) Источники сноса верхнедокембрийских глинистых пород Южного Урала: результаты геохимических и Sm-Nd изотопно-геохимических исследований. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **30**(1), 33-54.
- Маслов А.В., Мельничук О.Ю., Мизенс Г.А., Титов Ю.В., Червяковская М.В. (2020) Реконструкция состава пород питающих провинций. Статья 2. Лито- и изотопно-геохимические подходы и методы. *Литосфера*. **20**(1), 40-62.
- Маслов А.В., Оловянишников В.Г., Ишерская М.В. (2002) Рифей восточной, северо-восточной и северной периферии Русской платформы и западной мегазоны Урала: литостратиграфия, условия формирования и типы осадочных последовательностей. *Литосфера*. (2), 54-95.
- Нижний рифей Южного Урала* (1989) М.: Наука, 208 с.
- Петтиджон Ф.Дж. (1981) *Осадочные породы*. М.: Недра, 751 с.
- Петтиджон Ф.Дж., Поттер П., Сивер Р. (1976) *Пески и песчаники*. М.: Мир, 534 с.
- Ронкин Ю.Л., Маслов А.В., Казак А.П., Матуков Д.И., Лепихина О.П. (2007) Граница нижнего и среднего рифея на Южном Урале U-Pb SHRIMP-II ограничения. *ДАН*. **415**(3), 370-376.
- Савко К.А., Самсонов А.В., Ларионов А.Н., Ларионова Ю.О., Базиков Н.С. (2014) Палеопротерозойские граниты А- и S-типов востока Воронежского кристаллического массива: геохронология, петрогенезис и тектоническая обстановка формирования. *Петрология*. **22**(3), 235-264.
- Самсонов А.В., Богданова С.В., Спиридонов В.А., Постников А.В., Ларионов А.Н., Застрожная О.И., Кузьмин А.Н. (2019) Главные этапы формирования ар-

хейской коры Волго-Уральского сегмента Восточно-Европейского кратона: геохронологические и изотопно-геохимические данные. *Проблемы тектоники континентов и океанов*. Материалы LI Тектонического совещания. Т. II. М.: ГЕОС, 220-224.

Стратотип рифея. Стратиграфия. Геохронология (1983) М.: Наука, 184 с.

Туркина О.М. (2014) *Лекции по геохимии магматического и метаморфического процессов*. Новосибирск: РИЦ НГУ, 118 с.

Федотова А.А., Богданова С.В., Клаэссон С., Аносова М.О., Постников А.В., Фугзан М.М., Кирнозова Т.И. (2019) Новые данные о палеопротерозойском возрасте метаморфизма Елабужской зоны деформаций Волго-Уралии, Восточно-Европейский кратон. *ДАН*. **488**(3), 307-312.

Шарпенюк Л.Н., Костин А.Е., Кухаренко Е.А. (2013) TAS-диаграмма сумма щелочей—кремнезем для химической классификации и диагностики плутонических пород. *Региональная геология и металлогения*. (56), 40-50.

Шутов В.Д. (1967) Классификация песчаников. *Литология и полезные ископаемые*. (5), 86-103.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2000) *Основы литохимии*. СПб.: Наука, 479 с.

Япаскерт О.В. (2016) *Литология*. М.: ИНФРА-М, 359 с.

Bhatia M.R. (1983) Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. *J. Geol.* **91**(6), 611-627.

Bogdanova S.V., de Waele B., Bibikova E.V., Belousova E.A., Postnikov A.V., Fedotova A.A., Popova L.P. (2010) Volgo-Uralia: the first U-Pb, Lu-Hf and Sm-Nd isotopic evidence of preserved Paleoproterozoic crust. *Am. J. Science*. **310**, 1345-1383.

Bogdanova S.V., Gorbatshev R., Garetsky R.G. (2016) EUROPE|East European Craton. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* / (Ed.) Scott E.L.: Elsevier, 1-18.

Bracciali L., Marroni M., Pandolfi L., Rocchi S. (2007) Geochemistry and petrography of Western Tethys Cretaceous sedimentary covers (Corsica and Northern Apennines): from source areas to configuration of margins. *Sedimentary Provenance and Petrogenesis: Perspectives from Petrography and Geochemistry* / (Eds) Arribas J., Critelli S., Johnsson M.J. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **420**, 73-93.

Chappell B.W. (1999) Aluminium saturation in I- and S-type granites and the characterization of fractionated haplogranite. *Lithos*. **46**, 535-551.

Chappell B.W., White A.J.R. (1974) Two contrasting granite types. *Pacific Geology*. **8**, 173-174.

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

Dickinson W., Suczek C. (1979) Tectonic and sand composition. *AAPG Bulletin*. **63**(12), 2164-2182.

Eby G.N. (1992) Chemical subdivision of the A-type granitoids: petrogenetic and tectonic implications. *Geology*. **20**, 641-644.

Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.J., Ellis D.J., Frost C.D. (2001) A geochemical classification for granitic rocks. *J. Petrol.* **42**, 2033-2048.

Harris N.B.W., Pearce J.A., Tindle A.G. (1986) Geochemical characteristics of collision-zone magmatism. *Geol. Soc. London. Spec. Publ.* **19**, 67-81.

Hoffman A.W. (1988) Chemical differentiation of the Earth. The relationship between mantle, continental crust and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Letters*. **90**, 297-314.

Loiselle M.C., Wones D.S. (1979) Characteristics and origin of anorogenic granites. *Geol. Soc. Am. Abs. and Progr.* **11**, 468.

Maynard J.B., Valloni R., Ho Shing Ju. (1982) Composition of modern deep-sea sands from arc-related basin. *J. Geol. Soc. Am. Spec. Publs.* (10), 551-561.

McLennan S.M., Hemming S.R., McDaniel D.K., Hanson G.N. (1993) Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. *Processes controlling the composition of clastic sediments* / (Eds) Johnsson M.J., Basu A. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **284**, 21-40.

Papu D., Picolli M., Picolli P. (1989) Tectonic discrimination of granitoids. *Bull. Geol. Soc. Am.* **101**, 635-643.

Pearce J.A. (1996) Sources and settings of granitic rocks. *Episodes*. **19**(4), 120-125.

Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrol.* **25**(4), 956-983.

Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution: An Examination Of The Geochemical Record Preserved In Sedimentary Rocks*. Oxford: Blackwell, 312 p.

Thieblemont D., Tegye M. (1994) Une discrimination geochimique des roches différenciées témoin de la diversité d'origine et de situation tectonique des magmas calco-alcalins. *C.R.Acad. Sci.Paris*. **319**(II), 87-94.

Turgeon S., Brumsack H.-J. (2006) Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche basin of central Italy. *Chem. Geol.* **234**, 321-339.

Whalen J.B., Currie K.L., Chappell B.W. (1987) A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib. Miner. Petrol.* **95**, 407-419.

White A.J.R. (1979) Sources of granite magmas. *Geol. Soc. Am. Abs. and Progr.* **11**, 539.

White A.J.R., Chappell B.W. (1983) Granitoid types and their distribution in the Lachlan Fold Belt, southeastern Australia. *Geol. Soc. Am. Memoir*. **159**, 21-34.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД АРКТИЧЕСКИХ ТЕРРИТОРИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2022 г. Е. А. Солдатова^{a, b, *}, И. С. Иванова^{a, **}, Ю. В. Колубаева^{a, ***}, Д. А. Соколов^{a, c, ****}

^aТомский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
пр. Академический, 4, Томск, 634055 Россия

^bТюменский государственный университет, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003 Россия

^cИнститут почвоведения и агрохимии СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 8/2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: 2a61@mail.ru

**e-mail: ivanovais_1986@mail.ru

***e-mail: kolubaeva@inbox.ru

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

Поступила в редакцию 16.09.2021 г.

После доработки 10.03.2022 г.

Принята к публикации 14.03.2022 г.

На сегодняшний день одним из наиболее актуальных вопросов при исследовании арктических и субарктических территорий является изучение влияния таяния многолетней мерзлоты на высвобождение органического вещества и влияние данного фактора на геохимический облик водных систем. Помимо влияния на баланс углерода таяние многолетнемерзлых пород способствуют высвобождению и значительного количества других химических элементов, которые поступают в природные воды. В статье представлены результаты исследований химического состава поверхностных вод Ямало-Ненецкого автономного округа, относящегося к Арктической зоне Российской Федерации. Район исследований характеризуется не только наличием многолетнемерзлых пород, но и активным развитием нефтегазового комплекса. В связи с этим изучение особенностей формирования химического состава вод данной территории и определение их текущего эколого-геохимического состояния является важным аспектом для оценки антропогенного воздействия и прогнозирования влияния изменений климата на биогеохимические циклы химических элементов. В результате экспедиционных работ, проведенных в сентябре 2020 г., было отобрано 47 проб природных вод: 23 пробы из водотоков (рек, ручьев), 24 из водоемов (озер и просадок) в пределах бассейнов рек Таз, Пур, Обь и Надым. Объекты были выбраны таким образом, чтобы охватить систему озеро-ручей-река в пределах водосборных бассейнов основных рек ЯНАО. Химический состав был проанализирован в аккредитованной лаборатории стандартными методами, соответствующими поставленным задачам. Камеральная обработка данных производилась с применением методов математической статистики, в том числе анализ методом главных компонент (РСА). Анализ полученных данных показал, что на территории Ямало-Ненецкого автономного округа практически повсеместно распространены ультрапресные поверхностные воды с нейтральной и слабокислой реакцией среды. В ионном составе преобладают гидрокарбонат ион, кальций и магний, для просадок и озер высока доля аммония. При этом концентрации аммонийного азота характеризуются сильной положительной корреляцией со значениями РОУ, ХПК и ПОК. Установлено, что водотоки на исследуемой территории (реки и ручьи) отличаются от водоемов (озер и просадок) более высокими концентрациями макрокомпонентов (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+), чье поступление обусловлено в основном природными факторами, а также значениями минерализации и pH, в то время как просадки характеризуются наиболее высокими концентрациями растворенного органического углерода и значениями других показателей (N- NH_4^+ , химического потребления кислорода, перманганатной окисляемости), связанных с поступлением органических веществ. Показано, что основными факторами формирования состава исследуемых вод являются их взаимодействие с минеральной составляющей подстилающих пород и почв и органическим веществом, поступающим из органогенных (торфяных) горизонтов почв. При этом первый фактор оказывает наибольшее влияние на водотоки, а второй на состав воды просадок. Повышенные же концентрации хлорид иона и натрия в водах наиболее крупных озер вероятно связаны с антропогенным воздействием.

Ключевые слова: органическое вещество, биогенные элементы, просадки, озера, реки, природные воды, Арктическая зона, Ямало-Ненецкий автономный округ

DOI: 10.31857/S0016752522100090

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день одним из наиболее актуальных вопросов при исследовании арктических и субарктических территорий является изучение влияния таяния многолетней мерзлоты на высвобождение органического вещества из почв и торфов. Органическое вещество, поступающее в гидросферу в результате таяния многолетнемерзлых пород (ММП), оказывает влияние на геохимический облик водных систем (Моисеенко и др., 2017; Pokrovsky et al., 2020). Исследования показывают, что доля органического углерода наземных систем в пресноводных водоемах значительно увеличивается относительно вклада биоты самих водоемов в результате деградации ММП (Wauthy et al., 2018). Изотопные исследования также указывают на усиление мобилизации углерода захороненного органического вещества ММП, в следствие чего происходит обогащение им вод арктических рек (Feng et al., 2013). Помимо влияния, собственно, на баланс углерода, процессы, инициированные глобальными изменениями климата, способствуют высвобождению из ММП и значительного количества других химических элементов (Stepanova et al., 2015; Pokrovsky et al., 2020; Moiseenko et al., 2020; Lim et al., 2021, 2022). При этом остается открытым вопрос о масштабе перехода органического вещества и химических элементов из почв и торфов в водные системы, а также о формах их миграции. Данная проблема вызывает интерес не только в контексте изучения формирования химического состава поверхностных континентальных водных систем (Savichev et al., 2011; Савичев, Моисеева, 2016; Savichev et al., 2016; Krickov et al., 2020; Manasyrov et al., 2020; Moiseenko et al., 2020; Ivanova et al., 2021), но и при анализе массопереноса от континентальных водных систем к шельфовым территориям (Holmes et al., 2012; Perminova et al., 2019; Shiklomanov et al., 2021). В рамках исследований, проведенных авторами в пределах арктических территорий Западной Сибири на территории Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО), изучен химический состав поверхностных вод (рек, термокарстовых озер, просадок). Основной целью исследований является анализ поведения растворенного органического вещества (РОВ) и биогенных элементов. Кроме того, изучение химического состава поверхностных водных объектов данного района несет и практическую значимость. Поверхностные водоемы используются здесь в качестве источников хозяйственно-бытового водоснабжения. По данным, опубликованным в официальных источниках (Государственный доклад..., 2021), в 2020 г. на территории ЯНАО вода 14 из 25 поверхностных источников хозяйственно-питьевого водоснабжения (то есть более 50%), не соответствовала требованиям санитарных правил и гигиенических нормативов.

Таким образом, изучение особенностей формирования химического состава природных вод и определение их текущего эколого-геохимического состояния является важным аспектом как для оценки антропогенного воздействия на водные объекты, так и для дальнейшего прогнозирования возможной трансформации химического состава вод под влиянием климатических изменений, которые наиболее интенсивно проявляются в северных широтах (Решетько, Моисеева, 2016; Shiklomanov et al., 2021).

ОПИСАНИЕ РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

В административном плане район исследований расположен на территории Ямало-Ненецкого автономного округа и приурочен к Арктической зоне Российской Федерации (Указ Президента..., 2014). Опробование водных объектов проводилось на территории водосборных бассейнов крупных рек региона (рр. Обь, Таз, Пур, Надым).

Равнинность и преобладание субмеридионального простирания орографических элементов преобладающей части севера Западной Сибири в сочетании с низким уровнем высот (35–55 м) препятствуют быстрому сбросу талых и дождевых вод (Сысо, 2007; Воскресенский, 1962), что способствует заболачиванию территории (Караваева, 1982).

В геологическом отношении район расположен в пределах молодой эпигерцинской Западно-Сибирской плиты. Нижний структурно-тектонический ярус образуют породы кристаллического фундамента, а верхний — толщу мезо-кайнозойского платформенного чехла. Большая часть территории исследований относится к верхнечетвертичным и среднечетвертичным равнинам морского, ледникового и ледниково-морского генезиса, представленные в основном среднесуглинистыми осадками (Лазуков, 1970), которые сменяются среднечетвертичными и верхнечетвертичными песчаными и супесчаными отложениями озерно-аллювиального и аллювиального генезиса (Атлас..., 1971). В составе пород присутствуют такие минералы, как хлорит и гидрослюды, в частности глауконит, минералы группы монтмориллонита и гидроокислов железа, пирит, сидерит.

Почвенный покров в основном представлен торфяными, преимущественно олиготрофными, реже эутрофными почвами, имеющими мощные торфяные горизонты (Shamilishvili et al., 2016). Температурный режим торфяных горизонтов почв, слагающих верхнюю часть почвенного профиля, значительно влияет на глубину залегания многолетней мерзлоты. Оттаивающая часть мерзлых пород становится частью почвенного профиля, в то время как высвобождающиеся элементы вовлекаются в почвенные и ландшафтно-геохи-

мические процессы. Мощность сезонно-талого слоя в период исследований составляла 50–85 см, что обусловлено географическим положением исследуемой территории, рельефом поверхности, а также составом растительных группировок.

МЕТОДЫ ПОЛЕВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ

В сентябре 2020 г. на территории ЯНАО были проведены экспедиционные работы, в результате которых заложены 4 ключевых участка исследований. За период экспедиции было отобрано 47 проб природных вод: 23 пробы из водотоков (рек, ручьев), 24 из водоемов (озер и просадок). Под просадкой подразумевается форма микрорельефа, образовавшаяся при оттаивании высокольдистых ММП и заполненная водой. Данный процесс описывает начальную стадию формирования термокарстовых озер (Grosse et al., 2013).

Выбор объектов исследования объясняется стремлением охватить систему озеро-ручей-река в пределах водосборных бассейнов основных рек ЯНАО и рассмотреть химический состав вод объектов разных порядков. Схема опробования поверхностных вод представлена на рис. 1. В каждой точке опробования проводились измерения быстроменяющихся физико-химических показателей воды: температура, pH, электропроводность, окислительно-восстановительный потенциал (HI98194, HANNA Instruments). Пробы воды для исследования общего химического состава были отобраны в пластиковые бутылки объемом 1 л, предварительно трижды промытые исследуемой водой. Пробы для определения микрокомпонентов и концентрации углерода растворенных органических соединений (РОУ) были профильтрованы через мембранные ацетат-целлюлозные фильтры с размером пор 0,45 мкм в полипропиленовые пробирки объемом 45 мл и в стеклянные емкости объемом 100 мл соответственно. Для изучения соединений N и P пробы отбирались в стеклянные емкости объемом 500 мл и консервировались хлороформом. Для определения показателей ХПК (химического потребления кислорода) и ПОК (перманганатной окисляемости) пробы отбирались в стеклянные емкости объемом 200 мл и консервировались серной кислотой. До момента доставки в лабораторию пробы хранились в защищенном от света месте при температуре около 4°C.

Химический состав природных вод исследован в лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета (г. Томск). Концентрации CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} определены методом титрования. Содержания ионов аммония в при-

родных водах определялись фотометрическим методом (фотоколориметр КФК-2, ЗОМЗ, Россия), концентрации Na^+ , K^+ , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и Cl^- определены с использованием метода ионной хроматографии (ионный хроматограф ICS-5000, Dionex, USA). Концентрация Mg^{2+} определена расчетным путем, исходя из значений общей жесткости и концентрации Ca^{2+} . Химическое потребление кислорода определено фотометрическим методом (анализатор Флюорат 02-3М, Люмэкс, Россия). Значение перманганатной окисляемости проанализировано титриметрическим методом. Содержание растворенного органического углерода проанализировано методом высокотемпературного каталитического окисления с использованием прибора Vario TOC cube (Elementar, Германия).

Камеральная обработка данных проводилась с применением методов математической статистики в программах MS Excel 2016 и Statistica 10. Наименование химического типа воды дано с учетом содержания макрокомпонентов более 25 мг-экв % в порядке убывания их концентрации. Фоновые концентрации рассчитывались с учетом закона распределения. Для статистического анализа значения, определенные как “ниже предела обнаружения”, были заменены на значения, равные половине от значения предела обнаружения компонента. Гипотеза о соответствии распределения нормальному или логнормальному закону принималась на основе нескольких критериев: визуальное соответствие гистограммы выборки закону распределения, визуальное соответствие квантильного графика выборки закону распределения; проверки по критериям хи-квадрат, Лиллиефорса (модифицированный критерий Колмогорова–Смирнова для проверки сложной гипотезы) и Шапиро–Уилка. Если больше половины из рассматриваемых критериев подтверждали гипотезу о нормальности распределения, в качестве оценки математического ожидания (фоновое значение) принималось среднее арифметическое. Среднее геометрическое принималось для оценки фонового значения для компонентов, чье поведение описывается логнормальным законом. Если закон распределения не был определен достоверно, фоновая концентрация определялась на основе экспертной оценки, включающей в себя визуальную оценку гистограммы выборки, среднеквадратичного отклонения, стандартной ошибки и выбросов на основе диаграммы размаха, а также количества значений, определенных как “меньше предела обнаружения”. В качестве оценки фонового содержания для выборок с неизвестным законом распределения принималось среднее геометрическое, если распределение случайной величины близко к логнормальному, в противном случае за оценку математического ожидания

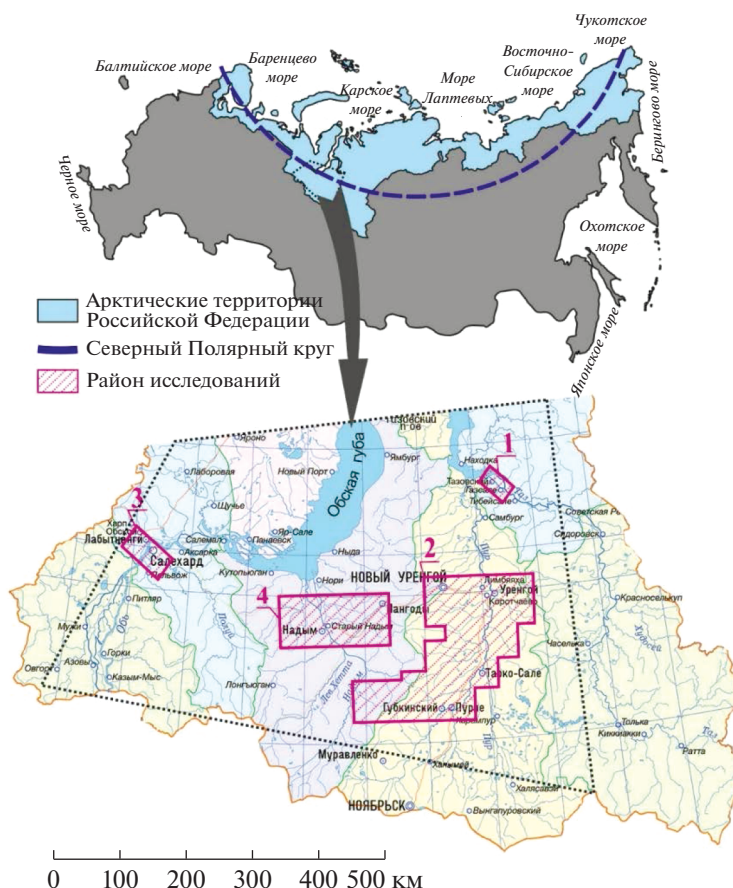


Рис. 1. Схема опробования поверхностных вод на территории ЯНАО в 2020 г. Опробованные водосборные бассейны: 1 – р. Таз; 2 – р. Пур; 3 – р. Обь; 4 – р. Надым.

принималась медиана. В случае, если в выборке присутствовало существенное количество значений ниже предела обнаружения, что делало невозможным достоверно оценить закон распределения, фоновое значение оценивалось как значение ниже предела обнаружения.

Для выявления зависимостей между поведением компонентов и показателей состава изучаемых вод был применен корреляционный анализ с применением рангового коэффициента корреляции Спирмена, поскольку распределение большинства физико-химических показателей отлично от нормального и объем выборки не очень большой. Для сравнения средних нескольких независимых выборок, представляющих собой физико-химические показатели различных объектов исследования (водотоков, водоемов, просадок), применялся непараметрический аналог однофакторного дисперсионного анализа – критерий Краскела–Уоллиса с объектом исследования в качестве группирующей переменной. Для сравнения средних в двух независимых группах данных применялся U-критерий Манна–Уитни, являющийся непараметрической альтернативой

t-критерия для двух независимых выборок. Для определения структуры взаимосвязей переменных (физико-химических показателей состава воды) и наблюдений (объектов исследования) и выявления скрытых общих факторов, объясняющих эти взаимосвязи, проведена классификация переменных при помощи факторного пространства методом главных компонент (РСА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав поверхностных вод арктической территории Западной Сибири

Исследуемые воды характеризуются широким диапазоном значений pH от сильнокислых до слабощелочных, при среднем значении 5.78 (табл. 1). Преимущественно встречаются воды со значениями pH, соответствующими слабокислой и нейтральной среде. По значению минерализации воды ультрапресные, лишь в двух точках значения минерализации превышают 100 мг/л (р. Малая Хадырьяха, р. Обь).

Изучаемые воды характеризуются достаточно высокими значениями показателей, определяю-

Таблица 1. Основные физико-химические показатели состава поверхностных вод ЯНАО, отобранных в сентябре 2020 г.

Номер пробы	Место отбора	pH	мг/л															
			Мин.	CO ₂	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	РОУ	ХПК	ПОК
1. Водосборный бассейн р. Таз																		
983	р. Таз	7.17	94	<2	68.3	2.96	0.87	12.00	4.26	2.61	0.32	0.20	<0.02	<0.02	0.18	6.7	36.2	9.2
988	р. Вэсака-яха	6.3	31	<2	17.1	2.19	1.77	3.63	1.99	1.48	0.18	0.44	<0.02	0.07	0.054	18.1	48.1	18.4
990	р. Халыгахояха	6.87	46	<2	24.4	4.69	1.78	4.96	2.14	2.35	0.90	0.074	0.0021	2.42	0.024	7.2	25.7	3.2
993	р. Малая Хэяха	6.72	43	6.3	25.0	4.84	2.93	3.57	2.75	3.69	0.35	0.22	0.011	0.19	0.03	14.6	39.0	9.6
985	Ручей	6.1	14	<2	4.9	0.93	0.14	3.00	1.08	0.28	0.08	0.84	<0.02	0.052	0.013	21.3	48.7	30.8
986	Озеро	4.5	4	26.4	<2	1.02	0.4	1.23	0.70	0.28	0.04	0.74	0.0011	0.004	0.011	27.9	114.5	14.4
989	Озеро	6.05	21	6.2	13.1	1.82	0.57	3.00	0.90	1.09	0.14	0.22	<0.02	0.51	0.023	13.3	43.5	10.8
991	Озеро	5.65	19	9.6	11.6	2.24	0.52	4.00	0.80	0.16	0.06	1.86	0.0019	0.008	0.01	37.6	100.2	16
984	Просадка	4.38	2	31.7	<2	0.44	0.45	0.48	0.20	0.15	0.22	1.57	<0.02	<0.02	0.048	61.6	164.3	21.6
992	Просадка	5.22	7	—	2.4	0.79	2.14	0.96	0.18	0.09	0.20	1.79	0.0027	0.005	1.39	47.3	149.3	50.8
2. Водосборный бассейн р. Пур																		
994	р. Нгарка-Халыгаяха	6.97	89	8.4	58.6	2.72	6.76	6.00	4.42	9.98	0.62	0.21	0.007	1.23	0.82	16.7	44.5	14.4
996	р. Малая Халырьяха	6.99	140	4.4	87.8	3.13	15	9.84	6.22	16.57	1.77	0.063	<0.02	0.74	0.86	7.4	19.8	5.6
999	р. Лимбияха	6.08	19	7.9	15.3	1.77	0.22	0.64	0.45	0.60	0.17	0.068	<0.02	1.31	0.28	8.2	26.3	5.6
1000	р. Ямсовей	6.51	26	5.3	17.1	2.59	0.62	2.00	1.41	1.48	0.40	0.072	<0.02	0.67	0.26	5.7	15.2	4.0
1004	р. Аймальяха	6.22	15	14.1	9.8	1.9	0.29	1.22	0.76	0.94	0.26	0.13	<0.02	1.66	0.2	8.9	20.2	8.96
1005	р. Пур	5.52	19	32.6	12.2	2.69	0.37	1.44	1.69	0.75	0.01	1.48	<0.02	0.0033	<0.1	15.4	82.6	28.8
1021	р. Седэ-яха	6.11	14	13.2	9.8	1.73	0.18	0.90	0.69	0.56	0.14	0.51	<0.02	<0.02	0.013	11.5	30.9	10.6
1022	р. Евояха	6.48	23	5.3	14.6	3.43	1.18	1.34	0.88	1.28	0.39	0.059	<0.02	<0.02	<0.1	5.3	14.2	6.7
1026	р. Панкитьяха	4.35	24	7.0	<2	22.7	0.26	0.38	0.27	0.30	0.13	0.99	<0.02	0.041	<0.1	23.6	96.5	11.8
1027	р. Пурле	6.37	24	13.2	16.0	1.6	1.96	1.32	1.02	2.22	0.28	0.103	<0.02	<0.02	0.11	9.5	26.7	9.1
1029	р. Алоку-яха	4.98	9	7.0	6.1	2.17	0.17	0.24	0.19	0.40	0.03	0.27	<0.02	0.13	<0.1	12.0	32.5	13.1
995	Озеро	6.14	6	7.0	2.4	1.21	0.73	0.68	0.18	0.27	0.41	0.46	0.0024	0.008	0.14	8.9	27.5	6.8
997	Озеро	5.27	12	12.3	4.9	1.2	2.16	0.41	0.38	2.45	0.08	0.071	0.0018	0.015	0.12	6.7	20.7	4.4
998	Озеро	5.96	17	7.0	14.6	1.07	0.37	0.17	0.19	0.91	0.06	0.2	0.0017	0.19	<0.1	9.9	32.6	7.2
1001	Озеро	5.22	7	11.4	4.9	1.81	0.1	0.18	0.12	0.22	0.14	0.11	<0.02	<0.02	<0.1	6.6	17.7	5.6
1002	Озеро	5.42	10	28.2	7.3	1.85	0.23	0.35	0.10	0.33	0.02	2.05	<0.02	0.058	0.09	44.2	118	23.2
1023	Озеро	6.25	15	4.8	9.8	1.04	1.19	0.58	0.85	1.26	0.08	1.56	<0.02	<0.02	<0.1	9.7	30.5	7.5
1024	Озеро	4.1	2	11.4	<2	1.6	0.2	0.22	0.11	0.14	0.02	0.66	<0.02	<0.02	<0.1	40.8	126	44.8
1028	Озеро	4.44	7	9.7	<2	5.93	0.23	0.22	0.26	0.29	0.12	0.44	<0.02	<0.02	<0.1	15.1	120	17.6
1025	Просадка	3.93	3	22.9	<2	1.98	0.34	0.13	0.07	0.25	0.26	1.13	<0.02	0.019	<0.1	49.1	161	49.6
1031	Просадка	4.06	9	14.1	<2	7.86	0.48	0.17	0.08	0.32	0.04	1.13	<0.02	<0.02	<0.1	30.1	90.3	33.6

Таблица 1. Окончание

Номер пробы	Место отбора	pH	3. Водосборный бассейн р. Обь															4. Водосборный бассейн р. Надым														
			Мин.	CO ₂	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	POY	ХПК	ПОК														
мг/л																		мгО ₂ /дм ³														
1008	р. Ханмей	7.25	37	2.6	22.0	7.91	0.42	4.16	1.30	1.05	0.32	0.17	<0.02	0.22	<0.1	4.6	12.3	3.2														
1009	ручей	6.13	18	9.7	11.0	2.15	0.62	1.58	1.65	1.34	0.03	1.08	<0.02	<0.02	<0.1	26.3	98.5	18.4														
1010	р. Обь	7.85	130	3.5	85.4	8.39	6.1	14.90	4.89	9.40	0.82	0.076	<0.02	<0.02	<0.1	3.8	20.3	6.4														
1011	р. Васьеган	6.22	32	28.2	19.5	2.82	2.02	2.62	1.36	2.90	0.43	0.32	<0.02	0.58	0.17	9.2	24.7	9.6														
1012	р. Нядаяха	5.54	11	30.8	6.10	1.91	0.18	1.64	0.78	0.25	0.04	0.53	<0.02	0.071	0.016	16.4	52	15.2														
1006	Система неглубоких озер	6.40	24	5.28	14.6	1.83	1.49	2.31	1.17	2.04	0.32	0.15	<0.02	0.28	0.16	10.2	27.3	10.8														
1007	Озеро	6.10	28	7.0	22.0	2.11	0.26	1.26	1.28	0.77	0.11	0.59	<0.02	0.78	0.011	12.8	31	14.4														
1013	Озеро	5.96	11	15.0	7.32	1.61	0.13	1.22	0.69	0.26	0.22	0.22	<0.02	1.73	0.039	8.7	26	7.2														
1014	Озеро	5.63	7	15.0	3.66	0.92	0.15	1.30	0.64	0.26	0.16	0.33	<0.02	1.73	0.077	17.9	45	23.2														
1032	оз. Кирилл-Выслор	5.37	33	27.3	6.10	3.02	14.2	1.56	0.80	6.72	0.22	0.15	<0.02	<0.02	<0.1	6.2	19.3	3.7														
1015	Просадка	3.89	16	1.9	<2	6.97	0.54	1.17	0.42	0.77	0.58	2.95	<0.02	<0.02	0.2	95.2	254	9.8														
1016	Просадка	5.97	35	26.4	22.0	4.14	0.33	3.20	2.02	2.69	0.13	1.61	<0.02	<0.02	0.021	37.1	120	37.6														
1017	р. Маханял Пусьяха	6.6	68	10.6	36.6	18.2	0.28	5.65	3.99	2.67	0.92	0.25	<0.02	0.93	0.13	3.2	4.6	3.0														
1018	р. Тыяха	5.86	15	5.2	9.20	3.18	0.27	0.84	0.67	0.87	0.20	0.18	<0.02	0.61	0.028	10.3	26.8	11.4														
1019	Озеро	5.50	13	7.0	8.54	3.00	0.31	0.37	0.35	0.57	0.20	0.67	<0.02	0.22	<0.1	11.2	33.7	10.2														
1020	Просадка	5.06	7	2.6	1.22	3.06	1.21	0.76	0.65	0.16	0.12	3.90	<0.02	0.065	<0.1	12.2	414	168														
Среднее значение		5.78	17	9.7	12.1	2.17	0.62	1.21	0.70	0.82	0.16	0.38	<0.02	<0.02	0.07	13.7	44.1	12.1														
Минимальное значение		3.89	2	1.9	1.22	0.44	0.10	0.13	0.067	0.093	0.005	0.06	0.001	0.003	0.01	3.2	4.6	3.0														
Максимальное значение		7.85	140	32.6	88.0	22.7	15.0	14.90	6.22	16.57	1.77	3.90	0.011	2.42	1.39	95.2	414	168														

Примечания. Мин. – минерализация, “-” – нет данных, мешающее влияние окраски исследуемой воды.

щих содержание органических веществ. Так, значение ХПК достигает $414 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, в подавляющем большинстве точек опробования оно превышает допустимые нормы, установленные для поверхностных источников, используемых для рекреационного водопользования (ПДК_{рв} $15 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ (СанПиН 1.2.3685-21)). В точке с максимальным значением ХПК наблюдается и самое высокое значение ПОК ($168 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$) (просадка 1020, табл. 1). Максимальная концентрация РОУ (95.2 мг/л) также характерна для просадки (1015). Максимальные концентрации РОУ характерны в основном для просадок, реже озер и ручьев. Похожая зависимость прослеживается также для ХПК и ПОК. Полученные данные по содержанию РОУ в целом соответствуют значениям, полученным ранее для рек и термокарстовых озер зон сплошного и прерывистого развития ММП Западно-Сибирской низменности (Manasyrov et al., 2015, 2020; Pokrovsky et al., 2015). Концентрации CO_2 , которые косвенно свидетельствуют о протекании процесса минерализации органического вещества, в изучаемых водах меняются в пределах $1.9\text{--}32.6 \text{ мг/л}$ при среднем значении 9.7 мг/л . Эти значения соответствуют концентрациям CO_2 , определенным в работе (Manasyrov et al., 2020) в весенний и летний периоды в водах термокарстовых озер, расположенных в зоне сплошного распространения ММП, и значительно превышают таковые, определенные в водах термокарстовых озер зоны прерывистого распространения многолетней мерзлоты.

Катионный состав разнообразен, но чаще встречаются кальциево-магниево-магниево-кальциевые воды, натрий редко является преобладающим катионом. Однако здесь следует отметить, что существенную роль в химическом составе исследуемых вод играет также ион аммония.

Концентрации N-NH_4^+ варьируют от 0.05 до 3.03 мг/л при среднем значении 0.3 мг/л . В 19 точках опробования содержание N-NH_4^+ превышает норматив, установленный для водных объектов рыбохозяйственного значения — ПДК_{рх} 0.4 мг/л (Приказ..., 2016). Максимальные концентрации иона аммония характерны для просадок 1015 и 1020 (табл. 1). Помимо просадок, высокая доля иона аммония характерна и для озер, и редко для достаточно крупных рек (р. Пур, р. Панкитяха). В этих же объектах наблюдаются высокие значения ХПК (более $80 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$), что еще раз указывает на то, что процессом, ведущим к обогащению природных вод ионом аммония, является минерализация органического вещества. Ввиду низкой минерализации вод, при учете иона аммония в катионном составе его доля достигает в некоторых точках 70% от содержания катионов. Это указывает на важную роль органического вещества в формировании состава изучаемых вод, по-

скольку ион аммония является первой ступенью минерализации азотсодержащего органического вещества (Li et al., 2012; Zhu et al., 2015; Сорокин, Александров, 2013). В подтверждение, аммонийная форма является преобладающей в балансе соединений азота в исследуемых водах, что указывает на постоянное поступление органического вещества в воду и на благоприятные условия для его накопления (отсутствие растворенного кислорода, замедленный водообмен). Также следует отметить, что содержание аммонийного азота в изученных поверхностных водоемах значительно превышает концентрации, приведенные в работе (Vorobyev et al., 2017), полученные по результатам опробования 2015 г.

В анионном составе в основном преобладает гидрокарбонат-ион: встречаются собственно гидрокарбонатные воды, реже гидрокарбонатно-сульфатные и гидрокарбонатно-хлоридные воды. В некоторых точках среди анионов преобладает сульфат — встречаются собственно сульфатные воды, редко сульфатно-гидрокарбонатные и сульфатно-хлоридные воды. Преобладание сульфат-иона обычно характерно для просадок. В двух точках опробования отмечено преобладание хлорид-иона (просадка и оз. Кирилл-Выслор). Повышенные концентрации хлорид-иона приурочены к районам с развитым нефтегазодобывающим комплексом и зоне влияния нефте- и газопроводов, таким образом, наиболее вероятно, они носят антропогенный характер. Такой вывод сделан на основе анализа многолетних наблюдений в районах нефтегазодобычи (Московченко, 2007; Московченко и др., 2008). Повышенные относительно фона содержания хлорид-иона приурочены в основном к просадкам и рекам. Концентрации нитрит-иона в пересчете на N не превышают 0.006 мг/л , а содержания N-NO_3^- редко превосходят 0.05 мг/л . Наиболее высокие концентрации нитратов приурочены к речным водам. Концентрации фосфат-иона также достаточно низкие и лишь в нескольких точках превышают 0.05 мг/л в пересчете на фосфор (ПДК_{рх} для олиготрофных водоемов) (Приказ..., 2016), в основном эти точки относятся к водам рек бассейна р. Пур, отобранных вблизи п. Уренгой. Данная особенность химического состава вод весьма вероятно связана с условиями инженерного освоения территории. Высокие концентрации фосфатов характерны для четвертой морской террасы, песчаные отложения которой используются для обустройства месторождений (отсыпки кустов, строительство подъездных дорог) и с поверхностным и подземным стоком могут поступать в водоемы. В целом, концентрации нитратного азота и фосфатов соответствуют данным, полученным (Vorobyev et al., 2017) для малых рек бассейнов

рр. Обь, Таз и Пур, протекающих в зонах сплошного и прерывистого распространения ММП.

Результаты статистического анализа

Для проверки статистической значимости указанных закономерностей, а также для выявления более сложных зависимостей и факторов, влияющих на формирование химического состава воды объектов исследования, был применен ряд статистических методов.

Корреляционный анализ показал положительную связь между основными катионами и анионами химического состава и значениями минерализации и pH (табл. 2), исключение в данном случае составляет только сульфат-ион, для которого корреляционная связь с pH отсутствует. Указанные корреляции являются отражением процессов взаимодействия между водой и породой (минеральным субстратом). При этом отсутствие корреляции между содержанием сульфат-иона и pH говорит о более сложных процессах, влияющих на поступление SO_4^{2-} в воду, нежели растворение породы. Концентрации основных катионов и анионов также связаны между собой корреляциями разной силы. Наиболее сильная корреляция характерна для содержаний Ca^{2+} и Mg^{2+} . Наиболее слабые корреляции характерны для K^+ с SO_4^{2-} , Cl^- . Закономерна и отрицательная корреляция концентрации растворенной углекислоты со значением pH и концентрациями основных ионов, которая объясняется балансом растворенных карбонатных форм (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) в зависимости от pH водного раствора. Следует отметить достаточно высокое значение корреляции между концентрацией хлорид-иона и натрия. Данная корреляция сильнее, чем зависимости между концентрацией Cl^- и остальными катионами, анионами и значением минерализации, что свидетельствует о том, что обогащение вод Na^+ может быть результатом антропогенного воздействия наряду с хлорид-ионом (Московченко, 2007).

Показатели, отражающие поступление органического вещества (РОУ, ХПК, ПОК) демонстрируют сильную корреляцию между собой ($r = 0.93$ между РОУ и ХПК, $r = 0.88$ между ХПК и ПОК, $r = 0.87$ между РОУ и ПОК) и практически идентичную структуру корреляционных связей с другими компонентами и показателями состава поверхностных вод. Сильная положительная взаимосвязь наблюдается между РОУ, ХПК, ПОК и концентрацией аммонийного азота, структура корреляционных взаимосвязей которого практически повторяет корреляции ПОК (табл. 2). Отрицательная корреляция отмечена между РОУ,

ХПК, ПОК и концентрациями основных катионов, HCO_3^- и значениями pH и минерализации, слабая отрицательная корреляция также характерна для нитратного азота. Для нитратного азота также характерна слабая положительная взаимосвязь с концентрациями K^+ , HCO_3^- , показателями pH и минерализации.

Принимая во внимание выявленные закономерности, были оценены различия между группами изученных объектов. Основными группами объектов в данном случае являются водотоки (реки и ручьи), водоемы (озера) и просадки (в большинстве случаев точечные объекты). Тест Краскела–Уоллеса для сравнения нескольких независимых выборок показал, что различия между указанными тремя группами являются статистически значимыми по значениям pH, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , N-NH_4^+ , РОУ, ХПК, ПОК и минерализации (рис. 2, 3). Далее необходимо было проверить проявляются ли эти различия между всеми тремя группами или действительны только для определенных пар. Для этого был использован U-критерий Манна–Уитни для сравнения двух независимых выборок. Было выявлено, что между водотоками и просадками все указанные различия являются статистически значимыми, кроме разницы между средними концентрациями сульфат-иона. При этом значения средних и дисперсии основных показателей химического состава (pH, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , минерализация) в водотоках превышают аналогичные для вод просадок (рис. 2), тогда так значения средних и дисперсии N-NH_4^+ , РОУ, ХПК и ПОК выше для вод просадок (рис. 3).

Между водотоками и водоемами статистически значимыми являются только отличия между концентрациями HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и значениями pH и минерализации. Средние значения и дисперсии всех перечисленных показателей для водотоков превышают аналогичные значения для водоемов (рис. 2). По показателям N-NH_4^+ , РОУ, ХПК и ПОК статистически значимых отличий между водоемами и водотоками не отмечается (рис. 3). Разница между водоемами и просадками выражается в статистически значимых отличиях между средними концентрациями HCO_3^- , N-NH_4^+ , РОУ и значениями pH, ХПК, ПОК. Значения средних и дисперсии показателя pH и концентрации HCO_3^- выше для водоемов, в то время как воды просадок характеризуются существенно более высокими средними значениями и дисперсией N-NH_4^+ , РОУ, ХПК и ПОК, чем водоемы.

Таблица 2. Значения коэффициентов ранговой корреляции Спирмена между показателями состава поверхностных вод ЯНАО

Показатель	pH	CO ₂	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca	Mg	Na	K	Мин.	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	P-PO ₄ ³⁻	РОУ	ХПК	ПОК
pH	1.00	-0.45	0.88	0.20	0.43	0.76	0.81	0.71	0.58	0.77	-0.57	0.37	0.21	-0.62	-0.63	-0.54
CO ₂	-0.45	1.00	-0.34	-0.30	-0.30	-0.33	-0.33	-0.27	-0.35	-0.40	0.25	-0.20	-0.11	0.29	0.19	0.27
HCO ₃ ⁻	0.88	-0.34	1.00	0.40	0.38	0.74	0.84	0.79	0.47	0.88	-0.52	0.39	0.15	-0.53	-0.53	-0.46
SO ₄ ²⁻	0.20	-0.30	0.40	1.00	0.22	0.34	0.38	0.44	0.35	0.57	-0.11	0.12	0.02	-0.22	-0.15	-0.20
Cl ⁻	0.43	-0.30	0.38	0.22	1.00	0.46	0.47	0.61	0.49	0.49	-0.23	-0.12	0.36	-0.22	-0.17	-0.25
Ca ²⁺	0.76	-0.33	0.74	0.34	0.46	1.00	0.92	0.62	0.50	0.79	-0.29	0.21	0.03	-0.30	-0.31	-0.26
Mg ²⁺	0.81	-0.33	0.84	0.38	0.47	0.92	1.00	0.76	0.45	0.85	-0.35	0.26	0.02	-0.39	-0.38	-0.32
Na ⁺	0.71	-0.27	0.79	0.44	0.61	0.62	0.76	1.00	0.51	0.86	-0.55	0.28	0.29	-0.52	-0.55	-0.54
K ⁺	0.58	-0.35	0.47	0.35	0.49	0.50	0.45	0.51	1.00	0.53	-0.51	0.35	0.44	-0.49	-0.50	-0.56
Мин.	0.77	-0.40	0.88	0.57	0.49	0.79	0.85	0.86	0.53	1.00	-0.47	0.33	0.16	-0.48	-0.50	-0.50
N-NH ₄ ⁺	-0.57	0.25	-0.52	-0.11	-0.23	-0.29	1.00	-0.47	-0.45	-0.47	1.00	-0.45	-0.29	0.81	0.84	0.77
N-NO ₃ ⁻	0.37	-0.20	0.39	0.12	-0.12	0.21	0.03	0.30	-0.31	-0.32	-0.33	1.00	0.16	-0.33	-0.42	-0.31
P-PO ₄ ³⁻	0.21	-0.11	0.15	0.02	0.36	0.03	1.00	-0.24	-0.23	-0.25	-0.26	1.00	1.00	-0.24	-0.25	-0.25
РОУ	-0.62	0.29	-0.53	-0.15	-0.22	-0.23	-0.24	-0.25	-0.26	-0.27	-0.28	-0.29	-0.30	-0.31	-0.32	-0.33
ХПК	-0.63	0.19	-0.54	-0.20	-0.25	-0.26	-0.27	-0.28	-0.29	-0.30	-0.31	-0.32	-0.33	-0.34	-0.35	-0.36
ПОК	-0.54	0.27	-0.46	-0.20	-0.25	-0.26	-0.27	-0.28	-0.29	-0.30	-0.31	-0.32	-0.33	-0.34	-0.35	-0.36

Примечания. Оттенками серого показана сила корреляционной связи при $p < 0.05$ — от слабой светло-серым к очень сильной темно-серым; очень слабые и статистически незначимые связи при $p > 0.05$ не обозначены. Мин. — минерализация.

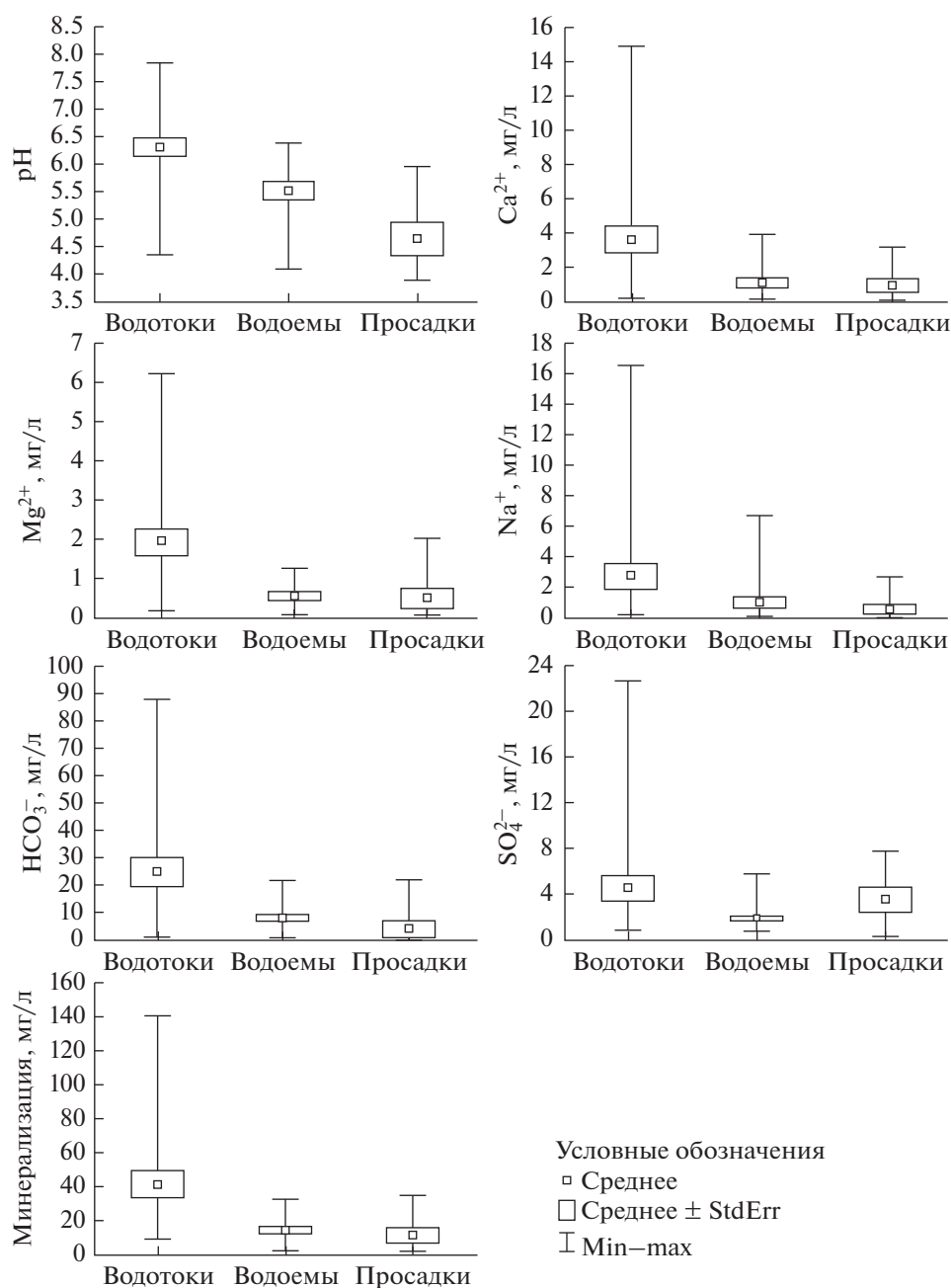


Рис. 2. Различия поверхностных водных объектов ЯНАО по основным показателям химического состава.

Таким образом, можно выделить основные отличительные признаки объектов друг от друга (рис. 4). Водотоки (ручьи и реки) отличаются от площадных объектов (озер и просадок) более широкими пределами значений pH (от кислых до слабощелочных), а также повышенной минерализацией. Дополнительные особенности характеризуют просадки: они отличаются от других объектов более кислыми значениями pH и повышенными значениями показателей, связанных с

наличием органического вещества: ХПК, ПОК и концентрациями $N-NH_4^+$ и PO_4^{3-} , что обусловлено особенностями их формирования.

Авторами также была рассмотрена вероятность существования значимых отличий в составе поверхностных вод различных речных бассейнов. В данном исследовании изученные объекты представляют 4 крупных речных бассейна – водосборные площади рр. Обь, Таз, Пур, Надым. С

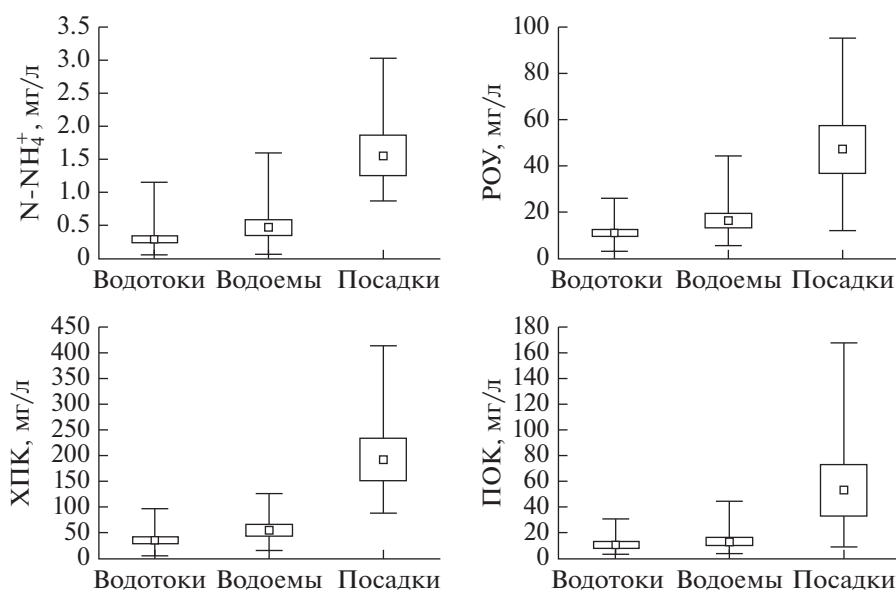


Рис. 3. Различия поверхностных водных объектов ЯНАО по показателям, отражающим содержание азота и углерода (условные обозначения см. на рис. 2).



Рис. 4. Структура классификационных характеристик поверхностных водных объектов ЯНАО.

помощью теста Краскела–Уоллеса было выявлено отсутствие статистически значимых отличий между физико-химическими показателями состава поверхностных вод в пределах четырех изученных бассейнов, за исключением концентраций Са.

Согласно критерию Кайзера (Kaiser, 1960), на формирование химического состава поверхностных водных объектов ЯНАО преимущественное влияние оказывают три фактора: собственные значения дисперсии первых трех факторов составляют 5.9; 2.4; 1.0 соответственно. В качестве

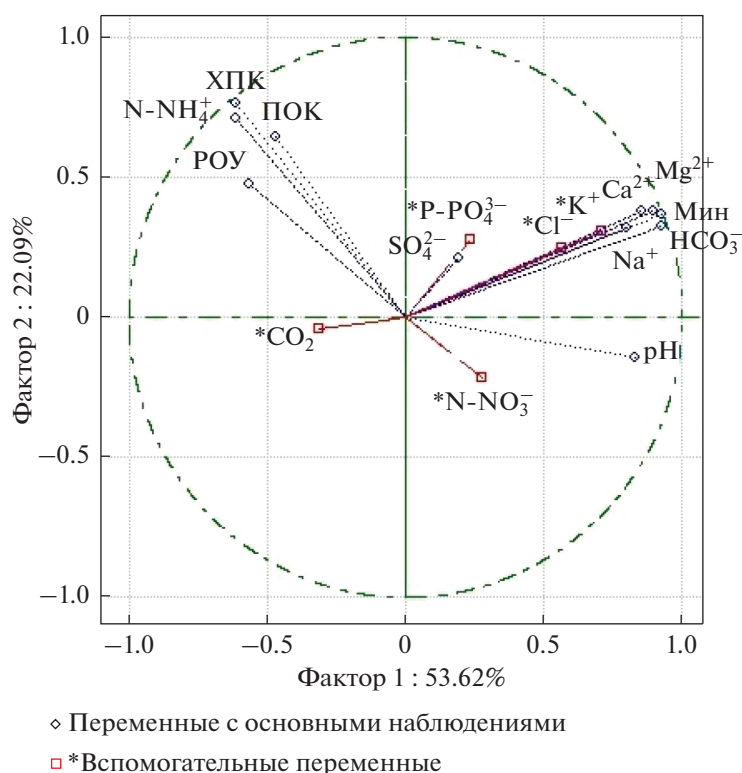


Рис. 5. Проекция переменных на факторное пространство (Фактор 1 vs Фактор 2).

переменных для анализа (с основными наблюдениями) в методе главных компонент (РСА) были выбраны показатели и компоненты химического состава, для которых выявлены статистически значимые отличия поведения между различными типами объектов (рН, HCO_3^- , SO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , N-NH_4^+ , РОУ, ХПК, ПОК, минерализация). Остальные компоненты были заданы в качестве вспомогательных переменных. Анализ основывался на значениях всех наблюдений.

Трехфакторная модель объясняет 85.2% вариации исходных данных. Первый фактор положительно коррелирует с переменными, отражающими изменения общего химического состава вод (рН, HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , минерализация, и в меньшей степени с Cl^-), слабее проявляются отрицательная корреляция с N-NH_4^+ , РОУ и ХПК (рис. 5, табл. 3). На этот фактор приходится 53.6% объясненной дисперсии.

Максимальные факторные нагрузки второго фактора приходятся на показатели, отражающие содержание органического вещества (N-NH_4^+ , ХПК, ПОК) и, в меньшей степени, коррелируют с содержанием непосредственно РОУ. Второй фактор объясняет 22.1% дисперсии данных. Третий фактор объясняет только 9.5% вариации дан-

Таблица 3. Значения факторных нагрузок

Показатель	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3
рН	0.830	-0.146	0.275
HCO_3^-	0.927	0.322	0.049
SO_4^{2-}	0.190	0.212	-0.856
Ca^{2+}	0.856	0.380	0.000
Mg^{2+}	0.896	0.381	0.007
Na^+	0.797	0.321	0.059
Минерализация	0.923	0.366	-0.067
N-NH_4^+	-0.615	0.711	0.038
РОУ	-0.564	0.475	-0.271
ХПК	-0.611	0.767	0.088
ПОК	-0.471	0.644	0.378
* CO_2	-0.315	-0.041	-0.001
* Cl^-	0.565	0.246	0.102
* K^+	0.709	0.306	-0.132
* N-NO_3^-	0.277	-0.213	0.057
* P-PO_4^-	0.233	0.278	0.119

* Дополнительные переменные.

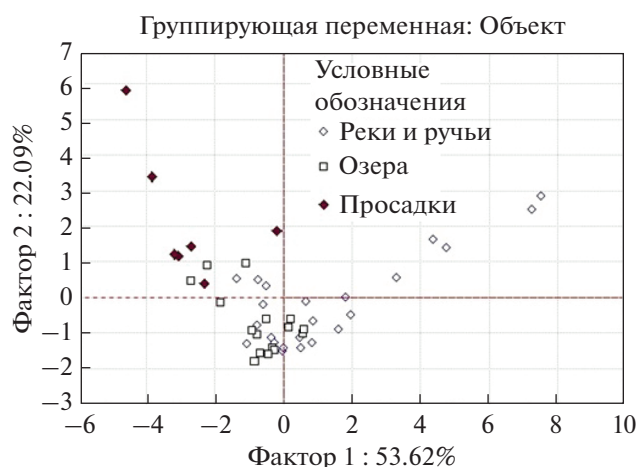


Рис. 6. Распределение факторных нагрузок для Факторов 1 и 2 с учетом типа водного объекта.

ных и связан с концентрацией SO_4^{2-} сильной отрицательной корреляцией (табл. 3).

При проектировании факторных нагрузок на пространство первого и второго факторов достаточно четко выделяются все три основных типа водных объектов — водотоки, озера и просадки (рис. 6). Также очевидно, что первый фактор в основном объясняет дисперсию данных по линейным объектам (рекам и ручьям), в то время как второй — по просадкам. Такое распределение нагрузок подтверждает выводы об обусловленности факторов. В частности, подтверждается вывод о том, что второй фактор связан с протаиванием органогенных горизонтов почв. Третий фактор, судя по распределению нагрузок, наиболее существенно влияние оказывает на водотоки и в меньшей степени на просадки, однако такой явной группировки объектов, как по первому и второму факторам, в данном случае не наблюдается.

Можно заключить, что первый фактор выражает влияние взаимодействия воды и минеральной составляющей подстилающих пород, а для водотоков, вероятно, и дальности переноса взвешенного материала. Также первый фактор в какой-то степени отражает состав атмосферных осадков, являющихся одним из основных источников питания водотоков и крупных поверхностных водоемов. Однако здесь следует отметить, что объекты были отобраны в период летне-осенней межени, когда роль атмосферных осадков как источника питания ограничена. Второй фактор связан с оттаиванием органогенных (торфяных) горизонтов почв. Наиболее вероятными причинами обособления третьего фактора могут являться специфические особенности состава пород, с которыми взаимодействуют изучаемые воды, а также процессы, связанные с жизнедеятельностью микроорганизмов. Влияние антропогенного фактора в

данном случае можно исключить, поскольку отсутствует корреляционная взаимосвязь сульфат иона с концентрациями хлорид-иона, связь же с концентрациями натрия на уровне с остальными основными катионами и анионами, имеющими природное происхождение. Дать более конкретное описание третьего фактора, влияющего на формирование химического состава исследуемых вод, на основе имеющихся данных затруднительно.

ВЫВОДЫ

На территории Ямало-Ненецкого автономного округа практически повсеместно распространены ультрапресные поверхностные воды, преимущественно со значениями pH, соответствующими нейтральной и слабокислой среде. В анионном составе преобладает гидрокарбонат ион, в катионном, главным образом, кальций и магний. Также высока доля иона аммония в химическом составе исследуемых вод. При этом концентрации аммонийного азота характеризуются сильной положительной корреляцией со значениями РОУ, ХПК и ПОК.

Водотоки ЯНАО (реки и ручьи) отличаются от водоемов (озер и просадок) более высокими значениями pH и концентрациями макрокомпонентов (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+), что обусловлено в основном природными факторами, а именно взаимодействием с подстилающими породами и почвами. Среди водоемов просадки отличаются от озер более высокими концентрациями РОУ и значениями других показателей, связанных с поступлением органических веществ (N-NH_4^+ , ХПК, ПОК), что говорит о существенном влиянии оттаивания органогенных горизонтов почв на формирование их состава.

Статистический анализ показал, что основными факторами, влияющими на формирование состава изучаемых поверхностных водных объектов, являются взаимодействие воды с минеральной составляющей подстилающих пород и органическим веществом, поступающим из органогенных горизонтов почв. При этом первый фактор оказывает наибольшее влияние на водотоки, а второй на состав воды просадок. Повышенные же концентрации хлорид иона и натрия в некоторых точках опробования, вероятно, обусловлены антропогенным воздействием. О процессах и факторах, влияющих на поступление сульфат-иона в исследуемые воды на основе имеющихся данных, пока говорить затруднительно, однако наиболее вероятными причинами его повышенных концентраций являются специфические особенности состава пород, которые дренируют водотоки, и процессы, связанные с жизнедеятельностью микроорганизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-77-10084.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Атлас Тюменской области (1971) / отв. ред. Огороднов Е.А. Москва—Тюмень. Главное управление геодезии и картографии при Совете Министров СССР. 198 с.
- Воскресенский С.С. (1962) Геоморфология Сибири. М.: Изд-во Моск. ун-та, 352 с.
- Государственный доклад “О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Ямало-Ненецком автономном округе в 2020 г.” (2021). Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Ямало-Ненецкому автономному округу. Салехард, 214 с.
- Караваева Н.А. (1982) Заболачивание и эволюция почв. М.: Академия наук СССР, 296 с.
- Лазуков Г.И. (1970) Антропоген северной половины Западной Сибири. М.: Изд-во Моск. ун-та, 322 с.
- Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А., Дину М.И., Хорошавин В.Ю., Кремлева Т.А. (2017) Влияние природных и антропогенных факторов на процессы закисления вод в гумидных региона. *Геохимия*. (1), 41–56.
- Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Dinu M.I., Khoroshavin V.Y., Kremleva T.A. (2017) Influence of natural and anthropogenic factors on water acidification in humid regions. *Geochemistry Int.* **55**(1), 84–97.
- Московченко Д.В. (2007) Эколого-геохимическое состояние водных объектов на территории заказника “Сургутский”. *Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения*. (7), 163–171.
- Московченко Д.В., Артамонова Г.Н., Бабушкин А.Г. (2008) Особенности формирования гидрохимических аномалий в районах нефтедобычи на севере Западной Сибири. *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. (5), 411–419.
- Приказ от 13 декабря 2016 г. № 552 Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 10 марта 2020 г.).
- Решетько М.В., Моисеева Ю.А. (2016) Климатические особенности и статистические оценки изменения элементов климата в районах вечной мерзлоты на территории севера Западной Сибири. *Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. **327**(4), 108–118.
- Савичев О.Г., Моисеева Ю.А. (2016) Устойчивость поверхностных вод тундры и лесотундры Западной Сибири к антропогенному влиянию. *Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия: Естественные науки*. **4**, 36–46.
- СанПиН 1.2.3685–21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания.
- Сорокин Н.Д., Александров Д.Е. (2013) Микробиологическая трансформация углерода и азота в лесных почвах средней Сибири. *Вестник КрасГАУ*. **9**(84), 74–78.
- Сысо А.И. (2007) Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 277 с.
- Указ Президента РФ от 2 мая 2014 г. № 296 О сухопутных территориях Арктической зоны Российской Федерации.
- Feng X., Vonk J.E., Dongen B.E., Gustafsson Ö., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Wang Z., Montluçon D.B., Wacker L., Eglinton T.I. (2013) Differential mobilization of terrestrial carbon pools in Eurasian Arctic river basins. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110**(35), 14168–14173.
- Grosse G., Jones B., Arp C. (2013) Thermokarst lakes, drainage, and drained basins. In *Treatise on Geomorphology* (Eds. Shroder J.F.). San Diego: Academic Press, P. 325–353.
- Holmes R.M., McClelland J.W., Peterson B.J., Tank S.E., Bulygina E., Eglinton T.I., Gordeev V.V., Gurtovaya T.Y., Raymond P.A., Repeta D.J., Staples R., Striegl R.G., Zhulidov A.V., Zimov S.A. (2012) Seasonal and annual fluxes of nutrients and organic matter from large rivers to the Arctic Ocean and surrounding seas. *Estuaries and Coasts*. **35**(2), 369–382.
- Ivanova I., Savichev O., Trifonov N., Kolubaeva Y.V., Volkova N. (2021) Major-ion chemistry and quality of water in rivers of northern West Siberia. *Water*. **13**, 3107. <https://doi.org/10.3390/w13213>
- Kaiser H.F. (1960) The application of electronic computers to factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*. **20**(1), 141–151.
- Krickov I.V., Lim A.G., Manasypov R.M., Loiko S.V., Vorobyev S.N., Pokrovsky O.S., Shevchenko V.P., Dara O.M., Gordeev V.V. (2020) Major and trace elements in suspended matter of Western Siberian rivers: first assessment across permafrost zones and landscape parameters of watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **269**, 429–450.
- Li Z.G., Lin L., Sagisaka M., Yang P., Wu W.B. (2012) Global-scale modelling of potential changes in terrestrial nitrogen cycle from a growing nitrogen deposition. *Procedia Environmental Sciences*. **13**, 1057–1068.
- Lim A.G., Loiko S.V., Kuzmina D.M., Krickov I.V., Shirokova L.S., Kulizhsky S.P., Vorobyev S.N., Pokrovsky O.S. (2021) Dispersed ground ice of permafrost peatlands: Potential unaccounted carbon, nutrient and metal sources. *Chemosphere*. **266**, 128953.
- Lim A., Loiko S., Kuzmina D., Krickov I., Shirokova L., Kulizhskiy S.P., Pokrovsky O. (2022) Organic carbon, major and trace elements reside in labile low-molecular form in the ground ice of permafrost peatlands: case study of col-loids in peat ice of western Siberia. *Environmental Science: Processes & Impacts*. Accepted Manuscript. <https://doi.org/10.1039/D1EM00547B>
- Manasypov R.M., Lim A.G., Krickov I.V., Shirokova L.S., Vorobyev S.N., Kirpotin S.N., Pokrovsky O.S. (2020) Spatial and seasonal variations of C, nutrient, and metal concentration in Thermokarst lakes of Western Siberia across a permafrost gradient. *Water*. **12**(6), 1830.
- Manasypov R.M., Vorobyev S.N., Loiko S.V., Kritzkov I.V., Shirokova L.S., Shevchenko V.P., Kirpotin S.N., Kulizhsky S.P., Kolesnichenko L.G., Zemtzov V.A., Sinkin V.V., Pokrovsky O.S. (2015) Seasonal dynamics of organic carbon and metals in thermokarst lakes from the discontinuous

- permafrost zone of Western Siberia. *Biogeosciences*. **12**(10), 3009-3028.
- Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A., Khoroshavin V.Y. (2020) Geochemical features of elements distributions in the lake waters of the arctic region. *Geochem. Int.* **58**(6), 613-623.
- Pokrovsky O.S., Manasypov R.M., Loiko S.V., Shirokova L.S., Krickov I.A., Pokrovsky B.G., Kolesnichenko L.G., Kopysov S.G., Zemtsov V.A., Kulizhsky S.P., Vorobyev S.N., Kirpotin S.N. (2015) Permafrost coverage, watershed area and season control of dissolved carbon and major elements in Western Siberian rivers. *Biogeosciences*. **12**(21), 6301-6320.
- Pokrovsky O.S., Manasypov R.M., Kopysov S.G., Krickov I.V., Shirokova L.S., Loiko S.V., Lim A.G., Kolesnichenko L.G., Vorobyev S.N., Kirpotin S.N. (2020) Impact of permafrost thaw and climate warming on riverine export fluxes of carbon, nutrients and metals in Western Siberia. *Water*. **12**(6), 1817.
- Perminova I.V., Shirshin E.A., Zhrebker A., Pipko I.I., Pugach S.P., Dudarev O.V., Nikolaev E.N., Grigoryev A.S., Shakhova N., Semiletov I.P. (2019) Signatures of molecular unification and progressive oxidation unfold in dissolved organic matter of the Ob-Irtysh River system along Its path to the Arctic Ocean. *Scientific Reports*. **9**, 19487.
- Savichev O.G., Kolesnichenko L.G., Saifulina E.V. (2011) The ecologo-geochemical state of water bodies in the Taz-Yenisei interfluve. *Geogr. Nat. Resour.* **32**(4), 333-336.
- Savichev O.G., Mazurov A.K., Pipko I.I., Sergienko V.I., Semiletov I.P. (2016) Spatial patterns of the evolution of the chemical composition and discharge of river water in the Ob River Basin. *Dokl. Earth Sci.* **466**(1), 59-63.
- Shamilishvili G.A., Abakumov E.V., Pechkin A.S. (2016) Features of the soil cover of the Nadym district. YaNAO. *Scientific Bulletin of the Yamalo-Nenets Autonomous region*. **4**(93), 12-16.
- Shiklomanov A., Déry S., Tretiakov M., Yang D., Magritsky D., Georgiadi A., Tang W. (2021) River freshwater flux to the Arctic Ocean. *Arctic Hydrology. Permafrost and Ecosystems*, 703-738.
- Stepanova V.A., Pokrovsky O.S., Viers J., Mironycheva-Tokareva N.P., Kosykh N.P., Vishnyakova E.K. (2015) Elemental composition of peat profiles in western Siberia: Effect of the micro-landscape, latitude position and permafrost coverage. *Applied Geochemistry*. **53**, 53-70.
- Vorobyev S.N., Pokrovsky O.S., Serikova S., Manasypov R.M., Krickov I.V., Shirokova L.S., Lim A., Kolesnichenko L.G., Kirpotin S.N., Karlsson J. (2017) Permafrost boundary shift in Western Siberia may not modify dissolved nutrient concentrations in rivers. *Water*. **9**(12), 985.
- Wauthy M., Rautio M., Christoffersen K.S., Forsström L., Laurion I., Mariash H.L., Peura S., Vincent W.F. (2018) Increasing dominance of terrigenous organic matter in circumpolar freshwaters due to permafrost thaw. *Limnology and Oceanography Letters*. **3**(3), 186-198.
- Zhu X., Zhang W., Chen H., Mo J. (2015) Impacts of nitrogen deposition on soil nitrogen cycle in forest ecosystems: A review. *Acta Ecologica Sinica*. **35**(3), 35-43.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА, ФИТОПИГМЕНТОВ И МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРИБРЕЖНЫХ ПОЧВАХ, ДОННЫХ ОСАДКАХ И ВОДЕ ТАТАРСКОГО ПРОЛИВА В ЗИМНИЙ ПЕРИОД

© 2022 г. Л. А. Гаретова^{а, *}, Н. К. Фишер^а, Е. Л. Имранова^а, О. А. Кириенко^а, А. М. Кошельков^б

^аИнститут водных и экологических проблем ДВО РАН, ул. Дикопольцева, 56, Хабаровск, 680000 Россия

^бИнститут горного дела ДВО РАН, ул. Тургенева, 51, Хабаровск, 680000 Россия

*e-mail: micro@iver.as.khb.ru

Поступила в редакцию 23.04.2021 г.

После доработки 17.11.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Выявлены особенности распределения органического вещества (ОВ): органического углерода ($C_{орг}$), углеводов (УВ), летучих органических соединений (ЛОС), а также фитопигментов и микроорганизмов в различных типах почв и донных отложений (ДО) побережья Татарского пролива в зимний период. Установлены различия в содержании $C_{орг}$ в подледной воде и ДО в сравнении с летним периодом. В илистых осадках максимальное содержание $C_{орг}$ достигало 15.4%, что в 2 раза выше, чем в летний период. Концентрации УВ в ДО изменялись в интервале 0.01–1.43 мг/г и в илистых осадках превышали установленный фоновый уровень (≈ 0.1 мг/г), доля УВ в общем содержании $C_{орг}$ составляла до 18.1%. В почвах содержание $C_{орг}$ варьировало от 7.3% в посттехногенных до 45% в торфяных почвах. При отсутствии явного антропогенного воздействия в торфяных почвах содержание УВ составляло (590–2780 мг/кг). В воде, ДО и почвах в составе ЛОС доминировали продукты брожения (ацетон, ацетальдегид, метанол). Для подледного периода характерно выравнивание концентраций ЛОС между ДО и водной средой за счет отсутствия процессов испарения и приливо-отливного переноса. Затухание продукционных процессов в зимний период в ДО и почвах отражается на увеличении доли каротиноидов в составе фитопигментов. Состав *n*-алканов ДО и почв характеризуется низким содержанием маркеров гидробионтного генезиса при увеличении (до 100%) высокомолекулярных гомологов, среди которых маркеры ОВ терригенного генезиса составляют от 9.1 до 44.1% и от 3.1 до 13.5% соответственно.

Ключевые слова: вода, донные отложения, почва, углеводороды, органическое вещество, летучие органические соединения, пигменты, *n*-алканы

DOI: 10.31857/S0016752522100028

ВВЕДЕНИЕ

Морское побережье, являясь контактной географической структурой, обладает важнейшей геохимической особенностью — оно сформировано во взаимосвязи отдельных компонентов морской среды с одной стороны и суши с другой (Бакланов, 2000). Зона смешения морских и речных вод содержит комплекс геохимических барьеров, где изменяются условия миграции различных веществ (Лисицын, 1994). Природные и антропогенные (техногенные) потоки с суши в первую очередь поступают в малые реки длиной около 100 км. Водосборные бассейны играют здесь основную роль в формировании стока воды, наносов, минеральных и органических веществ (Емельянов, 1998).

В последние годы наблюдается усиление антропогенного пресса на устьевые области малых рек дальневосточного побережья за счет расширения и строительства морских угольных и нефтяных терминалов, железнодорожных и автомобильных подъездных путей, других коммуникаций, затрагивающих водосборные площади малых рек (Никаноров, Брызгалов, 2012).

В отличие от воды и атмосферного воздуха, которые являются лишь миграционными средами, ДО и почвы являются местами сосредоточения биогеохимических потоков, где процессы аккумуляции, трансформации и миграции веществ контролируются геоморфологическими особенностями территории водосбора, гидрологическим режимом водных объектов и зависят от мно-

гих факторов, включая степень антропогенного воздействия.

Как в ДО, так и в почвах основные процессы трансформации ОВ протекают в верхних, органо-генных слоях, где сосредоточены биотические компоненты (водоросли, микроорганизмы, беспозвоночные) участвующие как в преобразовании ОВ, так и являющиеся прямыми предшественниками (биопродуцентами) различных типов ОВ (Schellekens, Buurman, 2011; Ray et al., 2015).

Исследование распределения ОВ и продуктов его трансформации в основных компонентах субаквальных и супераквальных ландшафтов — почвах, поверхностных водах и ДО необходимо для определения источников, свойств, пространственного распространения и масштабов проникновения поллютантов в экосистему. При этом необходимо учитывать, что распространение антропогенных УВ и их производных происходит на существующем в природе устойчивом биогеохимическом фоне.

Одним из подходов к разделению (дифференциации) природных процессов образования и трансформации ОВ, формирующих природные (фоновые) уровни ОВ, УВ, ЛОС в воде, ДО, почвах и антропогенного воздействия на них, на наш взгляд, является исследование состояния данных компонентов в зимний период. Преимуществом исследований состава ОВ в зимний период является практическое отсутствие взаимного влияния воздушной, водной и почвенной сред, что до наступления теплого периода исключает пространственную миграцию веществ.

Деятельность биотических компонентов, осуществляющих продукционные и деструкционные процессы в зимний период пока слабо изучена. Известно, что в арктических районах процессы трансформации ОВ протекают достаточно активно за счет деятельности адаптированных к холодным условиям гидробионтов. Так для эстуария р. Енисей установлено наличие высокой функциональной активности микросообществ (бактериопланктона и микрофитопланктона) в зимний гидробиологический период (Бардан, Корнеева, 2006).

Цель работы — установить количественный и групповой состав ОВ донных осадков и почв прибрежной территории Татарского пролива для выявления особенностей формирования ОВ в зимний период.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Территория исследования относится к бассейну Японского моря и представлена глубоко вдающимися в сушу бухтами, проточными озерами и многочисленными водотоками. Климат района умеренно континентальный формируется под

влиянием муссонных процессов, с умеренно холодной снежной зимой и умеренно теплым летом (Петров и др., 2000). Снежный покров появляется в начале ноября, сходит в конце апреля. В зимний период водотоки и водоемы на отдельных участках полностью перемерзают. Наибольшей толщины ледяной покров достигает в конце февраля—начале марта. Максимальная толщина льда на водотоках вместе с наледью может достигать 1.0—1.8 м. Полное очищение водотоков ото льда происходит в конце третьей декады апреля—первой декады мая.

Ландшафты побережья Татарского пролива достаточно однообразны. Выбор района исследования обусловлен тем, что на сравнительно небольшой территории здесь представлены два эстуария с различной степенью проточности и как следствие соленостью воды, различные типы ДО и все характерные для побережья типы почв.

Протяженность р. Мучке составляет 35 км, ширина — 5—7 м, максимальная глубина — до 1.5 м (Ресурсы..., 1972). Озеро Мучке расположено в 1.1 км выше устья р. Мучке. С восточной стороны озеро соединяется через протоку с бухтой Мучке. Средняя глубина озера составляет 3 м, площадь зеркала водоёма — 0.59 км². Глубины бухты Мучке изменяются от 10 до 14 м и на подходе к берегу постепенно уменьшаются. Приливы неправильные полусуточные.

Протяженность р. Токи составляет 16.6 км, ширина русла колеблется от 0.8 до 1.2 м, в приустьевой части достигает 3.0—3.5 м и глубины 1.5 м. В одноименную бухту река впадает через солонатоводное оз. Токи, которое представляет собой полузамкнутую лагуну, сообщаемую с морем короткой (около 30 м) протокой шириной 12 м. Озеро Токи имеет площадь водного зеркала около 0.25 км² и выпуклый рельеф дна, глубина в период открытой воды 0.3—1.5 м, зимой бо́льшая (75%) часть озера промерзает до дна.

Для района р. Мучке и одноименного озера характерно мелкоселье. В видовом составе древесного яруса доминирует лиственница, встречаются берёза и осина. При прокладке дорог и сетей вблизи участков 3пМ и 4пМ произошло нарушение почвенного покрова (перемещение грунтов, частично отсыпка техногенными грунтами). Почвы в районе оз. Токи (1пТ, 2пТ и 3пТ) приурочены к водораздельным пространствам и террасам с небольшими уклонами и слаборасчлененной поверхностью. Растительный покров характеризуется господством сфагновых мхов, из древесной растительности доминирует лиственница. В профилях 1пТ и 2пТ мощность торфяной залежи варьирует от нескольких сантиметров до 1.5 м и более, а в профиле 3пТ до 0.3—0.5 м.

Полевые работы проводили во второй декаде февраля и первой декаде марта 2019. Средняя тем-

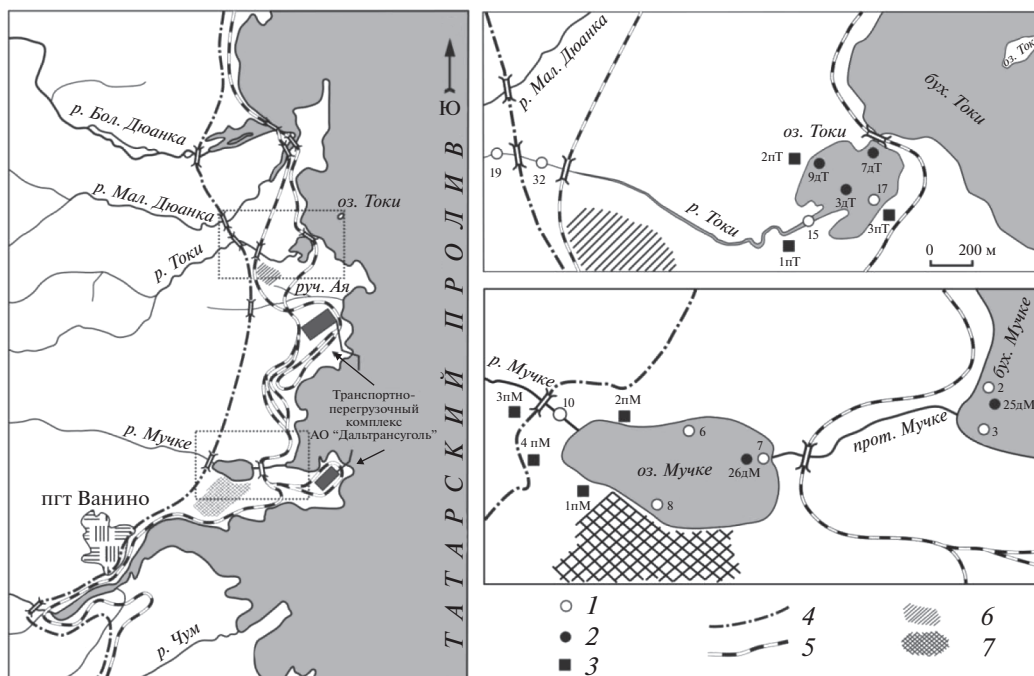


Рис. 1. Карта-схема района исследования. 1 – станции отбора проб воды, 2 – станции отбора проб донных отложений, 3 – станции отбора проб почвы, 4 – автомобильная дорога, 5 – железная дорога, 6 – полигон твердых коммунальных отходов, 7 – нефтехранилище.

пература воздуха в феврале 2019 составляла -0.5°C , в марте $+0.1^{\circ}\text{C}$. Пробы воды для анализов отбирали из лунок после бурения толщи льда. Толщина льда составляла 1.0–1.1 м. Точки отбора проб почвы, воды и ДО представлены на карте-схеме (рис. 1). Пробы речной воды отбирались с глубины около 10 см, морской воды – 0.2–0.5 м от поверхности льда. Для отбора проб ДО (толщина слоя 0–10 см) использовали пробоотборник “Burkle”. Отбор проб почвы осуществлялся после снятия снежного покрова с глубины 0–20 см, в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02–2017. Определение pH и минерализации (М) природной воды, водной вытяжки из почв и ДО проводили с помощью измерителя комбинированного Seven Multi S-47k, Mettler-Toledo (Швейцария), пределы допускаемых значений относительной погрешности прибора $\pm 5\%$. Водную вытяжку готовили в соотношении 1 : 5 (Аринюшкина, 1962).

Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в воде определяли на анализаторе общего органического углерода Total Organic Carbon (Shimadzu, Япония). Показатель границ относительной погрешности при концентрациях от 5.0 до 50 мг/л – 17%. (ПНДФ 14.1:2:3:4.279-14). В ДО $\text{C}_{\text{орг}}$ определяли методом мокрого сжигания с фотометрическим окончанием, в почвах – гравиметрическим методом согласно ГОСТу 26213-91, значение относительной погрешности в обоих случаях 10%.

Фотосинтетические пигменты определяли в ДО и почвах согласно стандарту (ГОСТ 17.1.4.02-90), в

вариации Л.Е. Сигаревой (2012). Концентрацию пигментов определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре модели UVmini-1240 производства фирмы “Shimadzu”, Япония, погрешность определений в диапазоне концентраций $>2.2 \text{ мкг/см}^3$ – 10%. Определение содержания УВ в ДО и почвах выполняли по методике (ПНДФ 16.1:2.2.22–98) и проводили на концентратометре КН-2М (Сибэккоприбор, Россия), показатель воспроизводимости в используемом диапазоне концентраций – 10%. Элюаты четыреххлористого углерода использовали для хроматографического анализа *n*-алканов (содержания и состава), который осуществляли методом капиллярной газовой хроматографии на газовом хроматографе Кристалл 5000.1 (Хроматэк, Россия), оснащенном пламенно-ионизационным детектором при программировании температуры от 60 до 320°C со скоростью 7° мин (длина колонки 30 м, жидкая фаза ZB-5), точность определения $\pm 5\%$.

Анализ ЛОС проводили методом паровфазного анализа в сочетании с газовой хроматографией на хроматографе Кристалл-5000.1, детектор пламенно-ионизационный, капиллярная колонка HP FFAP 50 м $\times$ 0.32 мм $\times$ 0.32 мкм, при температуре от 50 до 200°C (ПНДФ 14.1:2:4.201-03; ПНДФ 14.1:2:4.57-96). Показатель воспроизводимости в диапазоне концентраций от 0.0025 до 0.5 мг/дм^3 22–24%. Хроматографические анализы выполняли в ЦКП ИВЭП ДВО РАН “Центр

Таблица 1. Физико-химические параметры воды в период ледостава

Станции	Место отбора	М, мг/л	pH	C _{орг} , мг/дм ³
2	Бух. Мучке	25400 ± 105.6	7.74 ± 0.2	202.0 ± 4.5
3	Бух. Мучке	25260 ± 104.2	7.67 ± 0.2	143.4 ± 3.5
6	Оз. Мучке, лев. бер.	6350 ± 25.5	8.12 ± 0.2	40.2 ± 0.4
7	Выход из оз. Мучке	25000 ± 96.4	7.25 ± 0.1	22.7 ± 1.2
8	Оз. Мучке, пр. бер.	6500 ± 25.4	8.92 ± 0.2	32.2 ± 1.3
10	Р. Мучке, устье	150 ± 3.8	7.12 ± 0.1	14.6 ± 0.8
19	Р. Токи выше автомобильного моста	48.5 ± 0.56	6.61 ± 0.1	15.3 ± 1.0
32	Р. Токи ниже автомобильного моста	66.0 ± 0.6	7.34 ± 0.1	14.6 ± 0.7
15	Устье р. Токи	949 ± 4.8	6.61 ± 0.1	10.4 ± 0.5
17	Оз. Токи, пр. бер.	5990 ± 21.3	6.59 ± 0.1	6.1 ± 0.2

экологического мониторинга” (аналитик Г.М. Филиппова).

Микробиологические посевы воды, почвы и ДО производили согласно общепринятым в почвенной и водной микробиологии методам (Практикум..., 2005).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические параметры воды, донных отложений и почв

В зимний период сток водотоков территории составляет всего 3–5% от годового объема стока. Водные объекты переходят на питание грунтовыми водами, на которые воздействие моря сказывается в полосе шириной 1.5–2.0 км (Климат России..., 2001; Петров и др., 2000). Февраль является наиболее маловодным месяцем в году и большая часть акватории оз. Токи промерзает до дна, поэтому была отобрана только одна проба воды на ст. 17, заложенной в стоковом желобе озера у правого берега (рис. 1). Температура пресных вод была +4...+5°C, осолоненные воды озер имели температуру ≤+4°C. Минимальная температура воды в период отбора проб была в бух. Мучке +0.1°C. В летний период температура воды по станциям эстуариев составляла от 16.0 до 22.6°C.

Речные воды по составу гидрокарбонатно-кальциевые, маломинерализованные, с повышенной цветностью и содержанием железа, что характерно для рек, дренирующих болотистые водосборы (Форина, Шестеркин, 2010). Минерализация вод (М) варьировала в широком интервале от 48.5 до 25400 мг/л, собственно пресными были речные воды на станциях 10, 19, 32. (табл. 1). В осолоненных озерах величина М воды колебалась от 949 в устье р. Токи (ст. 15) до 25000 мг/л на выходе из оз. Мучке (ст. 7). Минерализация морских вод составляла 25260–25400 мг/л. Величина pH находилась в границах значений 6.5–8.5, установленных для водоемов рыбохозяйственного

назначения (Приказ..., 2016). В период открытой воды величина солёности воды в полужамкнутом эстуарии р. Токи на одних и тех же станциях в течение приливо-отливного цикла может изменяться от 0 до 21‰, это же относится и к содержанию C_{орг} и УВ, концентрации которых флуктуировали от 1.7 до 18.2 мг/л и от 0.06 до 0.18 мг/л соответственно (Гаретова, Каретникова, 2010).

В подледный период ОВ в воде распределено крайне неравномерно. Так в бух. Мучке содержание C_{орг} достигало 202 мг/дм³, что вероятнее всего обусловлено воздействием хозяйственно-бытовых стоков с плавсредств, швартующихся на причалах угольного терминала. В пресной речной воде содержание C_{орг} изменялось от 10.4 до 15.3 мг/дм³ (в среднем 13.73 мг/дм³), что в 2 раза выше, чем в холодноводных горных водотоках бассейна Татарского пролива в летний период (Гаретова и др., 2016). Это может быть обусловлено как слабой активностью бактериопланктонных сообществ, осуществляющих деструкцию ОВ, так и присутствием трудноминерализуемых веществ.

Минерализация водной вытяжки из ДО достаточно высокая, максимальное ее значение (4800 мг/л) выявлено для илистого песка солончужного оз. Токи (ст. 7дТ) (табл. 2). Реакция водной вытяжки была смещена в кислую сторону и по станциям варьировала от 3.68 до 6.21 pH, что характерно для восстановительных условий в ДО.

Содержание C_{орг} в ДО зависело от типа осадков. В илистых осадках C_{орг} варьировало от 2.4 до 15.4% (в среднем 8.9%) при максимальном содержании в сероводородных илах центральной части оз. Токи, что объясняется неполной деградацией морского растительного материала, привнесенного приливными течениями и штормами в период открытой воды и аккумулированного в ДО. Летом диапазон концентраций C_{орг} в илистых осадках исследованных эстуариев составлял от 0.5 до 7.3% (в среднем 3.9%) (Гаретова и др., 2020), что

Таблица 2. Физико-химическая характеристика ДО и почв побережья Татарского пролива

Стан- ции	Описание образца	Водная вытяжка			Сухой образец	
		М, мг/л	рН	С _{орг} , %	УВ, мг/г	С _{УВ} *, % от С _{орг}
Донные отложения						
3дТ	Черный ил с включениями раститель- ных остатков	2800 ± 12.3	5.33 ± 0.1	15.4 ± 3.0	0.768 ± 0.031	0.43
9дТ	Черный песчанистый ил пастообразной консистенции	3250 ± 12.8	5.16 ± 0.1	6.7 ± 0.5	1.430 ± 0.027	18.11
7дТ	Илистый песок черного цвета	4800 ± 20.2	3.68 ± 0.1	2.4 ± 0.1	0.010 ± 0.001	0.42
26дМ	Серый мелкий песок	165 ± 1.2	6.21 ± 0.1	0.1 ± 0.03	0.022 ± 0.002	1.90
25дМ	Серый мелкий песок	1700 ± 10.2	5.81 ± 0.1	0.1 ± 0.02	0.010 ± 0.001	1.00
Почвы						
1пМ	Бурозем. Много мелкой гальки	45.8 ± 2.2	5.85 ± 0.1	10.0 ± 2.1	0.130 ± 0.014	0.11
2пМ	Бурозем	165.0 ± 4.2	5.67 ± 0.1	32.7 ± 5.0	0.210 ± 0.001	0.056
3пМ	Локально восстановленные почвенные образования на изменённых грунтах	42.7 ± 2.1	5.04 ± 0.1	7.3 ± 2.1	0.110 ± 0.001	0.13
4пМ	Локально восстановленные почвенные образования на изменённых грунтах	54.8 ± 2.2	5.62 ± 0.1	17.9 ± 2.8	0.131 ± 0.001	0.063
1пТ	Почва торфяно-болотная. Мощность торфяной залежи до 1.5 м	—	4.01 ± 0.1	45.0 ± 3.2	2.780 ± 0.002	0.54
2пТ	Почва торфяно-болотная. Мощность торфяной залежи до 1.5 м	211.5 ± 4.5	4.08 ± 0.1	44.0 ± 2.2	1.340 ± 0.027	0.26
3пТ	Почва торфяно-болотная. Мощность торфяной залежи до 0.3—0.5 м	138.5 ± 3.2	4.69 ± 0.1	42.0 ± 2.1	0.590 ± 0.009	0.121

* Для пересчета содержания УВ на С_{ув} использовали коэффициент 0.867.

более чем в 2 раза меньше, чем в зимний период. В песчаных отложениях разница между летним и зимним периодом была незначительной и содержание С_{орг} составляло 0.08 и 0.1% соответственно, т.к. песчаные фракции ДО хуже сорбируют ОВ по сравнению с илистыми осадками.

Фоновые концентрации УВ обычно не превышают 10 мкг/г в песчаных и до 100 мкг/г в илистых осадках (Галимов и др., 2006; Tolosa et al., 2004), при этом их доля обычно ≤1% от содержания С_{орг} (Немировская, 2004). Содержание УВ в песчаных отложениях (ст. 7дТ, 25дТ) было на уровне их фоновых концентраций и только в одном случае (ст. 26дМ) выявлено превышение фоновых концентраций в 2.2 раза. В илистых отложениях оз. Токи (ст. 3дТ и 9дТ) превышение фоновых концентраций было в 7.7 и 14.3 раз соответственно. В последнем случае доля УВ от С_{орг} в органических осадках застойной части оз. Токи (ст. 9дТ) составляла 18.1%. В отсутствии явного антропогенного воздействия такие показатели могут характеризовать биогенный генезис УВ. Существенной разницы в содержании УВ между зимним и летним периодами не выявлено.

В летний период содержание УВ в илах не превышало 1.47%, а в песках 0.1% (Гаретова и др., 2020).

Минерализация почвенной вытяжки варьировала от 45.8 до 211.5 мг/л, что, в целом, значительно ниже, чем минерализация вытяжки из ДО. Величина рН почв находилась в пределах 4.0–5.85, наиболее кислая реакция среды отмечена в торфяно-болотных почвах (1пТ и 2пТ).

В почвах содержание С_{орг} связано с их типом. Для торфяных почв оно составляло 43–45%. В буроземах (1пМ и 2пМ) и посттехногенных почвах (3пМ и 4пМ) содержание С_{орг} было ниже, чем в торфяниках и изменялось от 7.3 до 32.7% при максимуме в буроземе листовничника (2пМ).

Содержание нефтепродуктов в почве до 100 мг/кг считается “фоновой” концентрацией (Пиковский и др., 2003). В почвах водосбора р. Мучке содержание УВ составляло 110–210 мг/кг, что соответствовало уровню “повышено фоновый”. Однако торфяные почвы водосбора р. Токи отличались более высоким (590–2780 мг/кг) содержанием УВ. Такой уровень по вышеуказанной классификации характеризуется от “умеренного” до “сильного” загрязнения. Вместе с тем доля УВ

Таблица 3. Содержание пигментов в ДО и почвах побережья Татарского пролива (мкг/г)

Станции	хл. “a”	хл. “b”	хл. “c”	кар.	Сумма	хл. “a”/кар.
Донные отложения						
3дТ	16.98	1.89	6.76	27.42	53.05	0.62
7дТ	9.03	3.07	5.56	15.00	32.66	0.60
9дТ	32.12	4.84	10.31	42.20	89.47	0.76
25дМ	1.40	1.76	2.08	5.45	10.69	0.26
26дМ	2.99	1.02	1.84	4.07	9.92	0.73
Почвы						
1пТ	29.48	30.37	52.05	312.73	424.63	0.09
2пТ	22.39	24.51	40.77	217.00	304.66	0.09
3пТ	22.56	25.75	30.99	122.84	202.15	0.18
1пМ	12.03	4.45	4.06	17.70	38.24	0.68
2пМ	11.99	4.08	7.37	33.94	57.38	0.35
3пМ	17.77	8.97	10.03	32.58	69.35	0.55
4пМ	4.58	—	4.93	16.23	25.74	0.28

Примечания. “—” — нет данных.

от $C_{\text{орг}}$ в большинстве исследованных образцов почвы не превышала условной границы допустимой перегрузки — $C_{\text{ув}}/C_{\text{орг}} = 0.26\%$ (Кремлева, 2015). Исключение составляла торфяная почва водосбора р. Токи (ст. 1пТ), где высокий (0.54%) уровень углеводородной перегрузки обусловлен близостью свалки пгт Ванино.

*Биотические компоненты в водной среде,
донных отложениях и почвах*

Формирование состава органического вещества определяется многими факторами, в том числе количественным и качественным составом первичных продуцентов. Общее содержание фитопигментов в ДО варьировало в широких пределах от 9.92 мкг/г в песках до 89.47 мкг/г в илстых осадках (табл. 3). Максимальное содержание выявлено в илах правобережной части (9дТ), минимальное — в илстых песках (7дТ) оз. Токи. В песчаных осадках (25дМ и 26дМ) среднее содержание суммарных пигментов было почти в 6 раз ниже, чем в илстых осадках. Содержание хл. “a” в ДО варьировало от 1.4 до 32 мкг/г и было значительно ниже, чем в летний период, когда его концентрация в илстых осадках эстуариев достигала 168.8 мкг/г, а отношение хл. “a”/кар. было >1 (Гаретова и др., 2020). Зимой в осадках эстуария р. Раздольной (Японское море) максимальное содержание хл. “a” не превышало 19 мкг/г при содержании $C_{\text{орг}}$ 2.08–2.38% (Звалинский и др., 2016). Главным лимитирующим фактором фотосинтеза в подледный период является свет. Известно (Звалинский и др., 2016), что дневная доза света за счет ее поглощения снегом и льдом уменьшается в 3–15 раз, во столько же раз умень-

шается первичная продукция и становится в подледный период близкой к 0. Доля хл. “a” в составе пигментов исследованных ДО эстуариев составляла от 13.1% в песках до 35.9% в илах (в среднем 26.5%), что в 2 раза ниже, чем в летний период (Гаретова и др., 2020). Хлорофилл “b” характерен для наземной растительности, его доля в сумме фитопигментов варьировала от 3.6 до 16.5%. Доля хл. “c”, доминирующего в составе пигментов диатомовых водорослей, составляла 11.9–19.5%. Общей закономерностью для зимнего периода являлось доминирование в составе каротиноидов — отношение хл. “a”/кар. = 0.26–0.76, что в равной степени характеризует угнетенное состояние автотонного фитобентосного сообщества и наличие в ДО отмершей биомассы растительности (Бульон, 2012).

В торфяных почвах, приуроченных к водосбору оз. Токи суммарное содержание фитопигментов изменялось от 202.2 до 424.6 мкг/г (в среднем 310.5 мкг/г), максимальное содержание выявлено в образце 1пТ, отобранном на правом берегу р. Токи, минимальное — в почве лиственничника (3пТ). В буроземах и посттехногенных почвах водосбора оз. Мучке суммарное содержание фитопигментов варьировало от 25.7 до 69.4 мкг/г (в среднем 47.7 мкг/г), что в 6.5 раз ниже, чем в торфяной почве. В составе пигментов в почвах, также как и в ДО преобладали каротиноиды (хл. “a”/кар. = 0.09–0.68), которые в большей степени, чем хлорофиллы устойчивы к окислению и микробной трансформации. Доля хл. “a” составляла от 6.9 до 31.5% от суммы фитопигментов при максимуме в буроземе 1пМ. Хлорофилл “b” сохранился в количестве 7.1–12.9% от суммы пигментов. Также как и в ДО в исследованных почвах

Таблица 4. Численность микроорганизмов в воде и ДО в период ледостава

Станции	Численность микроорганизмов, КОЕ тыс./мл			ГБ/СБ	НОБ/ГБ, %
	СБ	ГБ	НОБ		
Вода					
19	6.91 ± 0.17	47.02 ± 0.83	5.63 ± 0.05	6.9	11.9
32	7.30 ± 0.12	55.56 ± 0.77	6.00 ± 0.11	7.6	10.8
10	0.42 ± 0.09	7.40 ± 0.47	0.27 ± 0.09	17.5	3.6
6	0.08 ± 0.01	3.33 ± 0.61	Менее 0.01	2	—
8	0.09 ± 0.03	—	Менее 0.01	—	—
7	0.87 ± 0.05	2.47 ± 0.04	0.26 ± 0.07	2.8	10.5
2	0.07 ± 0.01	0.12 ± 0.02	Менее 0.01	1.6	—
3	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01	—	1.3	—
Донные отложения					
3дТ	17.11 ± 0.15	33.80 ± 0.21	2.03 ± 0.07	2.0	6.0
9дТ	13.07 ± 0.18	33.01 ± 0.17	3.00 ± 0.05	2.5	9.0
7дТ	17.21 ± 0.11	33.17 ± 0.12	17.08 ± 0.91	2.0	51.5
26дМ	0.57 ± 0.05	3.20 ± 0.23	0.23 ± 0.04	5.6	7.2
25дМ	0.54 ± 0.07	—	0.33 ± 0.02	—	—

Примечания. “—” — нет данных; СБ — сапрофитные бактерии; ГБ — общая численность гетеротрофных бактерий; НОБ — нефтеокисляющие бактерии.

достаточно значителен (10.6–19.2% от суммы пигментов) вклад хл. “с”, что указывает на участие диатомовых водорослей в образовании ОВ в почве.

Численность аэробных гетеротрофных бактерий (ГБ) в воде варьировала от десятков (40 КОЕ/мл) до десятков тысяч (55 тыс. КОЕ/мл) (табл. 4) и находилась на уровне таковой для горных рек Северного Сихотэ-Алиня (Гаретова, 2009), где температура воды в летний период не превышала +4°C. Отношение численности ГБ/СБ, характеризует уровень трофности водного объекта. Самый высокий уровень трофности был отмечен для воды бух. Мучке (ГБ/СБ = 1.3–1.6), что согласуется с высоким содержанием ОВ (143.4–202.0 мг/дм³) в воде бухты. Вероятно, способность микробных сообществ к окислению ОВ в морской воде лимитирована температурой (+0.1°C) и недостатком растворенного кислорода в подледной воде. Численность НОБ варьировала от 10 КОЕ/мл в воде бух. Мучке до 6000 КОЕ/мл в р. Токи (ст. 32). Их доля в сообществе гетеротрофов варьировала от 1 до 12%, что находится в пределах показателя, характеризующего способность микробного сообщества к утилизации УВ (Патин, 2001). Известно, что даже в холодноводных морях Арктики и Антарктики отмечается высокое разнообразие микробных популяций, способных к деструкции широкого спектра углеводородных соединений (Parreault et al., 2007; Zeng et al., 2011).

Зимой в ДО исследованных эстуариев средняя численность жизнеспособных ГБ была в 10–100 раз

ниже, чем в летний период (Гаретова и др., 2020). В илистых осадках оз. Токи численность ГБ была в пределах 33.8 тыс. КОЕ/см³. (табл. 4), в песчаных осадках она была на порядок ниже. Отношение ГБ/СБ составляло 2.0–5.6, что свидетельствует о слабой степени разложения ОВ в осадках. В ДО процессы деструкции ОВ микробными сообществами в подледный период лимитированы недостатком кислорода. Известно, что илистые осадки способны поглощать до 1 г О₂ на 1 м² сут⁻¹ (Белкина, 2011). Последнее обстоятельство благоприятствует развитию анаэробных процессов, сопровождающихся снижением рН водной среды, а также способствующих консервации растительного материала в восстановительных условиях донных осадков. Кроме этого, развитие анаэробных процессов сопровождается образованием сероводорода и других токсических соединений, в частности ЛОС, что способствует загрязнению водной среды, т.е. бактериобентос из активного “очистителя” водоемов становится мощным источником их вторичного загрязнения (Дзюбан, 2013). Доля НОБ в сообществе гетеротрофов составляла от 6 до 51%, что указывает на достаточно высокий потенциал микробного сообщества к деструкции УВ.

В почвах общая численность ГБ изменялась от 0.8 до 68.6 млн КОЕ/г. В торфяных почвах она была ниже (0.8–7.1 млн КОЕ/г), чем в буроземах (10.5–12.9 млн КОЕ/г) и посттехногенных почвах (45.0–68.6 млн КОЕ/г), что кроме влияния низ-

ких значений pH, характерных для торфяных почв, может быть обусловлено присутствием бактерицидных веществ, в том числе “сфагнолов” (Головченко и др., 2010). Максимальные показатели выявлены в посттехногенной почве (4пМ), отобранной вблизи несанкционированной свалки, минимальное — в торфяной почве (1пТ) на берегу р. Токи. Отмечена высокая степень адаптации микробных сообществ к УВ — доля НОБ в сообществе гетеротрофов составляла от 18.2 до 87.5%. Наибольшая численность микромицетов (34.4–38.4 тыс. КОЕ/г) выявлена в буроземах водосбора р. Мучке.

Для почвенных микроорганизмов в зимний период лимитирующими факторами являются температура, высота снежного покрова, наличие опада, а так же низкое содержание свободной воды. Почва гетерогенная система с обилием микророзн, благоприятных для сохранения и развития микроорганизмов (Полянская и др., 2010), но не все бактерии и микромицеты устойчивы к низким температурам, часть из них погибает, и общее число их уменьшается. Микромицеты, в отличие от бактерий, всегда имеют активную (мицелий) и покоящуюся (споры разных размеров) биомассу. Установлено, (Марфенина и др., 2016) что споры микромицетов малых размеров так же, как мелкие бактерии, лучше переносят сверхнизкие температуры по сравнению с крупными формами. Некоторые виды почвенных грибов приспособились к развитию в низкотемпературных условиях и могут успешно развиваться под снегом при около нулевых температурах (Panikov, 2014).

Биомаркеры (n-алканы) органического вещества в донных отложениях и почвах

Предельные УВ или нормальные алканы (n-алканы) входят в состав УВ донных отложений и почв исследованного района (табл. 5, 6). Они признаны удобными маркерами для получения первичной геохимической информации об источниках происхождения ОВ. При этом используют различные критерии молекулярно-массового распределения n-алканов в исследуемом объекте. Это индексы нечетности (CPI и ОЕР) и группы характерных гомологов (Peters et al., 2005; Геннадиев и др., 2015).

В подледный период в составе n-алканов илистых осадков оз. Токи преобладали высокомолекулярные гомологи $\Sigma C_{32}-C_{40} = 85.96-89.88\%$ от суммы n-алканов (табл. 5). В песчаных осадках их доля была ниже и составляла до 37.23 и 61.24%. Преобладание высокомолекулярных соединений в составе n-алканов ДО обусловлено в первую очередь устойчивостью восков и смол хвойных пород, в частности, лиственницы, к микробной деградации по сравнению с морской и пресноводной растительностью, в результате чего в

осадках отлагается сравнительно малоразрушаемое терригенное ОВ. Из древесной растительности большую часть на водосборе Татарского пролива занимает именно лиственница. Кроме этого, предшественником высокомолекулярных соединений, в частности C_{40} могут служить каротиноиды, которые консервируются в ДО. Высокомолекулярные n-алканы в осадках в различной степени деградированы, на что указывают величины ОЕР (индекс преобладания нечетных УВ над ближайшими четными) (Peters et al., 2005). Для летнего периода было характерно преобладание низкомолекулярных гомологов, среди которых маркеры ОВ гидробионтного генезиса $\Sigma C_{15}, C_{17}, C_{19}, C_{21}$ составляли от 36.15 до 67.82% (Гаретова и др., 2020), тогда как в подледный период вклад данных компонентов в состав n-алканов выявлен не был. Это же относится к *изо*-алканам фитану и пристану. Отсутствие маркеров, характеризующих вклад ОВ гидробионтного генезиса, обусловлено снижением фотосинтетической активности в подледный период, отсутствием поступления растительного материала с морским и речным стоками, а также меньшей устойчивостью микроводорослей и макрофитов к микробной деградации по сравнению с высшей растительностью. В подледный период в илистых осадках доминировали нечетные гомологи $CPI = 1.14-1.49$, что свидетельствует о малой степени преобразованности ОВ (с повышенной нечетностью) (Peters et al., 2005). В песчаных осадках (ст. 25дМ и 26дМ) преобладали четные гомологи $CPI = 0.22-0.74$. Только здесь были выявлены маркеры ОВ бактериального генезиса $\Sigma C_{20}-C_{25}$ их доля составляла 16.67–32.44% от суммы n-алканов. Вклад терригенно-гумусового ОВ, характеризующегося маркерами $\Sigma C_{25}, C_{27}, C_{29}, C_{31}$, был невелик и в илах составлял 3.09–6.91, а в песках 8.58–13.47% от суммы n-алканов.

В торфяных почвах водосбора р. Токи высокомолекулярные n-алканы составляли 100%, в буроземах и посттехногенных почвах они содержались в количестве от 55.37 до 87.03%. В составе высокомолекулярных n-алканов доля маркеров высшей растительности изменялась от 9.07 до 44.05% от суммы n-алканов (табл. 6). Для n-алканов торфяных почв величина CPI составляла 1.19–2.68, что, вероятно, обусловлено вкладом как низших растений (сфагнумовые мхи), так и опадом высших растений. При исследовании состава n-алканов различных типов торфов и растений торфообразователей было показано (Юдина, Савельева, 2008), что величина CPI для n-алканов торфов меняется в зависимости от ботанического состава и условий залегания. Преобладание в органо-генных горизонтах торфяных почв соединений с нечетным числом атомов углерода обусловлено микробиологической трансформацией высшей и

Таблица 5. Состав молекулярных маркеров в ДО в подледный период

Показатель	Станции				
	3дТ	7дТ	9дТ	25дМ	26дМ
C _{орг} , %	15.4	2.4	6.7	0.1	0.1
УВ, мг/г	0.768	0.010	1.430	0.022	0.010
Групповой состав алканов, % от общей площади пиков					
<i>n</i> -C ₂₀	—	—	—	—	6.30
<i>n</i> -C ₂₂	—	—	—	7.12	9.72
<i>n</i> -C ₂₃	—	—	—	3.03	—
<i>n</i> -C ₂₄	—	—	—	6.52	7.85
<i>n</i> -C ₂₅	—	—	—	—	8.58
<i>n</i> -C ₂₆	—	—	—	—	9.06
<i>n</i> -C ₂₈	1.67	2.66	3.95	4.59	9.73
<i>n</i> -C ₂₉	—	—	2.33	7.42	—
<i>n</i> -C ₃₀	2.13	2.93	3.08	4.04	11.55
<i>n</i> -C ₃₁	3.09	4.53	4.58	6.06	—
<i>n</i> -C ₃₂	4.29	5.72	4.76	5.34	8.49
<i>n</i> -C ₃₃	—	—	—	—	9.44
<i>n</i> -C ₃₄	6.70	8.77	7.89	6.12	10.83
<i>n</i> -C ₃₅	14.69	16.94	17.00	5.46	—
<i>n</i> -C ₃₆	20.89	22.23	20.51	8.63	8.48
<i>n</i> -C ₃₇	19.62	22.14	21.85	9.74	—
<i>n</i> -C ₃₉	15.87	14.09	14.07	10.83	—
<i>n</i> -C ₄₀	11.05	—	—	15.11	—
ΣC ₂₀ –C ₂₅ , %	—	—	—	16.67	32.44
ΣC ₃₂ –C ₄₀ , %	86.37	89.88	85.96	61.24	37.23
ΣC ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁ , %	3.09	4.53	6.91	13.47	8.58
CPI	1.14	1.36	1.49	0.74	0.22
OEP _{C23}	—	—	—	0.22	—
OEP _{C25}	—	—	—	—	0.51
OEP _{C29}	—	—	0.33	0.86	—
OEP _{C31}	0.48	0.52	0.58	0.64	—
OEP _{C33}	—	—	—	—	0.64
OEP _{C35}	0.53	0.55	0.60	0.37	—
OEP _{C37}	0.94	1.00	1.06	1.13	—
OEP _{C39}	1.43	—	—	0.72	—

Примечание. “—” — не обнаружено (ниже чувствительности прибора).

низшей растительности. При появлении в почвах техногенных *n*-алканов это соотношение меняется в сторону увеличения доли четных атомов углерода (Габов и др., 2010). Такая картина наблюдалась нами в посттехногенных почвах водосбора р. Мучке (3пМ и 4пМ), где величина CPI составляла 0.43–0.58. Здесь наличие короткоцепочеч-

ных *n*-алканов C₁₀–C₁₂, без существенного различия по четности-нечетности, может быть связано с загрязнением почвы нефтепродуктами и частицами угля (Li, Xiong, 2009; Sojinu et al., 2012). Кроме этого, низкомолекулярные *n*-алканы могут попадать в почву при горении растительности (Eckmeier, Wiesenberger, 2009; Kuhn et al., 2009). Обычно

Таблица 6. Состав молекулярных маркеров в почвах побережья Татарского пролива

Компоненты	Станции						
	1пМ	2пМ	3пМ	4пМ	1пТ	2пТ	3пТ
C _{орг} , %	10	32.7	7.3	17.9	45.0	44.0	42.0
УВ, мг/г	0.13	0.21	0.11	0.13	2.78	1.34	0.59
Групповой состав алканов, % от общей площади пиков							
C ₁₀	—	—	—	6.64	—	—	—
C ₁₁	3.37	—	8.10	5.83	—	—	—
C ₁₂	—	—	6.67	6.32	—	—	—
Фитан <i>i</i> -C ₂₀	—	—	—	4.73	—	—	—
C ₁₅	5.95	—	—	—	—	—	—
C ₁₉	—	—	—	5.07	—	—	—
C ₂₀	5.09	—	—	4.67	—	—	—
C ₂₂	4.43	3.98	6.61	5.85	—	—	—
C ₂₃	4.63	4.83	—	—	—	—	—
C ₂₄	3.12	4.27	7.37	5.52	—	—	—
C ₂₅	6.98	6.59	6.56	3.61	1.46	—	—
C ₂₆	5.39	8.34	11.10	5.23	1.57	—	—
C ₂₇	10.65	5.84	—	4.24	2.94	4.34	1.75
C ₂₈	7.366	8.73	9.21	6.69	3.28	10.12	3.75
C ₂₉	—	4.16	—	—	14.14	7.75	2.65
C ₃₀	3.75	6.60	8.45	3.18	3.90	9.08	2.65
C ₃₁	6.27	—	5.45	3.78	25.52	13.64	4.67
C ₃₂	5.99	6.22	4.78	2.73	6.19	—	4.19
C ₃₃	—	—	—	—	11.26	—	4.82
C ₃₄	7.96	6.30	7.93	7.18	8.71	3.29	16.81
C ₃₅	5.13	9.79	9.78	6.69	10.04	19.74	15.471
C ₃₆	6.96	6.86	7.99	6.30	3.50	5.16	18.21
C ₃₇	6.95	8.58	—	5.73	7.50	15.30	15.57
C ₃₉	—	9.02	—	—	—	11.57	9.46
СРІ	1.00	0.95	0.43	0.58	2.68	2.62	1.19
ΣC ₂₀ –C ₂₅	20.70	18.81	20.54	19.66	1.46	—	—
ΣC ₂₅ –C ₃₉	73.40	87.03	71.25	55.37	100.0	100.0	100.0
ΣC ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	34.54	16.58	12.02	11.63	44.05	25.74	9.07
ОЕР _{C11}	—	—	1.21	0.46	—	—	—
ОЕР _{C19}	—	—	—	1.08	—	—	—
ОЕР _{C23}	0.61	0.59	—	—	—	—	—
ОЕР _{C25}	0.82	0.52	0.35	0.33	0.92	—	—
ОЕР _{C27}	0.83	0.34	—	0.36	0.61	0.43	0.47
ОЕР _{C29}	—	0.27	—	—	1.97	0.40	0.41
ОЕР _{C31}	0.64	—	0.41	0.64	2.53	1.50	0.68
ОЕР _{C33}	—	—	—	—	0.76	—	0.23
ОЕР _{C35}	0.34	0.74	0.61	0.50	0.82	2.34	0.44
ОЕР _{C37}	1.00	1.25	—	0.91	2.15	2.96	0.85

Примечание. “—” — не обнаружено (ниже чувствительности прибора).

легкие *n*-алканы в первую очередь подвергаются микробиологической деструкции, но в зимний период они сохраняются в почве ввиду снижения микробиологической активности и отсутствия испарения. В посттехногенной почве (4пМ) обнаружен фитан, присутствие которого, наряду с величиной $OER_{C_{19}} = 1.08$ указывает на участие микроводорослей в формировании состава ОВ, что вероятнее всего обусловлено избыточным переувлажнением почвы на данном участке. Вклад ОВ, синтезированного бактериями и грибами, в большей степени выражен в почвах водосбора р. Мучке — $\Sigma C_{20}-C_{25} = 18.8-20.7\%$ от суммы *n*-алканов. Высокомолекулярные *n*-алканы в торфяных почвах в основном малообразованы, на что указывают величины индексов CPI и OER.

Летучие органические соединения

Особое место среди ОВ в воде, ДО и почвах занимают ЛОС, которые имеют в основном двойной генезис. Они могут быть спутниками нефтяного загрязнения, а также образовываться в ДО и почве в результате микробиологического преобразования углеводных и углеводородных субстратов. Индикационные свойства ЛОС еще недостаточно широко используются в практике мониторинга экологического состояния водных и наземных экосистем.

Наибольшее разнообразие, максимальное суммарное содержание ЛОС и концентрации большинства идентифицированных соединений были выявлены в воде у правого берега озера Мучке (ст. 8), прилегающего к территории нефтехранилища (табл. 7). Здесь обнаружены самые высокие концентрации продуктов спиртового и маслянокислого брожения: этилацетата, метанола, изопропанола, бутанола и изобутанола, бутилацетата. Так, превышение рыбохозяйственных нормативов (Приказ..., 2016) по изопропанолу составило 180 ПДК, по метанолу — 137 ПДК, по бутанолу — 80 ПДК, этилацетату — 5.4 ПДК, *o*-ксилолу — 12.6 ПДК, *n*-ксилолу — 4.2 ПДК. На выходе из оз. Мучке (ст. 7) содержание указанных компонентов снижалось: этилацетата — на порядок, метанола в 3, бензола в 5, толуола в 4.5, а бутилацетата в 10 раз по сравнению с водой правобережной части оз. Мучке. В воде бух. Мучке продолжало снижаться как разнообразие идентифицированных ЛОС, так и их концентрации. В подледный период при отсутствии поверхностного стока нефтяное загрязнение водной среды оз. Мучке может быть обусловлено влиянием грунтовых вод, дренирующих близлежащую территорию нефтехранилища и подпитывающих озеро в зимний период. Известно (Дзюбан, 2013), что в ДО специфических зон, испытывающих хроническое загрязнение, происходит замена преимущественно аэробных бактериальных со-

обществ на преимущественно анаэробные. Последние разлагают ОВ с образованием восстановленных продуктов, среди которых имеются токсичные для большинства гидробионтов.

В воде оз. Токи (ст. 17) концентрация гексана была значительно ниже чем в речной воде и составляла 0.005 мг/дм³. Отмечался значительный (в 42.5 раз) рост концентрации ацетальдегида до уровня 3.4 ПДК, обнаруживался бутилацетат. Концентрация изопропилбензола увеличивалась в 5 раз по сравнению с речной водой. Вместе с тем превышения рыбохозяйственных нормативов в воде эстуария р. Токи не выявлено, за исключением ацетальдегида.

В песчаных отложениях оз. Мучке (ст. 26дМ) суммарное содержание ЛОС составляло 2.3 мг/дм³ (табл. 8), тогда как в воде этого участка озера (ст. 7) оно было в 2 раза выше и составляло 5.55 мг/дм³ (табл. 7), что вероятнее всего, обусловлено как слабой сорбционной способностью песчаных отложений, так и тем, что ЛОС являются наиболее лабильными компонентами ОВ, способными мигрировать между твердой и жидкой фазой. Содержание водорастворимых компонентов в ДО существенно не отличалось от такового в воде, а концентрации отдельных веществ были даже ниже, чем в воде. Так, в ДО оз. Мучке (ст. 26дМ) содержание метанола было 1.5 мг/дм³, что почти на порядок ниже, чем в равном объеме воды в зоне влияния нефтехранилища (ст. 8). Наиболее растворимые в воде из идентифицированных ароматических углеводородов — ксилолы были обнаружены в осадках в количествах, не превышающих 0.004 мг/дм³. Относительно хорошо растворимые в воде бензол и толуол, а также эфиры — этилацетат и бутилацетат обнаруживались в отдельных случаях и в умеренных концентрациях (не более 0.1 мг/дм³). Это может свидетельствовать об интенсивном выносе легко растворимых компонентов из ДО в водную среду.

Подавляющее большинство идентифицированных в ДО ЛОС являются веществами нерастворимыми или слаборастворимыми в воде, поэтому в ДО и в воде они присутствуют в составе микропленок или эмульсий и, соответственно, мигрировать между грунтовыми водами, ДО и водами озер будут именно в виде водных эмульсий, а не истинных растворов (Баженова и др., 2004). Это также подтверждается идентичностью качественного состава летучих соединений воды и ДО.

Суммарное содержание ЛОС в исследованных почвах колебалось от 2.7 до 25.0 мг/дм³ (табл. 8), что значительно выше, чем в ДО, где оно не превышало 2.3 мг/дм³. Это связано с отсутствием испарения и миграции ЛОС в сопряженные (воздух, вода) среды в зимний период. Максимальное их содержание выявлено в торфяной почве, отобранной вблизи свалки (1пТ), на правом берегу

Таблица 7. Содержание ЛОС в подледной воде

Компоненты, мг/дм ³	Станции						
	6	8	7	2	32	15	17
Ацетальдегид	—	—	0.033	0.038	0.010	—	0.850
Ацетон	0.024	0.059	0.070	0.015	0.040	0.050	0.010
Бензол	—	0.347	0.069	—	—	—	—
Бутанол	—	0.240	0.081	—	0.010	—	—
Бутилацетат	—	0.349	0.033	—	—	—	0.003
Гексан	0.062	—	—	—	0.030	0.001	0.005
Изобутанол	—	0.830	0.145	—	—	—	—
Изопропанол	—	1.804	—	—	—	—	—
Изопропилбензол	0.001	0.083	0.023	0.212	—	0.002	0.010
Метанол	0.120	13.760	4.754	0.250	—	0.130	—
Метилацетат	—	0.115	—	—	—	—	—
<i>m</i> -ксилол	—	0.059	0.037	—	0.001	0.006	0.020
<i>o</i> -ксилол	0.008	0.628	0.057	0.002	0.001	0.006	0.001
<i>p</i> -ксилол	—	0.021	0.013	—	—	0.002	—
Толуол	0.268	0.214	0.059	0.002	0.140	0.001	0.001
Этилацетат	—	1.066	0.155	0.012	0.200	—	—
Этилбензол	—	0.026	0.025	—	—	0.003	—
Сумма ЛОС	0.483	19.601	5.554	0.531	0.432	0.201	0.900

Примечание. “—” — не обнаружено.

Таблица 8. Содержание ЛОС в ДО и почвах побережья Татарского пролива в зимний период

Компоненты, мг/дм ³	Донные отложения					Почвы						
	3дТ	7дТ	9дТ	25дМ	26дМ	1пМ	2пМ	3пМ	4пМ	1пТ	2пТ	3пТ
Ацетальдегид	0.450	0.400	0.640	0.012	0.031	4.059	3.014	2.410	3.257	3.07	0.23	2.31
Ацетон	0.080	0.120	0.260	0.035	—	4.205	2.129	1.884	2.591	4.25	0.05	3.83
Бензол	—	0.001	—	—	0.017	0.004	0.006	—	0.016	0.02	—	0.01
Бутанол	—	0.050	—	0.133	—	—	0.093	—	—	—	—	—
Бутилацетат	—	0.020	—	0.096	0.059	—	—	—	—	0.03	0.005	0.02
Гексан	0.040	—	0.015	0.172	0.151	0.412	0.173	0.127	0.725	0.57	0.19	0.20
Изобутанол	—	—	—	—	0.224	—	1.701	—	—	0.08	0.01	0.03
Изопропилбензол	0.006	—	—	0.005	0.203	0.084	0.054	—	0.005	—	—	—
Метанол	0.320	0.500	0.360	0.785	1.497	4.518	5.257	5.925	5.297	12.95	—	3.66
Метилацетат	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—
<i>m</i> -ксилол	0.020	—	0.002	0.010	0.012	0.006	0.004	0.011	0.009	2.93	—	2.34
<i>o</i> -ксилол	0.002	0.001	0.004	0.002	0.011	0.081	0.015	0.038	0.022	—	—	—
<i>p</i> -ксилол	—	—	—	—	0.020	0.058	1.117	0.052	—	0.22	0.67	0.24
Пропанол-2	—	—	—	—	—	0.065	0.109	—	0.085	0.53	—	0.22
Толуол	0.002	0.002	0.001	0.004	0.054	0.008	0.059	0.017	0.016	—	1.48	—
Этилацетат	—	0.010	0.003	0.044	—	—	—	—	—	—	—	—
Этилбензол	—	—	—	—	0.024	—	—	—	—	0.06	0.003	0.08
Сумма ЛОС	0.920	1.104	1.285	1.298	2.303	14.516	13.829	10.727	12.219	25.03	2.698	13.46

Примечание. “—” — не обнаружено.

р. Токи, минимальное — в торфяниках правого берега одноименного озера (2пТ). В буроземах и посттехногенных почвах водосбора р. Мучке суммарное содержание ЛОС колебалось незначительно — от 10.7 до 14.5 мг/дм³. Из ЛОС, сопутствующих антропогенному загрязнению, выделяется толуол, в большом количестве (1.48 мг/дм³), выявленный в торфяной почве водосбора р. Токи (2пТ), и *n*-ксилол (1.1 мг/дм³) в буроземе водосбора р. Мучке (2пМ). Содержание гексана колебалось от 0.13 до 0.73 мг/дм³, при максимуме в посттехногенной почве (4пМ).

Среди индивидуальных компонентов высоким содержанием отличались продукты брожения — ацетон (1.88–4.25 мг/дм³), ацетальдегид (0.23–4.06 мг/дм³) и метанол (3.66–12.95 мг/дм³). Обращает на себя внимание относительно высокое содержание метанола не только в почве, но и в воде и ДО. Вероятнее всего это обусловлено тем, что элиминация метана в атмосферу в зимний период ограничена ледовым и снежным покровами. Метан, образующийся в процессе метанового брожения ОВ, накапливается в воде, ДО и почве, где происходит его гидроксигирование с образованием метанола. Данные процессы трансформации метана могут осуществлять многие представители метанотрофных бактерий (Намсараев и др., 1995), в частности бактерии сем. *Methylocystaceae* и *Proteobacteria* (Мамаева и др., 2014). При этом установлено, что процессы метаногенеза и биодеструкции метана более интенсивно протекают в водной толще и ДО барьерных зон река-море по сравнению с морскими акваториями (Левин и др., 2008; Upstill-Goddard, Barnes, 2016).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время усиливается тенденция изучения компонентов ландшафтов (почвенный покров и водные объекты) в их взаимодействии между собой. Их стараются рассматривать не изолированно, а как важные звенья в сложных системах, включающих атмосферу, почвы, гидросферу. Исследование состава органического вещества в почвах, воде и донных отложениях и связанных с ним биотических компонентов в зимний период при отсутствии влияния поверхностного стока, морских течений, атмосферного переноса, абразии берегов в прибрежных экосистемах может служить одним из подходов к пониманию особенностей процессов формирования состава ОВ в поствегетационный период.

Основной особенностью условий формирования состава ОВ в исследованных водных объектах в подледный период в отличие от летнего периода является преобладание внутриводоемных гетеротрофных над автотрофными процессами. Ранее (Гаретова и др., 2020) было установлено, что в

летний период в малых эстуариях высокий уровень продуцирования сопровождается привносом огромного количества отмершей биомассы морских водорослей и трав, что способствует образованию илистых осадков с высоким содержанием ОВ (более 7%). В воде и ДО процессы образования первичной продукции лимитированы недостатком света за счет ледового покрова, а интенсивность процессов микробиологической трансформации ОВ ограничивается как низкими температурами (+4°C), так и недостатком кислорода.

Содержание $C_{орг}$ в подледной воде составляло 6.1–202.0 мг/дм³. Его максимальное содержание в воде бухты Мучке обусловлено антропогенным воздействием в виде близости причалов угольного терминала. Изменчивость концентраций $C_{орг}$ (0.1–15.4%) и УВ (0.01–1.43 мг/дм³) в ДО обусловлены различиями в типе осадков. Вследствие накопления и избирательного сохранения *n*-алканов при биотрансформации различных компонентов ОВ в илистых донных осадках создаются высокие концентрации УВ. Установлено, что несмотря на низкие температуры, доля нефтеокисляющих бактерий в сообществах микроорганизмов воды и ДО была достаточно высока 3.6–11.9 и 6.0–51.5% от численности гетеротрофов соответственно, что свидетельствует о высокой потенциальной способности микробных сообществ к деструкции УВ.

Общими чертами распределения *n*-алканов в различных типах ДО являлось практическое отсутствие гомологов с длиной цепи C_{17} – C_{21} , а также *изо*-алканов фитана и пристана, являющихся маркерами ОВ гидробионтного генезиса, что вероятнее всего обусловлено ограничением фотосинтеза в подледный период, а также меньшей устойчивостью микроводорослей и макрофитов к микробной деградации по сравнению с высшей растительностью.

Содержание $C_{орг}$ в зависимости от типа почв существенно варьировало: от 7.3% в посттехногенных почвах до 45.0% в торфяниках. Соответственно изменялось содержание УВ — от 0.11 до 2.8 мг/г. Показано, что УВ в торфяных почвах способны формировать уровни значительно (в 6–28 раз) превосходящие их установленные фоновые показатели. Сопоставляя данные по содержанию УВ и результаты молекулярного и группового состава *n*-алканов в торфяных почвах можно заключить, что природные *n*-алканы торфов могут стать причиной возникновения дополнительного углеводородного фона, который с помощью применяемого метода ИК-спектрофотометрии идентифицируется как нефтяные УВ.

Содержание фитопигментов в ДО и почве отражает состав продуцентов, участвующих в их обогащении органическим веществом. В составе

пигментов всех исследованных типов ДО и почв преобладали каротиноиды, что вероятно, характерно для межвегетационного периода, т.к. каротиноиды в большей степени, чем хлорофиллы устойчивы к окислению и микробной трансформации. Вследствие этого они накапливаются и консервируются в ДО и почвах, являясь предшественниками высокомолекулярных УВ.

Общей закономерностью для водной и почвенной среды является доминирование среди ЛОС продуктов брожения (ацетон, ацетальдегид, метанол). Распределение компонентов ЛОС между водной средой и ДО относительно равномерно за счет отсутствия в период ледостава процессов испарения и выноса приливо-отливными течениями.

Наличие загрязнения нефтепродуктами оз. Мучке проявляется как в присутствии в составе *n*-алканов выветренных тяжелых углеводородов нефти, так и в расширении спектра идентифицированных ЛОС и их концентраций в воде и ДО.

В почвах лабильные органические вещества защищены от биodeградации и миграции в сопряженные среды, а вещества с устойчивой структурой стабилизированы вследствие ограничения влияния физико-химических факторов за счет промерзания почвы и снежного покрова. Таким образом, зимний период является наряду с геохимическими барьерами, дополнительным барьером на пути миграции ОВ из почв в водные объекты, а также в атмосферу.

В теплый период года органические вещества, в том числе углеводороды и ЛОС содержащиеся в почвах прибрежных ландшафтов вместе со стоком попадают в малые реки, эстуарии, а затем в морскую акваторию. Влияние поверхностного стока четко прослеживается в летний период по показателю цветности. Во время обильных дождей цветность воды по площади эстуария р. Токи увеличивалась до 200° Цв (Гаретова, Каретникова, 2010).

Авторы выражают благодарность Г.М. Филипповой (ЦКП ИВЭП ДВО РАН "Центр экологического мониторинга"), в. н. с. М.А. Климину и с. н. с. С.И. Левшиной (ИВЭП ДВО РАН) за помощь в выполнении анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аринушкина Е.В. (1962) *Руководство по химическому анализу почв*. М.: МГУ, 491 с.
- Баженова О.К., Бурмин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. (2004) *Геология и геохимия нефти и газа*. М.: МГУ, 415 с.
- Бакланов П.Я. (2000) Контактные географические структуры и их функции в Северо-Восточной Азии. *Изв. РАН. Сер. геогр.* (1). 31-39.
- Бардан С.И., Корнеева Г.А. (2006) Внутрисезонные тенденции трансформации форм органического вещества и ферментативные активности водной среды в зимний период в морях русской Арктики на примере эстуария реки Енисей. *Известия РАН. сер. биол.* (6). 731-745.
- Белкина Н.А. (2011) Роль донных отложений в процессах трансформации органического вещества и биогенных элементов в озерных экосистемах. *Труды Карельского научного центра РАН.* (4). 35-41.
- Бульон В.В. (2012) Продукция органического вещества и ее трансформация в озерных экосистемах. *Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водах и морских водах*. Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 356-360.
- Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Ю.М., Груздев И.В. (2010) Насыщенные углеводороды в фоновых и загрязненных почвах Предуралья. *Почвоведение*. (10), 1190-1196.
- Галимов М.Э., Кодина Л.А., Степанец О.В. (2006) *Биогеохимия и проблемы радиоактивного загрязнения морей России (на примере Карского моря)*. Фундаментальные исследования океанов и морей (Гл. ред. Лавров Н.П.). Т. 2. М.: Наука, 440-465.
- Гаретова Л.А. (2009) Эколого-микробиологическая оценка лососевых рек Хабаровского края. *Изв. ТИНРО*. 157. 175-181.
- Гаретова Л.А., Каретникова Е.А. (2010) Гидрохимические и микробиологические показатели в оценке экологического состояния малых эстуарных систем (на примере оз. Токи). *Изв. ТИНРО*. 162, 294-305.
- Гаретова Л.А., Левшина С.И., Фишер Н.К., Сиротский С.Е., Шестеркин В.П. (2016) Распределение органического вещества, фитопигментов и гетеротрофных бактерий вдоль градиента солености в эстуариях малых рек бассейна Татарского пролива. *Изв. ТИНРО*. 184. 219-235.
- Гаретова Л.А., Фишер Н.К., Климин М.А. (2020) Источники органического вещества в донных отложениях эстуариев малых рек бассейна Татарского пролива. *Биология внутренних вод*. (3), 211-221.
- Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Цибарт А.С., Смирнова М.А. (2015) Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор). *Почвоведение*. (10), 1195-1209.
- Головченко А.В., Добровольская Т.Г., Семенова Т.А., Богданова О.Ю., Кухаренко О.С. (2010) Влияние температуры на структуру микробных сообществ верхового торфяника (модельный опыт). *Вестник ТГПУ*. (39930), 92-100.
- ГОСТ 17.1.4.02-90. (1990) Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла *a*. М.: ИПК. Изд-во стандартов.
- ГОСТ 26213-91. (1991) Гравиметрический метод определения массовой доли органического вещества в торфяных и оторфованных горизонтах почвы. М.: ИПК. Изд-во стандартов.
- ГОСТ 17.4.4.02-2017. (2017) Охрана природы. Почвы. Методы отбора проб для химического, бактериологи-

- ческого, гельминтологического анализа. М.: Изд-во Стандартиформ.
- Емельянов Е.М. (1998) Барьерные зоны в океане. РАН, Ин-т океанологии. Калининград: Янтарный сказ. 416 с.
- Дзюбан А.Н. (2013) Функционирование микробных сообществ донных отложений водоемов как фактор формирования качества водной среды. *Вода. Химия и экология*. (6), 57-62.
- Звалинский В.И., Марьяш А.А., Тищенко П.Я., Сагалаев С.Г., Тищенко П.П., Швецова М.Г., Чичкин Р.В., Михайлик Т.А., Колтунов А.М. (2016) Продукционные характеристики эстуария р. Раздольной в период ледостава. *Изв. ТИПРО*. **185**, 155-174.
- Климат России (2001) (Под ред. Кобышевой Н.В.) СПб.: Гидрометеиздат. 654 с.
- Кремлева Т.А. (2015) Геохимические факторы устойчивости водных систем к антропогенным нагрузкам. Дис. ... док. хим. наук. Тюмень: Тюменский государственный университет, 260 с.
- Леин А.Ю., Пименов Н.В., Русанов И.И., Павлова Г.А., Саввичев А.С., Верховская З.И. (2008) Цикл метана в Баренцевом море. *Литология и полезные ископаемые*. (5), 455-479.
- Лисицын А.П. (1994) Маргинальный фильтр океанов. *Океанология*. **34**(5), 735-747.
- Мамаева Е.В., Сулова М.Ю., Погодаева Т.В., Парфенова В.В., Земская Т.И. (2014) Микробное некультивируемое сообщество осадков Гыданской губы и Енисейского залива Карского моря. *Океанология*. **54**(3), 338-348.
- Марфенина О.Е., Никитин Д.А., Иванова А.Е. (2016) Структура грибной биомассы и разнообразие культивируемых микромицетов в почвах Антарктиды (станция Прогресс и Русская). *Почвоведение*. (8), 991-999.
- Намсараев Б.Б., Русанов И.И., Мицкевич И.Н., Веслополова Е.Ф., Большаков А.М., Егоров А.В. (1995) Бактериальное окисление метана в эстуарии реки Енисей и Карском море. *Океанология*. **35**(1), 88-93.
- Немировская И.А. (2004) Углеводороды в океане (снег—лед—вода—взвесь—донные осадки). М.: Научный мир. 318 с.
- Никаноров А.М., Брызгалов В.А. (2012) Антропогенная нагрузка на устьевые области рек Дальнего Востока в современных условиях. *Вода: химия и экология*. (2), 11-17.
- Патин С.А. *Нефть и экология континентального шельфа*: М.: ВНИРО, 2001. 247 с.
- Петров Е.С., Новороцкий П.В., Леншин В.Т. (2000) Климат Хабаровского края и Еврейской автономной области. Владивосток-Хабаровск: Дальнаука, 203 с.
- Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Чернянский С.С., Сахаров Г.Н. (2003) Проблемы диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами. *Почвоведение*. (9), 1132-1140.
- ПНДФ 14.1:2:4.201-03. (2003) Методика выполнения измерений массовой концентрации ацетона и метанола в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом. М., 17 с.
- ПНДФ 14.1:2:3:4.279-14 (2014) Количественный химический анализ вод. Методика определения органического углерода и общего азота в питьевых, природных и сточных водах методом высокотемпературного окисления с использованием анализаторов углерода и азота. М., 19 с.
- ПНДФ 14.1:2:4.57-96. (2011) Методика выполнения измерений массовых концентраций ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах газохроматографическим методом. М., 18 с.
- ПНДФ 16.1:2.2.22-98. (2005) Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органно-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. М.: Гос. ком. РФ по охране окружающей среды, 21 с.
- Полянская Л.М., Горбачева М.А., Милановский Е.Ю., Звягинцев Д.Г. (2010) Развитие микроорганизмов в аэробных и анаэробных условиях в черноземе. *Почвоведение*. (3), 356-360.
- Практикум по микробиологии: Учеб. Пособие для студентов высш. учеб. Заведений (Под ред. А.И. Нетрусова). М.: Издательский центр "Академия", 2005. 608 с.
- Приказ министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 года № 552 "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения".
- Ресурсы поверхностных вод СССР. Дальний Восток. Приморье. (1972) Л.: Гидрометеиздат. **18**(3), 627 с.
- Романкевич Е.А., Ветров А.А. (2001) *Цикл углерода в арктических морях России*. М.: Наука, 302 с.
- Сигарева Л.Е. (2012) Хлорофилл в донных отложениях Волжских водоемов. М.: Товарищество научных изданий КМК, 217 с.
- Форина Ю.А., Шестеркин В.П. (2010) Особенности гидрохимического состава пресных вод восточного макросклона Северного Сихотэ-Алиня. *География и природные ресурсы*. (3), 81-87.
- Юдина Н.В., Савельева А.В. (2008). Углеводороды в растениях торфообразователях и торфах олиготрофно-евтрофных болот Западной Сибири. *Геохимия*. (1), 84-91.
- Yudina N.V., Savel'eva A.V. (2008) Hydrocarbons in peat-forming plants at eutrophic bogs in Western Siberia. *Geochem. Int.* **46**(1), 77-88.
- Eckmeier E., Wiesenberger G.L.B. (2009) Short-chain *n*-alkanes (C₁₆₋₂₀) in ancient soil are useful molecular markers for prehistoric biomass burning. *J. Archaeological Sci.* **36**(7), 1590-1596.
- Kuhn Th. K., Krull E.S., Bowater A., Grice K., Gleixner G. (2009) The occurrence of short chain *n*-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils. *Org. Geochem.* **41**(2), 88-95.
- Li Y., Xiong Y. (2009) Identification and quantification of mixed sources of oil spills based on distributions and isotope

- profiles of long-chain *n*-alkanes. *Mar. Pollut. Bull.* **58**(12), 1868-1873.
- Panikov N.S. (2014) Subzero Activity of Cold-Adapted Yeasts. In *Cold-Adapted Yeasts* (Eds. Buzzini P. and Marge-sin R.) Berlin Heidelberg, Springer, 295-323.
- Perreault N.N., Andersen D.T., Pollard W.H., Greer C.W., Whyte L.G. (2007) Characterization of the prokaryotic diversity in cold saline perennial springs of the Canadian high Arctic. *Appl. Environ. Microbio.* **73**(5), 1532-1543.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) The bio-marker guide. Second Edition I, II, Cambridge: University Press, 1155 p.
- Ray R., Rixen T., Baum A., Malik A., Gleixner G., Jana T.K. (2015) Distribution, sources and biogeochemistry of organic matter in a mangrove dominated estuarine system (Indian Sundarbans) during the pre-monsoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* **167**, 404-413.
- Schellekens J., Buurman P.N. (2011) Alkane distribution as paleoclimatic proxies in ombrotrophic peat: the role of decomposition and dominant vegetation. *Geoderma.* **164**(3-4), 112-121.
- Sojinu S.O., Sonibare O.O., Ekundayo O., Zeng E.Y. (2012) Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and *n*-alkanes as indicators. *Sci. Total Environ.* **441**, 89-96.
- Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R. et al. (2004) Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Mar. Pollut. Bull.* **48**, 44-60.
- Upstill-Goddard R.C., Barnes J. (2016) Methane emissions from UK estuaries: reevaluating the estuarine source of tropospheric methane from Europe. *Marine Chemistry.* **180**, 14-23.
- Zeng Y., Zou Y., Chen B., Grebmeier J.M., Li H., Yu Y., Zheng T. (2011) Polar biology phylogenetic diversity of sediment bacteria in the northern Bering Sea. *Polar Biology.* **34**(6), 907-919.