# СОДЕРЖАНИЕ

\_

\_

# Том 66, номер 4, 2021

291
308
329
341
251
364

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Применение метода восстановления серы реактивом Киба для последующего	
изотопного анализа природных сульфатов и серной кислоты	
В. В. Яковенко, А. В. Игнатьев, Т. А. Веливецкая	379

# ГЕОХИМИЯ, ГЕОХРОНОЛОГИЯ ЦИРКОНОВ И ВОЗРАСТ АРХЕЙСКОЙ ЖЕЛЕЗОРУДНОЙ ТОЛЩИ КОСТОМУКШСКОГО ЗЕЛЕНОКАМЕННОГО ПОЯСА КАРЕЛЬСКОГО КРАТОНА ФЕННОСКАНДИНАВСКОГО ЩИТА

© 2021 г. А. И. Слабунов<sup>а, \*</sup>, Н. С. Нестерова<sup>а</sup>, А. В. Егоров<sup>а</sup>, Л. В. Кулешевич<sup>а</sup>, В. И. Кевлич<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11, Карелия, 185910 Россия \*e-mail: slabunov@krc.karelia.ru

Поступила в редакцию 21.04.2020 г. После доработки 19.08.2020 г. Принята к публикации 20.08.2020 г.

Впервые проведены геохронологические исследования цирконов (методом LA-ICP-MS) из метаосадочных пород, вмещающих полосчатые железистые кварциты (BIF), и метариолитов (геллефлинты) гимольской серии Костомукшского зеленокаменного пояса Карельского кратона. Возраст кислого магматизма (метариолитов), проявленного в виде силлов и даек, оценивается в  $2759 \pm 19-2743 \pm 15$  млн лет. В изученных сланцах (метаграувакках) возраст резко преобладающей группы детритовых цирконов оценивается в  $2753 \pm 19$  млн лет, в них отмечены также единичные зерна, возраст которых варьирует в интервале 3.1-2.8 млрд лет. По геохимическим особенностям среди цирконов из метариолитов выделяется три типа 1) обедненные Еu и обогащенные Ce; 2) обогащенные Eu и Ce; 3) обогащенные средними редкоземельными элементами. Цирконы двух первых геохимических типов преобладают и в осадках. Морфология и строение кристаллов циркона в риолитах и осадках также идентичны. Таким образом, главным источником цирконов в изученных метаграувакках, чередующихся с BIF, были риолиты при подчиненной роли мезоархейских пород. Формирование железорудной толщи гимольской серии Костомукшского зеленокаменного пояса происходило синхронно с кислым вулканизмом 2760-2740 млн лет назад в субдукционной геодинамической обстановке.

Ключевые слова: архей, цирконы, геохронология, геохимия, полосчатые железистые кварциты, зеленокаменный пояс, Карельский кратон, Костомукшская структура

DOI: 10.31857/S0016752521040063

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Полосчатые железистые кварциты (bended iron formation – BIF) являются характерными составляющими многих архейских зеленокаменных поясов. Эти осадочные породы являются уникальными образованиями раннего докембрия и не встречаются в фанерозое (например, Bekker et al., 2010). Таким образом, изучение BIF имеет важнейшее значение для понимания ранней истории развития Земли. Кроме того, BIF – это важнейший тип железных руд, которые широко используются в экономике. Они составляют основу одного из крупнейших в России Костомукшского железорудного месторождения (Михайлов, Аминов, 2005), приуроченного к одноименному зеленокаменному поясу (рис. 1). Несмотря на хорошую изученность и многолетнюю эксплуатацию месторождения вопрос о возрасте формирования главной рудоносной толщи - костомукшской свиты гимольской серии Карельского кратона остается дискуссионным. Это создает проблемы в корреляции разрезов зеленокаменных комплексов Карельского кратона, что, в свою очередь, не позволяет проводить геодинамические реконструкции и вести целенаправленный поиск полезных ископаемых.

В рамках данного исследования впервые сделана попытка оценить возраст формирования осадочной, содержащей BIF, толщи с использованием локального метода датирования цирконов, выделенных из 1) вмещающих BIF метаосадочных пород и 2) силлов и даек кислых метавулканитов.

## КРАТКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Карельский кратон (рис. 1а) относится к числу классических структур этого класса и слагается преимущественно архейскими гранитоидами и зеленокаменными (в меньшей степени — парагнейсовыми) комплексами (Лобач-Жученко, 1988; Миллер, 1988; Рыбаков и др., 1981; Слабунов и др., 2006; Slabunov et al., 2006; Hölttä et al., 2014; Куликов и др., 2017). Последние формируют зеленока-

менные пояса и представляют собой относительно узкие линейные структуры, окруженные гранитоидами. Зеленокаменные комплексы — это совокупность, как правило, относительно слабо или умеренно метаморфизованных вулканогенных и осадочных (в том числе, BIF) пород. Таким образом, именно в них сосредоточена информация об особенностях экзогенных и вулканогенных процессов на раннем этапе развития Земли.

Костомукшкий зеленокаменный пояс располагается в западной части Карельского кратона (рис. 1а) и входит в состав террейна Кианта Западно-Карельской субпровинции (Лобач-Жученко и др., 2000б; Слабунов и др., 2006, 2011; Hölttä et al., 2014). Он представляет собой относительно небольшую (по простиранию прослеживается на 25 км, при ширине 4.5–7 км) субмеридиональную удлиненную амебовидную в плане структуру (рис. 16). Она погружается в целом на восток и прослеживается на глубину до 6.5 км (Горьковец и др., 1981; Самсонов и др., 2001; Горьковец, Шаров, 2015).

Существует две альтернативные точки зрения на строение этого зеленокаменного пояса: одна из них рассматривает его как ассиметричную сложную запрокинутую на запад синклиналь, разрез которой наращивается снизу вверх и подстилается гранитоидами (Горьковец и др., 1981; Горьковец, Шаров, 2015; Лобач-Жученко и др., 2000а); другая рассматривает пояс как коллаж тектонических пластин, в целом запрокинутых на запад (Puchtel et al., 1998; Кожевников, 2000; Бибикова и др., 2005; Кожевников и др., 2006). Имея разные представления о строении и соотношениях слагающих пояс геологических тел, большинство исследователей выделяет в его составе две литостратиграфические (стратотектонические) ассоциации: контокскую и гимольскую серии. Первая формирует западную и центральную часть пояса и состоит из метаморфизованных вулканитов с прослоями осадков (рис. 1б). В составе контокской серии выделяют:

 базальт-коматиитовую толщу (которая часто подразделяется на две и тогда они рассматриваются как ниемиярвинская и рувинваарская свиты), с редкими прослоями железистых кварцитов и дацитовых туфов, ее изотопный возраст оценивается как мезоархейский: 2843  $\pm$  39 и 2808  $\pm$  95 млн лет — Sm-Nd изохона по базальтам и коматиитам (Puchtel et al., 1998; Лобач-Жученко и др., 2000а); 2792  $\pm$  6 млн лет — по цирконам (SHRIMP-II) из туфов (Кожевников и др., 2006);

2) толщу туфов, туффитов риолитов - риодацитов (редко до андезитов) с простоями BIF и углеродистых сланцев — шурловарская свита, изотопный возраст которой по цирконам из кислых вулканитов оценивается в 2801  $\pm$  7 и 2795  $\pm$  29 (TIMS) (Puchtel et al., 1998; Лобач-Жученко и др., 2000а), 2790  $\pm$  21 (TIMS) и 2791  $\pm$  23 (NORDSIM) млн лет (Бибикова и др., 2005).

Гимольская серия слагает восточный борт зеленокаменного пояса и представлена метаморфизованными песчано-глинистыми осадками флишевого типа. В основании толщи выделяются конгломераты (суккозерская свита), в нижней части толщи велика доля BIF (костомукшская свита), а в верхней резко преобладают безрудные граvвакки (сурлампинская свита). В составе гимольской серии описаны также метатуффиты кислого состава, возраст цирконов из которых оценивается в 2787  $\pm$  8 млн лет (TIMS) (Бибикова и др., 2005). Железорудная толща сечется неоархейскими (2707  $\pm$  31 и 2675  $\pm$  9 млн лет, соответственно) гранит-порфирами и гранитами (Шурловарский массив) (Лобач-Жученко и др., 2000а). Кроме того, она содержит силлы и сечется дайками метариолитов (в региональной литературе часто именуемых "геллефлинтой"), изотопный возраст которых не был определен.

Гранитоиды тоналит-трондьемит-гранодиоритовой (ТТГ) ассоциации из обрамления пояса не являются фундаментом для зеленокаменного комплекса, так как их возраст  $2779 \pm 11$  млн лет (Бибикова и др., 2005) и это моложе, по крайней, мере вулканитов контокской серии. Вместе с тем установлены гранитоиды секущие базальт-коматиитовый разрез зеленокаменного пояса: граниты Ниемиярвинского массива (2720 ± 20 млн лет (Бибикова и др., 1977)) и санукитоиды массивов

**Рис. 1.** Расположение и строение Костомукшского зеленокаменного пояса: (а) пояс в структуре Фенноскандинавского щита (Рыбаков и др., 1981; Слабунов и др., 2006, 2011; Балаганский и др., 2016; Куликов и др., 2017). *1* – каледониды, байкалиды и неопротерозойские образования; *2*, *3* – палеопротерозойская кора: *2* – ювенильная; *3* – с фрагментами архейской; *4* – архейская кора (НК – кратон Норрботтен; БП – Беломорская провинция, КП – Кольская провинция, MK – Мурманский кратон); *5* – архейские (а) зеленокаменные (Г – Гимольский, И – Иломантси, К – Кухмо, Х – Хедозерско-Большеозерский) и (б) парагнейсовые пояса; *6* – палеопротерозойские границы провинций. (б–г) схемы геологического строения: (б) пояса (Горьковец и др., 1981; Кожевников, 1982; Кулешевич, Фурман, 2009); (в) Костомукшского железорудного месторождения; (г) Корпангского железорудного месторождения. *1* – неопротерозойские ( ифейские) лампроиты и кимберлиты, *2* – палеопротерозойские (2.4 млрд лет) долериты; *3–8* неоархейские: *3* – 2.71 млрд лет санукитоиды; *4* – (2.72–2.71 млрд лет) граниты; *5* – 2.78 млрд лет силлы и дайки метариолитов (гел.ефиннты); *8* – ВІF; *9–11* – мезоархейские (2.84-2.78 млрд лет): *9* – базальты и базальт-коматииты (рувинваарская свита); *10* – туфы, туффиты риолит-риодациты с простоями ВІF и углеродистых сланцев (шурловарская свита); *11* – базальты и коматиититы (ниемиярвинская свита); *12* – разломы; *13* – надвиг; *14* – места отбора геохронологических проб.



Таблица 1. Химический состав (окислы – в мас. %, элементы – в г/т) метариолитов (1 – Э-КОРП1-3/1; 2 – Э-КОС2-7/1) и метаграувакки (3 – Э-КОС-2-8/1) из главной железорудной толщи (костомукшкой свиты гимольской серии) Костомукшского зеленокаменного пояса

Компонент	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	69.54	70.14	60.99
TiO <sub>2</sub>	0.12	0.09	0.55
$Al_2O_3$	16.69	17.21	15.62
$Fe_2O_3$	0.83	0.01	1.65
FeO	1.0	1.01	6.05
MnO	0.025	0.022	0.065
MgO	0.39	0.92	2.97
CaO	3.31	3.18	3.67
Na <sub>2</sub> O	6.18	5.86	3.17
K <sub>2</sub> O	1.13	0.87	3.09
$P_2O_5$	0.07	0.08	0.21
H <sub>2</sub> O	0.013	0.17	0.02
ппп	0.56	0.38	1.53
Sc	9.19	7.79	24.52
V	45.77	45.10	176.70
Cr	55.23	22.40	207.10
Со	3.11	2.46	26.11
Ni	42.71	18.78	71.47
Cu	11.82	5.78	9.95
Zn	13.52	24.70	105.70
Rb	41.65	15.17	148.00
Sr	520.50	623.00	666.90
Y	1.19	1.51	14.79
Zr	43.25	52.79	109.40
Nb	1.07	1.07	6.42
Ba	448.70	542.70	948.90
La	1.72	1.45	26.00
Ce	3.02	2.81	56.18
Pr	0.32	0.36	7.02
Nd	1.14	1.23	26.33
Sm	0.29	0.32	4.46
Eu	0.20	0.22	1.46
Gd	0.22	0.20	3.93
Tb	0.04	0.04	0.50
Dy	0.22	0.30	2.74
Ho	0.04	0.05	0.52
Er	0.10	0.15	1.41
Tm		0.02	0.20
Yb	0.11	0.17	1.38
Lu	0.02	0.03	0.18
Ht T.	1.21	1.54	2.57
1a T1	0.19	0.20	0.88
Th	0.19	0.23	4.84
U	0.08	0.12	1.48

Таловейс (2718  $\pm$  6–2707  $\pm$  9 млн лет (Бибикова и др., 2005)).

Рассматриваемый район в раннем палеопротерозое находился в области формирования крупной магматической провинции, элементом которого является рой даек долеритов с возрастом 2.4 млрд лет (Степанова и др., 2017) секущих, в том числе, и архейский гранит-зеленокаменный комплекс (рис. 16–1г). Наиболее позднее проявление эндогенной активности здесь – неопротерозойский (около 1.2 млрд лет) щелочно-ультраосновной магматизм (лампроиты, кимберлиты) (Никитина и др., 1999; Горьковец, Шаров, 2015).

Для определения времени формирования железорудной осадочной толщи (костомукшской свиты гимольской серии) нами отобраны пробы из биотитовых сланцев (КОС2-8/1) и две – из силла (КОС2-7/1) и дайки (КОРП1-3/1) метариолитов (табл. 1). Сланцы и метариолиты из силла отобраны в карьере "Центральный" Костомукшского месторождения (рис. 1в), а метариолиты из дайки - в карьере Корпангского месторождения (рис. 1г).

Биотитовые сланцы представляют собой мелкозернистые тонкополосчатые с хорошо выраженной агрегатной линейностью по биотиту породы. Они являются составляющей, наряду с BIF. ритмично слоистой флишоидной толщи (верхнекостомукшкая подсвита костомукшской свиты гимольской серии) и интерпретируются как метаморфизованные песчано-глинистые осадки флишоидного типа (Горьковец и др., 1981; Милькевич, Мыскова, 1998; Раевская и др., 1992) или как туфы или туффиты (Чернов, 1964; Бибикова и др., 2005). По особенностям химического состава (табл. 1; рис. 2) отобранная проба сланцев полностью сопоставима с породами из разреза осадков костомукшской свиты гимольской серии, специальное литолого-петрогеохимическое изучение которых позволило классифицировать их как метаграуваакки, формирующиеся в островодужной системе (Милькевич, Мыскова, 1998).

Силл метариолитов залегает среди рудной толщи в виде субсогласного пластового (с секущими полосчатость вмещающих пород апофизами) тела (рис. 1в) мощностью до 500 м метаморфизованного и деформированного совместно с вмещающими метаосадками (Горьковец и др., 1981; Горьковец, Раевская, 1983).

Изученная дайка метариолитов сечет вмещающие метаграувакки с прослоями железистых кварцитов, но совместно с ними метаморфизована и деформирована (рис. 1г).

По геохимическим особенностям изученные метариолиты (табл. 1) сопоставимы с островодужными магматическими породами: подобно последним они обеднены Nb, относительно La и Th, на дискриминационных диаграммах (Pearce et al.,



**Рис. 2.** Фигуративные точки составов сланцев, из которых отобрана геохронологическая проба Э-КОС-8/1, в сравнении с метаграувакками (Милькевич, Мыскова, 1998) и туффитом (Бибикова и др., 2005) костомукшской свиты гимольской серии на диаграммах SiO<sub>2</sub> – окислы (в мас. %) и Ni (в г/т), спайдерграмме нормированных по хондритам (Nakamura, 1974) содержаний РЗЭ и на дискриминационной диаграмме Th-La-Sc (Bhatia, 1983) (поля осадков A – океанических островных дуг; В – континентальных островных дуг; С, D – активных и пассивных континентальных окраин соответственно.

Условные обозначения: 1 – сланец (проба Э-КОС-8/1); 2, 3 – метатуффит (проба К-7/97 (Бибикова и др., 2005)); 4 – метаграувакки (Милькевич, Мыскова, 1998)

1984) их фигуративные точки лежат в соответствующем поле.

Следует еще раз обратить внимание на то, что рассматриваемые метаосадки и метариолиты секутся жильными телами гранит-порфиров (с возрастом 2.7 млрд лет) и массивами микроклиновыми гранитов (с возрастом 2.68 млрд лет).

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение петрогенных окислов выполнено классическим методом химического силикатного анализа в Институте геологии Карельского научного центра РАН (ИГ КарНЦ РАН), г. Петрозаводск. Концентрации рассеянных и редкоземельных элементов в породах измерены методом ICP MS (X Series II, ThermoScientific) также в ИГ КарНЦ РАН по методике детально описанной в работе (Светов и др., 2015).

Выделение цирконов проводилось в ИГ КарНЦ РАН (г. Петрозаводск) по стандартной методике с использованием магнитной сепарации и тяжелых жидкостей. При этом для работы с метариолитами, которые характеризуются низким содержанием и тонкодисперсной размерностью цирконов, был использован щадящий режим дробления. Внутренняя структура цирконов изучалась средствами оптической микроскопии и катодолюминесценции в ЦИИ ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург), а состав минеральных включений в них на электронном сканирующем микроскопе Vega II с полупроводниковым детектором Oxford Inca 350 в ИГ КарНЦ РАН (г. Петрозаводск).

U-Pb датирование цирконов и определение в них содержания малых элементов осуществлялось на приборе ICP-MS Agilent 7500 Се с системой лазерной абляции Complex Pro102 (LA-ICP-MS) с диаметром лазерного пучка ~30-35 µm в Пекинском университете (Китай). Содержание U, Th и Рь в цирконе калибровалось по <sup>29</sup>Si. В качестве эталонов при определении возраста и U/Pb отношений использовались международные стандарты циркона PLE и TEM, а при определении содержания малых элементов – #610, #612 и #614. Обработка полученных данных осуществлялась с использованием программного обеспечения ICPMSDataCal, Glitter 4.0 и программы SQUID (Ludwig, 2000). Погрешности единичных анализов (отношений и возрастов) приводятся на уровне 1σ, а погрешности вычисленных конкордантных возрастов и пересечений с конкордией — на уровне 25. Построение графиков с конкордией проводилось с использованием программы ISOPLOT/EX (Ludwig, 1999).

### ГЕОХРОНОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ ЦИРКОНОВ

Из метариолитов, слагающих силл среди рудовмещающей толщи костомукшской свиты гимольской серии (рис. 1в), выделены относительно мелкие (размер по длиной оси от 50 до 120 мкм, с преобладанием (около 80% выборки) -40-80 мкм), изометричные и призматические (коэффициент удлинения (1.1–1.8) зерна циркона (проба Э-КОС2-7/1). На их изображениях в катодной люминисценции (CL) и в отраженных электронах (BSE) (рис. 3а) в большинстве кристаллов видна осцилляторная зональность, характерная для кристаллизации минерала в магматических системах (Corfu et al., 2003), хотя есть зерна, в которых она не проявлена. В качестве минеральных включений в кристаллах цирконов отмечены: апатит, реже - биотит и барит. Соотношение Th/U варьирует в цирконах от 0.48 до 0.98, что характерно для магматических разновидностей.

Оценка возраста цирконов по 14 аналитическим точкам цирконов по верхнему пересечению с конкордией  $-2753 \pm 21$  млн лет (табл. 2; рис. 3б). Кроме того, по 7 аналитическим точкам вычисляется конкордантный возраст данной выборки цирконов  $-2759 \pm 8.9$  млн лет (рис.36). Последнее значение принимается за наиболее точную оценку изотопного возраста цирконов из метариолитов силла. С учетом того, что все признаки (зональное строение зерен цирконов, высокие значения отношения Th/U, минеральные включения апатита) указывают на магматическую природу цирконов, следует в большой долей уверенности считать, что возраст  $2759 \pm 8.9$  млн лет соответствует магматической стадии формирования силла.

Геохимические особенности цирконов (табл. 3; рис. 3в) позволяют выделить среди них три типа: 1) обедненные Eu и обогащенные Ce; 2) обогащенные Eu и Ce; 3) обогащенные средними редкоземельными элементами (РЗЭ). В изученной выборке преобладают именно обедненные Eu (Eu\*/Eu < 1) и несколько обогащенные Ce кристаллы (рис. 3в), что типично для магматических цирконов (Hoskin, Schaltegger, 2003).

Это, по-видимому, означает, что часть цирконов кристаллизовались в магматической камере из расплава совместно с плагиоклазом (коэффициент распределения плагиоклаз/кислый расплав  $K_{\rm D}^{\rm Eu} = 2.1; K_{\rm D}^{\rm Ce} = 0.3$  (Кокс и др., 1982)), обеспечив дефицит Еи и обогащение Се. Вторая – более редкая группа цирконов, наоборот, обогащена Eu (Eu\*/Eu > 1), также как и валовый состав метариолитов, из которых эта проба выделена (рис. 3в). Эта часть выборки, по-видимому, кристаллизовалась из поздней фазы расплава, обогащенного плагиоклазом и калиевым полевым шпа-



**Рис. 3.** Морфология, возраст и геохимия цирконов из силла метариолитов (Э-КОС-2-7/1): (а) BSE- и CL- изображения цирконов с точками датирования (табл. 2), значениями  $^{207}$ Pb- $^{206}$ Pb возраста ( $T_{Pb-Pb}$  в млн лет) и минеральными включениями (Ap – апатит); (б) Диаграммы с конкордией ( $T_c$  – конкордантный возраст;  $T_1$  – изохронный возраст по верхнему пересечению); (в) спайдерграмма нормированных по хондриту (Nakamura, 1974) содержаний РЗЭ в цирконах, на врезке – в метариолите, из которого отобрана проба.

 ы U-Pb геохронологических исследований (LA-ICP-MS) цирконов из метариолитов Э-КОС2-7/1, Э-КОРП1-3/1 и сланцев	ЭС2-8/1 гимольской серии Костомукшского зеленокаменного пояса Карельского кратона
The U-Pb It	OC2-8/11
 Таблица 2.	(метаграувв

298

attartitions     U, r/r     Th, r/r     Th, r/r     Th, r/r     207pb/206pb       KC-1     395     317     0.80     0.1897     0       KC-1     395     317     0.80     0.1897     0       KC-2     192     144     0.75     0.1904     0       KC-3     198     157     0.79     0.1799     0       KC-3     198     157     0.79     0.1904     0       KC-4     496     0.83     0.1799     0     0       KC-10     366     192     0.72     0.1905     0       KC-11     177     152     0.86     0.1930     0       KC-13     188     156     0.83     0.1925     0       KC-14     179     152     0.74     0.1925     0       KC-18     688     528     0.77     0.1925     0       KC-19     167     107     0.64     0.1912     0       KC-14     179     152     0	Измеренн	ые изотопные	отношения	Η			Возраст*	*, млн лет		e L
KC-1   395   317   0.80   0.1897   0     KC-2   192   144   0.75   0.1904   0     KC-3   198   157   0.79   0.1913   0     KC-4   496   406   0.83   0.1799   0     KC-5   563   468   0.83   0.1799   0     KC-7   414   369   0.83   0.1799   0     KC-10   366   192   0.52   0.1842   0     KC-11   177   152   0.83   0.1930   0     KC-13   188   156   0.83   0.1930   0     KC-14   179   135   0.77   0.1930   0     KC-18   688   528   0.77   0.1912   0     KC-19   178   132   0.74   0.1924   0     KC-18   688   528   0.77   0.1816   0     KC-19   167   107   0.64   0.1912   0     KC-18   688   528   0.77   0.18966   0	$Pb \pm 1\sigma$ 207	$Pb/^{235}U \pm 1$	σ <sup>206</sup> Pb/	<sup>238</sup> U $\pm 1\sigma$	Rho	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	± 1σ	n,%
KC-1     395     317     0.80     0.1897     0       KC-2     192     144     0.75     0.1904     0       KC-3     198     157     0.79     0.1913     0       KC-3     198     157     0.79     0.1913     0       KC-4     496     406     0.82     0.1778     0       KC-5     563     468     0.83     0.1799     0       KC-6     165     118     0.72     0.1905     0       KC-10     366     192     0.83     0.1930     0       KC-11     177     152     0.86     0.1930     0       KC-13     188     156     0.83     0.1930     0       KC-13     188     156     0.83     0.1930     0       KC-13     188     155     0.74     0.1912     0       KC-14     179     135     0.74     0.1912     0       KC-18     688     528     0.74     0.1912	-	[-€	KOC2-7/1					_		
KC-2192144 $0.75$ $0.1904$ $0$ KC-3198157 $0.79$ $0.1913$ $0$ KC-4496406 $0.82$ $0.1778$ $0$ KC-5563468 $0.83$ $0.1799$ $0$ KC-6165118 $0.72$ $0.1905$ $0$ KC-10366192 $0.89$ $0.1842$ $0$ KC-11177152 $0.86$ $0.1930$ $0$ KC-13188156 $0.83$ $0.1930$ $0$ KC-13188156 $0.83$ $0.1930$ $0$ KC-13188156 $0.83$ $0.1930$ $0$ KC-13188156 $0.83$ $0.1930$ $0$ KC-13188 $156$ $0.83$ $0.1930$ $0$ KC-13188 $156$ $0.83$ $0.1930$ $0$ KC-14179 $135$ $0.77$ $0.1912$ $0$ KC-19178 $132$ $0.77$ $0.1912$ $0$ KC-19167 $107$ $0.64$ $0.1912$ $0$ KR-1 $234$ $147$ $0.63$ $0.19157$ $0$ KR-2 $258$ $153$ $0.79$ $0.19157$ $0$ KR-3 $315$ $247$ $0.70$ $0.19098$ $0$ KR-7 $225$ $147$ $0.65$ $0.19162$ $0$ KR-7 $225$ $147$ $0.95$ $0.19162$ $0$ KR-7 $225$ $147$ $0.95$ $0.19162$ $0$ <t< td=""><td>0.00457 13</td><td>.66919 0.30</td><td>704 0.52</td><td>239 0.0049</td><td>1 0.9</td><td>2709</td><td>21</td><td>2739</td><td>25</td><td>1.11</td></t<>	0.00457 13	.66919 0.30	704 0.52	239 0.0049	1 0.9	2709	21	2739	25	1.11
KC-3     198     157     0.79     0.1913     0       KC-4     496     406     0.82     0.1778     0       KC-5     563     468     0.83     0.1799     0       KC-5     563     468     0.83     0.1799     0       KC-7     1414     369     0.89     0.1930     0       KC-10     366     192     0.52     0.1930     0       KC-11     177     152     0.86     0.1930     0       KC-13     188     156     0.83     0.1930     0       KC-13     188     152     0.86     0.1930     0       KC-13     188     152     0.86     0.1930     0       KC-13     188     152     0.89     0.1930     0       KC-14     179     135     0.77     0.1924     0       KC-18     688     528     0.77     0.19165     0       KC-18     167     107     0.64     0.	0.00481 13	.91295 0.32	984 0.52	964 0.0054	0.0	2740	23	2746	26	0.22
KC-4     496     406     0.82     0.1778     0       KC-5     563     468     0.83     0.1799     0       KC-6     165     118     0.72     0.1905     0       KC-10     366     192     0.52     0.1905     0       KC-11     177     152     0.83     0.1930     0       KC-13     188     156     0.83     0.1930     0       KC-14     179     152     0.83     0.1930     0       KC-13     188     156     0.83     0.1930     0       KC-13     188     155     0.85     0.1930     0       KC-14     179     135     0.77     0.1912     0       KC-18     688     528     0.77     0.1912     0       KC-20     167     107     0.64     0.1912     0       KC-19     178     132     0.74     0.1912     0       KR-1     234     147     0.64     0.1	0.00484 14	.09435 0.33	454 0.53	404 0.0054	5 0.9	2758	23	2754	26	-0.15
KC-5     563     468     0.83     0.1799     0       KC-6     165     118     0.72     0.1905     0       KC-7     414     369     0.89     0.1868     0       KC-10     366     192     0.52     0.1842     0       KC-11     177     152     0.83     0.1930     0       KC-13     188     156     0.83     0.1930     0       KC-14     179     135     0.77     0.1912     0       KC-19     178     132     0.77     0.1912     0       KC-19     178     132     0.77     0.1912     0       KC-19     167     107     0.64     0.1912     0       KC-19     167     0.64     0.1912 <td< td=""><td>0.00552 11</td><td>.3954 0.333</td><td>225 0.46</td><td>492 0.00499</td><td>9 0.9</td><td>2461</td><td>22</td><td>2632</td><td>53</td><td>6.95</td></td<>	0.00552 11	.3954 0.333	225 0.46	492 0.00499	9 0.9	2461	22	2632	53	6.95
KC-6     165     118     0.72     0.1905     0       KC-10     366     192     0.89     0.1868     0       KC-11     177     152     0.83     0.1930     0       KC-13     188     156     0.83     0.1930     0       KC-14     179     152     0.86     0.1930     0       KC-13     188     156     0.83     0.1930     0       KC-13     188     156     0.83     0.1930     0       KC-13     188     155     0.67     0.1930     0       KC-13     188     155     0.67     0.1925     0       KC-19     178     132     0.77     0.1816     0       KC-20     167     107     0.64     0.1912     0       KC-20     167     107     0.64     0.1912     0       KR-1     234     147     0.63     0.19157     0       KR-3     633     0.59     0.19162     <	0.00537 12	5225 0.35	0.50	485 0.00521	1 0.91	2635	22	2652	51	0.65
KC-7     414     369     0.89     0.1868     0       KC-10     366     192     0.52     0.1842     0       KC-11     177     152     0.86     0.1930     0       KC-13     188     156     0.83     0.1930     0       KC-13     188     156     0.83     0.1930     0       KC-14     179     135     0.75     0.1930     0       KC-15     142     95     0.67     0.1924     0       KC-19     178     132     0.77     0.1816     0       KC-20     167     107     0.64     0.1912     0       KC-20     167     107     0.63     0.1912     0       KR-1     234     147     0.63     0.1912     0       KR-3     315     247     0.78     0.19157     0       KR-4     352     253     0.79     0.19157     0       KR-5     632     563     0.79     0.1	0.00498 13	.86453 0.34	[33] 0.52 <sup>′</sup>	756 0.00557	0.0	2731	24	2747	27	0.59
KC-10   366   192   0.52   0.1842   0     KC-11   177   152   0.86   0.1930   0     KC-13   188   156   0.83   0.1930   0     KC-13   188   156   0.83   0.1930   0     KC-14   179   135   0.75   0.1930   0     KC-15   142   95   0.67   0.1925   0     KC-19   178   132   0.74   0.1912   0     KC-20   167   107   0.64   0.1912   0     KR-1   234   147   0.64   0.1898   0     KR-2   258   153   0.59   0.18473   0     KR-3   315   247   0.63   0.19157   0     KR-4   352   258   0.70   0.19157   0     KR-7   225   147   0.65   0.19162   0     KR-7   225   147   0.65   0.19162   0     KR-7   225   147   0.65   0.19162 <t< td=""><td>0.00575 13</td><td>.31739 0.38</td><td>999 0.517</td><td>01 0.0055</td><td>3 0.91</td><td>2686</td><td>24</td><td>2714</td><td>52</td><td>1.04</td></t<>	0.00575 13	.31739 0.38	999 0.517	01 0.0055	3 0.91	2686	24	2714	52	1.04
KC-11   177   152   0.86   0.1930   0     KC-13   188   156   0.83   0.1930   0     KC-14   179   135   0.75   0.1924   0     KC-15   142   95   0.67   0.1925   0     KC-18   688   528   0.77   0.1816   0     KC-19   178   132   0.77   0.1816   0     KC-19   178   132   0.74   0.1912   0     KC-20   167   107   0.64   0.1912   0     KR-1   234   147   0.63   0.18473   0     KR-2   258   153   0.59   0.18473   0     KR-3   315   247   0.63   0.19157   0     KR-4   352   258   0.70   0.19098   0     KR-5   632   563   0.89   0.19157   0     KR-7   225   147   0.65   0.19162   0     KR-7   225   147   0.95   0.19162   <	0.00546 12	74783 0.353	226 0.50	186 0.00530	6 0.9	2622	23	2691	50	2.63
KC-13   188   156   0.83   0.1930   0     KC-14   179   135   0.75   0.1924   0     KC-15   142   95   0.67   0.1925   0     KC-18   688   528   0.77   0.1816   0     KC-19   178   132   0.74   0.1912   0     KC-20   167   107   0.64   0.1912   0     KC-20   167   107   0.64   0.1912   0     KR-1   234   147   0.63   0.18966   0     KR-3   315   247   0.63   0.19127   0     KR-4   352   258   0.70   0.19098   0     KR-7   225   147   0.65   0.19167   0     KR-7   225   147   0.65   0.19162   0     KR-7   225   147   0.65   0.19162   0     KR-7   225   147   0.65   0.19162   0	0.00514 14	.32713 0.36	0.53	814 0.00569	6.0 6	2776	24	2768	27	-0.29
KC-14   179   135   0.75   0.1924   0     KC-15   142   95   0.67   0.1925   0     KC-18   688   528   0.77   0.1916   0     KC-19   178   132   0.74   0.1912   0     KC-19   178   132   0.74   0.1912   0     KC-19   167   107   0.64   0.1912   0     KC-20   167   107   0.64   0.1912   0     KR-1   234   147   0.63   0.18976   0     KR-3   315   247   0.78   0.19157   0     KR-3   315   247   0.78   0.19157   0     KR-4   352   2543   0.79   0.19157   0     KR-7   225   147   0.65   0.19157   0     KR-7   225   147   0.65   0.19162   0     KR-7   225   147   0.65   0.19162   0	0.00518 14	.28466 0.36	318 0.53	555 0.00569	6.0 6	2769	24	2768	28	-0.04
KC-15   142   95   0.67   0.1925   0     KC-18   688   528   0.77   0.1816   0     KC-19   178   132   0.74   0.1912   0     KC-20   167   107   0.64   0.1912   0     KC-20   167   107   0.64   0.1912   0     KR-1   234   147   0.63   0.18966   0     KR-2   258   153   0.59   0.18473   0     KR-3   315   247   0.78   0.19157   0     KR-4   352   248   0.70   0.19157   0     KR-5   632   563   0.89   0.19157   0     KR-7   225   147   0.65   0.19162   0     KR-9   683   647   0.95   0.19162   0	0.00532 14	.16431 0.372	257 0.53	383 0.0059:	5 0.9	2758	25	2763	29	0.18
KC-18   688   528   0.77   0.1816   0     KC-19   178   132   0.77   0.1816   0     KC-20   167   132   0.74   0.1912   0     KC-20   167   107   0.64   0.1912   0     KR-1   234   147   0.63   0.18966   0     KR-2   258   153   0.59   0.18473   0     KR-3   315   247   0.78   0.19157   0     KR-4   352   248   0.70   0.19157   0     KR-5   632   563   0.89   0.18473   0     KR-7   225   147   0.65   0.19157   0     KR-7   225   147   0.65   0.19162   0     KR-7   225   147   0.65   0.19162   0	0.00539 14	.1337 0.370	524 0.53	235 0.00600	2 0.9	2751	25	2764	29	0.47
KC-19   178   132   0.74   0.1912   0     KC-20   167   107   0.64   0.1898   0     KR-1   234   147   0.63   0.18966   0     KR-2   258   153   0.59   0.18966   0     KR-3   315   247   0.63   0.19157   0     KR-4   352   247   0.78   0.19157   0     KR-4   352   248   0.70   0.19157   0     KR-5   632   563   0.89   0.18582   0     KR-7   225   147   0.65   0.19162   0     KR-9   683   647   0.95   0.19162   0	0.0048 12	.68713 0.318	322 0.50	55 0.00500	2 0.9	2642	21	2668	28	0.98
KC-20 167 107 0.64 0.1898 0   KR-1 234 147 0.63 0.18966 0   KR-2 258 153 0.59 0.18966 0   KR-3 315 247 0.63 0.18966 0   KR-4 352 248 0.70 0.19157 0   KR-5 632 563 0.89 0.19098 0   KR-7 225 147 0.65 0.19162 0   KR-9 683 647 0.95 0.19259 0	0.00527 14	.0777 0.369	975 0.53	389 0.00573	3 0.9	2758	24	2752	29	-0.22
KR-1   234   147   0.63   0.18966   (     KR-2   258   153   0.59   0.18473   (     KR-3   315   247   0.78   0.19157   (     KR-4   352   248   0.70   0.19098   (     KR-5   632   563   0.89   0.19157   (     KR-7   225   147   0.65   0.19162   (     KR-9   683   647   0.95   0.19162   (	0.00525 13	.76826 0.36	299 0.52	598 0.00564	4 0.9	2724	24	2740	29	0.59
KR-1 234 147 0.63 0.18966 0   KR-2 258 153 0.59 0.18473 0   KR-3 315 247 0.78 0.19157 0   KR-4 352 248 0.70 0.19098 0   KR-5 632 563 0.89 0.18582 0   KR-7 225 147 0.65 0.19162 0   KR-9 683 647 0.95 0.19259 0	-	Ъ-К	ОРП1-3/	-	-	-		-		_
KR-2 258 153 0.59 0.18473 0   KR-3 315 247 0.78 0.19157 0   KR-4 352 248 0.70 0.19098 0   KR-7 225 147 0.65 0.19162 0   KR-9 683 647 0.95 0.19162 0	0.00593 14	.76593 0.44	814 0.56	462 0.0064	7 0.9	2886	27	2739	35	-5.09
KR-3 315 247 0.78 0.19157 0   KR-4 352 248 0.70 0.19098 0   KR-5 632 563 0.89 0.18582 0   KR-7 225 147 0.65 0.19162 0   KR-9 683 647 0.95 0.19259 0	0.00654 12	.96075 0.43	224 0.50	886 0.0060	7 0.9	2652	26	2696	60	1.66
KR-4 352 248 0.70 0.19098 0   KR-5 632 563 0.89 0.18582 0   KR-7 225 147 0.65 0.19162 0   KR-9 683 647 0.95 0.19259 0	0.00597 13	.68807 0.414	92 0.518	0.00581	0.0	2691	25	2756	35	2.42
KR-5     632     563     0.89     0.18582     0       KR-7     225     147     0.65     0.19162     0       KR-9     683     647     0.95     0.19259     0	0.00619 13	.9682 0.44	223 0.53	0.0062	0.9	2743	26	2751	37	0.29
KR-7     225     147     0.65     0.19162     0       KR-9     683     647     0.95     0.19259     0	0.00838 12	.01451 0.518	98 0.46	893 0.00611	0.91	2479	27	2706	76	9.16
KR-9 683 647 0.95 0.19259 (	0.00633 14	.1046 0.45:	568 0.53	382 0.0063:	5 0.9	2758	27	2756	37	-)0.07
	0.00635 14	.03258 0.45	361 0.52	845 0.00612	2 0.9	2735	26	2764	38	1.06
KR-10 396 132 0.33 0.16277 (	0.00659 9	.59326 0.369	958 0.42	746 0.00528	8 0.89	2294	24	2485	70	8.33

СЛАБУНОВ и др.

Toward     Constratational     Toward     Experimentational     Experimentational <thexperimentational< th="">     Experimentational</thexperimentational<>																
Image     U,r     Th,r     Th,r <th< th=""><th>Точки</th><th>Содер</th><th>жание</th><th>T.h. /T I</th><th></th><th>Измере</th><th>нные изото</th><th>IIHE OTH</th><th>ошения</th><th></th><th></th><th></th><th>Зозраст</th><th>*, МЛН ЛСТ</th><th></th><th>8</th></th<>	Точки	Содер	жание	T.h. /T I		Измере	нные изото	IIHE OTH	ошения				Зозраст	*, МЛН ЛСТ		8
S1     717     934     1.9     0.1068     0.0063     0.3530     0.53237     0.0063     0.3     230     273     274     40     -0.11       51     717     934     1.30     0.1066     0.0663     0.53237     0.0063     0.3     0.3536     0.54353     0.54354     0.54     23     23     40     2.3       55     580     653     1.13     0.24397     0.00643     1.37456     0.4415     0.00633     0.00647     0.9     2340     23 <td< th=""><th>анализов</th><th>U, r/T</th><th>Th, r/r</th><th></th><th><math>^{207}</math>Pb/<math>^{206}</math>Pb</th><th><math>\pm 1\sigma</math></th><th><sup>207</sup>Pb/<sup>235</sup>U</th><th>+ 1α</th><th><sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U</th><th><math>\pm 1\sigma</math></th><th>Rho</th><th><sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U</th><th>+ 1σ</th><th><math>^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}</math></th><th><math>\pm 1\sigma</math></th><th>Ď,</th></td<>	анализов	U, r/T	Th, r/r		$^{207}$ Pb/ $^{206}$ Pb	$\pm 1\sigma$	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	+ 1α	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	$\pm 1\sigma$	Rho	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	+ 1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1\sigma$	Ď,
1     717     934     1.30     0.19068     0.000661     1.37345     0.43025     0.53237     0.0065     1.27     2394     271     274     40     -0.11       25     337     194     0.19168     0.000661     13.73456     0.44725     0.44715     0.44712     0.44125     0.4412     0.4412     0.25341     2544     255     2344     255     2344     255     2344     254     256     2344     256     2344     256     2344     256     230		-						Э-КОС	22-8/1							
32     337     194     0.34     0.00654     1.3.7465     0.47356     0.48135     0.00654     1.7.7465     0.48145     0.00654     1.7.7456     0.48135     0.00654     1.7.7456     0.48135     0.00654     1.7.7456     0.48135     0.00654     1.7.7456     0.48135     0.00657     0.2.323     0.2.3073     0.00657     0.2.323     0.00657     0.2.323     0.00657     0.2.324     0.7.664     0.4.6     -4.13       57     95     0.12     0.02031     0.00657     0.03657     0.03657     0.03657     0.03657     0.03657     0.03667     0.03     0.03     0.03     0.03     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.006667     0.006667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.00667     0.0077	S1	717	934	1.30	0.19068	0.00663	13.99591	0.48029	0.53237	0.0065	0.9	2751	27	2748	40	-0.11
33     81     127     089     0.18642     0.00641     12.77562     0.4815     0.4815     0.0055     0.0<7     234     235     2711     41     40       55     731     388     0.23     0.0063     16.337     0.55316     0.55317     0.0065     0.55317     0.5333     0.9     232     28     270     24     24     24       57     55     113     0.04391     0.00713     15.4557     0.55312     0.0063     0.9     2719     28     270     24     2.24       57     55     140     0.5531     0.55313     0.55312     0.0063     0.9     2766     38     2766     42     2.26       51     799     887     111     0.2111     0.00713     15.4537     0.55312     0.0063     0.9     2766     28     2766     2764     266     2764     266     2764     266     2764     266     2764     266     2764     266     2764     266     276	S2	357	194	0.54	0.19185	0.00669	13.73465	0.47258	0.51925	0.00631	0.9	2696	27	2758	40	2.30
34     731     388     0.53     0.20033     0.00838     0.55530     0.55307     0.55307     0.55307     0.55307     0.55307     0.5308     0.90     234     234     24	S3	851	1272	0.89	0.18642	0.00647	12.37562	0.42426	0.4815	0.00574	0.9	2534	25	2711	41	6.99
S5     580     653     113     0.24397     0.00683     0.53389     0.0088     0.9     2779     28     776     40     -2.06       S7     95     234     99     0.42     0.90713     13.4058     0.53889     0.00693     0.9     2779     28     779     28     779     28     779     28     779     28     779     28     779     28     779     28     779     28     726     73     3.23     3.23       S8     883     111     112     0.791     13.4155     0.4664     0.5532     0.0063     0.9     2769     276     47     2.64       S1     316     240     13.4155     0.4664     0.5538     0.5536     0.5539     0.573     0.99     2769     276     47     2.64       S1     115     279     0.191     0.3073     0.5544     0.0073     0.99     2769     47     2.64     45     -4.54       S1     115	S4	731	388	0.53	0.20073	0.00698	16.08857	0.55361	0.58134	0.00695	0.9	2954	28	2832	40	-4.13
S6     234     99     0.42     0.19212     0.00061     14.27618     0.53012     0.00633     0.9     2779     28     2770     24     24     23       S7     95     86     0.91     0.19048     0.0071     13.4125     0.49695     0.51473     0.23468     0.00701     0.9     2766     30     2746     43     3.23       S8     839     1.01     0.1918     0.0071     13.9615     0.49603     0.51473     0.52468     0.00711     28     2766     43     2.34       S10     799     887     1.11     0.2118     0.0073     19.2357     0.55582     0.00682     0.45649     0.5559     0.55793     0.5558     0.5569     0.775     28     276     27     27     25	S5	580	653	1.13	0.24397	0.00858	21.9674	0.76467	0.65307	0.00801	0.9	3240	31	3146	40	-2.90
S7     95     86     01     010448     0.00718     13.4125     0.49058     0.51072     0.50073     0.9     2506     30     2766     43     3.3       S8     141     112     0.79     0.19301     0.00718     13.96195     0.55824     0.55824     0.00701     0.9151     1.306195     0.55824     0.55824     0.00769     236     237     242     2364       S10     799     887     1.11     0.20131     1.306073     0.55824     0.55824     0.00689     286     286     287     236     42     2464       S11     240     0.76     0.19141     0.0071     15.5828     0.57924     0.0073     299     287     42     246       S11     270     0.9911     0.0071     15.5828     0.57924     0.0073     0.99     287     43     266       S11     270     0.9919     0.0071     15.5832     0.5754     0.0073     0.9     279     44     45     45	S6	234	66	0.42	0.19212	0.00691	14.27618	0.50912	0.53898	0.0068	0.9	2779	28	2760	42	-0.68
88     141     112     0.70     0.1930     0.00718     0.5443     0.52468     0.5075     0.5758     43     5755     43     5.364       810     892     1.07     0.1915     0.00687     14.73748     0.55582     0.50687     0.45874     0.5588     0.50461     0.00775     0.28     28     2755     42     -5.44       811     316     240     0.74     0.1911     0.0071     15.8877     0.58834     0.50751     0.46844     0.00752     0.9     2131     21     2899     42     -5.44       811     240     0.74     0.1911     0.0071     15.8877     0.58328     0.50732     0.9     239     28     43     5.8       813     115     84     0.77     0.19130     0.00771     14.90548     0.56736     0.393     29     28     27     44     5.8       814     77     0.73     0.1914     0.00771     14.90548     0.56742     0.50730     29     28     27 <td>S7</td> <td>95</td> <td>86</td> <td>0.91</td> <td>0.19048</td> <td>0.00712</td> <td>13.41255</td> <td>0.49695</td> <td>0.51072</td> <td>0.00693</td> <td>0.9</td> <td>2660</td> <td>30</td> <td>2746</td> <td>43</td> <td>3.23</td>	S7	95	86	0.91	0.19048	0.00712	13.41255	0.49695	0.51072	0.00693	0.9	2660	30	2746	43	3.23
S9     836     892     107     0.1915     0.00687     14.73748     0.5580     0.5582     0.00687     14.73748     0.5584     0.5684     1351     315     235     24     255     42     -5.14       811     111     0.22118     0.0077     19.22357     0.6884     0.60639     0.9     3151     315     29     42     -5.14       811     316     240     0.79     1.5877     0.5828     0.57924     0.0073     0.9     2599     28     -5.564       812     115     84     0.73     1.5877     0.5828     0.57924     0.0073     0.9     2897     28     2753     44     5.69       813     115     84     0.70     1.5787     0.56448     0.56443     0.56742     0.5676     0.0073     2897     45     -5.75     44     5.69       814     270     14     0.0077     14.90548     0.56742     0.56743     0.0073     0.99     2897     45     -5.755 <	S8	141	112	0.79	0.19301	0.00718	13.96195	0.51473	0.52468	0.00701	0.9	2719	30	2768	43	1.80
100 $790$ $887$ $1.11$ $0.22118$ $0.0077$ $19.22357$ $0.68854$ $0.68854$ $0.60639$ $0.9$ $3151$ $31$ $2999$ $42$ $-5.14$ $811$ $316$ $240$ $0.76$ $0.111$ $0.00713$ $13.08037$ $0.48064$ $0.90639$ $0.9$ $2399$ $23$ $2446$ $5.5887$ $812$ $0.74$ $0.18982$ $0.00701$ $15.15877$ $0.55828$ $0.55828$ $0.57924$ $0.99$ $2397$ $33$ $27721$ $44$ $-696$ $813$ $0.77$ $0.87$ $0.0701$ $15.15877$ $0.55828$ $0.55726$ $0.99$ $2397$ $33$ $27741$ $44$ $-696$ $813$ $0.77$ $0.887$ $0.6771$ $0.497648$ $0.56474$ $0.56726$ $0.90767$ $0.9772$ $0.9772$ $23977$ $337$ $2774$ $445$ $-0.72$ $814$ $0.77$ $0.9971$ $14.90748$ $0.56474$ $0.56726$ $0.90773$ $0.99$ $2377$ $44$ $55756$ $-60772$ $816$ $0.77$ $0.9977$ $14.90748$ $0.56474$ $0.56726$ $0.9077$ $0.99779$ $23779$ $457$ $-0.75$ $817$ $1116$ $0.0701$ $114.26749$ $0.56474$ $0.56474$ $0.00776$ $0.99$ $2779$ $47$ $-0.75$ $817$ $112$ $0.99741$ $14.26749$ $0.56474$ $0.56474$ $0.00776$ $0.99$ $2376$ $45$ $-0.75$ $817$ $112$ $0.91912$ $0.00771$ $14.257$	S9	836	892	1.07	0.1915	0.00687	14.73748	0.52508	0.5582	0.00682	0.9	2859	28	2755	42	-3.64
S113162400.760.19110.0071313.080370.486040.496460.06390.92599282752445.89S1210177480.740.189820.0070115.158770.558280.579240.007330.9294630274144-6.96S13115840.720.9070115.158770.558280.5564780.567560.008080.9289733287445-0.79S143112700.870.919440.0072714.905480.5564780.567560.007030.9289733287445-0.79S150.550.990.990.0073114.267490.5564780.564780.007030.9288631277930275945-0.79S16125880.700.99510.0073114.267490.556480.564880.00730.9277930277945-0.79S16125880.700.99510.072114.567490.556480.564880.007530277933276946-5.04S16125880.900.995114.755190.560920.548880.007560.997333277945-0.72S174325731330.9120.0073114.257190.560920.548880.907560.99276946-2.16S1796 <t< td=""><td>S10</td><td>799</td><td>887</td><td>1.11</td><td>0.22118</td><td>0.00797</td><td>19.22357</td><td>0.68854</td><td>0.63041</td><td>0.00775</td><td>0.9</td><td>3151</td><td>31</td><td>2989</td><td>42</td><td>-5.14</td></t<>	S10	799	887	1.11	0.22118	0.00797	19.22357	0.68854	0.63041	0.00775	0.9	3151	31	2989	42	-5.14
S12     1017     748     0.74     0.18982     0.0701     15.15877     0.55828     0.57924     0.00723     0.9     2946     30     2741     44     -6.50       S13     115     84     0.72     0.20598     0.00721     14.96748     0.55747     0.55726     0.00808     0.9     2874     45     -0.79       S14     311     270     0.87     0.19144     0.00721     14.90548     0.56498     0.56474     0.00743     0.9     2876     45     -0.79       S15     283     155     0.55     0.19199     0.00761     14.555842     0.56792     0.59793     0.9     2779     45     -0.70       S16     125     88     0.70     0.19199     0.00761     15.55842     0.56763     0.5779     0.99     260     2759     45     -0.70       S17     432     1.3     0.19221     0.00741     14.552819     0.56663     0.0756     0.9     2779     2767     476     -0.71	S11	316	240	0.76	0.19111	0.00713	13.08037	0.48604	0.49646	0.00639	0.9	2599	28	2752	44	5.89
S1311584 $0.72$ $0.20598$ $0.00805$ $16.10873$ $0.62742$ $0.56726$ $0.00808$ $0.9$ $2897$ $33$ $2874$ $45$ $-0.74$ S14311270 $0.87$ $0.19144$ $0.00727$ $14.90548$ $0.56498$ $0.56474$ $0.00743$ $0.9$ $2886$ $31$ $2755$ $45$ $-4.54$ S15 $283$ $0.19199$ $0.00731$ $14.26749$ $0.55426$ $0.53902$ $0.00707$ $0.9$ $2886$ $31$ $2759$ $45$ $-4.54$ S16 $1223$ $80$ $0.1951$ $0.00771$ $14.2549$ $0.54252$ $0.53902$ $0.00707$ $0.9$ $2297$ $30$ $2759$ $46$ $-2.16$ S17 $432$ $573$ $1.33$ $0.192$ $0.00741$ $14.52819$ $0.56022$ $0.5486$ $0.00707$ $0.9$ $2297$ $30$ $2799$ $46$ $-2.16$ S17 $432$ $573$ $1.33$ $0.1921$ $0.00741$ $14.52819$ $0.56026$ $0.5486$ $0.00702$ $0.9$ $2297$ $30$ $2799$ $46$ $-2.16$ S18 $79$ $61$ $0.0721$ $14.52819$ $0.56028$ $0.5486$ $0.00732$ $0.99$ $2879$ $46$ $-2.16$ S19 $166$ $0.19211$ $0.00721$ $14.95721$ $0.00732$ $0.00732$ $0.9$ $2779$ $30$ $2763$ $47$ $-1.72$ S20 $319$ $166$ $0.19112$ $0.00712$ $14.9571$ $0.00732$ $0.9$ $2$	S12	1017	748	0.74	0.18982	0.00701	15.15877	0.55828	0.57924	0.00723	0.9	2946	30	2741	44	-6.96
S14     311     270     0.87     0.19144     0.00727     14.90548     0.56498     0.56474     0.00737     0.9     2866     31     2755     45     -4.54       S15     283     155     0.55     0.19199     0.00731     14.26749     0.54722     0.53902     0.00707     0.9     2779     30     2759     45     -0.72       S16     125     88     0.70     0.19551     0.00747     14.55842     0.56105     0.5772     0.00803     0.9     2379     33     2759     45     -0.70       S17     432     573     1.33     0.19291     0.00747     14.55842     0.5614     0.00756     0.9     2379     33     2769     46     -5.04       S18     79     70     0.89     0.19291     0.00747     14.55849     0.55464     0.57656     0.9     2779     48     -0.073       S19     46     0.1931     0.00741     14.95721     0.60078     0.54175     0.00833     0.9	S13	115	84	0.72	0.20598	0.00805	16.10873	0.62742	0.56726	0.00808	0.9	2897	33	2874	45	-0.79
S15 $283$ $155$ $0.051$ $0.0731$ $14.26749$ $0.54725$ $0.53902$ $0.00707$ $0.9$ $2779$ $30$ $2739$ $45$ $-0.72$ $S16$ $125$ $88$ $0.70$ $0.95511$ $0.00767$ $15.58842$ $0.61051$ $0.5772$ $0.00803$ $0.9$ $2937$ $33$ $2789$ $46$ $-5.04$ $S17$ $432$ $573$ $1.33$ $0.192$ $0.00741$ $14.52819$ $0.56092$ $0.54886$ $0.00726$ $0.9$ $2807$ $33$ $2759$ $46$ $-2.16$ $S18$ $79$ $70$ $0.89$ $0.19211$ $0.00741$ $14.52819$ $0.56092$ $0.54886$ $0.00726$ $0.9$ $2807$ $33$ $2769$ $46$ $-2.16$ $S18$ $79$ $70$ $0.89$ $0.19211$ $0.00741$ $14.52819$ $0.56092$ $0.54886$ $0.00726$ $0.9$ $28767$ $48$ $-0.07$ $S19$ $146$ $0.19211$ $0.00731$ $14.27227$ $0.60078$ $0.54175$ $0.00719$ $0.9$ $2776$ $47$ $-3.55$ $S20$ $319$ $146$ $0.19111$ $0.00771$ $14.1987$ $0.55556$ $0.54175$ $0.00719$ $2094$ $2776$ $49$ $-0.72$ $S21$ $49$ $0.0719$ $0.99113$ $0.00771$ $14.1987$ $0.55556$ $0.54175$ $0.00719$ $2794$ $47$ $-1.72$ $S222$ $355$ $375$ $0.99$ $2791$ $0.99$ $2794$ $2794$ $49$ $-0.72$ <tr<< td=""><td>S14</td><td>311</td><td>270</td><td>0.87</td><td>0.19144</td><td>0.00727</td><td>14.90548</td><td>0.56498</td><td>0.56474</td><td>0.00743</td><td>0.9</td><td>2886</td><td>31</td><td>2755</td><td>45</td><td>-4.54</td></tr<<>	S14	311	270	0.87	0.19144	0.00727	14.90548	0.56498	0.56474	0.00743	0.9	2886	31	2755	45	-4.54
S16125880.700.195510.0076715.588420.610510.57720.008030.9293733278946-5.04S174325731.330.1920.007414.528190.560920.548860.007260.9282030275946-2.16S1879700.890.192910.0081314.272270.600780.556630.007530.99276936277748-0.07S1996610.640.193110.0078214.957270.600780.556640.56140.08180.92769367747-3.55S203191460.460.190110.0074114.19870.555660.541750.007190.9277337277347-1.72S2197690.710.191630.0074114.19870.555660.541750.007720.9277449-5.64S223553741430.380.0077613.150410.558560.541750.007720.9277431277649-5.84S233741430.380.0077613.150410.558130.007720.99276931277549-0.77S233741430.380.0977613.150410.558130.007720.99273431277549-0.77S24380.460.91120.00776<	S15	283	155	0.55	0.19199	0.00731	14.26749	0.54252	0.53902	0.00707	0.9	2779	30	2759	45	-0.72
S17     432     573     1.33     0.192     0.0074     14.52819     0.56092     0.54886     0.00726     0.9     2820     30     2759     46     -2.16       S18     79     70     0.89     0.19291     0.00813     14.27227     0.60078     0.53663     0.00853     0.9     2769     36     2767     48     -0.07       S19     96     61     0.64     0.19321     0.00782     14.54527     0.600788     0.55656     0.54175     0.00719     30     2770     47     -3.55       S20     319     146     0.46     0.19011     0.00741     14.1987     0.55556     0.54175     0.00719     30     2743     47     -1.72       S21     97     69     0.71     0.19163     0.00776     13.33441     0.56911     0.52833     0.00729     0.99     2776     49     -1.72       S21     59     0.71     0.19123     0.57941     0.56913     0.00729     0.99     2774     49	S16	125	88	0.70	0.19551	0.00767	15.55842	0.61051	0.5772	0.00803	0.9	2937	33	2789	46	-5.04
S18     79     70     0.89     0.19291     0.00813     14.27227     0.60078     0.53663     0.00853     0.9     2769     36     2767     48     -0.07       S19     96     61     0.64     0.19321     0.00782     14.95421     0.6058     0.5614     0.00818     0.9     2770     47     -3.55       S20     319     146     0.46     0.19011     0.00741     14.1987     0.55556     0.54175     0.00719     0.9     2791     30     2743     47     -1.72       S21     97     69     0.71     0.19163     0.00797     13.15041     0.54991     0.49777     0.00732     0.9     2764     30     2776     49     -1.72       S21     97     0.9     0.71     0.19163     0.00776     13.15041     0.54991     0.52813     0.00729     0.9     2774     217     49     -1.72       S22     375     143     0.26181     0.55835     0.53435     0.00729     0.9     <	S17	432	573	1.33	0.192	0.0074	14.52819	0.56092	0.54886	0.00726	0.9	2820	30	2759	46	-2.16
S19     96     61     0.64     0.19321     0.00782     14.95421     0.6058     0.5614     0.00818     0.9     2872     34     2770     47     -3.55       S20     319     146     0.46     0.19011     0.00741     14.1987     0.55556     0.54175     0.00719     0.9     2743     47     -1.72       S21     97     69     0.71     0.19163     0.00776     13.15041     0.54991     0.49777     0.00732     0.9     2743     37     -1.72       S21     97     69     0.71     0.19163     0.00776     13.15041     0.54991     0.49777     0.00732     0.9     2734     31     2756     49     5.84       S22     355     374     143     0.19184     0.00776     13.139341     0.56911     0.52813     0.00729     0.9     2756     49     0.70       S23     374     143     0.38     0.90776     14.13235     0.57685     0.57348     0.9     2760     31	S18	62	70	0.89	0.19291	0.00813	14.27227	0.60078	0.53663	0.00853	0.9	2769	36	2767	48	-0.07
S20     319     146     0.46     0.19011     0.00741     14.1987     0.55556     0.54175     0.00719     0.9     2791     30     2743     47     -1.72       S21     97     69     0.71     0.19163     0.00797     13.15041     0.49777     0.00732     0.9     2604     32     2756     49     5.84       S22     355     375     1.05     0.19183     0.00776     13.93441     0.56911     0.52813     0.00729     0.9     2734     31     2754     49     5.84       S23     374     143     0.38     0.19184     0.00776     13.15335     0.57685     0.53435     0.00729     0.9     2760     31     2754     49     0.73       S23     374     143     0.38     0.19184     0.00776     14.13235     0.57435     0.0729     0.9     2760     31     2752     49     0.073       S24     348     1647     0.53048     0.573048     0.5972     0.9     2743<	S19	96	61	0.64	0.19321	0.00782	14.95421	0.6058	0.5614	0.00818	0.9	2872	34	2770	47	-3.55
S2197690.710.191630.0079713.150410.549910.497770.007320.92604322756495.84S223553751.050.191380.0077613.934410.569110.528130.007290.92734312754490.73S233741430.380.191840.0077614.132350.576850.534350.007290.9276031275849-0.07S243481580.460.191120.0077813.977360.574870.530480.007290.9276031275849-0.07S243372240.660.189330.0077813.887390.532060.532060.0730.92760312752490.33S253372240.660.189330.0077313.887390.532060.07320.92760312736790.33	S20	319	146	0.46	0.19011	0.00741	14.1987	0.55556	0.54175	0.00719	0.9	2791	30	2743	47	-1.72
S223553751.050.191380.0077613.934410.569110.528130.007290.92734312754490.73S233741430.380.191840.0077614.132350.576850.534350.007290.9276031275849-0.07S243481580.460.191120.0077813.977360.574470.530480.00730.92743312752490.33S253372240.660.189330.0077313.887390.573060.532060.007320.9274331273650-0.51	S21	97	69	0.71	0.19163	0.00797	13.15041	0.54991	0.49777	0.00732	0.9	2604	32	2756	49	5.84
S23   374   143   0.38   0.19184   0.00776   14.13235   0.57685   0.53435   0.00729   0.9   2760   31   2758   49   -0.07     S24   348   158   0.46   0.19112   0.00778   13.97736   0.57447   0.53048   0.0073   0.9   2743   31   2752   49   -0.07     S24   337   224   0.66   0.19112   0.00778   13.88739   0.53206   0.00732   0.9   2743   31   2752   49   0.33     S25   337   224   0.66   0.18933   0.00773   13.88739   0.53206   0.00732   0.9   2750   31   2736   50   -0.51	S22	355	375	1.05	0.19138	0.00776	13.93441	0.56911	0.52813	0.00729	0.9	2734	31	2754	49	0.73
S24     348     158     0.46     0.19112     0.00778     13.97736     0.57447     0.53048     0.0073     0.9     2743     31     2752     49     0.33       S25     337     224     0.66     0.18933     0.00773     13.88739     0.57305     0.53206     0.00732     0.9     2743     31     2736     49     0.33	S23	374	143	0.38	0.19184	0.00776	14.13235	0.57685	0.53435	0.00729	0.9	2760	31	2758	49	-0.07
S25 337 224 0.66 0.18933 0.00773 13.88739 0.57305 0.53206 0.00732 0.9 2750 31 2736 50 -0.51	S24	348	158	0.46	0.19112	0.00778	13.97736	0.57447	0.53048	0.0073	0.9	2743	31	2752	49	0.33
	S25	337	224	0.66	0.18933	0.00773	13.88739	0.57305	0.53206	0.00732	0.9	2750	31	2736	50	-0.51

## ГЕОХИМИЯ, ГЕОХРОНОЛОГИЯ ЦИРКОНОВ И ВОЗРАСТ

Таблица 3. Содержание (в г/т) РЗЭ в цирконах из метариолитов (геллефлинты) Э-КОС2-7/1 (КС-1-20) и Э-КОРП1-3/1 (КК-1-10), сланца (метаграувакки) Э-КОС2-8/1 (S1-25)

Точка изм.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
KC-1	5.38	82.83	8.34	59.89	49.8	21.43	66.37	12.16	92.66	27.95	114.2	23.48	229.74	45.56
KC-2	13.87	155.66	27.54	216.58	116.37	44.24	77	9.55	62.32	18.11	77.06	16.93	177.78	39.1
KC-3	7.7	81.48	11.53	89.73	47.62	14.82	40.34	7.55	67.51	22.46	99.34	21.57	219.04	45.56
KC-4	33.35	223.16	33.06	210.35	170.59	83.8	211.6	35.48	221.54	55.86	205.34	38.28	348.78	67.02
KC-5	18.31	174.5	23.71	159.83	109.86	87.26	122.06	19.4	124.22	33.38	126.43	25.49	242.05	46.14
KC-6	4.23	56.39	6.89	56.08	31.61	8.09	31.37	6.02	54.09	18.31	81.48	17.83	185.47	38.86
KC-7	21.74	128.01	17.88	105.23	59.19	24	84.42	16.86	131.52	38.62	151.35	30.24	288.56	54.76
KC-10	5.78	61.49	8.28	50.09	39.13	11.17	50.79	10.83	85.78	26.44	111.16	23.38	226.02	45.29
KC-11	14.72	72.98	9.68	75.66	40.66	10.57	42.51	7.43	60.09	19.57	85.62	18.65	189.3	39.81
KC-13	20.23	96.91	17.3	126.04	63.98	8.09	55.95	8.35	61.94	19.67	84.62	18.54	194.05	41.91
KC-14	15.57	60.34	10.65	83.2	48.94	13.11	44.71	6.93	57.14	18.84	83.03	18.37	189.94	41.35
KC-15	4.83	43.06	4.59	36.98	23.06	4.12	24.28	4.32	37.78	12.28	54.22	11.61	123.61	25.87
KC-18	93.81	242.38	54.39	319.02	203.92	89.38	250.06	41.57	239.91	54.97	186.93	33.8	312.99	56.1
KC-19	14.13	60.18	7.69	54.45	29.35	6.06	31.33	5.83	49.88	17.49	78.25	17.6	187.92	41.18
KC-20	0.688	23.8	0.531	4.29	3.87	1.064	9.19	2.62	28.15	11.14	56.46	13.4	149.08	34.32
KR-1	0.405	19.8	0.17	2.03	3.32	0.683	14.18	4.3	45.05	15.83	70.83	15.02	149.82	30.33
KR-2	12.8	37.72	5.77	31.78	13.68	12.46	28.64	6.98	64.47	21.73	92.73	19.28	187.99	37.56
KR-3	2.54	29.17	1.74	13.81	12.73	1.99	38.21	10.04	96.83	32.15	131.55	27.06	256.92	49.27
KR-4	1.227	28.71	0.823	6.46	7.47	1.146	27.98	7.97	82.78	28.6	124.96	26.2	254.73	49.32
KR-5	15.2	142.79	21.09	143.35	116.5	44.21	167.63	32.39	232.19	62.99	236.82	46.37	426.54	78.29
KR-7	0.988	19.7	1.166	8.7	8.63	1.68	23.32	6.23	60.01	20.45	88.26	18.5	183.26	36.91
KR-9	17.94	171.05	28.21	220.57	146.33	78.9	194.24	34.54	246.26	67.12	253.01	48.8	441.61	82.66
KR-10	32.85	144.84	17.29	92.24	29.82	6.25	39.15	7.72	64.15	19.86	81.88	16.42	156.23	29.51
<b>S</b> 1	43.88	274.75	26.74	198.79	91.83	238.08	176.28	37.45	329.96	101.8	382.42	69.9	600.52	106.52
S2	9.99	67.5	5.37	28.19	9.19	5.54	22.21	6.29	71.74	28.23	136.48	31.07	333.22	70.89
<b>S</b> 3	32.39	149.46	15.62	107.67	49.12	84.51	97.23	21.05	187.38	58.73	223.86	42.6	388.03	73.75
S4	59.04	197.51	29.02	172.42	73.83	130.57	124.52	25.45	223.9	68.73	265.96	51.48	482.71	93.4
S5	8.17	160.73	4.75	35.41	21.15	24.97	65.26	19.92	223.74	83.7	371.98	76.64	743.29	143.61
S6	11.61	65.54	6.78	39.58	13.73	14.85	24.52	5.73	55.85	20.16	90.61	20.51	215.3	47.27
<b>S</b> 7	0.72	16.25	0.611	6.45	7.29	1.68	24.87	7.74	87.96	32.4	145.45	31.35	311.62	61.93
S8	0.232	22.38	0.168	1.86	2.41	0.774	10.34	3.27	39.11	15.69	77.61	18.55	201.38	45.22
S9	11.53	163.53	8.03	59.81	35.72	45.12	90.35	23.53	231.1	80.32	347.57	74.1	738.46	149.93
S10	49.77	277.51	32.38	228.73	106.44	263.36	180.48	35.71	306.2	94.24	353.32	65.32	597.37	117.17
S11	37.91	159.13	20.48	141.25	60.64	115.34	100.8	20.62	1/7.63	33.36	197.82	36.39	332.97	64.28
S12	31.37	130.45	13.23	2.75	33.55	43.07	/6.85	19.85	202.07	12.57	316.42	00.23	050.54	132.46
S13	0.5	13.3/	0.404	3.75	3.59	0.801	16.33	5.22	60.64	23.25	103.64	22.03	211.19	41.89
S14 S15	52.01 0.41	144.30	17.55	20.02	43.24	04./4	81.14	17.08	101.49	24.14	200.56	38.33	300.33	72.55
515 516	9.41	30.49	4.79	52.00	14.02	5.05 2.24	29.96	7.15	70.8	24.14	100.55	10 14	233.80	50.29 28.27
S10 S17	02.8/ 20.22	141.15	12.37	52.09 166 45	11.00 70.0	2.34	23.3 115 47	2.75	30.4/	19.39	04.44	10.14	104.03	50.27 60.4
S1/	38.33	203.13	23.78	100.45	2.01	100.45	113.4/	22.95	109.19	30.34	207.11	33.78	323.31	00.4 37.02
S10 S10	0.//9 56.04	1/.38	10.008	4.54	3.91 17 32	1.39	12.98	3.//	40.79	13.21	/1.39 55 00	10.19	109.03	57.02 26.07
S17 S20	1 12	20.20	2 17.92	72.93 11 10	6.06	3.00 7.20	18 00	4.39	51 00	20.50	04.22	21.07	122.23	20.07 17 77
S20 S21	4.42	37.08	2.11	14.48 6.62	0.80 6 75	1.29	10.99 21.01	5.12 5.70	55 60	10.39	77.01	15 74	150 01	4/.//
521	1.19/	32.23	0.736	0.03	0.75	1.95	21.81	5.78	33.69	18.69	//.01	13.76	130.84	30.34

300



**Рис. 4.** Морфология, возраст и геохимия цирконов из дайки метариолитов (Э-КОРП1-3/1): (а) BSE- и CL-изображения цирконов с точками датирования (табл. 2), значениями <sup>207</sup>Pb–<sup>206</sup>Pb возраста (T<sub>Pb-Pb</sub> в млн лет); (б) Диаграммы с конкордией (T<sub>c</sub> – конкордантный возраст; T<sub>1</sub> – изохронный возраст по верхнему пересечению, T<sub>2</sub> – изохронный возраст по нижнему пересечению; (в) спайдерграмма нормированнных по хондриту (Nakamura, 1974) содержаний РЗЭ в цирконах, на врезке – в метариолите, из которого отобрана проба.

том. Третья группа имеет черты сходства с составом цирконов с наиболее дискордантными (степень дискордантности более 15%) значениями возрастов, что, вероятно, является признаком начальных стадий нарушения геохимической системы.

Следующая группа изученных цирконов (Э-КОРП1-3/1) была выделена из метариолитов дайки, секущей осадочный разрез железорудной части гимольской серии (рис. 1в). Концентрация цирконов мала: из пробы весом 3 кг выделено 34 зерна. Они, также как и в предыдущей пробе, мелкие (от 50 до 130 мкм, с преобладанием (более 57% выборки) — 50–80 мкм), изометричные и призматические (коэффициент удлинения варьирует от 1.1 до 3.5, но существенно (около 80%) преобладает 1.1–1.76 (рис. 4а).

С цирконами из силла их роднит и то, что большая часть зерен характеризуется наличием осцилляторной зональности, которая видна на CL- и BSE-изображениях (рис. 4а), а также тем, что соотношение Th/U в зернах также высокое – 0.46–0.95, типичное для магматических цирконов (Hoskin, Schaltegger, 2003). Кроме того, в кристаллах цирконов отмечены минеральные включения апатита и биотита. Таким образом, строение и состав цирконов в обеих пробах из метариолитов весьма сходны и согласуются с предположением о формировании их в магматической системе.

U-Pb возраст цирконов из дайки по 8 аналитическим точкам по верхнему пересечению оценивается в 2736  $\pm$  37 млн лет (рис. 4б). Кроме того, можно оценить возраст цирконов по 3 наиболее конкордантным аналитическим точкам — 2743  $\pm$  15 млн лет. Последнее значение наиболее точно отражает возраст магматической стадии формирования метариолитов дайки.

Геохимические особенности цирконов из рассматриваемой пробы полностью аналогичны таковым из силла риолитов (Э-КОС1-7/1): среди них также выделяется три типа (рис. 4в): 1) обедненные Еи и обогащенные Се; 2) обогащенные Еи и нейтральным Се; 3) обогащенные средними РЗЭ.

Столь значительное сходство возрастов и вариаций составов цирконов из кислых субвулканических тел различной морфологии и из различных участков зеленокаменного пояса (рис. 1б) служит важным аргументом в пользу их формирования в ходе единого магматического события.

Еще одна проба цирконов, выделенная из биотитовых сланцев (метаграувакк), была проанализирована в рамках данного исследования. Для изотопных исследований было отобрано 40 зерен и проанализировано 25 точек. Цирконы не имеют признаков окатанности. По морфлогическим признакам среди них выделяется две группы: первая составляет около 70% выборки, характеризуется относительно мелким (50–100 мкм) размером, изометричной и слабоудлиненно-призматической (коэффициент удлинения 1.0–2.0) формой; вторая – составляет около 18% выборки, состоит из относительно крупных (120– 140 мкм) удлиненно-призматических (коэффициент удлинения 2.5–5.9) кристаллов (рис. 5а).

Важно отметить, что возраст наиболее многочисленной части цирконов из метаграувакки (2753  $\pm$  15 млн лет) в пределах аналитической ошибки совпадает с таковым для цирконов из рассмотренных выше метариолитов (2759  $\pm$  8.9 и 2743  $\pm$  15 млн лет).

Сходство цирконов из метаграувакки и метариолитов проявляется и при сопоставлении их геохимических характеристик (рис. 5в). Неоархейские цирконы из осадков, также как и из субвулканических тел, обеднены легкими РЗЭ, характеризуются положительной аномалией Се, а аномалия Еи у части зерен положительная, у другой – отрицательная. При этом большая часть древних цирконов немного обогащена тяжелыми РЗЭ (рис. 5в). Несмотря на то, что цирконы из метаграувакки и метариолитов очень сходны, обращает на себя внимание, что среди первых не отмечены аналитические точки с высокой дискордантностью и, соответственно, обогащенные легкими и средними РЗЭ.

Таким образом, большая часть (21 из 25 проанализированных) детритовых цирконов из метаграувакки сходна по возрасту, геохимии РЗЭ и морфологии с цирконами из рассмотренных выше метариолитов. Это означает, что одним из ведущих источников вещества для осадков являлись неоархейские риолиты и, таким образом, время вулканической активности и осадконакопления были весьма сближены (или практически синхронны). Вместе с тем, в источнике сноса присутствовали и более древние — мезоархейские породы.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные геохронологические и геохимические исследования цирконов из метаморфизо-

**Рис. 5.** Морфология, возраст и геохимия цирконов из сланцев (Э-КОС2-8/1): (а) BSE- и CL-изображения цирконов с точками датирования (табл.2), значениями  $^{207}$ Pb $^{-206}$ Pb возраста ( $T_{Pb-Pb}$  в млн лет), минеральными включениями (*Ap* – апатит, *Pl* – плагиоклаз- андезин); (б) Диаграммы с конкордией ( $T_1$  – изохронный возраст по верхнему пересечению,  $T_2$  – изохронный возраст по нижнему пересечению); (в) спайдерграмма нормированнных по хондриту (Na-kamura, 1974) содержаний РЗЭ в цирконах (пунктирная линия – аналитические точки с  $T_{Pb-Pb}$  более 2770 млн лет, серое поле – состав цирконов в метариолитах).



ванных магматических и осадочных пород костомукшской свиты гимольской серии Костомукшского зеленокаменного пояса позволяют оценить возраст формирования главной железорудной толщи Карельского кратона. Впервые показано, что возраст магматических цирконов из метариолитов силла и дайки —  $2759 \pm 8.9$  и  $2743 \pm 15$  млн лет, соответственно. Это означает, что возраст толщи вмешаюших эти магматические тела осалков не моложе 2.74 млрд лет, так как исследованная дайка сечет вмещающие осадочные породы (рис. 1г). Метаморфические процессы, которые фиксируются в породах, не привели к формированию в изученных породах новых генераций цирконов и не нарушили существенно изотопную систему существовавших кристаллов.

Для оценки возраста накопления осадков были изучены цирконы из метаграувакки костомукшской серии гимольской серии, залегающей стратиграфически выше силла риолитов (рис. 1в). Петрогеохимические характеристики этой породы полностью сопоставимы с метаграуваакками детально изученного (Милькевич, Мыскова, 1998) здесь разреза (рис. 2). Особенности состава метаграувакк позволили сделать вывод о том, что эти слабодифференцированные незрелые осадки сформировались за счет разрушения базальтов (около 50%) и кислых вулканитов (Милькевич, Мыскова, 1998). Полученные нами данные так же указывают на важную роль риолитов при их формировании: возраст, морфология и геохимические особенности детритовых цирконов из этих осадков аналогичны таковым из метариолитов в составе гимольской серии. Особенно следует обратить внимание на сходство геохимических характеристик цирконов в осадках и метариолитах (рис. 3в; рис.4в; рис. 5в).

Представленные факты могут означать, что активный вулканизм и осадконакопление рассмотренной части гимольской серии Костомукшского пояса происходили синхронно 2.76-2.74 млрд лет назад. Вместе с тем, среди детритовых цирконов из осадков установлены и редкие зерна со значительно большим – мезоархейским (до 3.1 млрд лет) возрастом. Это может означать, что в области питания бассейна осадконакопления присутствовали более древние породы. На то, что в источнике сноса осадков были и породы с древним коровым компонентом указывает также и тот факт, что Sm-Nd модельный возраст сланцев (туффитов) гимольской серии оценивается в 2.98 млрд лет, а их  $\epsilon Nd_{2800}$  варьирует от +1.2 до +1.58 (Самсонов и др., 2001; Бибикова и др., 2005).

Полученные оценки возраста главной железорудной осадочной толщи (костомукшской свиты гимольской серии) Костомукшского зеленокаменного пояса в 2759 ± 19–2743 ± 15 млн лет хорошо коррелируются со временем (не древнее

2753 ± 15 млн лет (Мыскова, Львов, 2019)) формирования метаграувакки с прослоями BIF нижней терригенной толщи соседнего Хедозерско-Большезерского зеленокаменного пояса (рис. 1а), осадочной толщи (свита Ронкаперя, время формирования не древнее 2750-2700 млн лет) зеленокаменного пояса Кухмо (рис.1a) (Lehtonen et al., 2016) и терригенными метаосадками всего Западно-Карельского региона (Чекулаев, Арестова, 2020). Кислые вулканиты с близкими к исследованным метариолитам возрастами 2749 ± ± 5 млн лет (Левченков и др., 2000) и 2754 ±  $\pm$  6 млн лет (Sorjonen-Ward, 1993) фиксируются, соответственно, в Гимольском и Иломантси зеленокаменных поясах (рис.1а), а в Хедозерско-Большезерском велика роль более молодых (2712-2703 млн лет) вулканитов (Мыскова и др., 2020). Следует также отметить, что в Костомукшском зеленокаменном поясе осадочный железорудный комплекс гимольской серии сформировался спустя 35-50 млн лет после вулканитов и осадков контокской серии.

Полученные данные, убедительно указывающие на (а) неоархейский (2.76-2.74 млрд лет) возраст осадочной толщи, элементом которой являются BIF. (б) а также на синхронность ее формирования с кислыми вулканитами имеют важное значение для оценки условий формирования BIF. Во-первых, это означает, что осадконакопление железорудной толщи происходило в эпоху до кислородного взрыва (Great Oxidation Event - GOE), начавшегося около 2.45 млрд лет назад. Как предполагается (Bekker et al., 2010; Kasting, 2019), атмосфера в архее преимущественно состояла из углекислого газа с крайне низким содержанием кислорода. Это значит, что в гидросфере железо должно было находиться в хорошо растворимой двухвалентной форме. Для его осаждения необходимо, чтобы, по крайней мере, периодически в водном бассейне возникали условия для окисления железа до трехвалентной формы. Их могли обеспечить синтезирующие кислород цианобактерии или железобактерии, окисляющие двухвалентное железо микроорганизмы (Koehler et al., 2010). Находка в Австралии неоархейских строматолитов, которые могли быть постройками цианобактерий (Buick, 1992), а также наличие разнообразных архейских микрофоссилий в зеленокаменных комплексах Карельского кратона (Высоцкий и др., 2019; Медведев и др., 2014; Розанов, Ушатинская, 2011) позволяют рассматривать такую модель, как одну из перспективных. Во-вторых, геохимические характеристики рассматриваемых метаосадков и метариолитов указывают на их формирование в связи с субдукционными процессами, а значит образование BIF происходило в бассейне, связанном с данной геодинамической обстановкой.

#### КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Возраст кислого магматизма, проявленного в виде силлов и даек метариолитов среди метаосадков железорудной гимольской серии Костомукшского зеленокаменного пояса, на основании изучения U-Pb возраста цирконов методом LA-ICP-MS, оценивается в 2759  $\pm$  19–2743  $\pm$  $\pm$  15 млн лет;

2. Главным источником цирконов в метаграувакках, чередующихся с ВІГ гимольской серии Костомукшского зеленокаменного пояса, были риолиты. На это указывает сходство U-Pb возраста (2753 ± 19 млн лет) наиболее распространенной группы детритовых цирконов в осадках с таковым из метариолитов, а также сопоставимые геохимические и морфологические особенности цирконов в этих породах;

3. Формирование железорудной осадочной толщи (гимольской серии) в Костомукшском зеленокаменном поясе происходило синхронно с кислым вулканизмом в субдукционной геодинамической обстановке.

Авторы выражают благодарность руководству и сотрудникам рудоуправления АО "Карельский окатыш" (г. Костомукша) за возможность провести научные геологические исследования на карьерах, сотрудникам Школы наук о Земле и Космосе Пекинского университета проф Жангу Лифею, к.г-м.н. Сяоли Ли и PhD Ф. Ма, которые в рамках реализации договора о сотрудничестве предоставили возможность провести геохронологические исследования в лаборатории университета. Авторы признательны рецензентам, ценные замечания и рекомендации которых помогли лучше раскрыть тему.

Статья является вкладом в выполнение государственного задания КарНЦ РАН (ИГ КарНЦ РАН, проект АААА-A18-118020290085-4).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Балаганский В.В., Горбунов И.А., Мудрук С.В. (2016). Палеопротерозойские Лапландско-Кольский и Свекофеннский орогены (Балтийский щит). Вестник Кольского научного центра РАН (3), 5.

Бибикова Е.В., Бергман И.А., Грачева Т.В., Макарова В.А. (1977) Архейский возраст железорудных формаций Карелии. Геохронология и проблемы рудообразования. М.: Наука, 25-32.

Бибикова Е.В., Самсонов А.В., Петрова А.Ю., Кирнозова Т.И. (2005) Геохронология архея западной Карелии. *Стратиграфия. Геологическая корреляция* **13**(5), 3.

Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Кулешевич Л.В., Игнатьев А.В., Слабунов А.И., Веливецкая Т.А. (2019). Мультиизотопный состав серы сульфидов и микрофоссилии мезоархейского колчеданного рудопроявления Лекса Карельского кратона: новые данные о роли абиогенных и биогенных факторов при формировании древнейших руд. ДАН, 485(5), 599.

Горьковец В.Я., Раевская М.Б. (1983) О взаимоотношении геллефлинт и железорудных толщ Костомукшского месторождения. Геология и стратиграфия докембрийских образований Карелии. Оперативно-информационные материалы за 1982 год. Петрозаводск: КНЦ РАН, 32-36.

Горьковец В.Я., Раевская М.Б., Белоусов Е.Ф., Инина К.А. (1981) Геология и металлогения района Костомукшского железорудного месторождения. Петрозаводск: Карелия, 143 с.

Горьковец В.Я., Шаров Н.В. (Отв. ред.) (2015) Костомукшский рудный район (геология, глубинное строение и минерагения). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 322 с.

Кожевников В.Н. (1982) Условия формирования структурно-метаморфических парагенезисов в докембрийских комплексах. Л.: Наука, 184 с.

Кожевников В.Н. (2000) Архейские зеленокаменные пояса Карельского кратона как аккреционные орогены. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 223 с.

Кожевников В.Н., Бережная Н.Г., Пресняков С.Л., Лепехина Е.Н., Антонов А.В., Сергеев С.А. (2006) Геохронология циркона (SHRIMP-II) из архейских стратотектонических ассоциаций в зеленокаменных поясах Карельского кратона: роль в стратиграфических и геодинамических реконструкциях. Стратиграфия. Геологическая корреляция 14(3), 19.

Кокс К.Г., Белл Дж.Д., Панкхерст Р.Дж. (1982) Интерпретация изверженных горных пород. М.: Недра, 414 с.

Кулешевич Л.В., Фурман В.Н. (2009) Золоторудное месторождение Таловейс в Костомукшской докембрийской зеленокаменной структуре (Карелия). *Геология рудных месторождений* **51**(1), 58.

Куликов В.С., Светов С.А., Слабунов А.И., Куликова В.В., Полин А.К., Голубев А.И., Горьковец В.Я., Иващенко В.И., Гоголев М.А. (2017) Геологическая карта Юго-восточной Фенноскандии масштаба 1:750000: новые подходы к составлению. *Труды Карельского НЦ РАН. Серия "Геология докембрия"* (2), 3.

Левченков О.А., Богданов Ю.Б., Матреничев В.А., Саватенов В.М., Яковлев С.З., Макеева А.Ф. (2000). Новые данные о возрасте вулканитов лопия Карелии. Общие вопросы расчленения докембрия. Материалы III Всероссийского совещания. Апатиты: КНЦ РАН, 143-145.

Лобач-Жученко С.Б. (Отв. ред.) (1988) Зеленокаменные пояса фундамента Восточно-Европейской платформы (геология и петрология вулканитов). Л.: Наука, 215 с.

Лобач-Жученко С.Б., Арестова Н.А., Милькевич Р.И. Левченков О.А., Сергеев С.А. (2000а) Стратиграфический разрез Костомукшской структуры Карелии (верхний архей), реконструированный на основе геохронологических, геохимических и изотопных данных. Стратиграфия. Геологическая корреляция **8**(4), 319.

Лобач-Жученко С.Б., Чекулаев В.П., Арестова Н.А., Левский Л.К., Коваленко А.В. (2000б) Архейские тер-

рейны Карелии: геологическое и изотопно-геохимическое обоснование. *Геотектоника* (6), 26.

Медведев П.В., Светов С.А., Светова А.И. (2014) Реликты термофильной хемолитотрофной микробиоты в кремнистых породах архейского возраста (Центральная Карелия). *Труды Карельского научного центра РАН* (1), 135.

Миллер Ю.В. (1988). Структура архейских зеленокаменных поясов. Л.: Наука, 142 с.

Милькевич Р.И., Мыскова Т.А. (1998) Позднеархейские метатерригенные породы Западной Карелии (литология, геохимия, источники сноса). Литология и полезные ископаемые (2), 177.

Михайлов В.П., Аминов В.Н. (Отв. ред.). (2005) Минерально-сырьевая база Республики Карелия /Кн. 1. Горючие полезные ископаемые. Металлические полезные ископаемые. Петрозаводск: Карелия, 280 с.

Мыскова Т.А., Львов П.А. (2019) История формирования Хедозеро-Большозерской структуры Балтийского щита в свете новых геохимических и геохронологических данных. *Труды Карельского научного центра РАН*. *Серия "Геология докембрия"* (10), 5.

Мыскова Т.А., Милькевич Р.И., Львов П.А., Житникова И.А. (2020) Неоархейские вулканиты Хедозеро-Большозерской зеленокаменной структуры Центральной Карелии: состав, возраст и тектоническая обстановка. Стратиграфия. Геологическая корреляция **28**(2), 3.

Myskovaa T. A., Milkevich R. I., Lvov P. A., Zhitnikova I. A. (2020) Neoarchean Volcanites of the Khedozero-Bolshozero Greenstone Structure (Central Karelia): Composition, Age, and Tectonic Setting. *Stratigraphy and Geological Correlation*, **28**(2), 107.

Никитина Л.П., Левский Л.К., Лохов К.И., Беляцкий Б.В., Журавлев В.А., Лепехина Е.Н., Антонов А.В. (1999) Протерозойский шелочно-ультраосновной магматизм восточной части Балтийского щита. *Петроло*еия **7**(3), 252.

Раевская М.Б., Горьковец В.Я., Светова А.И., Володичев О.И. (1992) Стратиграфия докембрия Карелии. Опорные разрезы верхнеархейских отложений. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 191 с.

Розанов А.Ю., Ушатинская Г.Т. (Науч. ред.). (2011) Ископаемые бактерии и другие микроорганизмы в земных породах и астроматериалах. М.: ПИН РАН, 172 с.

Рыбаков С.И., Светова А.И., Куликов В.С., Робонен В.И., Горьковец В.Я., Раевская М.Б. (1981) Вулканизм архейских зеленокаменных поясов Карелии. Л.: Наука, 154 с.

Самсонов А.В., Берзин Р.Г., Заможняя Н.Г., Щипанский А.А., Бибикова Е.В., Кирнозова Т.И., Конилов А.Н. (2001) Процессы формирования раннедокембрийской коры Северо-Западной Карелии, Балтийский щит: результаты геологических, петрологических и глубинных сейсмических (профиль 4В) исследований. Глубинное строение и эволюция земной коры восточной части Фенноскандинавского щита: профиль Кемь – Калевала. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 109-143.

Светов С.А., Степанова А.В., Чаженгина С.Ю., Светова Е.Н., Рыбникова З.П., Михайлова А.И., Парамонов А.С., Утицына В.Л., Эхова М.В., Колодей В.С. (2015) Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов. *Труды Карельского научного центра РАН. Серия "Геология докембрия"* (7), 173.

Слабунов А.И., Лобач-Жученко С.Б., Бибикова Е.В., Балаганский В.В., Сорьонен-Вард П., Володичев О.И., Щипанский А.А., Светов С.А., Чекулаев В.П., Арестова Н.А., Степанов В.С. (2006) Архей Балтийского щита: геология, геохронология, геодинамические обстановки. *Геотектоника* (6), 3.

Слабунов А.И., Хёлтта П., Шаров Н.В., Нестерова Н.С. (2011) 4-D модель формирования земной коры Фенноскандинавского щита в архее как синтез современных геологических данных. Геология Карелии от архея до наших дней. Материалы докладов Всероссийской конференции, посвященной 50-летию Института геологии Карельского научного центра РАН. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 13-21.

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(2), 185.

Чекулаев В.П., Арестова Н.А. (2020) Архейские метатерригенные породы Карельской провинции: геологическое положение, геохимия, источники сноса. *Стратиграфия. Геологическая корреляция* **28**(4), 3.

Чернов В.М. (1964) Стратиграфия и условия осадконакопления вулканогенных (лептитовых) железистокремнистых формаций Карелии. М.- Л.: Наука, 123 с.

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

Buick R. (1992) The antiquity of oxygenic photosynthesis: Evidence from stromatolites in sulphate-deficient Archaean lakes. *Science* **255**, 74.

Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P. (2003) Atlas of Zircon Textures. In *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. The Mineralogical Society of America* (53), 469-500.

Hoskin P.W.O., Schaltegger U. (2003) The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis. In Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. The Mineralogical Society of America (53), 27-62.

Höltta P., Heilimo E., Huhma H. Kontinen A., Mertanen S., Mikkola P., Paavola J., Peltonen P., Semprich J., Slabunov A., Sorjonen-Ward P. (2014) The Archaean Karelia and Belomorian Provinces, Fennoscandian Shield. In *Evolution of Archean Crust and Early Life* (Eds. Dilek Y., Furnes H.). Modern Approaches in Solid Earth Sciences (7). Springer, 55-102.

Kasting J.F. (2019) Early Early Atmosphere and Oceans. In *Oldest Rocks*. Second Edition. (Eds.: van Kranendonk M.J., Bennett V.C., Hoffmann J.E.). Amsterdam: Elsevier, 49-61.

Lehtonen E., Heilimo E., Halkoaho T., Käpyaho A., Hölttä P. (2016) U-Pb geochronology of Archaean volcanic-sedimentary sequences in the Kuhmo greenstone belt, Karelia Province – Multiphase volcanism from Meso- to Neoarchaean and a Neoarchaean depositional basin? *Precambrian Res.* 275, 48. Ludwig K.R. (2000) SQUID 1.00. User's Manual. Berkeley Geochronology Center. Special Publication (2), 2455. Ridge Road, Berkeley, CA 94709. USA.

Ludwig K.R. (1999) User's manual for Isoplot/Ex. Version 2.10. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center. Special Publication(1a), 2455. Ridge Road, Berkeley CA 94709. USA.

Nakamura N. (1974) Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 757.

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**, 956.

Puchtel I.S., Hofmann A.W., Mezger K., Jochuma K.P., Shchipansky A.A., Samsonov A.V. (1998) Oceanic plateau model for continental crustal growth in the Archaean: a case study from the Kostomuksha greenstone belt, NW Baltic Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* 155, 57.

Slabunov A.I., Lobach-Zhuchenko S.B., Bibikova E.V., Sorjonen-Ward P., Balagansky V.V., Volodichev O.I., Shchipansky A.A., Svetov S.A., Chekulaev V.P., Arestova N.A., Stepanov V.S. (2006) The Archean nucleus of the Fennoscandian (Baltic) Shield. In *European Lithosphere Dynamics*. (Eds. Gee D.G. & Stephenson R.A.). London: The Geological Society Publishing House, 18-38.

Sorjonen-Ward P. (1993) An overview of structural evolution and lithic units within and intruding the late Archean Hattu schist belt Ilomantsi eastern Finland. In *Geological development, gold mineralization and exploration methods in the late Archean Hattu schist belt, Ilomantsi, Eastern.* (Eds. Nurmi P., Sorjonen-Ward P.). Geological Survey of Finland Special Paper (17), 9-102.

## РОЛЬ ПИРОКСЕНИТОВОЙ МАНТИИ В ФОРМИРОВАНИИ РАСПЛАВОВ МЕЗОЗОЙСКОГО ПЛЮМА КАРУ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЗЕМЛИ КОРОЛЕВЫ МОД, ВОСТОЧНАЯ АНТАРКТИДА)

© 2021 г. Н. М. Сущевская<sup>*a*, \*</sup>, А. В. Соболев<sup>*a*, *b*</sup>, Г. Л. Лейченков<sup>*c*, *d*, \*\*, В. Г. Батанова<sup>*a*, *b*</sup>, Б. В. Беляцкий<sup>*e*, \*\*\*</sup>, А. В. Жилкина<sup>*a*</sup></sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия <sup>b</sup>Институт Наук о Земле ISTerre Institut des Sciences de la Terre ISTerre Université J. Fourier-CNRS Maison des Géosciences, г. Гренобль, Франция

<sup>с</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга, Английский пр., 1, Санкт-Петербург, 190121 Россия <sup>d</sup>Caнкт-Петербургский Государственный университет.

Университетская наб., 7—9, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>е</sup>Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, ФГБУ "ВСЕГЕИ", Средний просп., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия

> \*e-mail: nadyas@geokhi.ru \*\*e-mail: german\_l@mail.ru \*\*\*e-mail: bbelyatsky@mail.ru Поступила в редакцию 18.02.2020 г. После доработки 08.07.2020 г. Принята к публикации 08.08.2020 г.

На основании петролого-геохимического изучения базальтов и долеритов Восточной Антарктики, происхождение которых связано с распространением плюма Кару в провинции Альманнрюгген, Земля Королевы Мод, выявлено присутствие высокомагнезиальных, железистых, обедненных несовместимыми элементами магм на фоне разнообразия геохимических типов магматизма. Генезис таких высокомагнезиальных железистых пикритов, редко наблюдаемых в других магматических плюмовых провинциях, связан с плавлением специфического по составу пироксенитового источника в мантии. Подобные расплавы обнаружены исключительно в массивах Альманнрюгген и Вестфьелла в Антарктике и провинции Летабо в Южной Африке, пространственно ассоциируясь с центральной частью плюма, и, вероятно, соответствуют наиболее ранним излияниям. Изученные долериты близки к исходным расплавам, а их составы отличаются относительно сглаженным типом распределения литофильных элементов (от Th до Er) и пониженным содержанием наиболее совместимых элементов (Y, Yb, Lu), а также низкой величиной изотопного отношения  $^{206}$ Pb/ $^{204}$ Pb: 17.33–17.37 и умеренно радиогенным составом неодима:  $^{143}$ Nd/ $^{144}$ Nd: 0.51249–0.51259, что свидетельствует об относительной древности пироксенитового компонента. Составы всех высоко-Ti базальтов, связанных с плюмом Кару-Мод указывают на присутствие вещества подобного источника, но его доля может значительно изменяться.

**Ключевые слова:** пикритовые магмы, Земля Королевы Мод, Альманнрюгген, плюм Кару, оливины, геохимия литофильных элементов

DOI: 10.31857/S0016752521040087

#### введение

Мезозойский магматизм, распространенный в Южной Африке и Восточной Антарктиде, формирует одну из крупнейших магматических провинций Мира. Он проявлен на площади около 3 млн кв. км и является результатом активности мантийного плюма Kapy (Riley et al., 2005; Luttinen, Furnes, 2000; Duncan et al., 1997; Zhang et al., 2003; Jourdan et al., 2007a, 2007b). Длительность этого магматизма, оценивается разными исследователями по разному (Duncan et al., 1997; Dalziel et al., 2000; Marsh et al., 1997; Lawer et al., 1992; Curtis et al., 2008; Svensen et al., 2012; Luttinen et al., 2018), но составляет не менее 20–30 млн лет (Riley et al., 2006), что существенно превосходит временной интервал активности для типичных трапповых провинций (Cortillot, Renne, 2003), причем пик активности в Африканской области распространения плюма приходится на узкий интервал времени 182-183 млн лет назад, тогда как основная вулканическая активность в Антакртическом секторе приходится на интервал 184-178 млн лет назад (Duncan et al., 1997; Zhang et al., 2003; Jourdan et al., 2005, 2007b; Luttinen et al., 2015). В пределах Восточной Антарктики (на Земле Королевы Мод и ее континентальной окраине) мезозойский магматизм охватывает площадь более 700000 км<sup>2</sup> и представлен дайками и небольшими интрузиями основного, реже щелочного и кислого состава, а также базитовыми вулканическими толщами, выполняющими рифтогенные депрессии (Leitchenkov et al., 1996; Лейченков и др., 2016). Кроме значительной площади развития и длительности проявления, к другим особенностям магматизма, связанного с плюмом Кару, можно отнести присутствие высокомагнезиальных пород, обедненных несовместимыми элементами, которые редко встречаются в других изверженных плюмовых провинциях, а также зональность магматизма, определяемую пространственной локализацией высоко- и низкотитанистых расплавов (Heinonen et al., 2010; Luttinen et al., 2018).

Состав мантийных производных определяется, главным образом, эволюцией расплавов и веществом мантийного источника, т.е. первичными геохимическими характеристиками. Магмы, происхождение которых связано с плюмамами, достаточно гетерогенны по составу (Korenaga, 2004). По современным представлениям, это связано с присутствием в восходящем плюме кроме собственно мантийного субдуцированного на активных окраинах вещества: осадков (Weaver et al., 1986), океанической коры (Hofmann, White, 1982), континентальной литосферы (McKenzie, O'Nions, 1983), либо вещества, представляющего комбинации всех или части перечисленных компонентов (Zindler, Hart, 1986). Кроме того, в составе плюма может присутствовать и вещество примитивной мантии, т.к. согласно распространенной гипотезе горячие точки представляют собой плавящуюся примитивную мантию, которая была слабо подвержена плавлению в ранние этапы формирования Земли (Honda et al., 1993; Moreira et al., 2001). Изучение крупнейших плюмовых провинций часто свидетельствует об уникальности мантийных источников для каждого конкретного случая. Расшифровка эволюции плюма Кару, как одного из крупнейших плюмов в истории Земли, его взаимодействия с континентальной литосферой, проявленных в вешественном составе магматических пород, представляются достаточно актуальной задачей современной геологии. В данной работе мы изучили долериты западной части Земли Королевы Мод, происхождение которых связано с основным этапом развития плюма Кару-Мод в Антарктиде, и попытались охарактеризовать состав мантийного источника магм и его эволюцию. Несмотря на ограниченное число образцов коренных пород, отобранных в ходе Российских Антарктических экспедиций, их детальное изучение может существенно дополнить картину мезозойского магматизма Антарктиды.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЗЕМЛИ КОРОЛЕВЫ МОД

Земля Королевы Мод (ЗКМ) занимает обширную область Восточной Антарктиды в секторе между 20° з.д. и 45° в.д. и отличается от других ее районов наличием практически непрерывной цепи горных сооружений, развитых вдоль побережья, высотой до 3 км. В западной части ЗКМ расположены горные массивы Вестфьелла, Хеймифронтфьелла, Альманнрюгген и массив Борг (рис. 1).

Западная часть Земли Королевы Мод (33КМ) отличается гетерогенной тектонической структурой (Grikurov, Leychenkov, 2012). В ее пределах выделяется древний кратон Грюнехогна с возрастом 3 млрд лет, который рассматривается как часть Каапвальского кратона (Elliot, Fleming, 2000; Luttinen, Furnes, 2000), и ограничивающий его на востоке и юго-востоке мезопротерозойский подвижный пояс Мод – антарктическое продолжение африканского пояса Наталь (рис. 1). Кратон Грюнехогна перекрыт метаморфизованными осадочно-вулканогенными отложениями супергруппы Ричерфьелла мезопротерозойского возраста (Moyes et al., 1995; Groenewald et al., 1995).

В пределах ЗЗКМ плюмовый магматизм представлен интрузиями основного состава и эффузивными комплексами, пик проявления которых предполагается около 180 млн лет назад (Riley et al., 2005; Heinonen, Luttinen, 2008; Heinonen et al., 2010; Luttinen et al., 2015). Мезозойские платобазальты обнаружены в горах Вестфьелла, Кирванвегген и Хеймифронтфьелла (рис. 1). Наиболее значительные по объему базальтовые излияния представлены в горах Вестфьелла и на юге гор Кирванвегген (Harris et al., 1990). Мощность разрезов лавовых потоков достигает 900 метров на севере и 400 метров на юге гор Вестфьелла при общем падении на запад под углом  $10^{\circ}$  (Furnes et al., 1987). Платобазальты секутся дайками и силлами долеритов и интрузиями габброидов (Spaeth, Schüll, 1987). Основание лавовых потоков в горах Вестфьелла не обнажается, но в остальных регионах эти базальты лежат на палеозойских континентальных осадках перекрывающих докембрийский фундамент (Furnes et al., 1982, 1987). Долеритовые дайки распространены также в горах Кирванвегген и Альманрюгген (рис. 1).

Гетерогенность составов магматических пород: от мафических даек и силлов до щелочноультраосновных и кислых (лампроиты, субще-



**Рис. 1.** Модифицированная геологическая карта (Heinonen et al., 2010) региона западной части Земли Королевы Мод (ЗЗКМ). *1* – Выходы горных пород из подо льда: а – архейские ранитоиды (З мдрд лет), б – мезопротерозойский вулканогенно-осадочный комплекс (супергруппа Ричерфьелла; 1130–1100 млн лет), частично интрудированный дайками долеритов юрского возраста, в – мезопротерозойские гнейсы (1200–1000 млн лет), частично интрудированные дайками долеритов юрского возраста, г – юрские базальты и долеритовые дайки; *2* – архейский кратон (преимущественно по геофизическим данным); *3* – протерозойский подвижный пояс с раннепалеозойской тектоно-термальной переработкой (по геологическим и геофизическим данным); *4* – граница тектонических провинций; *5* – места отбора проб базальтов и долеритовых даек (указаны номера проб).

лочные маймечиты, кварцевые диориты), также как присутствие высокомагнезиальных обедненных несовместимыми элементами магм на фоне разнообразия геохимических типов (Luttinen et al., 2002; Riley et al., 2005; Heinonen, Luttinen, 2008; Luttinen et al., 2015), подчеркивает всю сложность процесса генерации магм от их зарождения до кристаллизации. Для восстановления условий магмогенерации и состава первичных расплавов наибольший интерес представляют наиболее магнезиальные, более высотемпературные разности пород, слабо контаминированные в процессе кристаллизации (Howarth, Harris, 2017; Hole, 2018). Породы наиболее раннего возраста представлены только в районе гор Альманнрюгген (Riley et al., 2005). Изученные нами образцы пород долеритовых даек Земли Королевы Мод были отобраны 33 Российской Антарктической Экспедицией, а их местоположение показано на рис. 1.

### ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Валовые составы базальтов (табл. 1) получены методом XRF в ГЕОХИ РАН на рентгеноспек-

тральном флюоресцентном спектрометре AXIOS Advanced (PANalytical B.V.). Прибор оснащен рентгеновской трубкой с Rh анодом, мощностью 3kW сканирующим каналом с кристаллами-анализаторами (PE-002-C, PX-1, GeIII-C, LIF-200, LIF-220) и детектирующим устройством. Пробы для анализа были изготовлены путем прессования в таблетки диаметром 20 мм растертого до 200 меш исходного материала весом 300 мг с добавлением в качестве связывающего вещества полистирола в соотношении 5 : 1. Из отдельной навески определяли потери при прокаливании.

Содержание литофильных элементов определялось в Центральной Аналитической Лаборатории ГЕОХИ РАН (Москва) по разработанной оригинальной методике разложения геологических образцов в открытой системе проб массой 100 мг, краткое описание которой приведено ниже. Взвешенный образец помещался в тефлоновый стакан объемом 60 мл со сферическим дном. К образцу добавляли концентрированную кислоту: 4 мл HF и 1 мл HNO<sub>3</sub>, стакан плотно закрывали массивной крышкой, и помещали в предварительно нагретый до температуры 50°С блок объемного нагрева с контроллером температуры и оставляли на 72 ч. Вместе с пробами неизвестного состава выполняли разложение и стандартных образцов (BCR-2 и BHVO-2). Для оценки предела определения элементов процедуру проводили и для холостых проб. После разложения пробы упаривали при температуре 140°С до влажных солей. К охлажденным пробам добавляли по 2 мл HF и 0.5 мл HClO₄ (концентрированные), стаканы закрывали крышками с вмонтированным воздушным холодильником и оставляли на 12 часов при температуре 140°С. По окончании этой операции пробы упаривали до влажных солей. Затем добавляли смесь концентрированных кислот: 1.5 мл HNO<sub>3</sub> и 1 мл HCl и нагревали пробы до полного растворения солей. После этого проводили упаривание проб до объема ~0.5 мл.

Полученные растворы переносили в полиэтилено вые пробирки, доводили до объема 25 мл, используя 2% раствор азотной кислоты. Для ИСП-МС анализа полученные растворы дополнительно разбавляли в 20 раз 2%-м раствором азотной кислоты. Для контроля дрейфа чувствительности спектрометра при проведении измерений в растворы перед измерением добавляли индий в качестве внутреннего стандарта. Концентрация внутреннего стандарта в пробах составляла 10 мкг/л. В работе использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой XSeries II (Thermo Scientific) с рабочими параметрами анализа: выходная мощность генератора 1400 Вт, расход плазмообразующего газа (Ar) 13 л/мин, вспомогательного 0.95 л/мин, расход Ar через распылитель 0.87 л/мин, расход образца 0.8 мл/мин. При таких

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

настройках прибора уровень оксидных ионов  $CeO^+/Ce^+$  не превышает 2%, а относительная доля двухзарядных ионов (Ва<sup>++</sup>/Ва<sup>+</sup>) не превышает 3%. Измеренные спектры обрабатывали с помощью программы iPlasmaProQuad (ГЕОХИ РАН), которая обеспечивает импорт всех измеренных данных в базу данных MS Access и их последующую обработку средствами базы данных (система из примерно 60 запросов, включающих расчеты). Обработка включает построение градуировочных зависимостей, расчеты концентрации изотопов, введение поправок на внутренний стандарт, функции контроля правильности измерений, оценка неопределенности результатов (учет накопления погрешности на различных этапах анализа), консолидация данных, проверка правильности анализа стандартных образцов и другие функции.

Химический состав оливина и ортопироксена изучался в выделенных из образцов зернах на микрозонде JEOL JXA 8230 в Институте Наук о Земле (ISTerre), Университет Гренобль-Альпы по методике высокоточного определения элементов-примесей (Batanova et al., 2015) (табл. 2). По этой методике в зернах оливина в дополнение к макрокомпонентам (Mg, Fe, Si) измерялись концентрации примесных элементов Na, Al, P, Ca, Ti, Ni, Mn Zn, Cr и Co. Применялись следующие параметры анализа: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда (измерялся на чашке Фарадея) 900 нА. Измерение примесных элементов производилось на пяти спектрометрах с дисперсией по длинам волн, главных элементов - на энерго-дисперсионном спектрометре. Время анализа одной точки составляло 12 минут. Вместе с образцами через каждые 30 точек производилось 3-х кратное измерение оливина Сан Карлос USNM 111312/44 (Jarosewich et al., 1981), используемого в качестве контрольного образца. Это позволяло контролировать и корректировать дрифт прибора. Воспроизводимость анализа, оцененная на контрольном образце оливина как 2 стандартных отклонения от среднего, для большинства примесных элементов составляет 4-10 г/т, для натрия 15 г/т, а для главных элементов 300 г/т Fo минала.

Изотопный состав Sr, Nd, Pb в долеритах определялся в ЦИИ ФГБУ "ВСЕГЕИ", Санкт-Петербург (табл. 1). Химическая сепарация элементов осуществлялась хроматографическим методом на ионообменных колонках по описанной ранее методике (Luchitskaya et al., 2017). Холостой опыт в период выполнения анализов не превышал 0.01 и 0.1 нг для Rb и Sr, и 0.02 нг для Sm, Nd, и 0.01 нг для Pb. Содержания элементов определялись методом изотопного разбавления с добавлением калиброванного изотопного трассера. Измерения изотопного состава элементов проводились на многоколлекторном твердофазном масс-спектрометре TRITON (ЦИИ ВСЕГЕИ) в статическом ре-

ДОД
оролевы N
и Ко
Земл
зцах
oбpa
в изученных
х отношений і
И ИЗОТОПНЫ
т) элементов
іримесных (г/
б), п
Mac. 9
і главных (
Содержания
<b>-</b>
аблица

	33912-1	49.73	1.69	15.32	11.80	0.16	6.88	10.45	2.02	0.26	0.20	98.52	0.13	0.68	6.17	334	23.2	65.0	3.10	271	5.00	13.7	11.3	3.55
	33913-4	49.66	1.93	13.59	13.25	0.17	6.64	10.31	2.26	0.26	0.30	98.37	0.12	0.76	47.5	342	33.5	192	12.4	713	26.0	55.2	30.0	6.76
	33913	49.67	1.71	14.61	12.67	0.16	6.73	9.61	2.52	0.52	0.27	98.48	0.21	0.66	9.20	199	30.8	128	5.78	1212	69.2	133	54.0	8.59
	33918	48.41	2.30	15.81	13.21	0.17	5.61	8.53	3.03	0.99	0.42	98.46	0.33	0.54	14.3	534	29.2	180	9.27	775	21.9	51.3	31.3	7.15
Зец	33912-2	49.59	1.50	15.59	11.45	0.15	06.9	10.65	2.28	0.32	0.19	98.63	0.14	0.68	5.58	349	20.8	58.7	2.88	181	4.60	12.4	10.3	3.25
O6pac	33909-3	54.56	1.26	12.07	11.26	0.17	5.47	12.02	1.37	0.30	0.19	98.66	0.22	1.00	5.04	322	19.2	54.7	2.67	165	4.24	11.5	9.6	2.97
	33909-2	51.50	1.55	14.42	13.11	0.19	4.63	9.87	2.43	0.54	0.22	98.47	0.22	0.68	9.05	194	29.9	123	5.59	192	10.6	24.4	15.9	4.44
	33807-3	51.29	1.61	14.97	12.18	0.17	5.29	9.67	2.40	0.80	0.21	98.58	0.34	0.65	9.24	218	11.7	50.3	2.16	633	4.08	10.2	7.20	2.03
	33905-7	49.65	3.29	9.61	13.22	0.17	10.90	9.37	1.61	0.31	0.23	98.35	0.19	0.97	7.49	241	31.4	215	7.42	70.1	8.99	25.5	22.2	7.12
	33921-5	49.39	2.62	11.17	13.14	0.17	11.04	8.59	1.71	0.42	0.26	98.50	0.24	0.77	10.2	246	34.0	179	7.29	125	12.0	30.7	21.8	6.65
Компонент		SiO <sub>2</sub>	$TiO_2$	$Al_2O_3$	FeO	MnO	MgO	CaO	$Na_2O$	$K_2O$	$P_2O_5$	сумма	$K_2O/Na_2O$	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rb	Sr	7	Zr	Nb	Ba	h La	Ce	Nd	Sm

312

Таблица 1. Окончание

33912-1 0.062 2.14 0.241.28 0.260.081.45 0.62 0.12 1.342.14 ЮН ОН 0.31 ЮН ОН OH ЮH ЮH OH ОH OH 33913-4 0.164 0.53 5.320.92 1.75 3.57 5.16 1.80 3.48 6.27 0.7 2.01 HО HО HО HО ЧO E0 Ð θH E0 0H 33913 0.521 2.49 0.184.65 5.35 2.12 4.59 32.59 8.38 1.26 4.07 10.6 ЮН OH OH OH OH OH HО ЭH ΕO ЭH 0.704965  $37.4313\pm8$ 0.512281  $0.512446 \pm 2$  $17.5817 \pm 4$  $15.5192 \pm 4$  $0.705167 \pm$ 17.4679 15.5136 37.2860 33918 0.0660.482.78 4.76 0.62 5.23 1.33 0.343.34 0.41 2.37 9.81  $37.0196 \pm 54$  $17.4743 \pm 25$  $15.3934\pm22$ 0.705181 0.512579  $0.705311 \pm 2$  $0.512800\pm2$ 36.9625 33912-2 17.4266 1162.3911 0.0280.060.281.840.25 2.18 0.221.49 1.93 1.28 5.71 0.11 Образец  $39.0182 \pm 16$  $0.711204 \pm 3$  $18.9961 \pm 7$  $15.6611 \pm 6$ 0.711120 0.512176  $0.512351 \pm 2$ 18.9446 38.9622 33909-3 15.6585 0.027 Примечания. Изотопные данные со \* пересчитаны на возраст их излияния – 180 млн лет. 0.25 0.065.38 0.260.200.12 2.13 I.17 1.77 1.72 1.51  $37.3570 \pm 28$  $17.5434 \pm 12$  $15.5130 \pm 11$ 0.705152  $0.705268 \pm 3$ 0.512541  $0.512767 \pm 2$ 33909-2 15.5066 17.4156 37.1538 0.073 0.494.24 5.76 0.473.23 1.39 3.51 0.41 1.73 1.51 0.31 $37.6284 \pm 30$ 0.708005 0.512528  $0.708338 \pm 3$  $17.8922 \pm 9$  $15.5483 \pm 9$  $0.512729 \pm 2$ 15.5429 33807-3 17.7828 37.5302 0.061 7.94 0.200.78 0.16 1.29 0.22 0.082.00 l.08 0.16 1.39 $37.6479 \pm 96$  $0.706548 \pm 11$  $15.3847 \pm 29$  $17.5882 \pm 27$ 0.706308 0.512589  $0.512815 \pm 3$ 37.4034 33905-7 17.3651 15.3737 0.126 2.37 2.49 0.346.03 0.73 2.20 0.940.282.98 11.60 0.38  $38.0780 \pm 60$  $15.5356 \pm 19$ 0.704865  $17.5382 \pm 17$ 0.512488  $0.705185 \pm 5$  $^{143}Nd/^{144}Nd \pm 2\sigma 0.512710 \pm 2$ 3921-5 37.7939 17.3268 15.5251 0.120 2.26 2.90 0.415.320.72 2.841.400.342.52 0.82 0.48 $^{206}Pb/^{204}Pb\pm 2\sigma$  $^{207}Pb/^{204}Pb{\pm}2\sigma$  $^{208}Pb/^{204}Pb{\pm}2\sigma$ Компонент  $^{87}\mathrm{Sr}/^{86}\mathrm{Sr}\pm2\sigma$ <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd\* <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb\*  $^{207}$ Pb/ $^{204}$ Pb\*  $^{208}$  Pb/ $^{204}$  Pb\*  $^{87}Sr/^{86}Sr^{*}$ Nb/Yb Th/Yb Ce/Pb U/Pb Ч Ец Ł Ξ Ηf Га å ГЕОХИМИЯ Nº 4 2021 том 66

	Составы орт	опироксенов, содержа	цих оливины	
		33921-5		33905-7
Компоненты	ZKM-gr170_ol1	ZKM-gr163_ol1	ZKM-gr163_ol2	ZKM-gr_ol1
		содер	жания	
SiO <sub>2</sub>	55.75	55.95	54.82	45.75
$Al_2O_3$	0.97	1.08	1.41	0.37
TiO <sub>2</sub>	0.33	0.30	0.43	0.10
FeO	9.12	7.86	10.48	11.47
MnO	0.17	0.12	0.19	0.15
MgO	31.75	32.85	30.18	42.73
CaO	1.71	1.41	2.23	0.02
Mg#	86.12	88.16	83.70	86.91
$Cr_2O_3$	0.50	0.50	0.54	0.18
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.04	0.05	н.о.
NiO	0.13	0.19	0.14	0.43
Сумма	100.46	100.32	100.47	101.36
-	(	оставы оливинов из н	ИХ	I
Fo	83.69	86.99	84.58	87.26
SiO <sub>2</sub>	39.56	40.27	39.88	40.06
$Al_2O_3$	0.04	0.03	0.04	0.04
FeO	15.37	12.49	14.66	12.19
MnO	0.19	0.15	0.18	0.15
MgO	44.24	46.86	45.13	46.90
CaO	0.26	0.23	0.26	0.22
NiO	0.41	0.53	0.44	0.53
$Cr_2O_3$	0.07	0.08	0.07	0.06
сумма	100.14	100.64	100.66	100.14
100*Mn/Fe	1.24	1.22	1.24	1.23
100*Ni/Mg	1.21	1.46	1.27	1.46
Ni/(Mg/Fe)/1000	1.45	1.42	1.45	1.38
100Ca/Fe	1.54	1.70	1.62	1.62
X <sub>px</sub> Mn/Fe	0.91	0.96	0.90	0.94
Mn/Fe	0.01	0.01	0.01	0.01
NiO/(MgO/FeO)	0.14	0.14	0.14	0.14
X <sub>px</sub> Mn	0.91	0.96	0.91	0.94
X <sub>px</sub> Ni	1.07	1.04	1.07	1.00

Таблица 2. Составы оливинов и ортопироксенов их содержащих

Примечания. Оксиды даны в мас. %.Параметры, отвечающие доли плавления пироксенитового источника в расплавах, расчитаны по формулам, предложенным в работе (Sobolev et al., 2007) и приведенным в тексте.

жиме. Для нормализации использовались природные значения отношения <sup>88</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 8.375209 и <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 0.7219. Для контроля качества измерений регулярно производилось измерение изотопного состава стандарта JNdi-1: <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 0.512109  $\pm$  0.000006 (n = 22), NIST-981: <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 16.913  $\pm$  0.001, <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 15.451  $\pm$  0.001, <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 36.594  $\pm$  0.001 (n = 12), NBS-987 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 0.710225  $\pm$  12 (n = 12).

# ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ДОЛЕРИТОВ 33КМ

На рис. 2 показаны вариации содержаний  $TiO_2$  и  $K_2O$  (табл. 1) в зависимости от MgO изученных базитов западной части ЗКМ в сравнении с общими вариациями плюмовых магм, развитых в южной Африке (провинция Кару) и восточной Антарктиде (Земля Королевы Мод). Как видно, большая часть образцов относится к низко-Ті ти-



**Рис. 2.** Составы изученных базальтов (табл. 1) и сравнительная характеристика высоко и низко-Ті типов магм, развитых в пределах провинции Кару в южной Африке и на Земле Королевы Мод по данным (Luttinen, 2018). Составы изученных Fe-пикритов массива Альманнрюгген лежат в области высоко-Ті базальтов. Базальты: *1* – 3KM, *2* – провинции Кару, *3 – обр.* 33921-7, 333905-7, массив Альманнрюгген, *4* – другие изученные образцы 33KM (рис. 1).

пу магм, широко распространенному в пределах провинций Кару и ЗКМ, типичными представителями которого, могут служить мезозойские долериты дайкового комплекса Мурен (на рис. не показан), расположенного в западной части ЗКМ (Vuori et al., 2003). Большая часть этих пород представляет сильно дифференцированные разности, содержание MgO в которых падает от 7 до 2 мас. %.

Наиболее магнезиальными и наиболее перспективными для реконструкции первичных расплавов оказались образцы долеритов массива Альманнрюгген с содержанием MgO, достигающим 12 мас. %. Они попадают в группу базальтов



обр. 33921-5

обр. 33905-7

**Рис. 3.** Включения оливинов Fo<sub>85</sub> и Fo<sub>87</sub> в ортопироксенах образцов 33921-5 и 33905-7 долеритов массива Альманнрюгген (табл. 2).

с повышенным  $TiO_2$ , но при этом с достаточно низким содержанием  $K_2O$  (рис. 2). Согласно приведенным в статье (Luttinen et al., 1998) составам пород, долериты массива Альманнрюгген относятся к высокожелезистым магнезиальным базитам.

Долериты, представленные образцами 33921-7 и 333905-7, массива Альманнрюгген состоят на 40-60 об. % из плагиоклаза, ортопироксена (около 20 об. %), клинопироксена (около 10 об. %) и рудных минералов. Ортопироксен являлся ликвидусной фазой наряду с оливином. Оливин (около 1-3 об. %) образует мелкие округлые редкие зерна, иногда, скопления зерен в основной массе. В отдельных случаях, наличие оливина предполагается по форме выделений и вторичным продуктам нацело измененных кристаллов (33905-7). Основная масса состоит из микрофенокрист плагиоклаза, титаномагнетита и оливина, частично измененных (развитие вторичных амфиболов по ортопироксену и оливину, частичная соссюритизация плагиоклаза, появление хлорита). В отдельных кристаллах ортопироксена обнаружены включения высокомагнезиального и высоконикелистого оливина (рис. 3).

По содержанию главных компонентов составы долеритов 33921-7 и 333905-7 в среднем имеют:  $SiO_2 - 49.4$ ,  $TiO_2 - 3$ , MgO - 11,  $Al_2O_3 - 10.5$ , FeO - 13.2, CaO - 9,  $Na_2O - 1.65$ ,  $K_2O - 0.35$  (мас. %) и лежат в поле составов высокотитанистых и высокожелезистых базальтов провинции Кару. Надо подчеркнуть, что другие изученные образцы коррелируют с дифференцированными разностями плюмовых магм ЗКМ и распространены южнее провинции Альманнрюгген, и могут быть отнесены к производным низкотитанистых магм. Интервал концентраций TiO<sub>2</sub> составляет 1.6–2.3 мас. % (при MgO 4.6–6.9 мас. %.). Несмотря на отчетливо проявленные вторичные изменения пород, содер-

жание  $K_2O$  в них варьирует от 0.3 до максимально 1 мас. %.

Ранее было показано, что в пределах гор Вестфъелла и Альманнрюгген встречены магнезиальные базальты высокотитанистого и высокожелезистого типа с характерным, кумулятивным трендом обогащения магнием (Riley et al., 2005; Heinonen, Luttinen, 2008; Heinonen et al., 2010; Luttinen et al., 2015). Данная группа магм (тип G-3 по (Lambart et al., 2013) отличалась присутствием вкрапленников оливина с включениями ортопироксена и была обнаружена в горах Альманнрюгген. Изученные долериты образцов 33921-7 и 333905-7 в отличие от этих магм характеризуются кристаллизацией магнезиального ортопироксена с включениями мелких зерен магнезиального оливина (рис. 3). В тоже время по содержанию основных компонент и рассеянных элементов и те, и другие магмы близки между собой (рис. 4).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ОЛИВИНОВ И РАВНОВЕСНЫХ С НИМИ ОРТОПИРОКСЕНОВ

Ортопироксены долеритов массива Альманнрюгген (табл. 2) близки по составу к ранее изученным из высокожелезистых магнезиальных пород, распространенных в провинциях Кару и ЗКМ, предположительно связанных с плавлением пироксенитового источника (Kamenetsky et al., 2017). Магнезиальность изученного ортопироксена варьирует в интервале  $Mg_{at}$ # 84—88 и соответствует условиям равновесной кристаллизации с оливином состава Fo<sub>84-87</sub>. При уменьшении магнезиальности в ортопироксене наблюдается увеличение содержания TiO<sub>2</sub> от 0.26 до 0.43, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0.9 до 1.4, CaO от 1.4 до 2.2 и падение содержания SiO<sub>2</sub> от 56 до 54.8 (мас. %).



**Рис. 4.** Вариации главных элементов в Fe-пикритах, связанных с плавлением пироксенитового источника. Составы: *I* – железистых пикритов по данным (Luttinen, 2018); *2* – железистых пикритов (тип G-3, Lambart et al., 2013), развитых в районе массива Альманнрюгген; *3* – расчетных модельных первичных расплавов, связанных с плавлением пироксенитовой мантии (Lambart et al., 2013); *4* – изученных образцов прикритовых базальтов (табл. 1).

В зернах ортопироксена (обр. 33921-7 и 333905-7) были обнаружены мелкие кристаллики оливина (табл. 2, рис. 3), состав которых приведен на серии рисунков (рис. 5). Главная особенность состава этого оливина - повышенные содержания никеля, что обычно отличает оливин плюмовых магм пироксенитового источника (Sobolev et al., 2005, 2007). Так, тренды эволюции состава оливинов массива Альманнрюгген близки трендам составов для оливинов плюмовых магм провинции Кару (район Летабо) в Южной Африке и Сибири (рис. 5), для которых связь с плавлением пироксенитового источника не вызывает сомнения (Sobolev et al., 2007; Kamenetsky et al., 2017). Несмотря на то, что оливины сибирских траппов (Гудчихинская свита) более фракционированы, экстраполяция их составов до оливинов, равновесных с мантийным источником, указывает на близость составов с изученными оливинами массива Альманнрюгген. Оливины Гудчихинской свиты относятся к ранней стадии проявления Сибирского плюма, и, как было показано, связаны с плавлением безоливинового источника (Соболев и др., 2009). Базитовый маг-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

матизм района Летабо датируется возрастом 184.2-181.2 млн лет (Duncan et al., 1997), т.е. относится к ранним проявлениям плюма Кару в Южной Африке. Оливины из магнезиальных оливин-порфировых пород района Летабо (Kamenetsky et al., 2017) по содержанию Ni, Mn и Ca сопоставимы с составами изученных нами оливинов (рис. 5). С уменьшением магнезиальности от 87 до 84 форстеритового минала в оливинах ЗКМ содержание NiO падает от 0.5 до 0.4 мас. %, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0.78 до 0.68, а MnO увеличивается от 0.15 до 0.19 мас. %. На рис. 5е видно, что по значениям 100 × Mn/Fe-Ni/(Mg/Fe)/1000 железистые пиктриты массива Альманнрюгген попадают в поле магм, производных пироксенитовой мантии. Оливины из расплавов, равновестных с перидотитовым источником, отличаются наивысшими 100 Mn/Fe и наименьшими Ni/(Mg/Fe)/1000), а поле составов оливинов из расплавов из пироксенитового источника - наибольшими Ni/(Mg/Fe)/1000 и наименьшими 100 Mn/Fe. Расчет доли пироксенита в источнике по соотношению Ni и Mn в оливине, согласно предложенным (Sobolev et al., 2007) формулам:  $X_{Px}Ni = 10.54 \times NiO/(MgO/FeO) - 0.4368;$ 



**Рис. 5.** Вариации примесных элементов в оливинах массива Альманнрюгген, базитов провинции Кару и пироксенитовых магм Сибирского плюма (a-a – вариации содержания  $Al_2O_3$ , NiO,  $Cr_2O_3$ , CaO, MnO в зависимости от состава оливина. Составы оливинов из базальтов района Кару (треугольники), Сибирского плюма (точки), Альманнррюген (треугольники) образуют устойчивые поля. Повышенные содержания этих элементов в изученных образцах близки их содержанию в сибирских траппах, связанных с плавлением пироксенитового источнкика. Данные по траппам Кару и Сибирского плюма из работ (Sobolev et al., 2007; Соболев и др., 2009). е) вариации состава оливинов на графике в координатах 100Mn/Fe–Ni/(Mg/Fe)/1000 (Sobolev et al., 2007), который позволяет идентифицировать пироксенитовый и перидотитовый источники для первичных расплавов (показаны полями). Нормированные содержания примесных элементов в оливине на содержания Fe и Mg/Fe в нем позволяют оценить их концентрации в оливинах с одинаковым содержанием Fe и Mg/Fe, что дает избежать эффектов дифференциации расплавов, и отражают реальные вариации Ni и Mn в расплавов.

 $X_{Px}Mn = 3.483 - 2.071 \times (100Mn/Fe)$  приводит к величине плавящегося пироксенита, близкой к 100%, т.е. составы изученных нами магм могут соответствовать исходному составу пикритовых расплавов, образованных при плавлении безоливинового источника.

#### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПЛАВОВ

Вариации нормированных к примитивной мантии содержаний литофильных элементов в изученных образцах приведены на рис. 6а, из ко-



**Рис. 6.** Характер распределения литофильных элементов в изученных базальтах (а) базальты гор Вестфъелла и Альманнрюгген (б) распределение литофильных элементов в магмах гор Альманнрюгген (обр. 33921-5, 33905-7) в сравнении с их содержаниями в стеклах южной Атлантики (S18-60/1 – Kamenetsky et al., 2001) и Сибирскими траппами, производными плавления пироксенитовой мантии (Соболев и др., 2009). Литофильные элементы нормированы по (Sun, McDonough, 1989).

торого видна большая дисперстия в составах, что ранее отмечалась при изучении потоков базальтов ЗКМ (Luttinen et al., 1997, 1998). В отличие от изученных базальтов массивов Кирванвегген и Вестфьелла (табл. 1), высоко-магнезиальные долериты массива Альманнрюгген обладают выдержанным слабообогащенным спектром литофильных элементов:  $(La/Sm)_n = 0.9-1.1$  (рис. 6а). Для сравнения на диаграмме показаны спектры распределения примесных элементов в лавах Сибирских траппов, связанных с плавлением пироксенитового источника (рис. 6б). При общем сходном

виде распределения Сибирские траппы отличаются повышенными содержаниями наиболее несовместимых элементов по сравнению со стеклом андезитового состава, образованного, вероятно, при плавлении фрагмента литосферы суперконтинента Годвана в условиях спрединговой зоны южной Атлантики (Kamenetsky et al., 2001). Состав этого стекла часто используется в качестве референсного, как доказательство плавления типичной мантии южной части суперконтинента Гондвана, которая в мезозойское время была подвержена плюмовому воздействию.

На рис. 7 показаны вариации изотопных характеристик базальтов массивов Альманнрюгген и Вестфьелла (табл. 3) в сравнении с их вариациями в магмах провинций Кару и ЗКМ. Изученные образцы лежат в поле обогащенных разностей магм этих провинций (рис. 7а) и отличаются от деплетированных базальтов ЗКМ. Надо отметить, что выявленная изотопная систематика высоко- и низкотитанистых магм южной Африки не нашла подтверждения в составе магм Антарктиды, где указанные типы магм могут быть как деплетированными, так и обогащенными. Однако, важным представляется, что изотопные составы обр. долеритов 33921-7 и 333905-7 на диаграммах изотопного состава в координатах <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb vs. <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb и <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb vs. <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (рис. 7б, 7в) попадают в поле высокотитанистых базальтов Южной Африки, и значимо отличаются от других базальтоидов ЗКМ (Heinonen et al., 2010; Kamenetsky et al., 2017). Они близки ранее упоминавшемуся базальту провинции Летабо (Нуанетси). Изотопные характеристики изученных образцов долеритов массива Альманнрюгген отличаются пониженными величинами изотопных отношений <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb: 17.33–17.37, <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb: 15.37–15.52, <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb: 37.40-37.79 и относительно повышенными значениями <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd: 0.51249–0.51259 и Sr<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr: 0.7049–0.7063, которые в первом приближении могут рассматриваться как характеристики пироксенитового мантийного источника обогащенных магм (рис. 7). Наиболее сходными изотопно-геохимическими параметрами обладает базитовая (океаническая) кора или базитовый эклогит, который имеет одновременно и черты

деплетированного литофильными элементами источника (пониженные значения  $^{206}Pb/^{204}Pb$ ) и определенного обогащения некоторыми элементами (например, рубидием, как результат повышенные значения  $^{87}$ Sr/ $^{86}$ Sr за счет осадочной составляющей (Hawkesworth, et al., 1984).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Участие пироксенитового источника в образовании траппов плюмовой природы предполагается и рассматривается в ряде современных научных статей (Hirschmann, Stolper, 1996; Elkins et al., 2019; Соболев и др., 2009), тем не менее, однозначные и прямые доказательства его существования редки, поскольку он устойчив в узких пределах Р-Т условий (Соболев и др., 2009). Многочисленные работы указывают на присутствие вещества этого источника в различных пропорциях в родоначальных магмах (Lambart et al., 2012; Matzen et al., 2017; Søager et al., 2015; Yang et al., 2016), но только благодаря выполненным нами исследованиям удалось обнаружить непосредственно магмы, практически не подвергшиеся дифференциации, связанные с плавлением пироксенита, и тем самым впервые доказать реальность их существования. Появление подобных магм на начальных стадиях проявления плюма может отражать именно вещественный состав поднимающейся расплавленной плюмовой магмы, достигающей поверхности. Экспериментальные исследования плавления пироксенитов при лавлениях 20-25 кбар показали возможность сvществования расплавов, близких по составу к исследованным нами образцам (Lambart et al., 2013, 2016). В работе (Heinonen et al., 2013) показано, что при формировании первичных расплавов ферропикритов массива Альманнрюгген в процессе их фракционирования принимал участие наряду с оливином и ортопироксен. Составы модельных первичных расплавов, которые были рассчитаны, исходя из добавления к составам базальтов порций отфракционированного оливина и ортопироксена в соотношении (2-3% Fo<sub>84</sub> + 6-9% Opx), оказались близки к составам долеритов 33921-7 и 333905-7 (рис. 4). Поскольку эти составы близки

**Рис.** 7. Изотопная характеристика расплавов, связанных с плавлением пироксенитового источника. (a) Sr-Nd изотопная систематика базальтов массивов Альманнрюгген и Нуанетси в сравнении с высоко- и низко Ti- магм провинций Кару и Земли Королевы Мод. Показаны составы магм: 1 -Кару (южная Африка), 2 -Земли Королевы Мод. Показаны составы магм: 1 -Кару (южная Африка), 2 -Земли Королевы Мод. 3 -пикриты гор Альманнрюгген (табл. 1), 4 -базальты ЗКМ (табл. 1). Изотопные составы Nd, Sr пересчитаны на время излияния (180 млн лет назад). (б, в) вариации изотопных отношений в магмах, связанных с плюмом Кару. 1-2 -базальты Южной Африки: 1 - высоко-Ti, 2 -низко-Ti; 3-базальты и долериты Земли Королевы Мод различных геохимических типов; 4 -пикриты гор Альманнрюгген (табл. 1); 5 -базальты и долериты гор Вестфьелла, ЗКМ, 6 -высоко-Ti-высоко-Fe базальты района Нуанетси; 7 -обогащенные модельные (ЕМ I, ЕМ II, НІМU) и (DM) деплетированный источники по (Armienti, Longo 2011). Аббревиатура L-Ti обозначает низкотитанистые базальты, H-Ti -высокотитанистые базальты. Составлено по данным табл. 1 и работ (Heinonen et al., 2016; Luttinen, 2018; Luttinen et al., 2015) для Земли Королевы Мод и (Ellam, Cox, 1989; Heinonen et al., 2014, Jourdan et al., 2004) для Южной Африки.



модельным первичным расплавам, в первом приближении, они могут представлять собой недифферинцированные расплавы, образованные за счет плавления пироксенитового источника. Подобные расплавы отличаются достаточно низким содержанием MgO около 10 мас. %, что характерно и для состава изученных пород. В свою очередь, расплавы – производные пироксенитов, должны характеризоваться более низкими содержаниями SiO<sub>2</sub> и высокими FeO, а также высокими отношениями CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Elkins et al., 2019). Но, для расплавов массива Альманнрюгген это не типично, что определяется существенной гетерогенностью состава эклогитов, преобразуемых в пироксенит при подъеме мантийного диапира. Поэтому полученная характеристика, геохимическая и изотопная, изученных образцов рассматривается нами как отражающая состав пироксенитового источника магм, образовавшихся под воздействием мезозойского плюма Кару на нижние части литосферы или в самом поднимающемся плюме.

Магмы Южной Африки и западной части ЗКМ, связанные с плюмом Кару, показывают существенную гетерогенность геохимических характеристик. Подобная гетерогенность плюмовых магм подтверждается многочисленными исследованиями состава магматитов изверженных провинций Земли самого разнообразного возраста (Cox, 1989; Courtillot, Renne, 2003; Encarnación et al., 1996; Elliot, Fleming 2000; Jourdan et al., 2007; Heinonen et al., 2013; Callegaro et al., 2013; Соболев и др., 2009 и др.). Причинами ее возникновения могут быть как ассимиляция разнообразных коровых пород, так и деламинация корневых частей литосферы при плюмовом воздействии, плавление низких степеней нижних частей литосферы и последующее смешение различных типов магм в различных пропорциях. Выделить какой-либо один предпочтительный или превалирующий механизм достаточно трудно. Однако детальное изучение магматизма Гавайского архипелага (гавайский плюм развивался и продолжает развиваться в условиях утоненной океанической литосферы), а также Сибирских траппов (проявление плюма в условиях утолщенной литосферы) показало, что мантийные плюмы могут нести большое количество фрагментов пироксенитов, плавление которых устанавливается по геохимическим признакам ликвидусных оливинов (Sobolev et al., 2007; Соболев и др., 2009; Yang et al., 2016). Температуры образования расплавов массива Альманнрюгген из мантийного пироксенита, определенные различными методами, варьируют в интервале 1500-1700°C (Hole, 2015; Heinonen et al., 2015). Мантийная струя, согласно модели (Sobolev et al., 2007), содержащая около 10-15% рециклированного эклогита, начинает плавиться на глубинах около 200 км, образуя расплавы, обогащенные SiO<sub>2</sub>, которые в дальнейшем реагируют с перидотитом,

формируя гибридный пироксенит (Sobolev et al., 2007). Численное моделирование процесса показало, что поднимающийся мантийный плюм должен иметь потенциальную температуру не ниже 1650°С (Соболев и др., 2009). Образование теплового пограничного слоя между относительно холодной истошенной литосферой и горячим ядром мантийной струи не позволяет литосфере прогреться до температуры струи даже в течение 10 млн лет и не может привести к плавлению литосферной мантии. Поэтому пироксенит литосферы не может являться источником расплавов массива Альманнрюгген. Более вероятным сценарием представляется, что поднимающийся мантийный плюм уже содержал примесь фрагментов плотной рециклированной коры (Stroncik, Devey, 2011; Day et al., 2009). Появление расплавов, обогащенных Ті, Fe, и Mg, связано с плавлением чисто пироксенитового источника, что должно происходить на ранней стадии внедрения плюма, поскольку иначе они смешивались бы с расплавами, производными перидотитовой мантии. Несмотря на то, что надежных геохронологических данных мало, пикритовые магмы массива Альманррюгген (типичным представителем которых являются долериты обр.33921-7 и 333905-7) с возрастом 190 млн лет (Riley et al., 2005) и массива Вестфъелла с возрастом 183-180 млн лет (Luttenen, Furnes, 2000), вероятно, и отражают эту раннюю стадию.

Как и в случае базальтов гудчихинской свиты Сибирской трапповой провинции, которые соответствуют начальной стадии развития Сибирского плюма с возрастом 250 млн лет, расплавы в районе гор Альманнрюгген имеют сходный специфический характер распределения литофильных элементов (рис. 6). Основная особенность подобных магм – наличие обогащенных Ni ликвидусных оливинов, которые указывают на непосредственную связь с плавлением мантийного пироксенитового компонента в поднимающемся плюме (Соболев и др., 2007, 2009). Этот компонент отличается достаточно ровным спектром нормированных литофильных элементов, с обогащением более несовместимыми элементами относительно более совместимых (Th/Nb)<sub>n</sub>: 1.2-1.17; (Zr/Y)<sub>n</sub>: 4.8-6.2, что определяется присутствием граната в источнике (Hirschmann, Stolper, 1996; Tuff et al., 2005). Магмы подобного состава могли образоваться при 40%-м частичном плавлении пироксенита – продукта реакции частичного расплава (60%) рециклированного эклогита (CRC) и примитивного мантийного перидотита (РМ) (Соболев, 2009).

На рис. 8 показаны изотопные характеристики конечных членов мантийных источников: деплетированного перидотитового (DM), который генерирует расплавы океанического типа без примеси пироксенитовой составляющей, и пироксенитово-



**Рис. 8.** Изотопная характеристика пироксенитового источника по данным пикритовых магм массива Альманнрюгген. Приведены данные для перидотитового источника океанических магм и составы расплавов спрединговых зон района тройного сочленения Буве (Сущевская и др., 2003).

го (Px mantle), плавление которого приводит к появлению расплавов аналогичных расплавам провинции Альманнрюгген. Толеитовые магмы Южной Атлантики района тройного сочленения Буве, приведенные на этом графике, для которых доля мантийных компонентов рассчитана на большом количестве проанализированных оливинов, имеют промежуточный состав и характеризуются различной долей обогащенного пироксенитового компонента в источнике (Мигдисова и др., 2017). Источник пикритовых магм (исходя из состава проанализированных нами образцов), образующихся при плавлении мантии пироксенитового состава, характеризуется следующими параметрами изотопного состава: <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 17.35, <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 15.45, <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 37.5, <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 0.5125 и <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 0.706. В отличие от пироксенитового источника, проявленного в районе горячей точки Буве, плавяшиеся пироксениты начального этапа воздействия плюма Кару-Мод были сушественно обеднены U и Th. Такие изотопные характеристики, как было показано (Сущевская и др., 2019), могли сформироваться в процессе двухэтапного формирования мантийного родительского источника. На раннем этапе, 700-800 млн лет назад, происходило образо-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

вание древнего рециклингового компонента, т.е. океанической коры с примесью осадков. На более позднем этапе начального воздействия плюма происходило преобразование его в мантийный пироксенит за счет взаимодействия с обедненным перидотитом мантии (Сущевская и др., 2019). Древняя субдукция океанической коры при амальгамации суперконтинента Гондвана предполагается разнообразными палеотектоническими моделями развития данного региона в позднем докембрии (Ellam, Cox, 1989; Jacobs et al., 1993; Groenewald et al., 1995; Ferraccioli et al., 2005; Grosch et al., 2007; и др.).

Как указывалось выше, плюмовые магмы могут смешиваться с веществом субдуцированных слэбов, приобретая отличный от типично мантийных производных состав (Weaver et al., 1986; McKenzie, O'Nions, 1983; Zindler, Hart, 1986). В становлении литосферы и земной коры Антарктиды процессы субдукции и плюмовой тектоники играли заметную роль на протяжении протерозоя и фанерозоя (Gorczyk et al., 2018; Veevers, 2012). В позднем протерозое (800–600 млн лет назад) западная часть Земли Королевы представляла собой подвижный пояс (магматическую дугу) с предполага-

емой субдукцией океанической плиты Мозамбикского океана и последующей коллизией континентальных блоков Антарктиды на завершающей стадии амальгамации Гондваны (Pauly et al., 2016; Jacobs et al., 2020). Вещество позднепротерозойских субдуцированных слэбов за счет мантийной конвекции могло влиять на состав раннеюрских плюмовых магм, но, более вероятным представляется, что более поздние геодинамические процессы определили геохимическую специфику плюма Кару. После становления Гондваны в раннем палеозое возникла устойчивая субдукция с активными окраинами Палеопацифики вдоль Западной Антарктиды, Новой Зеландии (с окружающими ее подводными плато) и восточной Австралии. В позднем палеозое – раннем мезозое погружающаяся субдукционная плита определяла режимы сжатия и растяжения антарктической литосферы в задуговых обстановках, в том числе, на значительном удалении от активной окраины. В пермское время поднимающийся плюм столкнулся с погружающимся слэбом, что привело к выполаживанию траектории его движения, развитию компрессионных напряжений на подошве литосферы и образованию Гондванской внутриплитной складчатости (Dalziel et al., 2000). Дальнейшая мантийная конвекция привела к разрушению субдуцирующего слэба, контаминации магмы и проявлению юрского магматизма на поверхности суперконтинента Гондвана – в пределах Земли Королевы Мод и южной Африки (Dalziel et al., 2000), а сам состав мантийного вещества отражает взаимодействие восходящего мантийного плюма с веществом верхней мантии (Hastie et al., 2014; Heinonen et al., 2013, 2014, 2016).

Численное моделирование показало, что рециклированный коровый материал, если он содержится в составе поднимающегося плюма, будет плавиться на глубине 150-170 км, образуя расплавы андезитового состава, которые в дальнейшем при взаимодействии с перидотитовым субстратом могут формировать реакционный пироксенит (Sobolev et al., 2005). При дальнейшем подъеме, на глубинах 150-120 км, будет происходить плавление этого реакционного пиркосенита с образованием расплавов пироксенитового состава. Именно мощная литосфера на пути восходящего плюма приводит к плавлению реакционного пироксенита (Natali et al., 2017). Образующиеся расплавы могут достигать поверхности в благоприятных условиях, когда литосфера подвержена ранней деструкции (Gorczyk et al., 2018). На глубине около 100 км в плавление вступает и мантийный перидотит.

Образующиеся низкотитанистые магмы, имеющие большую площадную распространенность, связаны с плавлением метасоматизированной литосферной мантии, состав которой характеризуется присутствием обогащенного компонента ЕМІІ (рис. 7), типичного для всех трапповых магм (Ме-

ланхолина, Сущевская, 2019). Эти низкотитанистые магмы достигают поверхности вблизи краевых частей мощного кратона Зимбабве-Каапвааль (Реters et al., 1991), и мобильного пояса Земли Королевы Мод, который является продолжением орогенического пояса Наталь, сформированного при дезинтеграции протерозойского суперконтинента Родинии (Jacobs et al., 1993).

Пространственная геохимическая зональность платобазальтов, в частности распространение низко- и высокотитанистых базальтов, представляется весьма важной при решении вопроса о местоположении центра плюма (Heinonen et al., 2010, 2018; Natali et al., 2017; Luttinen et al., 2010; Luttinen, 2018). Высокотитанистые базальты, и, особенно, группа ферропикритов, по-видимому, могут служить маркером центральной, более высокотемпературной части плюма, внедряющегося в литосферу Африки-Антарктиды в районах Нуанетси – Альманнрюгген (рис. 9). Зональность плюма в Антарктическом секторе, с более поднятой центральной частью радиусом около 500 км (охватывающей район исследований (рис. 1), подтверждается геофизическими данными (Leitchenkov, Masolov, 1997).

Образующиеся из пироксенитового источника расплавы по системе трещин могут достигать поверхности. В дальнейшем, в ходе эволюции плюма, они смешиваются с расплавами более высоких степеней плавления из перидотитового источника. Гетерогенность магматизма, приуроченного к краевым частям древнего кратона Грюнехогна, отражает быстрое перемещение формирующихся расплавов вдоль системы трещин. В отличие от Сибирского плюма, воздействие которого на литосферу Сибирского кратона не привело к ее расколу, плюм Кару инициировал магматизм на обширной по площади территории континента и привел не только к утонению литосферы и подъему коры центральной части суперконтинента Гондвана, но и к последующему внутриконтинентальному рифтогенезу с обильным магматизмом, расколу континента с отделением Африки от Антарктиды (Hastie et al., 2014; Leitchenkov et al., 2016). Центральная часть плюма так же характеризуется наибольшим объемом изверженного магматического материала, находящегося в рифтовой окраине восточной части моря Уэдделла, хотя в море Лазарева обильные излияния распространяются и за ее пределами, вплоть до края проявления плюма (Leitchenkov et al., 2016). Мощность слоя магматической аккреции в нижней коре (андерплейтинга) центральной части плюма на Земле Королевы Мод по данным глубинных сейсмических зондирований достигает 17 км (Leitchenkov et al., 2016).


**Рис. 9.** Реконструкия поверхностного распространения плюма Кару-Мод. Реконструкция представлена для времени подготовки раскола Гондваны (180 млн лет назад), полями показано распространение разных геохимических типов пород в магматической провинции Кару, отражающее зональность плюма. Построено на основе (Ellam, Cox, 1989; Ferraccioli et al., 2005; Heinonen et al., 2016; Kamenetsky et al., 2017; Luttinen, 2018).

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Трапповый магматизм, связанный с плюмом Кару, получил широкое распространение в Южной Африке и восточной Антарктиде. Его можно считать уникальным проявлением плюма в мезозойское время, что отражается как в распространении двух типов магм: высоко- и низкотитанистых, имеющих пространственную разобщенность, так и в приуроченности высокотитанистых магм к центральным частям плюма.

Одна из важных особенностей проявления плюма Кару-Мод — присутствие в траппах высокомагнезиальных, железистых, обедненных несовместимыми элементами магм на фоне разнообразия их геохимических типов. Генезис высокомагнезиальных железистых пикритов, редко встречающихся в других магматических плюмовых провинциях, связан с плавлением специфического по составу пироксенитового источника в мантии. Такие расплавы обнаружены исключительно в массивах Альманнрюгген и Вестфъелла в Антарктике, и провинции Летабо в Южной Африке и пространственно ассоциируют с центральной частью плюма, и, вероятно, соответствуют наиболее ранним излияниям.

Согласно результатам геохимического изучения базитов массива Альманнрюгген, первичные расплавы пироксенитового источника плюма Кару отличаются относительно сглаженным типом

распределения литофильных элементов (от Th до Er) и пониженным содержанием наиболее совместимых элементов (Y, Yb, Lu), они имеют низкие значения изотопного отношения <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb: 17.33–17.37 и умеренно радиогенные составы неодима <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd: 0.51249–0.51259, свидетельствующие об относительной древности пироксенитового компонента. Составы всех высоко-Ті базальтов указывают на присутствие примеси вещества такого источника, но доля этой примеси может значительно изменяться.

Авторы благодарны А.А. Арискину и А.А. Цыганкову за рецензирование рукописи и ценные замечания, которые способствовали улучшению статьи.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-17-10139).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Лейченков Г.Л., Гусева Ю.Б., Гандюхин В.В. (2016) Строение земной коры и тектоническая эволюция Восточной части моря Уэдделла и моря Лазарева. *Разведка и охрана недр.* (2), 43-47.

Меланхолина Е.Н., Сущевская Н.М. (2017) Развитие континентальных окраин Атлантического океана и последовательный раскол суперконтинента Пангея-3. *Геотектоника* (2), 44-58.

Меланхолина Е.Н., Сущевская Н.М. (2019) Тектоника пассивных окраин Южного Океана в регионе Африки–Восточной Антарктиды. *Геотектоника* (4), 25-2.

Мигдисова Н.А., Соболев А.В., Сущевская Н.М., Дубинин Е.П., Кузьмин Д.В.(2017) Мантийная гетерогенность в районе тройного сочленения Буве по составам оливинов. *Геология и геофизика* 58 (11), 1633-1648.

Соболев А.В., Криволуцкая Н.А., Кузьмин Д.В. (2009) Петрология родоначальных расплавов и мантийных источников магм Сибирской трапповой провинции. *Петрология* **17**(3), 276-310.

Сущевская Н.М., Мигдисова Н.А., Беляцкий Б.В., Пейве А.А. (2003) Образование обогащенных толеитовых магм в пределах западной части Африкано-Антарктического хребта (Южная Атлантика). *Геохимия* (1), 3-24.

Sushchevskaya N.M., Migdisova N.A., Belyatskii B.V., and Peyve A.A. (2003) Genesis of Enriched Tholeiitic Magmas in the Western Segment of the Southwest Indian Ridge, South Atlantic Ocean. *Geochem. Intern.* **41**(1), 1.

Сущевская Н.М., Беляцкий Б.В., Лейченков Г.Л., Батанова В.Г., Соболев А.В. (2019) Изотопная характеристика юрского плюмового магматизма в провинции Альманнррюгген (Земля Королевы Мод, Восточная Антарктида). ДАН **486**(1), 97-101.

Armienti P., Longo P. (2011) Three-dimensional representation of geochemical data from a multidimensional compositional space. *Intern. J. Geosci.* **2**, 231-239.

Callegaro S., Marzoli A., Bertrand H., Chiaradia M., Reisberg L., Meyzen C., Bellieni G., Weems R.E., Merle R. (2013) Upper and lower crust recycling in the source of CAMP basaltic dykes from southeastern North America. *Earth Planet. Sci. Lett.* **376**, 186-199.

Courtillot V.E., Renne P.R. (2003) On the ages of flood basalt events. *Comptes Rendus Geosciences* **335**, 113-140. Cox K.G. (1989) The role of mantle plumes in the development of continental drainage patterns. *Nature* **342**, 873-877.

Curtis M.L., Riley T.R., Owens W.H., Leat Ph.T., Duncan R.A. (2008) The form, distribution and anisotropy of magnetic susceptibility of Jurassic dykes in H.U. Sverdrupfjella, Dronning Maud Land, Antarctica. Implications for dyke swarm emplacement. *Journal of Structural Geology* **30**, 1429-1447.

Dalziel I.W.D., Lawver L.A., Murphy J.B. (2000) Plumes, orogenesis, and supercontinental fragmentation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **178**, 1-11.

Day J.M., Pearson D.G., Macpherson C.G., Lowry D., Carracedo J.C. (2009) Pyroxenite-rich mantle formed by recycled oceanic lithosphere: oxygen-osmium isotope evidence from Canary Island lavas. *Geology* **37** (6), 555–558.

Duncan R.A., Hooper P.R., Rehacek J., Marsh J.S., Duncan A.R. (1997) The timing and duration of the Karoo igneous event, southern Gondwana. *J. Geophys. Res.* **B102**, 18127-18138.

Elkins L.J., Bourdon B., Lambart S. (2019) Testing pyroxenite versus peridotite sources for marine basalts using Useries isotopes. *Lithos* **332-333**, 226-244.

Ellam R.M., Cox K.G. (1989) A Proterozoic lithospheric source for Karoo magmatism: evidence from the Nuanetsi picrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **92**(2), 207-218.

Elliot D.H., Fleming T.H. (2000) Weddell triple junction: The principal focus of Ferrar and Karoo magmatism during initial breakup of Gondwana. *Geology* **28**(6), 539-542.

Encarnación J., Fleming T.H., Elliot D.H., Eales H.V. (1996) Synchronous emplacement of Ferrar and Karoo dolerites and the early breakup of Gondwana. *Geology* **24**, 535-538.

Ferraccioli F., Jones P.C., Curtis M.L., Leat P.T., Riley T.R. (2005) Tectonic and magmatic patterns in the Jutulstraumen rift (?) region, East Antarctica, as imaged by high-resolution aeromagnetic data. *Earth Planet. Space.* **57**, 767-780.

Furnes H., Neumann E., Sundvoll B. (1982) Petrology and geochemistry of Jurassic basalt dykes from Vestfjella, Dronning Maud Land, Antarctica. *Lithos* **15**, 295-304. https://doi.org/10.1016/0024-4937(82)90020-2

Furnes H., Vad E., Austrheim H., Mitchell J.G., Garmann L.B. (1987) Geochemistry of basalt lavas from Vestfjella and adjacent areas, Dronning Maud Land, Antarctica. *Lithos* **20**, 337-356.

https://doi.org/10.1016/0024-4937(87)90015-6

Gorczyk W., Mole D.R., Barnes S.J. (2018) Plume-lithosphere interaction at craton margins throughout Earth history. *Tectonophysics* **746**, 678-694.

Grikurov G.E., Leychenkov G. Tectonic Map of Antarctica (Scale 1 : 10 M). Commission for Geological Map of the World (CGMW). Paris, 2012.

Groenewald P.B., Moyes A.B., Grantham G.H., Krynauw J.R. (1995) East Antarctic crustal evolution: geological constraints and modelling in western Dronning Maud Land. *Precam. Research.* **75**, 231-250. https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)80008-6

Grosch E.G., Bisnath A., Frimmel H.E., Board W.S. (2007) Geochemistry and tectonic setting of mafic rocks in western Dronning Maud Land, East Antarctica: implications for the geodynamic evolution of the Proterozoic Maud Beltro *J.l of the Geological Society, London* **164**, 465-475.

Harris Ch., Marsh J.S., Duncan A.R., Erlank A.J. (1990) The Petrogenesis of the Kirwan basalts of Dronning Maud Land, Antarctica. *J. Petrol.* **31**, 341-369.

Hastie W.W., Watkeys M.K., Aubourg C. (2014) Magma flow in dyke swarms of the Karoo LIP: implications for the mantle plume hypothesis. *Gondwana Research* **25**, 736-755. Hawkesworth C.J., Marsh J.S., Duncan A.R., Erlank A.J., Norry M.J. (1984) *The role of continental lithosphere in the generation of the Karoo volcanic rocks: evidence from combined Nd- and Sr-isotope studies in petrogenesis of the volcanic rocks of the Karoo Province. Geological Society of South Africa Special Publication* **13**, 341-354.

Heinonen J.S., Luttinen A.V. (2008) Jurassic dikes of Vestfjella, western Dronning Maud Land, Antarctica: geochemical tracing of ferropicrite sources. *Lithos* **105**, 347-364.

https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.05.010

Heinonen J.S., Carlson R.W., Luttinen A.V. (2010) Isotopic (Sr, Nd, Pb, and Os) composition of highly magnesian dikes of Vestfjella, western Dronning Maud Land, Antarctica: a key to the origins of the Jurassic Karoo large igneous province? *Chem. Geol.* **277**, 227-244.

https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.08.004

Heinonen J.S., Luttinen A.V. (2010) Mineral chemical evidence for extremely magnesian subalkaline melts from the Antarctic extension of the Karoo large igneous province. *Mineral. Petrol.* **99**, 201–217.

https://doi.org/10.1007/s00710-010-0115-9

Heinonen J.S., Luttinen A.V., Riley T.R., Michallik R.M. (2013) Mixed pyroxenite—peridotite sources for mafic and ultramafic dikes from the Antarctic segment of the Karoo continental flood basalt province. *Lithos* **177**, 366-380.

Heinonen J.S., Carlson R.W., Riley T.R., Luttinen A.V., Horan M.F. (2014) Subduction-modified oceanic crust mixed with a depleted mantle reservoir in the sources of the Karoo continental flood basalt province. *Earth Planet. Sci. Lett.* **394**, 229–241.

https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.012

Heinonen J.S., Carlson R.W., Luttinen A.V., Bohrson, W.A. (2016) Enriched continental flood basalts from depleted mantle melts: modeling lithospheric contamination of Karoo lavas from Antarctica. // *Contrib. Mineral Petrol.* **171** (1), 171-179.

https://doi.org/10.1007/s00410-015-1214-8

Heinonen J.S., Luttinen A.V., Whitehouse M. J. (2018) Enrichment of <sup>18</sup>O in the mantle sources of the Antarctic portion of the Karoo large igneous province. *Contrib. Mineral. Petrol.* **173**, 21-37.

https://doi.org/10.1007/s00410-018-1447-4

Hirschmann M.M., Stolper E.M. (1996) A possible role for garnet pyroxenite in the origin of the "garnet signature" in MORB. *Contrib. Mineral Petrol.* **124**, 185-208.

Hofmann A.W., White W.M. (1982) Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **57**, 421-436.

Hole M.J. (2018) Mineralogical and geochemical evidence for polybaric fractional crystallization of continental flood basalts and implications for identification of peridotite and pyroxenite source lithologies. *Earth-Science Reviews* **176**, 51-67.

Honda M., McDougall I., Patterson D. (1993) Solar noble gases in the Earth: The systematics of helium-neon isotopes in mantle derived samples. *Lithos* **30**, 257-265.

Howarth G.H., Harris Ch. (2017) Discriminating between pyroxenite and peridotite sources for continental flood basalts (CFB) in southern Africa using olivine chemistry. *Earth and Planetary Science Letters* **475**, 143-151.

https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.07.043

Jacobs J., Mikhalsky E., Henjes-Kunst F. Lufer A., Thomas R.J., Elburg M.A., Wang C.-C., Estrada S.,

Skublov G. (2020). Neoproterozoic geodynamic evolution of easternmost Kalahari: Constraints from U-Pb-Hf-O zircon, Sm-Nd isotope and geochemical data from the Schirmacher Oasis, East Antarctica. *Precambrian Research.* 342, 105553.

Jacobs J., Thomas R.J., Weber K. (1993) Accretion and indentation tectonics at the southern edge of the Kaapvaal Craton during the Kibaran (Grenville) Orogeny. *Geology* **21** (3), 203-206.

Jourdan F., Feraud G., Bertrand H., Watkeys M.K. (2007) From flood basalts to the inception of oceanization: example from the  ${}^{40}$ Ar/ ${}^{39}$ Ar high-resolution picture of the Karoo large igneous province. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* **8**. https://doi.org/10.1029/2006GC001392

Jourdan F., H. Bertrand H., Scharer U., Blichert-Toft J., Feraud G., Kampuzu A.B. (2007) Major and trace element and Sr, Nd, Hf, and Pb isotope compositions of the Karoo Large Igneous Province, Botswana- Zimbabwe: lithosphere vs mantle plume contribution. *J. Petrol.* **48** (6), 1043-1077. https://doi.org/10.1093/petrology/egm010

Jourdan F., Feraud G., Bertrand H., Kampunzu A.B., Tshoso G., Le Gall B., Tiercelin J.J., Capiez P. (2004) The Karoo triple junction questioned: Evidence from 40Ar/39Ar Jurassic and Proterozoic ages and geochemistry of the Okavango dike swarm (Botswana). *Earth Planet. Sci. Lett.* **222**, 989-1006.

Kamenetsky V.S., Maas R., Kamenetsky M.B., Yaxley G.M., Ehrig K., Zellmer G.F., Bindeman I.N., Sobolev A.V., Kuzmin D.V., Ivanov A.V., Woodhead J., Schilling J. (2017) Multiple mantle sources of continental magmatism: insights from "high-Ti" picrites of Karoo and other large igneous provinces. *Chem. Geol.* **455**, 22-31.

https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.034

Korenaga J. (2004) Mantle mixing and continental breakup magmatism. *Earth Planet. Letters* **218**, 463-473.

Lambart S., Laporte D., Provost A., Schiano P. (2012) Fate of pyroxenite-derived melts in the peridotitic mantle: thermodynamic and experimental constraints. *J. Petrol.* **53**, 451-476.

Lambart S., Laporte D., Schiano P. (2013) Markers of the pyroxenite contribution in the major-element compositions of oceanic basalts: Review of the experimental constraints. *Lithos* **160–161**, 14-36.

Lambart S., Baker M.B., Stopler E.M. (2016) The role of pyroxenite in basalt genesis: melt-PX, a melting parameterization for mantle pyroxenites between 0.9 and 5 GPa. *J. Geophys. Res.* 

https://doi.org/10.1002/2015JB012762

Lawver L.A., Gahagan L.M., Coffin M.F. (1992) The development of paleoseaways around Antarctica. *Antarctic Research Series* **56**, 7-30. doi: 10.1029/AR056p0007.

Leitchenkov G., Miller H., Zatzepin E. (1996) Structure and Mesozoic evolution of the Eastern Weddell Sea, Antarctica: History of early Gondwana Break-up. In: *Storey B., King E., Livermore R. (eds.) Weddell Sea Tectonics and Gondwana break-up.* Geological Society of London Spec. Publ. London, **108**,175-190.

Leitchenkov G.L., Masolov V.N. (1997) Tectonic and magmatic history of the Weddell Sea region . In: *Leitchenkov G. L., Wilson T. (eds.) Breakup processes - Jurassic to Recent Antarctic region: Geological Evolution and Processes. Proc. VII*<sup>th</sup> *Int. Symp. on Antarctic Earth Science*, 461-466.

Luttinen A.V., Siivola J.U. (1997) Geochemical characteristics of Mesozoic lavas and dikes from Vestfjella, Dronning Maud Land: recognition of three distinct chemical types.

In: Ricci CA (ed) The Antarctic region: geological evolution and processes. Terra Antarctica Publications. Siena. 7, 495-503.

Luttinen A.V., Rämö O.T., Huhma H. (1998) Neodymium and strontium isotopic and trace element composition of a Mesozoic CFB suite from Dronning Maud Land, Antarctica: implications for lithosphere and asthenosphere contributions to Karoo magmatism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2701-2714.

https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00184-7

Luttinen A.V., Furnes H. (2000) Flood basalts of Vestfjella: Jurassic magmatism across an Archaean-Proterozoic lithospheric boundary in Dronning Maud Land, Antarctica. *J. Petrol.* **41**, 1271-1305.

https://doi.org/10.1093/petrology/41.8.1271

Luttinen A.V., Zhang X., Foland K.A. (2002) 159 Ma Kjakebeinet lamproites (Dronning Maud Land, Antarctica) and their implications for Gondwana breakup processes. *Geol Mag* **139**, 525–539.

https://doi.org/10.1017/S001675680200674X

Luttinen A.V., Leat P.T., Furnes H. (2010) Björnnutane and Sembberget basalt lavas and the geochemical provinciality of Karoo magmatism in western Dronning Maud Land, Antarctica. J. Volcanol. Geotherm. Res. **198**, 1-18.

https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2010.07.011

Luttinen A.V., Heinonen J.S., Kurhila M., Jourdan F., Mänttäri I., Vuori S.K., Huhma H. (2015) Depleted Mantle-sourced CFB magmatism in the jurassic Africa–Antarctica Rift: petrology and <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar and U/Pb chronology of the Vestfjella Dyke Swarm, Dronning Maud Land, Antarctica. *J. Petrol.* **56**, 919-952.

https://doi.org/10.1093/petrology/egv022

Luttinen A. V. (2018). Bilateral geochemical asymmetry in the Karoo large igneous province. *Sci. Rep.* **8**, 5223-5234.

Marsh J.S., Hooper P.R., Rehacek J., Duncan R.A., Duncan A.R. (1997) Stratigraphy and age of Karoo basalts of Lesotho and Implications for correlations within the Karoo Igneous Province. In: *Mahoney J.J., Coffin M.F. (eds.) Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic and Planetary Flood Volcanism. Geophys. Monogr.* **100**, 247-272.

Matzen A.K., Wood B.J., Baker M.B., Stolper E.M., (2017) The roles of pyroxenite and peridotite in the mantle sources of oceanic basalts. *Nat. Geosci.* **10**, 530-535.

McKenzie D., O'Nions R.K. (1983) Mantle reservoirs and oceanic basalts. *Nature* **301**, 229-231.

Moreira M., Gautheron C., Breddam K., Curtice J., Kurz M.D. (2001) Solar neon in the Icelandic mantle: New evidence for an undegassed lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **185**, 15-23.

Moyes A.B., Krynauw J.R., Barton J.M. (1995) The age of the Ritscherflya Supergroup and Borgmassivet Intrusions, Dronning Maud Land, Antarctica. *Antarct Sci* **7**, 87-97. https://doi.org/10.1017/S0954102095000125

Natali C., Beccaluva L., Bianchini G., Siena F. (2017) Comparison among Ethiopia-Yemen, Deccan, and Karoo continental fl ood basalts of central Gondwana: Insights on lithosphere versus asthenosphere contributions in compositionally zoned magmatic provinces. *The Geological Society* of America Special Paper **526**, 191-215.

https://doi.org/10.1130/2017.2526(10)

Peters M., Haverkamp B., Emmermann, R. Kohnen H., Weber K. (1991) Palaeomagnetism, K–Ar dating and geodynamic setting of igneous rocks in western and central Neuschwabenland, Antarctica. In: *Thomson M.R.A., Crame J.A., Thomson J.W. (Eds.). Geological Evolution of Antarctica. Proceedings of the Fifth International Symposium on Antarctic*  *Earth Sciences*. Cambridge University Press. Cambridge, 549-555.

Riley T.R., Leat P.T., Curtis M.L., Millar I.L., Duncan R.A., Fazel A. (2005) Early-middle Jurassic dolerite dykes from western Dronning Maud Land (Antarctica): identifying mantle sources in the Karoo large igneous province. *J. Petrol.* **46**, 1489-1524.

Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Chung S., Danyushevsky L.V., Elliott T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutskaya N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson I.A., Sushchevskaya N.M., Teklay M. (2007) The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science* **316**, 412-417.

https://doi.org/10.1126/science.1138113

Sobolev A.V., Hofmann A.W., Sobolev S.V., Nikogosian I.K. (2005) An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. *Nature* **434**, 590-597.

https://doi.org/10.1038/nature03411

Søager N., Portnyagin M., Hoernle K., Holm P.M., Hauff F., Garbe-Schönberg D. (2015) Olivine major and trace element compositions in southern Payenia basalts, Argentina: evidence for pyroxenite-peridotite melt mixing in a back-arc setting. *J. Petrol.y* **56** (8), 1495-1518.

Spaeth G., Schüll P. (1987) A survey of Mesozoic dolerite dikes from Western Neuschwabenland, Antarctica, and their geotectonic significance. *Polarforschung* **57** (1/2), 93-113.

Stroncik N.A., Devey C.W. (2011) Recycled gabbro signature in hotspot magmas unveiled by plume-ridge interactions. *Nature Geoscience* **4**, 39-397.

Sun S.-S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes, in magmatism in the ocean basins. *Geological Society Special Publications* **42**, 313-345.

Svensen H., Corfu F., Polteau S., Hammer Ø., Planke S. (2012) Rapid magma emplacement in the Karoo Large Igneous Province. *Earth Planet. Sci. Lett.* **325–326**, 1-9.

Tuff J., Takahashi E., Gibson S.A., (2005) Experimental constraints on the role of garnet pyroxenite in the genesis of high-Fe mantle plume derived melts. *J. Petrol.y* **46** (10), 2023-2058.

Veevers J.J. (2012) Reconstructions before rifting and drifting reveal the geological connections between Antarctica and its conjugates in Gondwanaland. *Earth-Science Reviews* **111**, 249-318.

Vuori S.K., Luttinen A.V. (2003) The Jurassic gabbroic intrusions of Utpostane and Muren: insights into Karoo-related plutonism in Dronning Maud Land. Antarctica. *Antarctic Science* **15**, 283-301.

Weaver B.L., Wood D.A., Tarney J., Joron J.-L. (1986) Role of subducted sediment in the genesis of ocean island basalts: Geochemical evidence from South Atlantic Ocean islands. *Geology* **14**, 275–278.

Yang Z.F., Li J., Liang W.F., Luo Z.H. (2016) On the chemical markers of pyroxenite contributions in continental basalts in Eastern China: implications for source lithology and the origin of basalts. *Earth-Sci. Rev.* **157**, 18–31

Zhang X., Luttinen A.V., Elliot D.H., Larsson K., Foland K.A. (2003) Early stages of Gondwana breakup: the 40Ar/39Ar geochronology of Jurassic basaltic rocks from western Dronning Maud Land, Antarctica, and implications for the timing of magmatic and hydrothermal events. *J. Geophys. Res.* **B108**. https://doi.org/10.1029/2001JB001070

Zindler A., Hart S. (1986) Chemical geodynamics. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci. Lett.* **14**. 493-571.

# ПРЕВРАЩЕНИЕ КВАРЦА В ОПАЛ У ГРАНИЦЫ ВОДА-ПАР

© 2021 г. В. А. Алексеев<sup>а,</sup> \*, А. А. Бурмистров<sup>а</sup>, И. Н. Громяк<sup>а</sup>

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

\*e-mail: alekseyev-v@geokhi.ru Поступила в редакцию 20.01.2020 г. После доработки 06.04.2020 г.

Принята к публикации 30.07.2020 г.

Кинетика реакций минералов с водяным паром или с двумя фазами воды (жидкость + пар) одновременно до сих пор остается неизученной. Без этих знаний количественное описание эволюции гидротермальной системы после гетерогенизации флюида не может быть полным и адекватным. Чтобы восполнить эти пробелы, выполнены опыты с кристаллами кварца и водой при 300°С и  $P_{\mu_{2C}} = 86$  бар методом закалки. Помимо обычных методов исследования (ИСП-АЭС, СЭМ, рентгенография, оптическая микроскопия), в работе использовалось 3d-сканирование кристаллов для измерения их площади поверхности и для построения диаграмм отклонений размеров кристаллов, вызванных реакциями растворения и осаждения. В опытах, где кристалл располагался в паровой фазе, впервые измерена константа скорости растворения кварца для насыщенного водяного пара  $(P_{\text{нас.}} = 86 \text{ бар) при 300°C (2.7 нмоль м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>), которая оказалась меньше, чем для жидкой воды, в$ 630 раз. Расчеты показали, что время достижения равновесия кварца с водой и паром близко, но перекристаллизация кварца, вызванная температурным градиентом, в паре происходит на 2 порядка медленнее, чем в воде. В опытах, где кристалл располагался и в воде, и в паре, происходило не только растворение стабильного кварца, но и образование метастабильного кристобалит-тридимитового опала. Опал отлагался на стенках автоклава и даже на самом кварце выше уровня жидкой воды, а концентрация кремнезема в воде оставалась заметно ниже растворимости кварца. Скорость образования опала  $(10^{-7.5} \text{ моль м}^{-2} \text{ c}^{-1})$  была на 3.5 порядка выше, чем скорость перекристаллизации кварца (единственный процесс, возможный в данной системе согласно традиционному геохимическому подходу). Объяснение противоречию дано в рамках гипотезы дистилляции, основанной на преимушественном испарении тонкого (<100 нм) слоя раствора на краю мениска. Обнаружены два пути эволюции системы, приводящие к рассеянному и компактному отложению опала, что объясняется разным отношением скоростей подъема пленки раствора и испарения. Описанное явление может быть причиной асимметрии природных кристаллизационных полостей, нижние части которых растворялись, а в верхних частях осаждались минералы.

Ключевые слова: закрытая система, граница вода—пар, край мениска, нанопленка раствора, испарение, дистилляция, растворение кварца, осаждение опала DOI: 10.31857/S0016752521040026

## введение

Кремнезем (SiO<sub>2</sub>) в земной коре входит в состав силикатов, а также образует собственные минералы, самыми распространенными из которых являются кварц и опал (Дэна и др., 1966; Dove, 1995). Кварц (здесь и далее имеется в виду низкотемпературный тригональный  $\alpha$ -кварц) стабилен по крайней мере до 573°С и 20 кбар (Dove, 1995). Он является важным породообразующим минералом в изверженных, метаморфических и осадочных породах, в гранитных пегматитах и гидротермальных жилах (Дэна и др., 1966). Природный опал существует в области стабильности кварца при невысоких температурах (до 150°С), т.е. является метастабильным минералом (Дэна и др., 1966). Он накапливается на дне морей в виде кремнеземных скелетов водорослей и микроорганизмов, а также осаждается из пересыщенных растворов, которые образуются при понижении температуры (гейзериты) или при растворении силикатов. Обычно сначала образуется некристаллический опал-А (близкий аналог аморфного кремнезема) т.к. его критический зародыш меньше, чем у кварца (Okamoto et al., 2010). Со временем опал-А превращается в кварц через промежуточные стадии образования микрокристаллических опалов с кристобалит-тридимитовой структурой. Эти превращения протекают по механизму растворение-кристаллизация (Williams, Crerar, 1985) как в экспериментальных (Bettermann, Liebau, 1975), так и в природных условиях (Isaacs, 1982; Lynne et al., 2005).



**Рис. 1.** Положение кристаллов кварца в автоклавах: I – вверху и внизу, II – внизу, III – вверху. Верхние кристаллы целиком находились в паре, нижние – наполовину в воде и наполовину в паре.

Взаимодействие кремнезема с водой обычно изучается с использованием термодинамики и кинетики химических реакций, а также транспортных процессов: фильтрации, диффузии, теплопереноса. В последнее время происходит смещение этих исследований на наноуровень, где обнаруживаются новые свойства частиц и флюидов (Алексеев, 2019). Наибольший интерес представляют те свойства, которые кардинально изменяют поведение макросистем. Например, испарение тонкого (<100 нм) слоя раствора на контакте со стенкой ампулы приводило к превращению стабильного кварца в метастабильный опал, который отлагался на стенке выше уровня раствора (Алексеев, Медведева, 2018). В данной работе мы попытались выполнить подобное превращение в более реальных для природы условиях, заменив платиновую стенку самим кристаллом кварца. Это может послужить убедительным доказательством, что наблюдаемый феномен не является исключительно экспериментальным артефактом.

#### МЕТОДИКА

В опытах использовалась бидистиллированная вода (6 г) и природные кристаллы α-кварца из Бразилии (штат Минас-Жерайс). Прозрачные и бесцветные кристаллы имели форму шестигранной призмы с небольшой конусностью к вершине длиной 6–7 см, в поперечнике 8–10 мм и массой 4.5–8.6 г. Опыты проводились в автоклавах из не-

ржавеющей стали с простым (неуплотняющимся) затвором, с внутренним диаметром 21 мм и глубиной 14 см. Каждый кристалл фиксировался внутри автоклава по его оси двумя проволочными хомутами (нержавеющая сталь), которые охватывали кристалл с двух концов и своими усиками упруго упирались в стенки автоклава. Для надежной фиксации хомутов на ребрах кристалла по его периметру делались пропилы алмазным надфилем. Выполнено 3 серии опытов, которые различались положением кристаллов кварца в автоклаве относительно воды (рис. 1). Другие различия серий заключались в следующем. В серии I использовались новые автоклавы, внутренняя поверхность которых осталась шероховатой после сверления (спиральные канавки и выступы). Кристаллы кварца в этой серии предварительно кипятились в HCl и промывались водой. В сериях II и III была предпринята попытка уменьшить шероховатость внутренних стенок автоклавов путем их шлифования абразивными шкурками с помощью электрической дрели. В серии II грани кристаллов предварительно шлифовались на стекле кварцевым порошком с размером зерен 20-50 мкм для создания шероховатой поверхности. В сериях II и III кристаллы кварца подвергались также предварительному многократному кипячению в концентрированной кислоте (1 ч в 150 мл HCl), а затем в дистиллированной воде (2 ч в 300 мл в тефлоновом стакане) до тех пор, пока убыль массы каждого кристалла после такой обработки не превышала 0.2 мг. В эту убыль входит не только растворенный материал, но и мелкие кусочки, возможно отколотые от кристаллов при их соударениях. Автоклавы герметично закрывались с использованием отожженных медных прокладок и ставились в гнезда алюминиевого блока, который располагался внутри вертикальной электрической печи, парами друг на друга. Опыты проводились при  $300 \pm 2^{\circ}$ С. На поверхности нижнего и верхнего автоклава температура снизу-вверх слегка повышалась и понижалась: 0.15 и -0.08°/см соответственно. Эти температурные градиенты были измерены нами ранее (Алексеев, Медведева, 2018) при 300°С именно для тех печей и автоклавов, которые использовались в данной работе, и при том же взаимном расположении автоклавов. Малая толщина стенок автоклава (3 мм) позволяет предполагать, что температура на внутренних стенках автоклава не сильно отличалась от температуры, измеренной на внешних стенках. По истечении заданной длительности прогрева, автоклавы закаливались в холодной воде, растворы фильтровались (размер пор фильтра 0.05 мкм) и анализировались на Si (АЭС-ИСП) с точностью 5 отн. % и чувствительностью 0.01 ppm. Новообразованный кремнезем изучался с помощью эндоскопа, рентгеновской дифракции (система STOE STADI MP), оптического и сканирующего элек-

Название	Обозначение	Значение	Источник
Плотность воды, г/см <sup>3</sup>	ρ <sub>w,300</sub>	0.7121	Wagner and Pruss, 2002
Плотность пара, г/см <sup>3</sup>	$\rho_{v,300}$	0.0462	Wagner and Pruss, 2002
Растворимость кварца в воде, моль/кг	m <sub>w,eq</sub>	0.01057	Plyasunov, 2012
Растворимость кварца в паре, моль/кг	$m_{v,eq}$	$4.947 \times 10^{-5}$	Plyasunov, 2012
Константа распределения $m_v/m_w$	κ	0.00468	Plyasunov, 2012
Константа скорости растворения кварца в воде, моль м $^{-2}c^{-1}$	$k_w$	$1.7 \times 10^{-6}$	Tester et al., 1994
Константа скорости растворения кварца в паре, моль м $^{-2}c^{-1}$	$k_v$	$2.7 \times 10^{-9}$	Данная работа

**Таблица 1.** Параметры, использованные в настоящей работе для 300°С и давления насыщенного водяного пара (8.588 МПа)

тронного микроскопа (СЭМ) Supa 50 VP. Новым для подобного рода исследований было 3d-сканирование кристаллов, которое осуществлялось на сканере RangeVision Pro (оптический, с технологией структурной подсветки) с разрешением 30 мкм. Перед съемкой кристаллы опрыскивались спреем (порошок мела + спирт) для нанесения непрозрачного поверхностного слоя толщиной 10–20 мкм. Отдельные сканы каждого кристалла соединялись в полигональную 3d-модель (формат stl), для которой рассчитывались объем и площадь поверхности. Совмещение моделей кристаллов до и после опытов (серия II) позволило построить диаграммы отклонений и выявить области убыли и прибыли материала.

Измеренные концентрации SiO<sub>2</sub> в закалочных растворах пересчитывались на температуру опытов с учетом разбавления растворов конденсатом при закалке. Эта процедура особенно важна при небольшом коэффициенте заполнения автоклава раствором (Verma, 2000), как в данной работе. Для пересчета использовались балансы масс воды и растворенного кремнезема, которые описываются уравнениями:

$$\rho_{w,25}K_{25}V + \rho_{v,25}(1 - K_{25})V =$$
  
=  $\rho_{w,300}K_{300}V + \rho_{v,300}(1 - K_{300})V,$  (1)

$$\rho_{w,300}K_{300}Vm_{w,300} + \rho_{v,300} (1 - K_{300})Vm_{v,300} = = \rho_{w,25}K_{25}Vm_{w,25} + \rho_{v,25} (1 - K_{25})Vm_{v,25},$$
(2)

где V – объем ампулы, K – коэффициент заполнения автоклава водой,  $\rho$  – плотность, m – моляльность кремнезема. Нижние индексы обозначают: w – вода, v – пар, 25 и 300 – температуру (°С). Из уравнения (1) вычисляли величину  $K_{300}$ , подставляли ее в уравнение (2) и вычисляли коэффициент N для пересчета концентрации кремнезема в

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

закалочном растворе  $m_{w,25}$  на концентрацию при температуре опыта  $m_{w,300}$ :

$$K_{300} = \frac{\rho_{w,25}K_{25} - \rho_{v,300}}{\rho_{w,300} - \rho_{v,300}},$$
(3)

$$N = \frac{m_{w,300}}{m_{w,25}} = \frac{\rho_{w,25}K_{25}(\rho_{w,300} - \rho_{v,300})}{\rho_{w,300}(\rho_{w,25}K_{25} - \rho_{v,300})}.$$
 (4)

В вычислениях использованы значения  $\rho_{w,300}$  и  $\rho_{v,300}$  из табл. 1,  $\rho_{w,25} = 0.997$ , при допущениях  $\rho_{v,25} = 0$ ,  $m_{v,25} = 0$  и  $m_{v,300} = 0$  из-за низких значений этих величин. Значения  $K_{25}$  составляли 0.148 (серия I) и 0.140 (серии II и III). Значения  $K_{300}$ , вычисленные по уравнению (3), составляли соответственно 0.152 и 0.140, т.е. были близки к  $K_{25}$ . Коэффициент N, вычисленный по уравнению (4), составлял 1.36 (серия I) и 1.40 (серии II и III). Поскольку полученные значения N значительно больше 1, они должны учитываться при вычисленнии  $m_{v,300}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

# Серия І

Концентрация растворенного кремнезема ( $m_w$ ) в верхнем автоклаве (8.25 ммоль/кг) была больше, чем в нижнем (табл. 2), но заметно ниже растворимости кварца 10.57 ммоль/кг (табл. 1), отвечающей равновесию при данных условиях. Потеря массы верхних кристаллов в обоих опытах была незначительной, а для нижних кристаллов она была больше и превышала массу растворенного кремнезема  $M_1$  (табл. 2). Новообразованный кремнезем массой 9 мг отложился на внутренние стенки обоих автоклавов в виде белых колец на уровне поверхности воды ( $M_2$ ). Согласно рентгеновской дифракции, этот кремнезем является мик-



**Рис. 2.** Рентгеновская дифрактограмма кристобалит-тридимитового опала, отложившегося на стенках автоклавов в серии I на границе вода—пар. Со*К*α<sub>1</sub> излучение. Числа показывают межплоскостные расстояния в Å. Стрелка показывает положение самого интенсивного пика исходного кварца, который на данной дифрактограмме отсутствует.

рокристаллическим кристобалит-тридимитовым опалом (рис. 2), структура которого представляет собой неупорядоченное чередование тридимитовых и кристаболитовых слоев (Graetsch, 1994). На одной из граней нижнего кристалла кварца в нижнем автоклаве опал отложился выше уровня воды и при небольшом увеличении выглядел как натечный агрегат неправильной формы (рис. 3а и 36). На поверхности кварца ниже опала наблюдались многочисленные корытообразные ямки травления (рис. 3в). В переходной зоне между кварцем и агрегатом опала наблюдались отдельные опаловые сферы (рис. 3б), сложенные микрокристаллами (рис. 3г). Основная масса опала сложена подобными же сферами, сросшимися полностью или частично в корки (рис. 3д и 3е).

**Таблица 2.** Условия и результаты опытов с водой (6 г) и кристаллами кварца при 300°С: положение автоклава в печи и кристалла в автоклаве (рис. 1), масса кристалла ( $M_{\kappa}$ ), продолжительность прогрева (t), концентрация кремнезема в воде к концу опыта ( $m_{w}$ ), потеря массы кристалла в опыте ( $\Delta M_{\kappa}$ ), масса кремнезема в растворе ( $M_{1}$ ) и в новой твердой фазе ( $M_{2}$ ), площадь поверхности кристалла (S) и его объем (V)

Положение		Мг	t,	m MMOTI /KE	Балан	$S a x^2$	V av <sup>3</sup>			
автоклава	кристалла	<i>M</i> <sub>K</sub> , 1	сут	$m_{W}$ , MMOJIB/ KI	$\Delta M_{\rm K}$	$M_1$	<i>M</i> <sub>2</sub>	Σ	<b>З</b> , СМ <sup>2</sup>	<i>V</i> , CM <sup>2</sup>
		Серия І:	в автокл	аве два криста.	лла кварца	, вверх				
Bepx* Bepx		7.028	42	8.25	-0.8	3.0	0.0	-13.2		
	Низ	8.552			-24.4		9.0			
Низ**	Bepx	6.428	42	6.29	-1.1	2.2	0.0	-8.2		
	Низ	7.850			-18.3		9.0			
		Сери	втоклаве один в	кристалл кі	варца в	низу				
Bepx*	Низ	7.049	77	7.87	-2.1	2.0	0***	-0.1	14.38	2.671
Низ**	Низ	4.524	77	7.37	-6.0	1.9	4.0	-0.1	11.38	1.723
		Серия	я III: в a	втоклаве один и	кристалл к	варца в	верху			
Bepx*	Bepx	7.849	77	5.98	-0.9	1.5	0	0.6	16.19	2.987
Низ**	Bepx	8.260	77	2.29	-0.8	0.6	0***	-0.2	16.33	3.143
Bepx*	Bepx	7.348	7.9	0.661	0.1	0.2	0	0.3	15.93	2.796
Низ**	Bepx	7.202	7.9	0.630	-1.4	0.2	0	-1.2	15.78	2.753

\* Температура снизу–вверх убывает: -0.08 °/см; \*\* – температура снизу–вверх возрастает: 0.15 °/см; \*\*\* – на стенке у границы вода–пар есть тонкое белое кольцо (доли мг).



**Рис. 3.** СЭМ-фото опала (*Opl*), образовавшегося по кварцу (Qz). (а) – общий вид (пунктир показывает уровень раствора в опыте, стрелка показывает канавку, по которой поднимался раствор); (б) – деталь фото (а) при большем увеличении; (в) – ямки травления на кварце; (г) – сферы опала, сложенные микрокристаллами; (д) – гроздеобразный агрегат опала; (е) – деталь фото (д) при большем увеличении.

# Серия П

Значения *т* в верхнем и нижнем автоклаве близки и находились между соответствующими значениями в серии I (табл. 2). Сходимость баланса масс кремнезема была значительно лучше, что объясняется более тщательной очисткой кристаллов от примесей перед опытами путем многократного кипячения их в HCl и в воде (см. методику). Шлифование внутренних стенок автоклавов перед опытами сказалось в уменьшении количества опала на стенках, особенно в верхнем автоклаве. Однако создание шероховатой поверхности граней кристаллов не привело к увеличению количества вторичного опала на кварце. Опал на кварце образовался только в нижнем автоклаве в виде белого ободка шириной 2 мм в средней части кристалла, где находилась граница вода-пар. Совмещение для этого кристалла 3d-мо-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

делей, построенных до и после опытов, позволило получить диаграмму отклонений размеров кристалла (рис. 4). На этой диаграмме был вырезан кусок изображения кристалла с ободком. Разность объемов этого куска до и после опытов (объем ободка) равна 1.4 мм<sup>3</sup>, что соответствует массе опала 3 мг (при плотности опала 2.2 г/см<sup>3</sup>). Следует отметить, что сразу после опыта опала на ободке было больше, но после промывки и высушивания кристалла кварца часть опала (2 мг) от ободка отвалилась.

## Серия III

Эти данные использовались для определения константы скорости растворения кварца в насыщенном водяном паре при 300°С. Вычисления проводились с использованием интегрального



**Рис. 4.** Диаграмма отклонений размеров между совмещенными полигональными 3d-моделями кристалла кварца, полученными до и после взаимодействия кварца с водой внизу электропечи (серия II). Светлый ободок показывает локальное увеличение размеров кристалла до 0.1 мм.

уравнения скорости растворения кварца в жидкой воде (Rimstidt, Barnes, 1980):

$$m_{w} = m_{w,eq} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{Sk_{w}t}{M_{w}m_{w,eq}}\right) \right],$$
(5)

где *m<sub>w</sub>* и *m<sub>w.eq</sub>* – концентрация кремнезема в жидкой воде (моль/кг) при времени t (с) и при равновесии с кварцем, S – площадь поверхности кварца (м<sup>2</sup>),  $k_w$  — константа скорости растворения кварца в жидкой воде (моль м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>),  $M_w$  — масса воды (кг). Для пара уравнение скорости должно иметь такой же вид, как для воды, т.к. в обоих случаях растворенный кремнезем представлен частицами одного вида  $Si(OH)_4$  (Plyasunov, 2012). Растворенный кремнезем при 300°С распределяется между водой и паром в соответствии с равновесной константой распределения к (табл. 1), которая примерно равна отношению моляльных концентраций кремнезема в паре и в воде  $(m_v/m_w)$ . Равновесное значение к устанавливается быстро (в пределах 1 часа по данным Лукашова и др., 1971), поэтому оно должно поддерживаться постоянным в медленном процессе растворения кварца. Растворение кварца в паре должно приводить к увеличению  $m_{\nu}$  и, соответственно, к. Для восстановления равновесного значения к часть растворенного кремнезема должна перейти из пара в воду, увеличив  $m_{w}$ . Низкое значение к означает, что почти весь кремнезем, перешедший из кварца в пар, затем переходил в воду и накапливался там. Это позволяет вычислить из уравнения (5) константу скорости растворения кварца в паре  $(k_{v})$ , используя концентрации кремнезема в воде:

$$k_v = -\frac{m_{w,eq}M_w}{St}\ln\left(1 - \frac{m_w}{m_{w,eq}}\right).$$
 (6)

 $M_w = 4.3$  г (6 см<sup>3</sup> × 0.712 г/см<sup>3</sup>) = 0.0043 кг, значения  $m_{w,eq}$ ,  $m_w$ , t и *S* взяты из табл. 1 и 2. Значения  $k_w$ , вычисленные по уравнению (6), подставлялись в уравнение, которое представляет собой дифференциальный вид уравнения (5):

$$r = \frac{dn}{Sdt} = k_v \left( 1 - \frac{m_w}{m_{w,eq}} \right),\tag{7}$$

где n — количество растворенных молей минерала. Три значения r, вычисленные по уравнению (7) из экспериментальных данных, согласуются между собой при  $k_v = 2.7$  нмоль м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>, но одно значение занижено (рис. 5). Оно является и наименее надежным, т.к. в этом опыте наблюдалось отложение новообразованного кремнезема (табл. 2). Согласие остальных данных вблизи и вдали от равновесия (для высоких и низких значений  $m/m_{eq}$ ) на рис. 5 подтверждает наше предположение об одинаковом виде уравнений скорости для воды и пара.

В другом способе измерения  $k_v$  используется только уравнение (7), но лишь для условий, далеких от равновесия ( $m_w \ll m_{w,eq}$ ). В этом случае выражение в скобках близко к 1, а величина *n* возрастает линейно с увеличением t. В результате

$$k_{v} = \frac{n}{St} = \frac{m_{w}M_{w}}{St}.$$
(8)

Условия, далекие от равновесия, были в двух кратковременных опытах (табл. 2). Для них значения  $k_v$ , вычисленные по уравнению (8), были 2.5 и 2.6 нмоль м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>, что практически совпадает со значением, приведенным на рис. 5. Следует отметить, что во всех случаях величина  $k_v$  нормировалась к геометрической площади поверхности, вычисленной по данным 3d-сканирования кристаллов. В отличие от нормирования к общей площади поверхности, измеренной методом БЭТ, такой подход лучше соответствует механизму реакции, когда активно растворяются донья ямок травления (рис. 3в), а их боковые стенки остаются пассивными (Gautier et al., 2001). Температурная зависимость константы скорости растворения кварца в воде, тоже нормированная к геометрической площади поверхности, имеет вид (Tester et al., 1994):

$$k_{w} = 276 \exp\left(\frac{-E_{a}}{RT}\right),\tag{9}$$

где  $E_a$  — энергия активации реакции (90.1 кДж/моль), R — газовая постоянная (0.008314 кДж моль<sup>-1</sup> град<sup>-1</sup>), T — абсолютная температура (K). Вычисление по уравнению (9) для 300°С (T = 573.15) дает  $k_w = 1.7 \times 10^{-6}$  моль м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>. Отношение  $k_w/k_v = 1.7 \times 10^{-6}/2.7 \times 10^{-9} = 630$  показывает большое различие в скоростях растворения кварца в воде и паре.

# ОБСУЖДЕНИЕ

# Традиционный подход к поведению системы SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

В начальный период должно происходить насыщение воды и пара кремнеземом. Длительность этого процесса можно оценить по уравнению (5), представив его в виде:

$$\mathbf{t} = -\left[\frac{m_{eq}M}{kS}\right] \ln\left(1 - \frac{m}{m_{eq}}\right),\tag{10}$$

где все величины относятся или к воде, или к пару. Полагаем, что равновесие достигнуто, если  $m = 0.99m_{eq}$ . В расчетах будем придерживаться схемы опытов серии II (табл. 2, рис. 1), когда одна половина кристалла ( $S = 6.4 \text{ см}^2$ ) растворялась в воде (M = 4.3 г), а другая в паре (M = 1.7 г). Подстановка остальных значений величин в уравнение (10) из табл. 1 и 2 дала близкие значения t для воды и пара, равные 2.2 и 2.7 сут соответственно. Такая близость объясняется тем, что меньшее значение k для пара в знаменателе компенсируется меньшими значениями  $m_{eq}$  и M в числителе.

После достижения состояния, близкого к равновесию, должна начаться перекристаллизация кварца, если существует хотя бы небольшой температурный градиент. Поскольку растворимость кварца в воде и паре вблизи 300°С растет с повышением температуры, кварц должен растворяться в более горячей зоне и осаждаться в более холодной. Смоделируем этот процесс для серии II, когда граница вода-пар имеет температуру 300°С. С учетом высоты кристалла (6 см) и реальных температурных градиентов, температура воды и пара ( $T_w$  и  $T_v$ ) равна 300 + 0.24 и 300–0.24°С в верхнем автоклаве, 300–0.45 и 300 + 0.45°С в ниж-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021



**Рис. 5.** Удельная скорость растворения кварца в водяном паре (*r*) в зависимости от степени насыщения пара кремнеземом ( $m/m_{eq}$ ). Линия — расчет по уравнению (7) при  $k_v = 2.7$  нмоль м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>, значки — экспериментальные данные, полученные в верхних (*I*) и нижних (*2*) автоклавах.

нем. Такое скачкообразное изменение температуры принято для упрощения расчетов и может рассматриваться как условие оценки максимально возможной скорости перекристаллизации, равной скорости растворения или осаждения кварца в воде (слева) и осаждения или растворения его в паре (справа):

$$k_{w}S_{w}\left(1 - m_{w}/m_{w,eq}\right) = -k_{v}S_{v}\left(1 - m_{v}/m_{v,eq}\right).$$
 (11)

Поскольку  $m_v = \kappa m_w$ , обе скорости влияют друг на друга. В результате устанавливается устойчивое состояние реакции с постоянным значением  $m_w$ , которое можно вычислить из равенства (11) при  $S_w = S_v$ :

$$m_{w} = m_{w,eq} m_{v,eq} \left( k_{w} + k_{v} \right) / \left( k_{w} m_{v,eq} + k_{v} m_{w,eq} \kappa \right).$$
(12)

Для температур, отличных от 300°С, значения  $m_{w,eq}$  и  $m_{v,eq}$  вычислены из уравнений, приведенных в работе (Plyasunov, 2012), значения  $k_w$  вычислены из уравнения (9),  $k_v = 0.00159k_w$  (табл. 1),  $\kappa = m_{v,eq}/m_{w,eq}$  (обе величины при температуре пара). Значения  $m_w$ , вычисленные по уравнению (12), подставлялись в уравнение (11) и вычислялись скорости растворения и осаждения. Эти вычисления выполнены для широкого интервала значений  $T_w$  и  $T_v$  (от 300 ± 0.24 до 300 ± 30°С), причем не только для водно-паровой среды, но также для однофазных сред, водной и паровой.

Расчеты показали, что в воде и паре при низкой разности температур воды и пара ( $\Delta T$ ) вели-



**Рис. 6.** Концентрации растворенного кремнезема  $m_w$  (а) и удельные скорости растворения кварца r (б) при его перекристаллизации в зависимости от разности температур ( $\Delta T$ ) между верхом и низом кристалла кварца для водной, паровой и водно-паровой среды. В последнем случае температура воды больше температуры пара ( $T_w > T_v$ ) или наоборот ( $T_w < T_v$ ). Линии – расчет по уравнениям (11) и (12), значки – опыты по превращению кварца в опал (серии I и II).

чина *m*<sub>w</sub> близка к равновесному значению, а с увеличением  $\Delta T$  превышает его. То же происходит и в водно-паровой среде при  $T_w > T_v$ , но при  $T_w < T_v$  величина *m*<sub>w</sub> уменьшается (рис. 6а). В последнем случае минимальное значение  $m_w = 8.75$  ммоль/кг достигнуто при максимальном значении  $\Delta T = 60^{\circ}$ C. В экспериментах, выполненных по той же схеме, значения  $m_w$  были ниже, а  $\Delta T$  значительно меньше (0.48 и 0.9°С). Расчетные значения  $\lg r$  растут почти линейно с увеличением lg  $\Delta T/2$  для всех сред с примерно одинаковым наклоном, но для паровой среды они ниже, чем для водной на ~2 порядка, а для водно-паровой среды еще ниже на ~0.5 порядка (рис. 6б). Расчетные значения скоростей для водной и паровой среды при  $T_1 \le T_2$ и *T*<sub>1</sub> > *T*<sub>2</sub> (1 и 2 – низ и верх кристалла) были идентичными за исключением знака, т.к. направление переноса SiO<sub>2</sub> было противоположным. На рис. 6 приведены максимально возможные скорости при допущении, что перенос растворенного кремнезема не сдерживает скорость реакции. Это справедливо лишь при  $T_1 > T_2$ , когда возникают силы плавучести: более плотный (холодный) флюид опускается вниз, а менее плотный (горячий) всплывает вверх. В результате раствор перемешивается, что вызывает быстрый конвективный перенос кремнезема от места растворения к месту осаждения. При  $T_1 < T_2$  раствор не переме-шивается, перенос SiO<sub>2</sub> осуществляется только путем медленной диффузии. В результате скорость перекристаллизации кварца может быть значительно меньше (Hosaka, Taki, 1986). Сказанное выше относится и к водно-паровой среде. Здесь расхождения в расчетах для  $T_w < T_v$  и  $T_w > T_v$ возникли только из-за отсутствия значений к для воды и пара, которые имеют разные температуры. Поэтому величина к принималась равной отношению  $m_{v,eq}/m_{w,eq}$  при температуре пара  $T_v$ . Поскольку это отношение уменьшается с уменьшением температуры, уменьшение к в уравнении (12) с увеличением  $\Delta T$  для серии  $T_w > T_v$  приводит к дополнительному увеличению  $m_w$  (по сравнению с чистой водой), а увеличение к для серии  $T_w > T_v$ дает обратную картину (рис. 6а).

Суммируя изложенное выше, в данной системе можно было ожидать лишь быстрое (за 2–3 сут) насыщение воды кремнеземом и последующую медленную (экспериментально практически незаметную) перекристаллизацию кварца. Образование опала в результате растворения кварца термодинамически запрещено, т.к. опал имеет более высокую растворимость, чем кварц, а пересыщенный относительно опала раствор не может образоваться в результате растворения кварца.

Серии опытов I и II показали, что реакция превращения кварца в опал не только возможна, но она протекает со значительно большей скоростью (на ~3.5 порядка), чем простая перекристаллизация кварца (рис. 6б). При этом значения  $m_w$  сохраняются заметно ниже растворимости кварца на протяжении всей реакции (рис. 6а). Таким образом, традиционный подход не способен адекватно предсказать ни фазовый состав данной системы, ни скорости минеральных превращений в ней.

#### Самопроизвольная дистилляция раствора

Интенсивность испарения жидкости в лиофильных капиллярах возрастает линейно с увеличением не плошали сечения. как при равномерном испарении, а диаметра (окружности) капилляра (Buffone, Sefiane, 2004a; Sefiane, Ward, 2007). Температура поверхности жидкости при ее испарении сильно понижается вблизи стенки капилляра (Buffone, Sefiane, 2004b; Buffone et al., 2004). Эти и многие другие данные говорят о том, что испарение жидкости происходит не равномерно со всей поверхности, а преимущественно на контакте с твердой стенкой, где образуется вогнутый мениск. На краю мениска выделяют три области (Plawsky et al., 2008). Внешняя область представляет собой тонкую адсорбционную пленку, которая не испаряется, т.к. находится под действием сильных адгезионных сил (расклинивающего давления). Во внутренней области, которая находится под действием капиллярных сил, большая толщина мениска увеличивает его термальное сопротивление и, соответственно, уменьшает испарение. В промежуточной области мениска толщиной до 100 нм расклинивающее давление уже ослаблено, а термальное сопротивление еще небольшое, что обеспечивает максимальный локальный перегрев и, соответственно, максимальную интенсивность испарения. Испарение уменьшает толщину края мениска и увеличивает его кривизну, что вызывает градиенты расклинивающего и капиллярного давления. К этим силам присоединяется термокапиллярный эффект (эффект Марангони), т.к. понижение температуры в области максимального испарения увеличивает поверхностное натяжение жидкости и вызывает его градиент. В результате суммарного действия трех сил жидкость движется в область максимального испарения из основного ее объема.

В закрытой системе с установившемся физическим равновесием вода-пар скорости испарения и конденсации равны. Обычно это равенство скоростей относят к любому участку поверхности воды, игнорируя наличие стенок. Однако, с учетом сказанного выше, при наличии гидрофильных стенок испарение и конденсация должны несколько преобладать соответственно вблизи и вдали от них. Такое пространственное разъединение мест испарения и конденсации воды могло бы остаться незаметным, если бы не растворенный кремнезем, который визуализировал этот процесс осаждением опала и уменьшением  $m_{w}$ . Этот процесс самопроизвольной дистилляции раствора описывается уравнением замены каждой порции испарившегося раствора на конденсат (Алексеев и др., 2018):

$$m_{w,t} = (m_{w,0} - m_v) \exp(-JSt/M_w) + m_v,$$
 (13)

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

где *m*<sub>w,0</sub> и *m*<sub>w,t</sub> – моляльные концентрации кремнезема в жидкой воде в начальный момент и в момент времени t, m<sub>v</sub> – моляльная концентрация кремнезема в водяном паре (и конденсате), J удельная скорость преимущественного испарения, S – площадь преимущественного испарения, *M*<sub>w</sub> – масса воды. Скорость дистилляции *JS* возрастала в случае шероховатой поверхности внутренних стенок ампул, что объясняется подъемом пленки раствора под действием капиллярных сил в режиме импрегнирования, когда раствор заполнял углубления, а выступы оставались сухими (Bico et al., 2002). В результате тройная контактная линия стенка-раствор-пар удлинялась, а площадь преимущественного испарения вблизи нее увеличивалась по сравнению с гладкой стенкой. Это ускоряло испарение воды и осаждение опала (Alekseyev et al., 2019).

Новые данные, полученные в этой работе, позволяют выделить два пути эволюции системы в зависимости от разной структуры поверхности кристаллов кварца. Первый путь (серия I) привел к рассеянному отложению опала на кварце значительно выше границы вода-пар (рис. 3а), что обусловлено высокой скоростью подъема пленки раствора и низкой скоростью испарения. Важную роль в этом сыграла естественная канавка на кварце, которая была изначально и пересекала границу вода-пар (стрелка на рис. 3а). Быстрому подъему раствора способствовали углы у дна канавки, которые инициировали этот процесс (Hofmann et al., 2010). Натечные отложения опала вокруг канавки фиксировали пути движения раствора, который поднимался по канавке, растекался по грани и, испаряясь, отлагал опал. Для этого случая возможно достижение устойчивого состояния с равными скоростями растворения кварца и осаждения опала, которое может быть описано уравнением (11), но параметры в правой части должны относиться к опалу (Ор) и водной пленке (*f*):

$$k_{w}S_{w}\left(1 - m_{w}/m_{w,eq}\right) = -k_{Op}S_{Op}\left(1 - m_{f}/m_{w,eq}\right).$$
 (14)

Здесь  $m_f = nm_w$ , где n > 1. Увеличение площади поверхности опала ( $S_{Op}$ ) со временем должно увеличивать скорость его осаждения и, соответственно, увеличивать скорость растворения кварца через уменьшение  $m_w$ . Величина  $m_w$  в опытах ниже растворимости кварца, а равновесное отношение  $m_v/m_w$  устанавливается быстро (Лукашов и др., 1971), поэтому и пар должен быть недосыщен относительно опала, который должен растворяться. Тогда стационарное состояние, описанное выше, должно установиться позднее, когда скорость осаждения опала из пленки раствора сравняется со скоростью его растворения в паре. В данных же опытах мы имеем, скорее всего, нестационарную стадию, которая идет с ускорением.

Второй путь (серия II) привел к компактному отложению опала на границе вода-пар (рис. 4), что обусловлено низкой скоростью подъема пленки раствора и высокой скоростью испарения раствора (осаждения опала). Испарение поднимающейся вверх пленки раствора увеличивает концентрацию кремнезема в верхней ее части в большей степени, чем в нижней, т.к. она дольше подвергается испарению. В пленке возникает градиент концентрации SiO<sub>2</sub>, который вызывает диффузионный поток кремнезема, направленный вниз, навстречу поднимающейся пленке раствора. Необходимым условием дистилляции является превышение скорости подъема пленки над скоростью диффузии растворенного кремнезема в этой пленке в обратном направлении. Расчеты показали, что это условие выполняется при толщине водной пленки менее 50 мкм (Alekseyev et al., 2019). Поскольку опал пористый, пленка порового раствора в толстой корке опала (рис. 4) превышает эту толщину и наступает режим диффузионного сдерживания дистилляции.

Концентрации растворенного кремнезема в нижних автоклавах были несколько меньше, чем в верхних, во всех сериях (табл. 2). Образование опала также больше приурочено к нижним автоклавам. Поскольку положение автоклава в печи влияло на температурный градиент (ТГ), можно говорить о некотором влиянии ТГ на результаты опытов. Это влияние проявилось и в опытах с кремний-содержащим раствором (Aleksevev et al., 2019), где дистилляция в верхних автоклавах протекала несколько медленнее, чем в нижних. В настоящее время не хватает данных, чтобы объяснить это различие. Можно только предполагать влияние конденсации пара на стенках при уменьшении температуры снизу-вверх или влияние абсолютной величины ТГ, связав ее с величиной перегрева на краю мениска. Если последнее предположение верно, то уменьшение ТГ до среднего геотермального градиента ( $30^{\circ}$ /км или  $3 \times 10^{-4\circ}$ /см) вроде бы должно привести к практическому прекращению дистилляции. Однако важен не средний, а локальный ТГ, величина которого в конкретных природных условиях (вблизи горячих интрузий и путей движения гидротермальных растворов, при протекании реакций) и в наших экспериментах может быть вполне соизмерима. Например, величина ТГ в отвале пород составляла 65°С на 10 м или 0.065°/см вследствие протекания экзотермической реакции окисления пирита с содержанием 7% (Lefebvre et al., 2001).

#### Геохимические приложения

Для открытых природных систем известны похожие процессы. Например, ползучесть (creeping) раствора соли по стенке и в порах в виде тонкой пленки за пределы его основного объема и последующее испарение пленки вызывает ползучесть самой соли (Van Enckevort, Los, 2013). Необычное превращение кварца в опал наблюдалось при выветривании окаменелого дерева (микрокристаллического кварца), которое частично выступало из склона реки (Senkayi et al., 1985). Обладая высокой пористостью, оно играло роль насоса, который во влажный период втягивал в себя грунтовую воду под действием капиллярных сил и насыщал воду кремнеземом. В сухой период эта вода поднималась к поверхности и испарялась, отлагая опал.

Для закрытых природных систем подобные явления тоже возможны в полостях с волой и паром, ограниченных гидрофильной стенкой. При затухании гидротермальной деятельности (при уменьшении Т, Р) происходит гетерогенизация (вскипание) водного флюида в этих полостях и появляется граница вода-пар. Стенки полостей состоят из минералов и пород, которые хорошо смачиваются водой (Mazurek et al., 2009; Kowalczuk et al., 2017), а при повышенных температурах их гидрофильность усиливается (Adamson, Gast, 1997; Friedman et al., 2013). Часто наблюдается асимметрия кристаллизационных полостей (крупные кристаллы вверху), которая объясняется ростом верхних кристаллов за счет растворения нижних (Асхабов, 1993). Дистилляция раствора может быть тем механизмом, который вызывает эту перекристаллизацию. Отличительной ее особенностью является переотложение любых компонентов раствора и возобновление растворяющей способности раствора. Поэтому полость имеет способность мигрировать вниз из-за постоянного растворения ее дна. В результате небольшой объем раствора может вызвать фазовые превращения в большом объеме породы. Эти превращения способны протекать даже от стабильных к метастабильным фазам, причем со скоростью, которая значительно превышает скорость простой перекристаллизации.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее в экспериментах мы получили необычное превращение стабильного кварца в метастабильный опал, который осаждался на стенки платиновых ампул выше уровня жидкой воды. В данной работе опал осаждался непосредственно на кварц, т.е. ситуация была более реальной для природных условий. Действительно, в опытах при  $300^{\circ}$ С нижняя часть кристалла кварца, расположенная в жидкой воде, растворялась, а на верхней его части, расположенной в паре, осаждался опал (рис. 3 и 4), который имел кристобалит-тридимитовую структуру (рис. 2). Концентрации кремнезема, растворенного в жидкой воде после длительных опытов (42 и 77 сут), оставались на 20-30 отн. % ниже равновесных, однако по кинетическим расчетам равновесие должно достигаться уже за 2 сут, причем и в воде, и в паре, хотя константа скорости растворения кварца для пара, впервые измеренная нами для  $300^{\circ}$ C (2.7 нмоль м<sup>-2</sup> c<sup>-1</sup>), в 630 раз меньше, чем для воды (рис. 5).

Согласно традиционному подходу, после достижения близравновесного состояния возможна только перекристаллизация кварца, вызванная температурным градиентом (ТГ), причем со скоростью, значительно меньшей, чем фактическая скорость образования опала (рис. 6). Такие расхождения в направлении и скорости фазовых переходов объясняются тем, что в традиционном геохимическом подходе не учитывается влияние границы вода-пар и ее взаимодействие с твердой стенкой. Объяснение необычного поведения кремнезема дано в рамках гипотезы дистилляции, основанной на явлении преимущественного испарения воды в тонкой (<100 нм) пленке на краю мениска у гидрофильной твердой стенки. Новым дополнением этой гипотезы явилось обнаружение двух путей эволюции системы в зависимости от отношения скоростей подъема пленки раствора и испарения. При высоком и низком отношении этих скоростей происходило соответственно рассеянное (рис. 3) и компактное (рис. 4) осаждение опала. Таким образом, дистилляция раствора, вызванная аномальными свойствами нанопленки флюида на стенке, кардинально изменяет фазовый состав системы и скорость минеральных превращений.

Самопроизвольная дистилляция может протекать в кристаллизационных полостях, частично заполненных раствором, что типично для затухающей стадии гидротермального процесса, когда происходит гетерогенизация раствора. Отложение новых минералов (в том числе метастабильных) вверху полости и растворение старых минералов внизу со временем может привести к миграции полости вниз и к переотложению большой массы породы с помощью небольшой массы воды.

Авторы благодарят рецензентов Н.Н. Акинфиева и В.С. Балицкого за сделанные замечания, учет которых позволил улучшить качество статьи.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В.А. (2019) Наночастицы и нанофлюиды при взаимодействиях вода-порода. *Геохимия* (4), 343-355.

Alekseyev V.A. (2019) Nanoparticles and nanofluids in water–rock interactions. *Geochem. Int.* **57**(4), 357-368.

Алексеев В.А., Медведева Л.С. (2018) Распределение кремнезема в системе кварц–вода–пар в зависимости от температурного градиента. *Геохимия* (2), 147-159.

Alekseyev V.A., Medvedeva L.S. (2018) Silica distribution in the system quartz-water-vapor depending on the temperature gradient. *Geochem. Int.* **56** (2), 136-147.

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

Алексеев В.А., Медведева Л.С., Балашов В.Н., Бурмистров А.А., Громяк И.Н. (2018) Экспериментальное исследование неравновесного переноса кремнезема из жидкой воды в паровую фазу. *Геохимия* (7), 605-615.

Alekseyev V.A., Medvedeva L.S., Balashov V.N., Burmistrov A.A., Gromyak I.N. (2018) Experimental study of unequilibrated silica transfer from liquid water to the vapor phase. *Geochem. Int.* **56** (7), 617-627.

Алексеев В.А., Медведева Л.С., Старшинова Н.П. (2013) Парадоксальное превращение равновесной системы кварц—вода в неравновесную. *Геохимия* (5), 428-452.

Alexeyev V.A., Medvedeva L.S., Starshinova N.P. (2013) Paradoxical transformation of the equilibrium quartz–water system into an unequilibrated one. *Geochem. Int.* **51** (5), 382-404.

Асхабов А.М. (1993) Кристаллогенезис и эволюция системы "кристалл—среда". Санкт-Петербург: Наука, 154 с.

Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Фрондель К. (1966) Система минералогии. Т. 3. Минералы кремнезема. М.: Мир, 431 с.

Лукашов Ю.М., Фурсенко В.Ф., Попов А.С. (1971) Методика экспериментального исследования распределения кремниевой кислоты между кипящей водой и равновесным с ней паром в широком диапазоне давлений и концентраций. *Вопросы отопления и вентиляции* (ред. Е.А. Штокман). Ростов-на-Дону: Мин-во высшего и среднего спец. образования РСФСР, 113-123.

Adamson A.W., Gast A.P. (1997) Physical chemistry of surfaces. 6th ed. John Wiley & Sons. New York.

Alekseyev V., Balashov V., Medvedeva L., Opolchentsev A. (2019) Spontaneous distillation of silica-bearing solution in closed system with rough walls. *E3S Web of Conferences* **98**, 04001.

Bettermann P., Liebau F. (1975) The transformation of amorphous silica to crystalline silica under hydrothermal conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **53**, 25-36.

Bico J., Thiele U., Quéré D. (2002) Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A* **206**, 41-46.

Buffone C., Sefiane K. (2004a) Investigation of thermocapillary convective patterns and their role in the enhancement of evaporation from pores *Int. J. Multiphase Flow* **30** (9), 1071-1091.

Buffone C., Sefiane K. (2004b) IR measurements of interfacial temperature during phase change in a confined environment. *Experim. Therm. Fluid Sci.* **29** (1), 65-74.

Buffone C., Sefiane K., Christy J.R.E. (2004) Experimental investigation of the hydrodynamics and stability of an evaporating wetting film placed in a temperature gradient. *Applied Therm. Engineering* **24** (8-9), 1157-1170.

Dove P.M. (1995) Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity in weathering environments. *Rev. Mineral.* **31**, 235-290.

Friedman S.R., Khalil M., Taborek P. (2013) Wetting transition in water. *Phys. Rev. Lett.* **111**, (22), 226101.

Gautier J.-M., Oelkers E.H., Schott J. (2001) Are quartz dissolution rates proportional to B.E.T. surface areas? *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** (7), 1059-1070.

Graetsch H., Gies H., Topalović I. (1994) NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. *Phys. Chem. Minerals* **21**, 166-175.

Hofmann T., Tasinkevych M., Checco A., Dobisz E., Dietrich S., Ocko B. M. (2010) Wetting of nanopatterned grooved surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **104** (10), 106102.

Hosaka M., Taki S. (1986) Hydrothermal growth of quartz crystals at low fillings in NaCl and KCl solutions. *J. Cryst. Growth* **78**, 413-417.

Isaacs C.M. (1982) Influence of rock composition on kinetics of silica phase changes in the Monterey Formation, Santa Barbara area, California. *Geology* **10**, 304-308.

Kowalczuk P.B., Akkaya C., Ergun M., Janicki M.J., Sanbaz O., Drzymala J. (2017) Water contact angle on corresponding surfaces of freshly fractured fluorite, calcite and mica. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **53** (1), 192-201.

Lefebvre R., Hockley D., Smolensky J., Gélinas P. (2001) Multiphase transfer processes in waste rock piles producing acid mine drainage: 1. Conceptual model and system characterization. *J. Contam. Hydrol.* **52**(3-4), 137-164.

Lynne B.Y., Campbell K.A., Moore J.N., and Browne P.R.L. (2005) Diagenesis of 1900-year-old siliceous sinter (opal-A to quartz) at Opal Mound, Roosevelt Hot Springs, Utah, U.S.A. *Sedimentary Geology* **179**, 249-278.

Mazurek A., Pogorzelski S.J., Boniewicz-Szmyt K. (2009) Adsorption of natural surfactants present in sea waters at surfaces of minerals: Contact angle measurements. *Oceanologia* **51** (3), 377-403.

Okamoto A., Saishu H., Hirano N., and Tsuchiya N. (2010) Mineralogical and textural variation of silica minerals in hydrothermal flow-through experiments: Implications for quartz vein formation. Geochim. Cosmochim. Acta 74(13), 3692-3706.

Plawsky, J.L., Ojha, M., Chatterjee, A., Wayner Jr., P.C. (2008) Review of the effects of surface topography, surface chemistry, and fluid physics on evaporation at the contact line. *Chem. Engin. Commun.* **196**, 658-696.

Plyasunov A.V. (2012). Thermodynamics of  $Si(OH)_4$  in the vapor phase of water: Henry's and vapor–liquid distribution constants, fugacity and cross virial coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta* **77**, 215-231.

Rimstidt J.D., Barnes H.L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**(11), 1683-1699.

Sefiane K., Ward C.A. (2007) Recent advances on thermocapillary flows and interfacial conditions during the evaporation of liquids. *Adv. Colloid Interface Sci.* **134-135**, 201-223.

Senkayi A.L., Dixon J.B., Hossner L.R., Yerima B.P.K., Wilding L.P. (1985) Replacement of quartz by opaline silica during weathering of petrified wood. *Clays Clay Miner*. **33**(6), 525-531.

Tester J.W., Worley W.G., Robinson B.A., et al. (1994) Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (11), 2407-2420.

Van Enckevort W.J.P., Los J.H. (2013) On the creeping of saturated salt solutions. *Cryst. Growth Des.* **13** (5), 1838-1848.

Verma M.P. (2000) Chemical thermodynamics of silica: a critique on its geothermometer. *Geothermics* **29**, 323-346.

Williams L.A., Crerar D.A. (1985) Silica diagenesis, II. General mechanisms. *J. Sedimentary Petrology* **55** (3), 312-321.

# ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ КАРИБСКОГО МОРЯ

© 2021 г. М. А. Левитан<sup>а, \*</sup>, Т. А. Антонова<sup>а</sup>, А. В. Кольцова<sup>а</sup>, К. В. Сыромятников<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия \*e-mail: m-levitan@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2020 г. После доработки 01.09.2020 г. Принята к публикации 22.09.2020 г.

Впервые описана литолого-фациальная зональность нео- и эоплейстоцена Карибского моря по данным глубоководного бурения. Обсчет соответствующих карт, включающих изопахиты, объемным методом А.Б. Ронова позволил рассчитать количественные параметры седиментации для выделенных различных типов плейстоценовых осадков. Выявлено возрастание роли карбонатных отложений при движении с востока на запад. В неоплейстоцене литогенные отложения и карбонатные планктоногенные осадки накапливались интенсивнее, чем в эоплейстоцене, что связано с неотектоническим горообразованием Малых Антильских островов.

Ключевые слова: Карибское море, эоплейстоцен, неоплейстоцен, площади, массы сухого осадочного вещества, объемы, массы осадков в единицу времени, карбонатные осадки, терригенные осадки DOI: 10.31857/S0016752521040038

Настоящая статья является частью нашего большого проекта по плейстоценовым отложениям подводных окраин Мирового океана (Левитан и др., 2018, 2019, 2020 и др.). В этом проекте раздельно рассматриваются неоплейстоцен, т.е. средний и поздний плейстоцен ( $Q_{2 + 3}$ , округленно 0.01– 0.80 млн лет), и эоплейстоцен или ранний плейстоцен [ $Q_1$ , округленно 0.80–1.80 млн лет по "старой" шкале, (Gradstein et al., 2004)].

Вышеуказанные статьи авторов построены по одинаковой схеме: 1) приводится фактический материал – указываются отчеты по первичным результатам соответствующих рейсов глубоководного бурения; 2) дается описание современных условий седиментации в изучаемом бассейне; 3) отмечаются основные методы исследования, примененные авторами [сравнительно-литологический метод Н.М. Страхова (1945), объемный метод А.Б. Ронова (1949), метод фациального анализа океанических отложений И.О. Мурдмаа (1987)]; 4) описываются составленные авторами для двух возрастных срезов – неоплейстоцена и эоплейстоцена – обзорные литолого-фациальные карты с изопахитами и рассчитанные на основе объемного метода по этим картам таблицы количественных параметров седиментации (площадей закартированных осадков, их объемов, масс сухого осадочного вещества, скоростей накопления осадочного вещества в единицу времени); 5) проводится обсуждение полученных результатов и делаются общие выводы.

В Атлантическом океане, как известно, преобладают континентальные окраины пассивного типа. К активным окраинам относятся моря Карибское и Скоша. Плейстоценовая седиментация в море Скоша нами описана ранее (Левитан и др., 2020). Данная статья посвящена плейстоценовым отложениям Карибского моря.

### СОВРЕМЕННЫЕ УСЛОВИЯ СЕДИМЕНТАЦИИ

Карибское море, расположенное ориентировочно между 9 и 22° с.ш., 89 и 60° з.д., представляет собой задуговой бассейн седиментации. С севера оно ограничено Большими Антильскими островами, включающими в себя архипелаг крупных островов (Кубу, Гаити, Ямайку, Пуэрто-Рико). Восточным и юго-восточным ограничением служат Малые Антильские острова, состоящие из архипелагов небольших островов: Наветренных (на востоке) и Подветренных (на юго-востоке). На юге и западе Карибское море ограничено побережьями Южной и Центральной Америки (рис. 1). На северо-западе через Юкатанский пролив Карибское море соединяется с Мексиканским заливом. Площадь изучаемого бассейна составляет 2753 тыс. км<sup>2</sup>, средняя глубина равна 2500 м (Суховей и др., 1980).

Располагаясь в тропиках северного полушария, Карибское море, естественно, имеет высокие сезонные температуры поверхности моря (зимой от +23°C на севере до +27°C на юге, и +28°C





2021

повсеместно летом). В атмосферной циркуляции доминируют пассаты (в северной части бассейна часто сменяющиеся тропическими ураганами), а среди морских поверхностных течений преобладают направления на запад и запад-северо-запад (Гвианское, Карибское и Юкатанское течения) (рис. 1) (Суховей и др., 1980).

В целом Карибское море отличается низкой первичной продукцией: ее величины, как правило, составляют менее 135 г С/м<sup>2</sup>/год. Богатые питательными веществами, необходимыми для развития планктона, глубинные антарктические воды не могут проникнуть в Карибское море из Атлантического океана через мелководные проливы, соединяющие оба бассейна. Это и объясняет низкую первичную продукцию изучаемого моря. Только на крайнем юго-востоке, под влиянием стока рек Ориноко, Магдалены и в районе Венесуэльского апвеллинга значения ежегодной первичной продукции поднимаются до 180–250 г С/м<sup>2</sup>/год (O'Reilly, Sherman, 2016).

В плане геоморфологии дно глубоководного ложа Карибского моря представляет собой чередование полводных поднятий и хребтов, с одной стороны, и глубоководных котловин, с другой. С востока на запад чередуются: Гренадская котловина, хребет Авес, Венесуэльская котловина, хребет Беата, Колумбийская котловина, Никарагуанское поднятие, тектонопара глубоководный желоб Кайман (с максимальной глубиной 7686 м) хребет Кайман, Юкатанская котловина (рис. 1). На большей площади глубоководных котловин глубина дна превышает 4000 м (в Венесуэльской – даже 5000 м), а гребневые поверхности подводных хребтов располагаются на глубинах примерно 1500 м. Никарагуанское поднятие является самой крупной структурой континентальной окраины моря.

Основными источниками литогенного (терригенного, вулканогенного и вулкано-терригенного) материала являются Наветренные острова Малых Антилл, к которым приурочена максимальная вулкано-тектоническая активность плиоцен-четвертичной островной дуги. Дополнительным его источником служит твердый сток р. Ориноко, относимый на запад прибрежным Гвианским течением, и р. Магдалены, протекающей по территории Колумбии и являющейся самой большой рекой бассейна (длина 1500 км). Определенную роль играет поставка абрадируемого волнами осадочного материала побережий Южной и Центральной Америки.

На карте поверхностного слоя донных осадков Карибского моря (Мельник, 1989–1990) показано, что терригенные осадки (главным образом, пески), связанные с речными выносами и абразией берегов, накапливаются в пределах узкой полосы на южном шельфе бассейна. На других шельфах в основном развиты коралловые рифы и биогенно-обломочные карбонатные пески (состоящие из обломков кораллов, моллюсков, известковых водорослей, иглокожих и т.д.). Слабокарбонатные терригенные отложения (до 30% СаСО<sub>3</sub>) окаймляют Малые Антиллы и распространены в юго-восточной части Карибского моря, в частности, на южной части хребта Авес. В северном и западном направлении они сменяются карбонатными (30–50% СаСО<sub>3</sub>) отложениями, простирающимися на запал примерно до медианной линии Венесуэльской котловины. При этом на подводных поднятиях и хребтах развиты осадки более грубые по гранулометрическому составу (в основном, мелкоалевритовые илы), а в котловинах – более тонкие, существенно пелитовые. Остальная (западная) часть моря практически полностью занята сильнокарбонатными (более 50% CaCO<sub>3</sub>) осадками, которые также дифференцированы по гранулометрическому составу, как и карбонатные отложения. Следует также отметить постоянное присутствие вулканических пеплов, окаймляющих Малые Антилы.

# ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

В рассматриваемом регионе совершено четыре рейса глубоководного бурения: DSDP рейсы 4 (Bader et al., 1970) и 15 (Edgar, Saunders et al., 1973), ODP рейс 165 (Sigurdsson et al., 1997), IODP рейс 340 (Le Friant et al., 2013). Расположение пробуренных скважин показано на рис. 1. Из указанных отчетов по глубоководному бурению нами взяты данные по литологии и стратиграфии, а также по физическим свойствам плейстоценовых отложений.

Основой для показанных на рис. 1 изобат послужила Генеральная батиметрическая карта Мирового океана (www.gebco.org), изданная в 2004 г.

#### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В равновеликой поперечной азимутальной проекции составлены в масштабе 1 : 10000000 карты фактического материала (рис. 1) и литологофациальные карты (с изопахитами) для двух возрастных срезов: нео- и эоплейстоцена (рис. 2 и 3).

Неоплейстоцен. На литолого-фациальной карте неоплейстоцена (рис. 2) показано распределение основных типов осадков. В принципе фациальная организация неоплейстоцена очень похожа на современную. Длительность неоплейстоцена придает фациальной организации еще и вертикальную составляющую.

Итак, Наветренные острова с запада в Гренадской котловине окаймлены полосой переслаивания гемипелагических глин, карбонатно-вулканогенных (в некоторых скважинах — вулканогенных) турбидитов и вулканических пеплов. В этой







ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

толще нередко присутствуют подводные оползни. Неоплейстоценовые отложения хребта Авес представлены переслаивающимися фораминиферовыми глинами и гемипелагическими глинами. Большую часть дна Венесуэльской котловины в неоплейстоцене занимала довольно однородная толща гемипелагических глин, вышедшая и на южный шельф. Далее на запад на глубоководном ложе располагается очень большое поле карбонатных (30-70% CaCO<sub>3</sub>) осадков, представленных на западе Венесуэльской котловины и частично на хребте Беата фораминиферово-кокколитовыми глинами, а западнее – наноглинами. Наконец, западная половина дна Юкатанской котловины в неоплейстоцене была ареной аккумуляции кокколитовых илов (наноилов) с содержаниями CaCO<sub>3</sub> выше 70%. Восточная половина Никарагуанского поднятия и существенная часть континентального склона полуострова Юкатан были покрыты толщей переслаивания наноглин и кокколитовых илов. Необходимо отметить широкое развитие карбонатно-обломочных осадков на мелководьях вокруг Подветренных островов и на карбонатных шельфах Больших Антилл. Центральной Америки и Юкатана. Наконец, в районах влияния выносов основных рек в южных прибрежных областях накапливались терригенные пески. Здесь же нельзя не упомянуть хорошо известные в морской геологии тонкие илы шельфового желоба Карьяко, сильно обогащенные органическим вешеством.

Распределение мощностей неоплейстоценовых отложений (см. рис. 2) убедительно свидетельствует о том, что и в это время, как и в современную эпоху, основными источниками литогенного вещества были Наветренные острова, а второстепенную роль играл вынос с побережья Южной и Центральной Америки. Около Наветренных островов мощности толщи неоплейстоценовых отложений зачастую превышают несколько сот метров. К западу они быстро уменьшаются до 100 м. Примерно параллельно изопахите 100 м и близко к ней далее на запад располагаются изопахиты 50 и 25 м, а на большей части исследуемого бассейна мощности неоплейстоценовых осадков не превышают 25 м.

Результаты обсчета рассмотренной карты (рис. 2) с помощью объемного метода А.Б. Ронова показаны в табл. 1. Неоплейстоценовые осадки распространены на площади 2471.6 тыс. км<sup>2</sup> и их суммарный объем составляет 111.8 тыс. км<sup>3</sup>. По площади развития на первом месте находятся наноглины (728.8 тыс. км<sup>2</sup>). Затем следуют: гемипелагические глины (467.0 тыс. км<sup>2</sup>), нано-фораминиферовые глины (405.4 тыс. км<sup>2</sup>), переслаивание наноилов и наноглин (211.5 тыс. км<sup>2</sup>), наноилы (202.0 тыс. км<sup>2</sup>), переслаивание гемипелагических глин и фораминиферовых глин (123.6 тыс. км<sup>2</sup>),

биогенно-обломочные карбонатные осадки (112.7 тыс. км<sup>2</sup>), переслаивание гемипелагических глин и нано-фораминиферовых глин (112.0 тыс. км<sup>2</sup>) и другие типы осадков и их переслаиваний, для каждого из которых площадь распространения занимает не больше нескольких десятков тыс. км<sup>2</sup>.

В процентах от суммарного объема (табл. 3) осадки неоплейстоцена образуют следующий ряд (также по убывающей): гемипелагические глины – 45.05%, нано-фораминиферовые глины – 19.36%, наноглины – 16.32%, наноилы – 6.51%, терригенные пески – 4.55%, карбонатно-вулканогенные турбидиты – 3.39%, фораминиферовые глины – 2.32%, биогенно-обломочные карбонатные осадки – 1.96%, вулканические пеплы – 0.54%.

По формуле, опубликованной в (Левитан и др., 2013), объемы натуральных осадков были пересчитаны в массы сухого осадочного вещества, выраженные в 10<sup>18</sup> г. Полученный ряд масс сухого осадочного вещества (по убывающей) выглядит следующим образом (табл. 4): гемипелагические глины (43.94), нано-фораминиферовые глины (17.36), наноглины (15.52), наноилы (6.42), терригенные пески (5.97), карбонатно-вулканогенные турбидиты (5.19), биогенно-обломочные карбонатные осадки (2.24), фораминиферовые глины (1.66), вулканические пеплы (0.61).

Массы сухого осадочного вещества в единицу времени в неоплейстоцене, выраженные в 10<sup>18</sup> г/млн лет (табл. 4), по степени убывания колеблются от 55.62 для гемипелагических глин, 21.97 для нано-фораминиферовых глин и 19.65 для наноглин до 2.10 для фораминиферовых глин и 0.77 для вулканических пеплов.

Эоплейстоцен. На востоке Карибского моря (в Гренадской котловине и на хребте Авес) в эоплейстоцене фациальная организация практически не отличается от неоплейстоценовой (рис. 3). Однако в Венесуэльской глубоководной котловине площадь распространения гемипелагических глин существенно уменьшилась. В центральной части бассейна возросла площадь аккумуляции фораминиферово-кокколитовых глин и (далее на запад) наноглин. Большая часть Юкатанской котловины занята переслаиванием наноилов и наноглин, а область накопления высококарбонатных наноилов смещается в более мелководную зону на Никарагуанском поднятии. На шельфах накапливались те же осадки, что и в неоплейстоцене, однако из-за в целом более высокого положения уровня моря площадь развития биогенно-обломочных карбонатных осадков превышала неоплейстоценовую. К сожалению, точными данными о развитии эоплейстоценовых коралловых рифов мы не располагаем. Таким образом, в эоплейстоцене по сравнению с неоплейстоценом область карбонатонакопления

# ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ КАРИБСКОГО МОРЯ

		ющадні (»,		, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		,						Billapi		P•		
Био кар	генно-об бонатнь	ломочные іе осадки	Нан	Наноилы		глины	Гемипелан глин	тичесн ны	кие	Нано-ф	эрамин глины	иферовн	ые Террип пес	енные жи		
	S	V	S	V	S V		S	V		S		V	S	V		
11	112.7 2.2 202.0		3.0	728.8 16.8		467.0	30.	8	405.4		18.03	30.5	5.1			
	Пере	слаивание				Пересл	аивание				П	ереслаи	вание			
S	Наноил	аноилы Наноглины $\Sigma V$		S	Геми лагиче гли	ппе- еские ны	Нано-фор ниферов глинь	ами- вые 1	ΣV	s s	Геми лагиче глин	пе- Ф ские ны	орамини- феровые глины	$\Sigma V$		
	V	V			V	T	V				V	-	V			
211.5	4.3	1.5	5.8	112.0	0.	8	3.4	3.4		2 123.6	10.	4	2.6	13.0		
			Пер	еслаив	ание					Сумма плош всех осадк		ощадей ідков объем		садков		
S	Пепл	Пеплы Гемипелагические глины				Карбонатно- вулканогенные турбидить			7	$\Sigma S$			$\sum V$			
	V	V V				V										
78.1	0.6		8.5			3.8	}	12.9			.6		111.83			

Таблица 1. Площади (S, тыс. км<sup>2</sup>) и объемы (V, тыс. км<sup>3</sup>) неоплейстоценовых отложений в Карибском море

Таблица 2. Площади (S, тыс. км<sup>2</sup>) и объемы (V, тыс. км<sup>3</sup>) эоплейстоценовых отложений в Карибском море

Терригенные Биогенно-об пески карбонатнь			-об. тны	ломоч е осад	ные Гем ки чес	Гемипелаги- ческие глины		Нано-фораминиферовые глины				Наноі	лины	Наноил		
S	V	S		V	S		V	S			V		S	V	S	V
28.0	) 1.9	178.3		2.2	305.	8.5	6	611.3 10			4	620.3	12.0	12.0 300.3		
	Пересл	аивание			Пересл	аивані	ие	Перес				Іересл	аиван	ие		
S	Наноилы	Наноглины	$\Sigma V$	S	Гемипе- лагичес- фо кие глины оп		ано- минифер е глины	$\Sigma V$	S	Вулка ческ пепл	ани- сие лы	Гемі гич гл	ипела- еские ины	Карбонат- но-вулкан турбидить		$\Sigma^{V}$
	V	V			V		V			V	r		V		V	
288.0	2.7	0.9	3.6	101.3	0.4	0.4 1.4			142	0.4	4		2.4		5.1	7.9
Сумма площадей всех осадков									C	Сумма	объем	IOB BC	ex ocaz	ков		
2574.6								52.6								

была явно больше, а распространение литогенных осадков – существенно меньше.

Распределение мощностей эоплейстоценовых отложений (рис. 3) в принципе сохраняет тренд их уменьшения с востока на запад, однако зона низких мощностей (25–50 и менее 25 м) имеет существенно большие размеры, чем в неоплейстоцене. Ее восточная граница заметно сдвинута на восток.

Результаты обсчета рассмотренной карты (рис. 3) с помощью объемного метода А.Б. Ронова показаны в табл. 2. Площадь развития эоплейсто-

суммарный объем – 52.6 тыс. км<sup>3</sup>. По площади развития на первом месте находятся наноглины (620.3 тыс. км<sup>2</sup>). Затем следуют: нано-фораминиферовые глины (611.3 тыс. км<sup>2</sup>), гемипелагические глины (305.1 тыс. км<sup>2</sup>), наноил (300.3 тыс. км<sup>2</sup>), переслаивание наноила и наноглин (288.0 тыс. км<sup>2</sup>), биогенно-обломочные карбонатные осадки (178.3 тыс. км<sup>2</sup>), переслаивание вулканических пеплов, гемипелагических глин и карбонатновулканогенных турбидитов (142.0 тыс. км<sup>2</sup>), переслаивание гемипелагических глин и нано-фора-

ценовых осадков составляет 2574.6 тыс. км<sup>2</sup>, а их

#### ЛЕВИТАН и др.

Возраст	Терри	игенный есок	Биогенно- обломочные карбонатные осадки			Гемипела гли	е На форамин глі	Нано- фораминиферовые глины			глины	Наноилы		
	S	V	S	V		S	V	S	V		S	V	S	V
Неоплей- стоцен	30.5	5.1	112.7	2.2		786.7	50.5	517.4	2	21.7	940.3	18.3	413.5	7.3
Эоплей- стоцен	28.0	1.9	178.3	2.2		548.4	11.3	712.6	]	1.8	908.0	12.9	588.3	7.0
Boanac	Вулкан		ические	пеплы	K	арбонатн	о-вулка	н. турбиди	пты	Φ0	рамин	иферон	вые гли	ны
Бозрас	1	S		V		S		V			S	S		7
Неоплейсто	цен	78.	1	0.6	0.6			3.8			123.6		2.6	
Эоплейстоце	ен	142.	0	0.4	0.4		142.0		5.1		0		0	

Таблица 3. Площади (S, тыс. км<sup>2</sup>) и объемы (V, тыс. км<sup>3</sup>) плейстоценовых отложений Карибского моря

**Таблица 4.** Массы сухого осадочного вещества (М, 10<sup>18</sup> г) и массы вещества в единицу времени (I, 10<sup>18</sup> г/млн лет) плейстоценовых отложений Карибского моря

Возраст	Терриі пес	Биогенно- обломочные карбонатные осадки			Гемипелагические глины			Нано- фораминиферовые глины			Наноі	лины	Наноилы			
	М	Ι	М		Ι		М	Ι		М	Ι		М	Ι	М	Ι
Неоплей- стоцен	5.97	7.56	2.	24	2.84		43.94	55.62		17.36		21.97	15.52	19.65	6.42	8.13
Эоплей- стоцен	2.22	2.22	2.	24	2.24		10.85	10.85		10.71	10.71		11.39	11.39	6.58	6.58
Bozna	аст Вулкани		канические пеплы				Карбонатно-вулкан			. турбидит	ы	Форамини		феров	ые гли	ны
Dospa			-		Ι		М			Ι			М		Ι	
Неоплейст	гоцен	0.6	1	0	).77		5.19	5.19		6.57		1	.66		2.10	
Эоплейсто	цен	0.4	1	0	).41		6.96			6.96		0			0	

миниферовых глин (101.3 тыс. км<sup>2</sup>), терригенные пески (28.0 тыс. км<sup>2</sup>).

В процентах от суммарного объема (см. табл. 3) осадки эоплейстоцена образуют следующий ряд (также по убывающей): наноглины – 24.51%, нано-фораминиферовые глины – 22.42%, гемипелагические глины – 21.47%, наноилы – 13.3%, карбонатно-вулканогенные турбидиты – 9.69%. Объемы других типов осадков составляют менее 5% от общего объема эоплейстоценовых отложений.

Рассчитанный ряд масс сухого осадочного вещества, выраженных в  $10^{18}$  г, выглядит следующим образом (табл. 4): наноглины — 11.39, гемипелагические глины — 10.85, нано-фораминиферовые глины — 10.71, карбонатно-вулканогенные турбидиты — 6.96, наноилы — 6.58. Массы остальных осадков составляют менее  $3.00 \times 10^{18}$  г. Поскольку продолжительность эоплейстоцена, принятая в настоящей работе, равна 1.0 млн лет, то и

ряд масс сухого осадочного вещества в единицу времени в эоплейстоцене, выраженный в 10<sup>18</sup> г/млн лет (табл. 4), выглядит в числовом выражении также, как ряд масс сухого осадочного вещества, приведенный выше.

Если теперь разделить массы сухого осадочного вещества в единицу времени в неоплейстоцене на значения этого же параметра в эоплейстоцене (I  $Q_{2+3}/I_1$ ), то получится следующий ряд для основных типов осадков: гемипелагические глины — 5.13, нано-фораминиферовые глины — 2.05, наноглины — 1.73, наноилы — 1.24, терригенные пески — 3.41, карбонатно-вулканогенные турбидиты — 0.94, биогенно-обломочные карбонатные отложения — 1.27, вулканические пеплы — 1.88. Суммируя полученные результаты, можно утверждать, что в неоплейстоцене накопление терригенного вещества по сравнению с эоплейстоценом было наиболее интенсивным, сильнокарбонатного и вулканогенного — слабым, а карбонатных осадков (30–70% CaCO<sub>3</sub>) — промежуточным.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совместное рассмотрение литолого-фациальных карт эоплейстоцена (рис. 3), неоплейстоцена (рис. 2) и карты осадков поверхностного слоя Карибского моря (Мельник, 1989—1990) приводит к выводу о большом сходстве фациальной организации, сохранявшемся на протяжении четвертичного времени. Потоки литогенного вещества направлялись с востока и юго-востока в бассейн седиментации, первичная продукция оставалась достаточно низкой, карбонатонакопление (в основном за счет планктона) осуществлялось там, где потоки карбонатного вещества становились равными по величине или превышали потоки литогенного материала, т.е. преимущественно на западе Карибского моря.

При этом не менее очевидны и черты определенной эволюции седиментации в четвертичном периоде. Явное возрастание потоков литогенного материала объясняется, с нашей точки зрения, прежде всего неотектонической активностью Малых Антилл и только во вторую очередь их вулканической деятельностью. Материал вулканических эксплозий накапливался за счет эоловой деятельности и переноса течениями, в основном, поблизости от источников, в частности, многочисленные прослои и даже пачки вулканических пеплов обильны в осадочном чехле Гренадской котловины. Вулкано-терригенное вещество поступало, главным образом, за счет перемещения вниз по склону мутьевыми потоками и в составе подводных оползней. Его меньшая часть переносилась поверхностными течениями на запад. По сравнению с Наветренными островами неотектоническая активность Подветренных островов, Больших Антилл и Панамского перешейка была незначительной.

Происходившее в течение плейстоцена некоторое усиление карбонатонакопления объясняется, прежде всего, повышением продукции карбонатконцентрирующих организмов и обусловленным этим явлением увеличением глубины карбонатной компенсации (ССД). Кстати, возрастание CCD в течение позднего кайнозоя, в частности, при переходе от плиоцена к плейстоцену, было отмечено еще в первых рейсах глубоководного бурения в Карибском море (Нау, 1970). Отметим, что увеличение скорости карбонатонакопления в течение плейстоцена противоречит нашим данным по пелагической области Атлантического океана (Левитан, Гельви, 2016). Это не удивительно, поскольку в пелагиали снижение карбонатонакопления в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом было объяснено резко возросшим во время Среднеплейстоценового перехода (Левитан, Гельви, 2016) продуцированием придонных и глубинных антарктических вод, агрессивных по отношению к карбонатам. Эта агрессивность вызвана их очень низкими температурами и специфическими кислотно-щелочными свойствами (Flower, 1999). Ранее в данной статье нами отмечено, что такие воды не попадают в Карибское море из-за мелководности проливов, соединяющих его с Атлантикой.

В то же время определенное сходство в трендах изменения скоростей накопления литогенного и карбонатного материала в Карибском море в течение плейстоцена, вероятно, может свидетельствовать о некоторой общей причине обоих явлений: одновременной поставке и продуктов денудации Малых Антильских островов, и растворенных питательных веществ как продуктов химического выветривания в ходе неотектонического воздымания Малых Антилл.

Статья подготовлена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-05-00157 и Программы Президиума РАН № 20. Работа выполнена по теме госзаказа № 0137-2016-0008.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Левитан М.А., Антонова Т.А., Кольцова А.В. (2019). Фациальная структура и количественные параметры плейстоценовых отложений подводной континентальной окраины Восточной Австралии. *Геохимия*. (6), 634-643.

Levitan M.A., Antonova T.A., Koltsova A.V. (2019). Facies structure and quantitative parameters of Pleistocene sediments from the East Australian continental margin. *Geochem. Int.* **57**(6), 698-708.

Левитан М.А., Балуховский А.Н., Антонова Т.А., Гельви Т.Н. (2013). Количественные параметры пелагической плейстоценовой седиментации в Тихом океане. *Геохимия*. (5), 387-395.

Levitan M.A., Balukhovsky A.N., Antonova T.A., Gelvi T.N. (2013). Quantitative parameters of Pleistocene pelagic sedimentation in the Pacific Ocean. *Geochem. Int.* **51**(5), 345-352.

Левитан М.А., Гельви Т.Н. (2016). Количественные параметры пелагической плейстоценовой седиментации в Атлантическом океане. *Геохимия*. (12), 1091-1103.

Levitan M.A., Gelvi T.N. (2016). Quantitative parameters of pelagic Pleistocene sedimentation in the Atlantic. *Geochem. Int.* **54**(12), 1091-1103.

Левитан М.А., Гельви Т.Н., Домарацкая Л.Г. (2020). Фациальная структура и количественные параметры плейстоценовых отложений на глубоководном ложе юга Тихого океана и в море Скоша. Литология и полезные ископаемые. (5), 387-399.

Левитан М.А., Гельви Т.Н., Сыромятников К.В., Чекан К.М. (2018). Фациальная структура и количественные параметры плейстоценовых отложений Берингова моря. *Геохимия*. (4), 321-335.

Levitan M.A., Gelvi T.N., Syromyatnikov K.V., Chekan K.D. (2018). Facies structure and quantitative parameters of

Pleistocene sediments of the Bering Sea. *Geochem. Int.* **56**(4), 304-317.

Мельник В.И. Карибское море. Типы донных осадков (1989-1990). Международный геолого-геофизический атлас Атлантического океана. Г.Б. Удинцев (ред.). МОК (ЮНЕСКО), Мингео СССР, АН СССР, М.: ГУГК СССР, 94.

Мурдмаа И.О. (1987). Фации океанов. М.: Наука. 304 с.

Ронов А.Б. (1949). История осадконакопления и колебательных движений Европейской части СССР (по данным объемного метода). *Труды Геофиз. Ин-та АН СССР* (3). 136 с.

Страхов Н.М. (1945). О сравнительно-литологическом направлении и его ближайших задачах. Бюлл. МОИП. Отд. геол. **20** (3/4), 34-48.

Суховей В.Ф., Коротаев Г.К., Шапиро Н.Б. (1980). Гидрология Карибского моря и Мексиканского залива. Л.: Гидрометеоиздат. 182 с.

Bader R.G. et al. (1970). *Init. Repts. of DSDP.* V. 4. Washington, (U.S. Government Print. Off.).

Edgar N.T., Saunders J.B. et al. (1973). *Init. Repts. of DSDP*. V. 15. Washington, (U.S. Government Print Office).

Flower B. (1999). Cenozoic deep-sea temperatures and polar glaciation: the oxygen isotope record *// Terra Antarct. Rep.* V. 3. P. 27-42.

Gradstein F.M., Ogg J.G., Smith A.G. et al. (2004). *A Geologic Time Scale 2004*. Cambridge Univ. Press, 82 p.

Hay W.W. (1970). Calcium carbonate compensation. In: *Init. Repts. of DSDP.* V. 4. Washington, (U.S. Government Print. Off.), 672-673.

Le Friant A., Ishizuka O., Stroncik N.A. et al. (2013). *Proc. IODP, Init. Repts.*, 340: Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc.

O'Reilly J., Sherman K. (2016). Chapter 5.1: Primary productivity patterns and trends. In: IOC-UNESCO and UN-EP (2016). Large Ecosystems: Status and Trends. United Nations Environment Programme. Nairobi, 91-99.

Sigurdsson H., Leckie R.M., Acton G.D. et al. (1997). *Proc. ODP, Init. Repts.*, 165: College Station, TX (*Ocean Drilling Program*).

www.gebco.org (2004).

350

# РЕАКЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ИЗМЕНЕНИЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ГОЛОЦЕНА ПО ДАННЫМ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА МАЛОЕ, ОСТРОВ ИТУРУП

© 2021 г. П. С. Минюк<sup>а,</sup> \*, В. Я. Борходоев<sup>а</sup>

<sup>a</sup>Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВОРАН, ул. Портовая, 16, Магадан, 685000 Россия \*e-mail: Minyuk@neisri.ru Поступила в редакцию 14.02.2020 г. После доработки 20.07.2020 г. Принята к публикации 30.07.2020 г.

Исследованы осадки озера Малое, расположенного на Куйбышевском перешейке о. Итуруп, Определены породообразующие и редкие элементы. Для анализа геохимических данных использован метод главных компонент. Установлено, что геохимические характеристики осадков озера Малое отражают различные условия осадконакопления, сменяющиеся от морских и лагунных до обстановок пресноводного бассейна. Согласно геохимическим данным, продукты эрозии и выветривания местных пород являлись источниками материала, поступающего в осадочный бассейн. Морским фациям (до 6400 лет назад) свойственны повышенные значения карбонатов, высокий индекс солености Sr/Ba, низкое содержание никеля, биогенного кремнезема и органического материала. Выявлена четкая связь элементного состава отложений с гранулометрией. Более грубозернистые разности осадков, не зависимо от генезиса, менее химически измененные, на что указывают индекс СІА, отношение Rb/Sr. Они обогащены детритовыми компонентами, к которым для этого объекта относятся все элементы кроме SiO<sub>2</sub> и фосфора. После регрессии моря около 6400 лет назад, озерные фации доминируют в бассейне. Они отличаются резким преобладанием накопления биогенного кремнезема и органики. Эоловая активность, связанная с похолоданиями климата и регрессиями моря, привела к формированию грубозернистых прослоев в алевритовой толще, четко выраженных по геохимическим характеристикам. Для пресноводных фаций наблюдается четкая гранулометрическая ритмичность, прослеженная по отношению  $Al_2O_3/(CaO + Na_2O)$ .

**Ключевые слова:** Озеро Малое, о. Итуруп, голоцен, озерные осадки, породообразующие и редкие элементы, геохимия осадков

DOI: 10.31857/S0016752521040051

#### введение

Геохимические ланные являются важным компонентом лимнологических исследований (Bovle, 2002). Химические характеристики озерных осадков зависит от состава горных пород источников сноса, степени выветривания пород, тектонической и эоловой активности, сортировки материала во время транспортировки, постседиментационных диагенетических изменений (Юдович, Кетрис, 2011; Fralick, Kronberg, 1997). На элементный состав накапливаемого материала влияют физические параметры озер. плошаль водосбора, наличие крупных впадающих рек, географическое и гипсометрическое положение озер, их генезис и биологическая активность. В озерных разрезах геохимические параметры используются как индикаторы палеоцунами (Chagué-Goff et al., 2017; Moreira et al., 2017; Avsar, 2019), сейсмичности (Archer et al., 2019), турбидитов и склоновых фаций (Sauerbrey et al., 2013; Bellwald et al., 2019), солоноводных и пресноводных фаций (Wei and Algeo, 2019; Schmidt et al., 2019), уровней океана (Frugone-Álvarez et al., 2017), вулканической активности (Chen et al., 2019), различных климатических характеристик (Sun et al., 2019; Speranza et al., 2019; Rapuc et al., 2019; Bulkan et al., 2018; Minyuk et al., 2014; Минюк, Борходоев, 2016).

На островах Курильской гряды можно выделить две группы озер — прибрежные, образованные в результате закрытия лагун вследствие регрессий моря, и озера, заполняющие кратеры вулканов. Последние, из-за гипсометрического положения и больших глубин, часто труднодоступны для бурения.

Комплексное исследование прибрежных озер проводились в рамках международного (США– Россия–Япония) Курильского Биокомплекного



**Рис. 1.** Местоположение озера Малое (а, б) и батиметрическая карта озера с расположением скважин MAL-1,2 и изобатами (в).

проекта, направленного на изучение различных аспектов археологии, геологии, геофизики, биологии, палеогеографии островов. Всего изучено 8 озер Северных, Центральных и Южных Курил. В данной работе представлены материалы геохимического изучения осадков озера Малое (о. Итуруп).

### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Озеро Малое расположено на Куйбышевском перешейке о. Итуруп вблизи Охотоморского побережья (930 метров) (рис. 1). Длина его составляет около 1600 м, ширина – 400 м, максимальные глубины – около 3 м. Озеро слабопроточное, с восточной стороны впалает небольшой ручей и вытекает с западной. Озеро расположено в области распространении средне-верхнемиоценовых отложений рыбаковской свиты, представленных туфобрекчиями среднего состава, туфогравелитами, туфопесчаниками, туфоалевритами, андезитами и андезитобазальтами (Государственная геологическая карта..., 2002а). Продукты разрушения этих пород являются главным поставщиком обломочного материала в озеро. От восточной части оз. Малое и до побережья распространены песчаные дюны высотой более 20 м.

Растительность о. Итуруп представлена темнохвойными, широколиственными и лиственничными лесами. Вблизи озера Малое произрастают *Poa-Sasa, Betula ermanii, Larix kamtschatica, Quercus crispula, Acer mayrii, Sorbus sambucifolia, Pinus pumila* и др. Среднегодовая температура для о. Итуруп составляет 4.4 град, годовая сумма осадков 1040 мм, преобладающие направления вееров северо-западное (январь) и восточное (июнь) (Ганзей, 2010).

# МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Из центральной части озера модифицированным пробоотборником Ливингстона (Wright et al., 1984) пробурены две скважины (рис. 1). Изучено 326 образцов из осадков скважины MAL1. Образцы отобраны в пластмассовые контейнеры размером 2 × 2 × 2 см с интервалом опробования 2–2.5 см.

Химический состав осадков изучен методом рентгенофлуоресцентного анализа. Основные породообразующие элементы определены на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Ріоneer, Германия (322 образца). Содержания элементов найдены способом фундаментальных параметров (Borkhodoev et al., 2002). Редкие элеменопределены на рентгенофлуоресцентном ты спектрометре VRA-30, Германия (119 образцов). Содержания элементов найдены способом стандарта-фона с использованием некогерентно рассеянной Кα-линии Rh-анода рентгеновской трубки (Borkhodoev et al., 1998). Относительное количество органического материала оценено по величине потери при прокаливании (LOI) после прогрева проб до 500°С (2 часа) и 1000°С (1 ч) (Heiri et al., 2001). Для оценки степени химического изменения пород использованы индекс химического изменения (CIA), рассчитанный в молекулярных пропорциях по формуле  $Al_2O_3/(Al_2O_3 +$ + CaO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) × 100 (Nesbitt, Yang, 1984) и плагиоклазовый индекс изменения (PIA):  $(Al_2O_3 - K_2O)/(Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O) \times 100$ (Fedo et al., 1995). Магнитная восприимчивость измерена на многофункциональном каппаметре MFK1-FA. Гранулометрический анализ 32 образцов выполнен с использованием сит с ячейками 40, 63, 100, 140, 250 микрон и выше.

Минералогические исследования выполнены на приборе Qemscan (Австралия), включающем растровый микроскоп EVO-50 с энергодисперси-



**Рис. 2.** Литология разреза и распределение содержаний породообразующих элементов по разрезу: *1*– песок; *2* – алевритистый песок, песчанистый алеврит; *3* – слоистый алеврит; *4* – неслоистый алеврит.

онной системой Quantax Espirit (Bruker) и микроанализаторе Camebax с энергодисперсионным детектором X-Max, Oxford (INCA, Aztec). Исследовались полированные аншлифы и прозрачные слайды, приготовленные из осадка и отсепарированных магнитных фракций.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Литология

В исследованном разрезе скважины выделяются три литологических слоя (рис. 2).

Слой 1, гл. 1540–1085 см, песчанистый алеврит с прослоями алевритистых песков. Содержание песчаной фракции (>63 мкм) составляет 26–40%. На глубинах 1416–1429 см доминируют алевриты с содержанием песчаного материала не более 13%. В нижней части, прослой 1а, гл. 1490–1540 м преобладают грубозернистые не сортированные разности песков с гравийным материалом. Отложения слоя содержат морские диатомеи, включая *Paralia sulcata, Diploneis smithii, Thalassiosira nor- denskioeldii, Cocconeis scutellum* и др. (Lozhkin et al., 2017).

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

Слой 2, гл. 1085–1053, слоистый алеврит. Слоистость ленточная, ясно выраженная, обусловленная гранулометрией. Содержание алевритистой фракции (<63%) составляет до 85%. Песчаный материал преимущественно тонкозернистый. Отложения включают морские (*Paralia sulcata*) и солоноватоводные (*Melosira nummuloides, Rhoicosphenia abbreviata*) диатомеи, концентрация которых выше, чем в слое 1 (Lozhkin et al., 2017).

Слой 3, гл. 1053-0 см, массивный алеврит с прослоями алевритистых песков и песчаных алевритов: За (глуб. 800-980 см); Зб (глуб. 558-565 см); Зв (глуб. 395-436 см) и Зг (глуб. 110-131 см). Содержание песчаной фракции в основной массе алеврита составляет 2-28% (среднее 15%). Песок преимущественно полимиктовый, тонкозернистый. В прослоях песчаных алевритов алевритистая фракция составляет 55-87%. На отдельных уровнях в верхней части разреза содержание фракции песков достигает 65%. На гл. 880 см слоя найдены крупные вивианитовые конкреции (до 3 см). Отложения сформированы в пресноводном бассейне с типичными диатомеями Cyclostephanos dubius и Staurosira construens f. venter. Радиоуглеродные датировки органических остатков из слоя 3 указывают на голоценовый возраст остатков (Lozhkin et al., 2017).



Рис. 3. Распределение содержаний редких элементов по разрезу. Усл. обозначения см. на рис. 2.

#### Распределение элементов по разрезу

По разрезу колонки наблюдаются значительные вариации содержания элементов (рис. 2, 3).

Обратная корреляция выявлена между кремнеземом и всеми элементами, кроме никеля (табл.). Между другими элементами, кроме фосфора отмечается значимая положительная корреляция. Фосфор позитивно коррелируется с железом (r = 0.18) и марганцем (r = 0.13).

Для анализа и уменьшения размерности данных использован метод главных компонент. Вычисление компонент проведено с использованием программы PAST (Hammer et al., 2001). Метод показал, что элементы группируются в определенных областях на диаграмме (рис. 4).

Первая компонента (вертикальная ось) объясняет 79.8% изменчивости данных. Она разделяет элементы по гранулометрическому признаку. Элементы, расположенные справа, представляют песчаные алевриты, алевритистые пески и пески. Эти разности обогащены  $Al_2O_3$ , TiO<sub>2</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, которые входят в детритовый материал. Образцы, занимающие левую часть диаграммы, представлены алевритами озерных фаций, где существенную роль играло биогенное накопление кремнезема. Вторая компонента (горизонтальная ось) объясняет 12.1% вариативности данных и разделяет элементы аутигенного и аллогенного осадконакопления. К аутигенным элементам относятся  $P_2O_5$  и, частично, MnO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

# Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO

Содержания железа варьирует по разрезу от 3.17 до 11.16%. (среднее 6.51%). Максимальные значения  $Fe_2O_3$  характерны для отложений слоя 1 (среднее = 8.31%) и прослоев песчаных алевритов и алевритистых песков слоя 3 (3а, 3б, 3в, 3г). Коэффициент корреляция железа с магнитной восприимчивостью составляет 0.64. Это указывает на то, что железо находится как в магнитных, так и парамагнитных минералах.

Содержание  $\text{TiO}_2$  по колонке составляет 0.28– 0.99% (среднее 0.58%) с максимальными концентрациями в осадках слоя 1 (среднее 0.74%). Такие содержания характерны для пород основного и среднего состава (Юдович и др., 2018).

Значимая положительная корреляция железа и титана (r = 0.94), железа и магнитной восприимчивости (r = 0.64), титана и магнитной восприимчивости (r = 0.63) предполагает связь железа с титаномагнетитами и ильменитом. Выявлено, что основными магнитными минералами в осад-

## РЕАКЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ИЗМЕНЕНИЯ

Компоненты	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	$P_2O_5$	Cr	Ni	Rb	Sr	Zr	LOI <sub>550</sub>
SiO <sub>2</sub>																
TiO <sub>2</sub>	-0.96															
$Al_2O_3$	-0.99	0.96														
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.95	0.94	0.91													
CaO	-0.95	0.88	0.90	0.88												
MnO	-0.74	0.70	0.61	0.81	0.81											
MgO	-0.95	0.91	0.91	0.92	0.92	0.80										
Na <sub>2</sub> O	-0.96	0.91	0.95	0.86	0.93	0.67	0.86									
K <sub>2</sub> O	-0.83	0.79	0.89	0.73	0.67	0.29	0.73	0.83								
$P_2O_5$	-0.05	0.04	0.02	0.18	0	0.13	0	-0.01	0.01							
Cr	-0.12	0.10	0.10	0.22	0.05	-0.02	0.25	-0.09	0.04	0.01						
Ni	0.65	-0.61	-0.63	-0.57	-0.69	-0.57	-0.60	-0.70	-0.53	-0.04	0.45					
Rb	-0.65	0.58	0.71	0.50	0.51	0.23	0.55	0.68	0.90	0	-0.02	-0.43				
Sr	-0.94	0.86	0.93	0.84	0.94	0.67	0.88	0.96	0.81	0.02	0.02	-0.68	0.67			
Zr	-0.87	0.84	0.92	0.77	0.73	0.35	0.77	0.86	0.97	0.05	0.07	-0.53	0.86	0.85		
LOI <sub>550</sub>	0.95	-0.88	-0.92	-0.86	-0.96	-0.75	-0.90	-0.94	-0.75	-0.05	-0.03	0.66	-0.63	-0.95	-0.81	
Ba	-0.64	0.67	0.70	0.61	0.46	0.02	0.51	0.55	0.72	0.19	0.17	-0.26	0.59	0.54	0.78	-0.53

Таблица 1. Коэффициенты корреляции Пирсона для редких и породообразующих элементов

ках является титаномагнетиты. По данным энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии содержание титана в них составляет от 0.4 до 14.6% (среднее = 5.05%). Титаномагнетиты включают примесь ванадия (0.33-0.67%), алюминия, магния, кремния (рис. 5a-56). Пески пляжей и заливов Куйбышевский и Касатка перспективные для добычи железа, титана и ванадия (Государственная геологическая карта..., 20026).

Минералогические исследования показывают, что железо также входит в амфиболы (9.76–26.27%), пироксены (7.4–21.14%), плагиоклазы (0.35–7.28%), калиевые полевые шпаты (0.3–5.04%), а титан – в основном, в пироксены (0.23–0.88%).

Среди парамагнитных минералов в осадках озера Малое отмечается пирит. Наиболее часто он встречается в морских отложениях слоя 1. Пирит выявлен в виде фрамбоидов, одиночных кристаллов. Часто он выполняет створки диатомей (рис. 5в–5и). Источником серы для пирита являлись сульфаты, входящие в состав морской воды.

Распределение марганца по разрезу крайне неравномерное. В некоторых интервалах концентрации ниже пределов определения (рис. 2). Максимальные значения (до 0.17%) характерны для более грубозернистых литологических разностей. Предполагается, что марганец поступал в озерный бассейн преимущественно с обломочным материалом. Установлена значимая положительная корреляция марганца с магнитной восприим-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

чивостью (r = 0.74), железом (r = 0.81), кальцием (r = 0.81), магнием (r = 0.80) и обратная корреляция с СІА (r = -0.71), РІА (r = -0.74), SiO<sub>2</sub> (r = -0.74). Главными обломочными минералами, содержащими марганец, являются пироксены (0.31-1.10%).

Марганец является важным индикатором литогенеза (Юдович, Кетрис, 2014). В озерных осадках отношение Mn/Fe (или Fe/Mn) используется как показатель палеоредокса (Davison, 1993; Minyuk et al., 2014; Frugone-Álvarez et al., 2017; Bulkan et al., 2018; Adamson et al., 2019). Отношение Mn/Fe варьирует по разрезу в пределах 0.006– 0.018. Низкие значения Mn/Fe указывают на восстановительные среды. Минимальные значения Mn/Fe установлены в осадках тонких литологических разностей.

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO

Эти оксиды преимущественно детритового материала, входящих в состав плагиоклазов, пироксенов, амфиболов, калиевых полевых шпатов, глинистых минералов. Максимальные содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отмечены для плагиоклазов (среднее 29.18%), CaO – для плагиоклазов (среднее 12.81%) и клинопироксенов (среднее 19.42%). Na<sub>2</sub>O входит в плагиоклазы (среднее 3.92%), калиевые полевые шпаты (3.5%), амфиболы (среднее 2.54%). K<sub>2</sub>O содержится в калиевых полевых шпатах (3.5%), амфиболах (1.5%), плагиоклазах (0–2.5%), MgO – в пирокенах (среднее 19.68%).



**Рис. 4.** Диаграмма компонентного анализа породообразующих элементов: *1* – отложения прослоя 1a; *2* – отложения слоя 1; *3* – алевритистые пески и песчаные алевриты слоя 3; *4* – массивные и слоистые алевриты слоя 2 и 3.



**Рис. 5.** Железосодержащие минералы осадков озера Малое: (а, в) – изображение в обратно рассеянных электронах титаномагнетита (а) и пирита (в); (б, г) – энерго-дисперсионные спектры титаномагнетита (б) и пирита (г); (д–з) пирит в створках диатомей.

Между этой группой элементов отмечена высокая положительная корреляция (табл. 1). Как правило, коэффициенты корреляции около 0.90. Эти элементы расположены отдельным кластером на диаграмме компонентного анализа. Они несут основную нагрузку первой компоненты (рис. 4). Максимальные концентрации этой группы элементов отмечены для алевритистых песков и песчаных алевритов, слагающих слой 1 и прослои 3а, 3б, 3в, 3г в слое 3 (рис. 2). Эти элементы отличаются по мобильности и входят в формулы расчетов различных индексов и модулей, используемых при геохимических исследованиях. Для



Рис. 6. Трехкомпонентные диаграммы, показывающие тренд выветривания. Усл. обозначения см. на рис. 4.

оценки степени химического изменения пород использованы индекс химического изменения (CIA) и плагиоклазовый индекс изменения (PIA). CIA и PIA варьируют в пределах 45–67 (среднее 57) и 44–68 (среднее 58), соответственно (рис. 6, 7). Наименьшие значения индексов имеют пески с гравием, алевритистые пески и песчаные алевриты. Для отложений слоя 3 характерны сильные вариации индексов с пониженными значениями в более грубозернистых осадках. Такое распределение соответствует чередованием по разрезу различно химически измененных осадков, что может быть обусловлено различными факторами, включая седиментационные и климатические процессы.

О тренде выветривания можно судить по диаграмме  $Al_2O_3$ -(CaO + Na<sub>2</sub>O)-K<sub>2</sub>O (Nesbitt, Yang, 1984). Для осадков оз. Малое, представляющих различные литологические разности, линия тренда субпараллельна стороне треугольника  $(CaO + Na_2O) - Al_2O_3$  (рис. 6), указывая преимущественную потерю CaO и Na<sub>2</sub>O по сравнению с калием. Образцы на графике группируются ближе к плагиоклазовой области. Песчано-гравийные разности, наименее измененные, занимают положение вблизи линии плагиоклаз-калиевый полевой шпат. По данным минералогического анализа основные обломочные минералы представлены плагиоклазами (60.3%), калиевыми полевыми шпатами (21.7%), пироксенами (11.4%), кварцем (3.8%), амфиболами (1.7%), титаномагнетитами (1%). Единично отмечены оливин, рутил, турмалин, хромшпинель, ангидрит.

Плагиоклазовый индекс изменения имеет близкие значения к CIA. Линия тренда изменения субпараллельна стороне треугольника CaO $-(Al_2O_3-K_2O)$ . Расположение образцов на диаграмме указывает на преимущественно анор-

титовый состав. Потеря СаО при выветривании происходит быстрее Na<sub>2</sub>O. Отношение CaO/Na<sub>2</sub>O в плагиоклазах составляет в среднем 4.34%.

Относительный размер зерен осадков оз. Малое оценен по отношению  $Al_2O_3/(CaO + Na_2O)$ . Алюминий считается немобильным, в то время как Са и Na подвижные и выносится из продуктов выветривания. Исследование элементного состава различных фракций делювия (Минюк. Борходоев, 2016), моренных и гляцио-флювиальных отложений (Von Eynatten et al., 2012) показывает, что в более тонких, алеврито-глинистых фракциях происходит обогащение глиноземом и потеря Ca и Na. Поэтому, отношение  $Al_2O_3/(CaO + Na_2O)$ будет отражать с одной стороны, степень химического изменения материала, с другой - его гранулометрический размер. Как гранулометрический показатель это отношение будет справедливо при условии детритового происхождения анализируемых элементов.

Оксиды CaO и Na<sub>2</sub>O позитивно коррелируются между собой (r = 0.93). Коэффициенты корреляции между Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO равны – 0.90, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O – 0.95. Отношение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO + Na<sub>2</sub>O) для отложений слоя la составляет 1.7–2.0 (среднее 1.8), слоя 1 – 1.53–3.05 (среднее 2.23), слоя 2 – 2.41– 3.27 (среднее 2.81), слоя 3 – 1.75–4.17 (среднее 2.89). Минимальные значения характерны для песков и гравия слоя la, наименее химически измененных (рис. 7). Наблюдается значимая обратная корреляция отношения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO + Na<sub>2</sub>O) с содержанием гранулометрической фракции размером >40 микрон. Коэффициент аппроксимации составляет 0.60 (рис. 8).

Сильные вариации гранулометрического состава отмечены для отложений слоя 3. В слое, кроме визуально видимых прослоев алеврити-

МИНЮК, БОРХОДОЕВ



Рис. 7. Распределение отдельных параметров, геохимических индексов и отношений по разрезу. Серыми и светло-серыми полосами обозначены уровни эоловой активности и лагунно-морские фации. Усл. обозначения см. на рис. 2.



**Рис. 8.** Зависимость отношения  $Al_2O_3/(CaO + Na_2O)$  от гранулометрии.

стых песков и песчаных алевритов, по этому параметру выделяется ряд пиков, соответствующих, видимо, различным гранулометрическим разностям, фиксирующих ритмичный процесс осадконакопления (рис. 7).

Содержание CaO в осадках оз. Малое составляет 1.68–8.73% (среднее 3.77%). Кальций может входить в состав карбонатов и детритовых минералов. Для осадков оз. Малое наблюдается высокая корреляция кальция со всеми детритовыми элементами – алюминием (r=0.90), железом (r=0.88), титаном (r=0.88), Zr (r=0.73). По данным минералогического анализа максимальные содержания CaO содержат плагиоклазы и клинопироксены.

Кальций коррелируется с магнитными параметрами, включая магнитную восприимчивость (r = 0.81), причем для озерных осадков многих Курильских островов (Anderson et al., 2015).

Использования кальция (Ca/Ti) для оценки продуктивности карбонатов (Frugone-Álvarez et al., 2017) по осадкам оз. Малое будет не корректно.

# $SiO_2$

Содержание SiO<sub>2</sub> варьирует в осадках от 55.24 до 87.56% (рис. 2). Основная масса кремнезема сосредоточена в калиевых полевых шпатах (сред-

нее 70.60%), пироксенах (среднее 52.00%), плагиоклазах (среднее 51.72%), амфиболах (среднее 49.07%).

Часть кремнезема имеет биогенное происхождение. Минимальные значения  $SiO_2$  отмечены для слоя 1 (среднее 61.3%). Отложения этого слоя характеризуется низким содержанием диатомей, среди которых доминируют морские виды. Для слоя 3 средние значения  $SiO_2$  составляют 77.3%. Минимальные концентрации кремнезема в этом слое свойственны алевритистым пескам и песчаным алевритам. Повышенные содержания  $SiO_2$  в слое отражают накопление биогенного опала, связанного с диатомеями. Концентрации диатомей максимальны в осадках слоев 2 и 3 (Lozhkin et al., 2017).

Для относительного содержания биогенного кремнезема в озерных осадках часто используется отношение  $SiO_2/TiO_2$  (Tanaka et al., 2007; Brown, 2011; Melles et al., 2012; Minyuk et al., 2014; Adamson et al., 2019). Содержание биогенного кремнезема можно рассчитать по формуле: SiO<sub>2 (bio)</sub> = =SiO<sub>2 (total)</sub> – xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где x =SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> источника сноса (Leinen et al., 1977; Bertrand et al., 2008). В расчетах отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> источника сноса оз. Малое использованы геохимические данные по отложениям прослоя 1а, представленные несортированными песками с гравием (6 образцов). Согласно классификационным диаграммам эти отложения имеют базальтово-андезитовый состав. Средние концентрации SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для них составляет 56.11 и 18.06%, соответственно. Содержание биогенного кремнезема в осадках оз. Малое, рассчитанное по этой формуле, варьирует в пределах 1-72% (среднее 35). Самые высокие значения биогенного кремнезема отмечены для слоя 3 с экстремальными в интервалах глубин 60-90, 215-225, 455-520 см, что указывает на высокую биопродуктивность бассейна во время их накопления (рис. 6). Следует иметь в виду, что отношение  $SiO_2/Al_2O_3$  источников сноса не постоянная величина и зависит от степени химического изменения материала. В процессе выветривания пород происходит обогащение алюминием и потеря кремния. Исследования элементного состава различных гранулометрических фракций делювия, показывают, что самые высокие концентрации алюминия и низкие содержания кремнезема характерны для тонких алеврито-глинистых фракций (Von Eynatten et al., 2012; Минюк, Борходоев, 2016). Это обстоятельство позволяет использовать отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как индекс выветривания (Ронов, Мигдисов, 1965; Ruxton B.P., 1968), а в отсутствии биогенного накопления как показатель привноса силикластики в бассейн (Bessa et al., 2018) или гранулометрического показателя (Minyuk et al., 2014).

#### LOI

Потери при прокаливании измерялись после прогревов до 550 и 1000°С. При 550°С происходит выгорание органического углерода, при более высоких температурах углерод освобождается из карбонатов (Heiri et al., 2001). Разница при двух температурах использована как показатель карбонатов (LOI<sub>c</sub>).

LOI<sub>550</sub> варьирует в пределах 4.98–25.28% (среднее 17.2%), при чем для слоя 1 LOI<sub>550</sub> в среднем составляет 10.86%, слоя 2 – 19.07%, слоя 3 – 19.83%. Кривые распределения LOI<sub>550</sub> и LOI<sub>1000</sub> по разрезу субпараллельны (r = 0.99). LOI<sub>550</sub> коррелируется с SiO<sub>2</sub> (r = 0.95), Ni (r = 0.66), Fe/Mn (r = 0.49), CIA (r = 0.75), PIA (r = 0.74). С другими элементами и отношениями корреляция значимая обратная или отсутствует (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr).

Минимальные значения LOI<sub>c</sub> отмечены для отложений прослоя 1а и слоя 3, составляющие 1.65 и 1.78%, соответственно. Для отложений слоя 1 и слоя 2 LOI<sub>550</sub> составляет 2.72 и 3.18%, соответственно (рис. 7). Сравнение величин LOI<sub>550</sub> с содержаниями органического углерода, приведенными в работе (Lozhkin et al., 2017), показывает, что коэффициент корреляции между ними равен 0.93.

Если ход кривой значений LOI<sub>550</sub> согласуется с другими кривыми элементного состава и связан с литологией — более тонкие литологические разности показывают большие потери при прокаливании, то кривая LOI<sub>c</sub> отличается. Максимальные значения этого параметра выявлены для осадков слоя 1 (морские фации), представленными алевритистыми песками и песчаными алевритами. Прослои с подобной литологией в слое 3 по значениям LOI<sub>c</sub> не отличаются от тонких разностей осадков. Видимо, высокие величины LOI<sub>c</sub> в слое 1 связаны с генезисом осадков, а карбонаты имеют морское происхождение и могут служить признаком высокого состояния уровня моря.

# $P_2O_5$

Распределение содержания фосфора по разрезу относительно равномерное и редко превышает 0.2% (рис. 2). Повышенные величины отмечены на двух уровнях гл. 210–330 см и гл. 900–980 см. Содержание фосфора в осадках верхнего уровня составляет 0.11-0.76 (среднее 0.33). Фосфор позитивно коррелирует с MnO (r = 0.74), Rb (r = 0.61), Y (r = 0.47), нет корреляции с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (r = 0.06).

В нижнем горизонте содержания  $P_2O_5$  варьируют в пределах 0.11–0.48 (среднее 0.17). Для этого горизонта фосфор позитивно коррелируется с  $Fe_2O_3$  (r = 0.60), MnO (r = 0.60), а также титаном (r = 0.38), алюминием (r = 0.39) и, видимо, связан



**Рис. 9.** Результаты спектрального анализа распределения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO + Na<sub>2</sub>O) в осадках оз. Малое. Пунктирными линиями показаны доверительные интервалы.

с вивианитом ( $Fe_3^{+2}$  ( $PO_4$ )<sub>2</sub> 8H<sub>2</sub>O), крупные стяжения которого обнаружены вблизи этого уровня.

# Sr, Ba, Rb

В осадках оз. Малое содержание стронция и бария варьирует в пределах 80–382 г/т (среднее 212) и 88–374 г/т (среднее 243), соответственно. Концентрации Rb составляют 5–23 г/т.

Повышенные содержания Sr отмечены для отложений слоя 1 (среднее = 296 г/т) с максимальными величинами для основания разреза слоя 1а (среднее = 339 г/т). Наиболее значимые коэффициенты корреляции стронция наблюдаются с Na<sub>2</sub>O (r = 0.96), CaO (r = 0.94), SiO<sub>2</sub> (r = -0.94) и LOI<sub>550</sub> (r = -0.95).

Высокие концентрации бария характерны для слоя 1 и прослоев песчаных алевритов и алевритистых песков слоя 3. Барий положительно коррелируется почти со всеми элементами (табл.). Обратная корреляция отмечена лишь с SiO<sub>2</sub> (r = -0.64), LOI<sub>550</sub>, (r = -0.53), LOI<sub>1000</sub> (r = -0.56) и индексами выветривания, отсутствует корреляция с MnO (r = 0.02) и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (r = 0.19). Rb позитивно коррелируется с K<sub>2</sub>O (r = 0.90) и Zr (r = 0.86).

Отношение Ba/Sr (Sr/Ba) используется как индикатор химического выветривания пород в источниках сноса при исследованиях отложений различного генезиса, включая озерные (Goldberg et al., 2000; Bokhorst et al., 2009; Babeesh et al., 2018).

В процессе выветривания происходит обогащение барием в тонких фракциях и потеря стронция (Von Eynatten, 2013). Отмечается прямая зависимость концентраций стронция от солености природной воды и современных осадков, что позволяет использовать отношение Sr/Ba как индикатор солености палеобассейнов (Wei and Algeo, 2019; Li et al., 2019; Ameh, 2019). Значение Sr/Ba составляет <0.2 для пресноводных фаций, 0.2–0.5 для солоноватоводных и >0.5 для морских фаций (Wei and Algeo, 2019).

Отношение Sr/Ba для осадков озера Малое варьирует от 0.41 до 1.84 (рис. 7). Среднее значение для слоя 1 составляет 1.0, для слоя 2 – 0.71, для слоя 3 – 0.64. Высокие значения отношения Sr/Ba в осадках слоя 1 согласуются с данными диатомового анализа, согласно которым в слое доминируют морские неритические и сублиторальные виды диатомей. В слое 3 основной фон составляют пресноводные виды с незначительным участием солоноватоводных (*Rhopalodia gibba*, *Rhoicosphenia abbreviata*) (Lozhkin et al., 2017).

Отношение Rb/Sr используется как индекс химического выветривания Goldberg et al., 2000; Minyuk et al., 2014; Adamson et al., 2019). В осадках озера отношение составляет 0.016–0.17 (среднее 0.09). Повышенные значения индекса показывают пески, алевритистые пески и песчаные алевриты, что согласуется с данными других показателей выветривания.

#### Седиментационная интерпретация

Три фазы развития озера выделяются по комплексу данных (Lohzkin et al., 2017).

Морская и лагунная фазы представлены отложениям слоя 1 и 2. Экстраполированный возраст завершения морской фазы по оз. Малое составляет 6400 <sup>14</sup>С л. назад (7400 кал. лет) (Lozhkin et al., 2017). Этот возраст согласуется с датировками максимума морской трансгрессии на о. Кунашир – 6500–6300 <sup>14</sup>С л. назад (~7400–7200 кал. лет) (Korotky et al., 2000), о. Ребун – 8000–6000 кал. лет (Schmidt et al., 2019).

Самую раннюю подфазу трансгрессии в исследуемом разрезе представляют пески прослоя *la*, которые выше по слою замещаются песчаными алевритами и алевритистыми песками с низкими
значениями показателя  $Al_2O_3/(CaO + Na_2O)$ , указывающего на относительную грубозернистость материала. О морском генезисе в дополнение к диатомовым реконструкциям свидетельствуют, повышенные значения карбонатов, высокий индекс солености Sr/Ba. Осадки формировались вблизи источников сноса с поступлением в бассейн слабо химически измененного материала. Накопление биогенное кремнезема и органики практически отсутствовали, но образовывались сульфиды железа, как отмечено в осадках морских фаций оз. Пернатое (о. Парамушир) (Минюк и др., 2013).

Геохимические данные отложений слоя 3 отражают условия осадконакопления пресноводного бассейна после морской трансгрессии. В этом бассейне доминировало биогенное осадконакопление, на что указывают высокие значения  $SiO_2/TiO_2$ ,  $SiO_{2bio}$ . Более того, условия способствовали накоплению органики (показатели LOI). Низкие значения  $MnO/Fe_2O_3$  в алевритоглинистых интервалах указывают на восстановительные условия.

Расположение озера в области развития голоценовых дюн сказалось на составе осадков. Эоловые процессы на Курильских островах активизировались во время похолоданий и регрессий моря (Korotky et al., 2000; Razjigaeva et al., 2004; Разжигаева, Ганзей, 2005). Прослои За, Зб, Зв и Зг, представленные более грубозернистыми осадками, могут отражать некоторые крупные события эоловой деятельности. Эти прослои имеют четкие геохимические признаки – слабо химически измененный материал (низкие CIA, Rb/Sr), повышенные содержания детритовых компонент, включающих почти все породообразующие элементы, кроме кремния и фосфора, низкие содержания органики и биогенного кремнезема. Анализ распределения CIA,  $Al_2O_3/(Na_2O + CaO)$  по колонке свидетельствует о ритмичном поступлении детритового материала в озеро (рис. 7). Многие ритмы имеют общие черты – постепенное увеличение детритового материала, за которым следует резкий спад, где усиливается биогенное накопление. Визуально ритмичность не просматривается, поэтому геохимические данные имеют важное значение при выявлении микротекстур.

Оценки продолжительности ритмов в слое 3 выполнена с использованием программы PAST (version 3.25), включающая спектральный анализ временных серий (Hammer et al., 2001). При построении периодограмм Ломба использована возрастная шкала, основанная на радиоуглеродных датировках (Lozhkin et al., 2017). Спектральный анализ распределения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO + Na<sub>2</sub>O) показывает наличие циклов с различной периодичностью. Статистически значимые циклы имеют период 489–617 лет. Циклы с близкой периодичностью (500–510 лет) установлены по содержанию кальция в морской колонке, отобранной вблизи побережья Бразилии (Arz et al., 2001), по флуктуациям органического углерода в голоценовых осадках залива Максвелл (Южные Шетландские острова, Атлантика) (Yoon et al., 2010) и связываются с циркуляцией океанских водных масс Атлантики. Циклы с периодичностью 590 лет, обусловленные солнечной активностью, выделены по биогенному кремнезему в осадках озера Аролик на Аляске (Hu et al., 2003). Другие пики спектров на периодограмме лежат ниже доверительных интервалов.

Основываясь на малочисленных данных радиоуглеродного датирования, построение возрастной модели и определение точного возраста выявленных седиментационных событий затруднено. Тем не менее, они коррелируются с событиями близкого возраста, установленными ранее для Курильских островов. Прослои 3а, 3б, 3в и 3г могут отражать похолодания и регрессии моря, проходившие около 5.7, 4.5-4.7, 2.9-3.4 и 1.7-1.3 тысяч лет назад на о. Кунашир (Korotky et al., 2000; Razjigaeva et al., 2004; Разжигаева, Ганзей, 2005), а также холодные голоценовые события Bond Атлантики (Bond et al., 1997). Данная интерпретация согласуются с материалами по оз. Пернатое (о. Парамушир) (Минюк и др., 2013; Lozhkin et al., 2017).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геохимические характеристики осадков озера Малое отражают различные условия осадконакопления, сменяющиеся от морских и лагунных до обстановок пресноводного бассейна. Согласно геохимическим данным, продукты эрозии и выветривания местных пород являлись источниками материала, поступающего в осадочный бассейн.

Морским фациям свойственны повышенные значения карбонатов, высокий индекс солености Sr/Ba, низкое содержание никеля, биогенного кремнезема и органики.

Выявлена четкая связь элементного состава отложений с гранулометрией. Более грубозернистые разности осадков, не зависимо от генезиса, менее химически измененные, на что указывают индекс CIA, отношение Rb/Sr. Они обогащены детритовыми компонентами, к которым для этого объекта относятся все элементы кроме  $SiO_2$  и фосфора.

После регрессии моря около 6400 лет назад, озерные фации доминируют в бассейне. Они отличаются резким преобладанием накопления биогенного кремнезема и органики. Эоловая активность, связанная с похолоданиями климата и регрессиями моря привела к формированию гру-

бозернистых прослоев в алевритовой толще, четко выраженных по геохимическим характеристикам. Для пресноводных фаций наблюдается четкая гранулометрическая ритмичность, прослеженная по отношению Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO + Na<sub>2</sub>O). Периодичность ритмов составляет 489–617 лет.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-05-00477).

Авторы выражают благодарность Е.М. Горячевой за выполнение минералогических анализов и двум рецензентам, замечания которых улучшили работу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Ганзей К.С. (2010) Ландшафты и физико-географическое районирование Курильских островов. Владивосток: Дальнаука, 214 с.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. М 1:200000. Издание второе. Серия Курильская. L-55-XXXII, XXVIII, XXXIV. Удодов В.В., Ковтунович П.Ю., Сафронов А.Д. (редактор В.К. Ротман). Санкт-Петербургская картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2002а.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. М 1 : 200000 Карта полезных ископаемых. Издание второе. Серия Курильская. L-55-XXIII, XXIX. Удодов В.В., Ковтунович П.Ю., Сафронов А.Д. (редактор В.К. Ротман). Санкт-Петербургская картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 20026.

Минюк П. С., Субботникова Т. В., Андерсон П. М., Ложкин А. В. (2013) Петромагнитные свойства осадков озера Пернатое (остров Парамушир, Курильская гряда) как показатели изменений условий осадконакопления. Физика Земли 1, 1-10.

Минюк П.С., Борходоев В.Я. (2016) Геохимия осадков озера Гранд, Северо-Восток России. *Геохимия* (9), 841-851.

Minyuk P.S., Borkhodoev V.Ya. (2016) Geochemistry of Sediments from Lake Grand, Northeast Russia. *Geochem. Int.* **54**(9), 807-816.

Разжигаева Н.Г., Ганзей Л.А. (2005) Развитие береговых дюн при изменениях уровня моря. Океанология **45**(10), 150-160.

Ронов А.Б., Мигдисов А.А. (1965) Основные черты геохимии элементов-гидролизатов в процессе выветривания и осадконакопления. *Геохимия* (2), 131-158.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011) Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 742 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2014) Геохимия марганца. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. 540 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2018) Геохимия титана. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. 432 с. Adamson K., Lane T., Carney M., Bishop T. and Delaney C. (2019) High-resolution proglacial lake records of pre-Little Ice Age glacier advance, northeast Greenland. *Boreas* **48**, 535-550.

https://doi.org/10.1111/bor.12361. ISSN 0300-9483.

Ameh E. G. (2019) Geochemistry and multivariate statistical evaluation of major oxides, trace and rare earth elements in coal occurrences and deposits around Kogi east, Northern Anambra Basin, Nigeria. *Int. J. Coal Sci. Technol.* **6**(2), 260-273. Anderson P., Minyuk P., Lozhkin A., Cherepanova M., Borkhodoev V., Finney B. (2015) A multiproxy record of Holocene environmental changes from the northern Kuril Islands (Russian Far East). *J. Paleolimnol.* **54**, 379-393.

Archer C., Noble P., Rosen M.R., Sagnotti L., Florindo F., Mensing S., Piovesan G., Michetti A.M. (2019) Lakes as paleoseismic records in a seismically-active, low-relief area (Rieti Basin, central Italy). *Quaternary Sci. Rev.* **211**, 186-207.

Arz H.W., Gerhardt S., Pätzold J., Röhl U. (2001) Millennial-scale changes of surface- and deep-water flow in the western tropical Atlantic linked to Northern Hemisphere high-latitude climate during the Holocene. *Geology* **29**, 239-242.

Avşar U. (2019) Sedimentary geochemical evidence of historical tsunamis in the Eastern Mediterranean from Ölüdeniz Lagoon, SW Turkey. *J. Paleolimnol.* **61**, 373-385. Babeesh C., Achyuthan H., and Sajeesh T.P. (2018) Geochemical Signatures of Karlad Lake Sediments, North Kerala: Source Area Weathering and Provenance. *J. Geol. Soc. India* **92**, 177-186.

Bellwald B., Hjelstuen B.O., Sejrup H.P., Stokowy T., Kuvas J. (2019) Holocene mass movements in west and mid-Norwegian fjords and lakes. *Mar. Geol.* **407**, 192-212.

Bertrand S., Charlet F., Charlier B., Renson V., Fagel N. (2008) Climate variability of southern Chile since the Last Glacial Maximum: a continuous sedimentological record from Lago Puyehue (40°S). *J. Paleolimnol.* **39**, 179-195.

Bessa A.Z.E., Ngueutchoua G., Ndjigui P.-D. (2018) Mineralogy and geochemistry of sediments from Simbock Lake, Yaoundé area (southern Cameroon): provenance and environmental implications. *Arab. J. Geosci.* **11**, 710.

https://doi.org/10.1007/s12517-018-4061-x

Bokhorst M.P., Beets C.J., Markovic S.B., Gerasimenko N.P., Matviishina Z.N., and Frechen M. (2009) Pedo-chemical climate proxies in Late Pleistocene Serbiane–Ukrainian loess sequences. *Quatern. Int.* **198**, 113-123.

Bond G.C., Showers W., Cheseby M., Lotti R., Almasi P., deMenocal P., Priore P., Cullen H., Hajdas I., Bonani G. (1997) A pervasive millennial\_scale cycle in North Atlantic Holocene and glacial climates. *Science* **278**, 1257-1266.

Borkhodoev V.Ya. (1998) X-ray fluorescence determination of rubidium, strontium, yttrium, zirconium and niobium in rocks. *J. Trace Microprobe T.* **16**, 341-352.

Borkhodoev V.Ya. (2002) Accuracy of the fundamental parameter method for x-ray fluorescence analysis of rocks. *X-Ray Spectrom.* **31**, 209-218.

Bovle J.F. (2002) Inorganic geochemical methods in paleolimnology. In Tracking environmental change using lake sediments. Volume 2. Physical and geochemical methods (Eds. Last M.W., Smol J.P.). Kluwer Academic Publishers, 83-142.

Brown E. (2011) Lake Malawi's response to "megadrought" terminations: sedimentary records of flooding, weathering and erosion. *Palaeogeogr. Palaeocl.* **303**, 120-125.

Bulkan Ö., Yalçın M. N., Wilkes H. (2018) Geochemistry of Marmara Lake sediments—Implications for Holocene environmental changes in Western Turkey. *Quatern. Int.* **486**, 199-214.

Chagué-Goff C., Szczuciński W., Shinozaki T. (2017) Applications of geochemistry in tsunami research: A review. *Earth-Sci. Rev.* **165**, 203-244.

Chen X.-Y., McLean D., Blockley S.P.E., Tarasov P.E., Xu Y.-G., Menzies M. A. (2019) Developing a Holocene tephrostratigraphy for northern Japan using the sedimentary

record from Lake Kushu, Rebun Island. *Quaternary Sci. Rev.* **215**, 272-292.

Davison W. (1993) Iron and manganese in lakes *Earth-Sci. Rev.* **34**, 119-163.

Fedo C.M., Nesbitt H.W., and Young G.M. (1995) Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology* **23**, 921-924.

Fralick P.W., Kronberg B.I. (1997) Geochemical discrimination of elastic sedimentary rock sources. *Sediment. Geol.* **113**, 111-124.

Frugone-Álvarez M., Latorre C., Giralt S., Polanco-Martínez J., Bernárdez P., Oliva-Urcia B., Maldonado A., Carrevedo M.L., Moreno A., Delgado Huertas A., Prego R., Barreiro-Lostres F., Valero-Garcés, B. (2017) A 7000-year high resolution lake sediment record from coastal central Chile (Lago Vichuquén, 34°S): implications for past sea level and environmental variability. *J. Quat. Sci.* **12**, 830-844.

http://www.geokniga.org/maps/10037

Goldberg E.L., Phedorin M.A., Grachev M.A., Bobrov V.A., Dolbnya I.P., Khlystov O.M., Levina O.V., Ziborova G.A. (2000) Geochemical signals of orbital forcing in the records of paleoclimates found in the sediments of Lake Baikal. *Nucl. Instrum. Meth. A* **448**, 384-393.

Hammer O., Harper D.A.T., Ryan P.D. (2001) PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontol. Electron.* **4**(1), 9 p.

Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G. (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimnol.* **25**, 101-110.

Hu F.S., Kaufman D., Yoneji S., Nelson D., Shemesh A., Huang Y., Tian J., Bond G., Clegg B., Brown T. (2003) Cyclic variation and solar forcing of Holocene climate in the Alaskan subarctic. *Science* **301**, 1890-1893.

Korotky A.M., Razjigaeva N.G., Grebennikova T.A., Ganzey L.A., Bazarova V.B., Sulerzhitsky L.D., Lutaenko K.A. (2000) Middle- and late-Holocene environments and vegetation history of Kunashir Island, Kurile Islands, north-western Pacific. *Holocene* **10**, 311-331.

Leinen M. (1977) A normative calculation technique for determining opal in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **41**, 671-676.

Li H., Liu B., Liu X., Meng L., Cheng L., Wang H. (2019) Mineralogy and inorganic geochemistry of the *Es4* shales of the Damintun Sag, northeast of the Bohai Bay Basin: Implication for depositional environment. *Mar. Petrol. Geol.* **110**, 886-900.

Lozhkin A., Minyuk P., Cherepanova M., Anderson P., Finney B. (2017) Holocene environments of central Iturup Island, southern Kuril archipelago, Russian Far East. *Quaternary Res.* **88**(1), 23-38.

Melles M., Brigham-Grette J., Minyuk P. S., Nowaczyk N.R., Wennrich V., DeConto R.M., Anderson P. M., Andreev A.A., Coletti A., Cook T.L., Haltia-Hovi E., Kukkonen M., Lozhkin A.V., Rosén P., Tarasov P., Vogel H., and Wagner B. (2012) 2.8 Million Years of Arctic Climate Change from Lake El'gygytgyn, NE Russia. *Science* **337**, 315-320.

Minyuk P.S., Borkhodoev V.Y., Wennrich V. (2014) Inorganic geochemistry data from Lake El'gygytgyn sediments: marine isotope stages 6-11. *Clim. Past* **10**, 467-485.

Moreira S., Costa P.J.M., Andrade C., Lira C.P., Freitas M.C., Oliveira M. A., Reichart G.-J. (2017) High resolution geochemical and grain-size analysis of the AD 1755 tsunami deposit: Insights into the inland extent and inundation phases. *Mar. Geol.* **390**, 94-105.

Nesbitt H.W., Young G.M. (1984) Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **48**, 1523-1534.

Rapuc W., Sabatier P., Arnaud F., Palumbo A., Develle A.-L., Reyss J.-L., Augustin L., Régnier E., Piccin A., Chapron E., Dumoulin J.-P., von Grafenstein U. (2019) Holocene-long record of flood frequency in the Southern Alps (Lake Iseo, Italy) under human and climate forcing. *Global Planet. Change* **175**, 160-172.

Razjigaeva N.G., Grebennikova T.A., Ganzey L.A., Mokhova L.M., Bazarova V.B. (2004) The role of global and local factors in determining the middle to lateHolocene environmental history of theSouth Kurile and Komandar Islands, northwestern Pacific. *Palaeogeogr. Palaeocl.* **209**, 313-333.

Ruxton B.P. (1968) Measures of degree of chemical weathering of rocks. J. Geol. **76**, 518-527.

Sauerbrey M.A., Juschus O., Gebhardt A.C., Wennrich I V., Nowaczyk N.R., Melles M. (2013) Mass movement deposits in the 3.6 Ma sediment record of Lake El'gygytgyn, Far East Russian Arctic. *Clim. Past* **9**, 1949-1967.

Schmidt M., Leipe C., Becker F., Goslar T., Hoelzmann P., Mingram J., Muller S., Tjallingii R., Wagner M., Tarasov P.E. (2019) A multi-proxy palaeolimnological record of the last 16,600 years from coastal Lake Kushu in northern Japan. *Palaeogeogr. Palaeocl.* **514**, 613-626.

Schmidt M., Leipe C., Becker F., Goslard T., Hoelzmann P., Mingram J., Muller S., Tjallingii R., Wagner M., Tarasov P.E. (2019) A multi-proxy palaeolimnological record of the last 16,600 years from coastal Lake Kushu in northern Japan. *Palaeogeogr. Palaeocl.* **514**, 613-626.

Speranza F.C., Giralt S., Lupo L.C., Kulemeyer J.J., Pereira E. de los Á., López B.C. (2019) Paleoenvironmental reconstruction of the semi-arid Chaco region of Argentina based on multiproxy lake records over the last six hundred years. *Palaeogeogr. Palaeocl.* **524**, 85-100.

Sun W., Liu E., Zhang E., Shen J. (2019) Geochemistry of the holocene sediments of Lake Chenghai, SW China, and its implications for paleoenvironmental reconstruction. *Quatern. Int.* **523**, 80-88.

Tanaka K., Akagawa F., Yamamoto K., Tani Y., Kawabe I., Kawai T. (2007) Rare earth element geochemistry of Lake Baikal sediment: its implication for geochemical response to climate change during the Last Glacial/Interglacial transition. *Quaternary Sci. Rev.* **26**, 1362-1368.

Von Eynatten H., Tolosana-Delgado R., and Karius V. (2012) Sediment generation in modern glacial setting: Grain-size and source-rock control on sediment composition. *Sediment. Geol.* **280**, 80–92.

Wei W., Algeo T.J. (2019) Elemental proxies for paleosalinity analysis of ancient shales and mudrocks. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 

https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.06.034

Wright H.E.Jr., Mann D.H., Glaser P.H. (1984) Piston corers for peat and lake sediments. *Ecology* 65, 657-659.

Yoon H.II, Yoo K.-C., Bak Y.-S., Lim S.H., Kim Y., Lee J.II. (2010) Late Holocene cyclic glaciomarine sedimentation in a subpolar fjord of the South Shetland Islands, Antarctica, and its paleoceanographic significance: Sedimentological, geochemical, and paleontological evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.* **122**, 1298-1307.

# ИССЛЕДОВАНИЯ АНОМАЛЬНЫХ СЕЗОННЫХ ВАРИАЦИЙ ПЛОТНОСТИ ПОТОКА РАДОНА В ЗОНЕ РАЗЛОМА

© 2021 г. П. С. Микляев<sup>*a*, \*</sup>, Т. Б Петрова<sup>*b*, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН, Уланский пер., 13, стр. 2, Москва, 101000 Россия <sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра радиохимии, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

> \*e-mail: peterm 7@inbox.ru \*\*e-mail: alpinzayac@mail.ru Поступила в редакцию 06.02.2020 г. После доработки 01.04.2020 г. Принята к публикации 05.04.2020 г.

В результате лвухлетнего шикла наблюлений. проволимых в зоне разлома в районе магматического массива Бештау (Кавказские Минеральные Воды), зарегистрированы аномальные сезонные колебания плотности потока (эксхаляции) радона, характеризующиеся максимумами летом и минимумами зимой. В теплый период года (с конца апреля по начало октября) значения плотности потока радона колебались в диапазоне (4.5–23.8) Бк м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>, в то время как в холодный период (с ноября по март) снижались до (0.04-0.17) Бк м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>. Выявлена тесная корреляция между плотностью потока радона и температурой атмосферного воздуха (коэффициент корреляции Пирсона составляет 0.8). Результаты моделирования переноса радона в горном массиве показывают, что сезонные колебания плотности потока радона в зоне разлома обусловлены инверсией направления конвективного переноса радона в трещинных зонах горного массива. Летом конвективный поток радона направлен из горного массива в атмосферу, а зимой, наоборот, из атмосферы в горный массив. В теплый период скорость конвективного переноса колеблется от 5 до 28 м сут<sup>-1</sup>, а в холодный период от -2 до –4 м сут<sup>-1</sup>. Формирование сезонных радоновых аномалий в зонах тектонических нарушений обусловлено, скорее всего, эффектом термоиндуцированной циркуляции атмосферного воздуха в горном массиве, т.е. циркуляцией атмосферного воздуха в проницаемых зонах горного массива, возникающей за счет перепада температур между горным массивом и атмосферой. Сезонные аномалии радона должны учитываться, как при составлении карт радонового риска, так и при применении радона, как трассера природных процессов в геохимических и геофизических исследованиях.

Ключевые слова: радон, плотность потока радона, сезонные вариации радона, разломная зона, конвективный транспорт

DOI: 10.31857/S001675252104004X

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Радон – благородный радиоактивный газ, промежуточный член рядов радиоактивного распада урана и тория. Радон постоянно образуется в горных породах и рыхлых отложениях за счет распада радия, и одновременно сам постоянно распадается с образованием радиоактивных изотопов тяжелых металлов – полония, висмута и свинца. Будучи химически инертным, радон легко мигрирует в порово-трещинном пространстве пород и поступает к поверхности земли, однако, расстояние, на которое этот газ может переноситься отдельно от материнских изотопов радия, ограничено его коротким периодом полураспада. Существуют три природных изотопа радона – <sup>219</sup>Rn (период полураспада 3.96 с, ряд распада <sup>235</sup>U), <sup>220</sup>Rn (период полураспада 55.6 с, ряд <sup>232</sup>Th)

и <sup>222</sup>Rn (период полураспада 3.8 дня, ряд <sup>238</sup>U). В данной статье рассматривается наиболее долгоживущий изотоп <sup>222</sup>Rn, дочерний продукт <sup>226</sup>Ra, представляющий наибольший интерес как значимый источник природного облучения населения, а также как трассер современных природных процессов, протекающих в геологической среде. К настоящему моменту известно большое количество исследований, посвященных изучению поведения радона в земной коре в связи с различными геофизическими, геохимическими и геоэкологическими задачами. В частности, аномальные концентрации радона в почве, грунтовых водах, в зданиях широко используются во всем мире в качестве признака современной активности тектонических разломов (King, 1978; King et al., 1996; Baubron et al., 2002; Hernández et al., 2004; Рудаков, 2009; Papastefanou, 2010; Walia et al.,

2010; Inan et al., 2012; Семинский, Бобров, 2013; Семинский и др., 2014; Ciotoli et al., 2015; Drolet, Martel, 2016; Neri et al., 2016; Moreno et al., 2018). Предполагается, что изменения напряженно-деформируемого состояния земной коры, вызванные высвобождением сейсмической энергии, могут привести к миграции коровых флюидов вверх вдоль трещинных зон, изменяя тем самым геохимические характеристики разломов (Annunziatellis et al., 2008). Общепринято мнение, что радоновые аномалии в зонах тектонических нарушений являются результатом относительно быстрого объемного переноса газов через разломы и трещины из более глубоких пород, богатых радием (Utkin, Yurkov, 2010). В некоторых исследованиях предполагается даже возможность поступления радона к поверхности за счет процессов мантийной дегазации (Moreno et al., 2016). В этой связи, радон рассматривается в качестве индикатора активных разломов и окружающих их зон повышенной трещиноватости, являющихся каналами глубинной дегазации земной коры (King et al., 1996; Baubron et al., 2002; Ciotoli et al., 2015).

В последние десятилетия, особенно с развитием оборудования для непрерывных измерений, все чаще стали появляться сообщения о регистрации высокоамплитудных сезонных колебаний концентрации подпочвенного радона и плотности потока радона в зонах активных тектонических нарушений (Рудаков, 2009; Inan et al., 2012; Zmazek et al., 2002; Font et al., 2008; Moreno et al., 2009; Moreno et al., 2016, Микляев и др., 2016). Вариации характеризуются, как правило, аномально высокими уровнями радона летом и крайне низкими зимой. Во всех исследованиях отмечается тесная корреляция между уровнями радона и температурой атмосферного воздуха. Причины аномальных вариаций радона в зонах разломов к настоящему моменту до конца не ясны и объясняются разными авторами по-разному. Очевидно, что сезонные колебания концентрации радона в подпочвенном воздухе не могут быть объяснены изменениями сейсмических напряжений, поскольку сейсмическая и геодинамическая активность не имеют выраженного сезонного цикла с максимумами летом и минимумами зимой (существование гипотетических "геодеформационных волн сезонной периодичности", предполагаемых В.П. Рудаковым (2009), не подтверждается сейсмическими данными). Большинство авторов считают, что сезонные вариации радона могут быть связаны с ухудшением проницаемости трещинных зон в зимний период за счет насыщения их влагой, что вызывает резкое снижение скорости миграции флюидов по разломам в приповерхностной части земной коры (Zmazek et al., 2002; Inan et al., 2012; Moreno et al., 2016). При этом корреляция между концентрацией подпочвенного радона и температурой воздуха считается вторич-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

ной. Вместе с тем, в работах (Микляев и др., 2016; Маренный и др., 2016) установлено, что в зоне активного разлома в районе Байкальского рифта снижение уровней эксхаляции радона зимой может быть связано не столько с уменьшением скорости, сколько с изменением направления конвективного переноса радона. Было установлено, что летом конвективный перенос радона направлен из горного массива в атмосферу, а зимой, наоборот, из атмосферы в горный массив. Однако причины подобной инверсии направления переноса оставались неясными.

В литературе также описаны случаи регистрации аналогичных сезонных радоновых аномалий вне зон разломов (Arvela et al., 1994; Sundal et al., 2008; Moreno et al., 2009; Perrier et al., 2009; Schmidt, 2014). Подобные аномалии регистрировались на склонах и были приурочены к выходам на дневную поверхность слоев высоко проницаемых образований различного генезиса. Например, валунно-галечниковых отложений (Arvela et al., 1994; Sundal et al., 2008), грубообломочного материала урановых отвалов (Schmidt, 2014) или пирокластических отложений с развитой системой соединяющихся пор и каналов (Moreno et al., 2009). В отличие от активных тектонических нарушений, где причины вертикального конвективного переноса газов кажутся очевидными, возможность формирования объемных восходящих газовых потоков вне разломных зон требует особого обоснования. В этой связи, в работах (Sundal et al., 2008; Schmidt, 2014) было выдвинуто предположение, что причиной формирования сезонных радоновых аномалий является "термоиндуцированная" циркуляция атмосферного воздуха в проницаемых областях горного массива, возникающая за счет перепада температур между массивом и атмосферой (эффект "дымовой трубы" в горном массиве). Этот эффект достаточно давно и хорошо известен как один из ведущих факторов, определяющих естественный воздухо- и теплообмен в природных и искусственных подземных полостях, имеющих выходы, расположенные на разных гипсометрических отметках (Лукин, 1965; Голод, Голод, 1974; Дегтярев, 2018). Термоиндуцированная циркуляция атмосферного воздуха возможна в любых проницаемых областях пещерах, штольнях, слоях проницаемых отложений, зонах трещиновати и т.п. В общем виде, эффект заключается в следующем. Летом, когда температура горного массива ниже температуры атмосферного воздуха. более холодный и плотный воздух в проницаемых областях горного массива опускается вниз и разгружаться в атмосферу у подножия склона, при этом создающееся в массиве разрежение компенсируется поступлением воздуха в проницаемую зону в верней части склона. Зимой, наоборот, воздух в недрах горного массива более теплый, чем в окружающей атмосфере, в результате чего он разгружается в атмосферу у вершины, при этом возникающее разрежение компенсируется затягиванием атмосферного воздуха в массив у подножия склонов. По мере движения через проницаемые зоны, воздух обогащается радоном за счет эманирования пород, что обуславливает формирование радоновых аномалий в местах разгрузки воздушных потоков. Таким образом, у подножия склонов формируются сезонные радоновые аномалии с максимумами летом и минимумами зимой, а в верхней части склонов наблюдаются сезонные аномалии обратного характера - с максимумами зимой и минимумами летом. Для формирования сезонных радоновых аномалий, обусловленных термоиндуцированной конвекцией, необходимы следующие условия: 1) наличие в горном массиве проницаемой среды (система связанных между собой и не заполненных водой пустот); 2) наличие выходов проницаемой зоны на дневную поверхность на разных гипсометрических отметках; 3) перепад температур между атмосферным воздухом и горным массивом; 4) значимые концентрации радия в массиве. Очевидно, что термоиндуцированная циркуляция атмосферного воздуха может развиваться в зонах трещиноватости, в том числе, связанных с тектоническими разломами, и быть причиной сезонных вариаций радона, регистрируемых в таких зонах. Данный механизм хорошо объясняет сезонную смену направления конвективного переноса радона, наблюдаемую нами ранее в зоне Байкальского рифта (Микляев и др., 2016; Маренный и др., 2016).

Задачей данного исследования является организация мониторинговых исследований в зоне радоновой аномалии, связанной с разломом, с целью уточнения наших знаний о механизмах формирования радоновых аномалий и о причинах сезонных вариаций эксхаляции радона в зонах разломов. Для проведения исследований был выбран район Кавказских Минеральных Вод, характеризующийся наиболее благоприятными условиями для подобного рода исследований, а именно, современной сейсмической и геодинамической активностью, повышенными концентрациями природных радионуклидов в геологической среде, хорошей доступностью и развитостью инфраструктуры. В зоне разлома на склонах горы Бештау проводились периодические измерения плотности потока радона  $(J_{Rn})$  с поверхности почвы и температуры воздуха с дискретностью близкой к ежемесячной. Измерения проводились в период с июня 2017 г. по настоящее время (май 2019 г.).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

## Геологические условия

Исследуемый район расположен в регионе Кавказских Минеральных Вод (КМВ), в 100 км к

северу от Главного Кавказского хребта в пределах Минераловодского поднятия. Характерной особенностью региона является группа отдельных гор-"лакколитов" причудливой формы, которые являются результатом внедрения кислых щелочных магм, произошедших в миоцене. Интрузии приурочены к зоне пересечения широтного Предкавказского краевого прогиба и меридионального Транскавказского тектонического поднятия. Незначительные тектонические движения и гидротермальная активность в регионе продолжаются и в настоящее время (Сазонов и др., 2009). Схематическая геологическая карта района исследований приведена на рис. 1.

Горный массив Бештау – центральный и самый крупный в группе "лакколитов" КМВ, абсолютная высота главного пика составляет 1401 м. Центральная часть массива представляет собой сложный многофазный интрузив неогеновых (миоценовых) щелочных гранит-порфиров, трахитов и липаритов, которые в совокупности известны как "бештауниты". К магматическому массиву примыкает возвышенная равнина, сложенная меловыми и палеогеновыми осадочными отложениями – известняками, мергелями, песчаниками, местами перекрытыми олигоцен-миоценовыми глинами майкопской серии (рис. 1). По периферии массива в процессе внедрения магм осадочные отложения чехла местами были затянуты в поднятие, опрокинуты и выведены на дневную поверхность. В настоящее время меловые известняки, мергели и песчаники слагают восточные склоны горы. Магматические породы Бештау и продукты их разрушения характеризуются высокой естественной радиоактивностью (Сидякин и др., 2016). В зонах дробления массива преимущественно северо-восточного простирания присутствуют жильные урановые руды с концентрациями урана от сотых долей процента до целых процентов. Наиболее крупная система рудных жил "Скала" расположена в юго-западной части массива (Машковцев и др., 2010; Соколова и др., 2013).

С конца 1940-х до начала 1980-х годов в пределах массива Бештау осуществлялась разработка Бештаугорского уранового месторождения. Урановый рудник был расположен в юго-западной и южной части горы и состоял из 13 горизонтов штолен и штреков с абсолютными отметками устьев от 720 м до более 1200 м, соединенных двумя вертикальными шахтами. С 1990-х годов по настоящее время проведено несколько этапов реабилитации территории. Устья штолен в большинстве случаев были погашены (разрушены взрывом) или забетонированы, отвалы террасированы и покрыты защитным глинистым экраном. Две штольни нижнего горизонта (№ 16 и № 32) были сохранены и используются до настоящего времени в технических целях и для контроля уровней радиации (Карпенко и др., 2009).



**Рис. 1.** Схематическая геологическая карта района исследований (по Соколовой и др., 2013). Условные обозначения: *1* – миоценовые кислые щелочные магматические породы – бештауниты; *2* – меловые и палеогеновые осадочные отложения: известняки, мергели, песчаники; *3* – олигоцен-миоценовые глины (майкопская серия); *4* – разломы и зоны трещиноватости; *5* – жилы урановых руд; *6* – не погашенные штольни; *7* – положение аномальной (А) фоновой (В) измерительных площадок, а также профиля предварительных измерений.

Массив Бештау рассечен сложной системой тектонических нарушений. Существует две основных системы разломов и трещин: меридиональная, включающая Главный разлом Бештау и диагональная, с которой связаны урановые руды. Разломы имеют локальное распространение в магматическом теле и практически не прослеживаются в осадочном чехле, за исключением флексуры протягивающейся на некоторое расстояние от Главного меридионального разлома Бештау. По периферии массива в осадочной толще предполагаются разломы кольцевого и полукольцевого типа.

Подземные воды в районе исследований представлены грунтовыми, а также трещинными и трещинно-шахтными водами. Питание подземных вод осуществляется за счет инфильтрации атмосферных осадков, разгрузка — в родниках на склонах горы, а также через устья штолен бывшего уранового рудника. Грунтовые воды приурочены к рыхлым делювиально-пролювиальным отложениям, имеют спорадическое распространение преимущественно в ложбинах стока, оврагах и балках, непосредственно на участках радонового мониторинга не проявлены. Трещинные и трещинно-шахтные воды, циркулируют в разломах и трещинах магматических пород и характеризуются резко повышенными концентрациями радионуклидов уранового ряда – урана, радия и радона. Воды не имеют прямой гидравлической с водоносными горизонтами окружающего массив осадочного чехла. Уровни трещинных вод в ходе эксплуатации уранового рудника были сдренированы до абсолютных отметок 720 м, в настоящее время воды разгружаются на дневную поверхность из штолен нижнего горизонта. Периодически, главным образом, в июне в результате ливневых дождей, уровни трещинных вод поднимаются, что приводит к их разгрузке в трещинных зонах и разрушенных устьях штолен на более высоких абсолютных отметках, однако, уже к середине июля, как правило, уровни спадают до прежних отметок.

Значительное содержание урана и радия в магматических породах и рыхлых склоновых образованиях обусловливает высокие концентрации ра-

дона в подпочвенном воздухе и подземных водах региона, а также в домах, расположенных в населенных пунктах, прилегающих к массиву Бештау. Территория характеризуется высоким радоновым потенциалом, это одна из наиболее радоноопасных территорий в России (Lezhnin et al., 2011).

#### Схема измерений

Исследования сезонных вариаций скорости эксхаляции радона проводились на западном склоне Бештау, наименее затронутом техногенной деятельностью в ходе разработки урановых руд. В начале лета 2017 года на территории были проведены предварительные исследования, включающие измерения плотности потока радона с поверхности грунта, объемной активности радона в атмосферном воздухе на высоте 1 м от поверхности, мощности дозы гамма-излучения, а также отбор и анализ проб почв и горных пород (Микляев и др., 2018). Исследования проводились по профилю, протягивающемуся вдоль западного склона Бештау и пересекающему системы разломов северо-западного простирания. Длина измерительного профиля составляла около 3.0 км с расстоянием между точками измерения 50–100 м. По результатам предварительных исследований была обнаружена локальная зона, характеризующаяся аномально высокими значениями  $J_{Rn}$ , достигающими 16 Бк м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>. Полученное значение в среднем в 20 раз превышает фоновые уровни, определенные для данной части Бештау (Микляев и др., 2018), в 200 раз превышает допустимый уровень, рекомендуемый для участков застройки (Основные санитарные... 2010), и почти в 500 раз – средний мировой показатель (UNSCEAR, 2000). Аномальная зона расположена в 500 м севернее Бештаугорского мужского монастыря на кольцевой Бештаугорской дороге. Координаты по GPS N 44.09234°; Е 43.00884°, абсолютная отметка 850 м. Анализ геологических данных показывает, что аномальные уровни эксхаляции радона, скорее всего, связаны с одним из тектонических нарушений диагональной системы (рис. 1). Более подробно результаты предварительных исследований приведены в публикации (Микляев и др., 2018). На участке, характеризующемся аномальным радоновым полем, была оборудована площадка для мониторинговых измерений  $J_{R_n}$  (т.н. "аномальная" площадка).

За пределами зоны разлома был выбран участок, где по результатам предварительных исследований, устойчиво регистрировались значения  $J_{Rn}$ , соответствующие фоновым уровням, характерным для данной территории ("фоновая" площадка). Фоновая площадка расположена в 300 м южнее аномальной, на той же абсолютной отметке (850 м). Обе площадки расположены в пределах массива магматических пород, перекрытых рыхлыми склоновыми образованиями, представляющими собой дресву с многочисленными обломками бештаунитов. Свойства приповерхностных рыхлых образований на обеих площадках, такие как содержание радия, плотность, проницаемость и т.п. очень близки (Микляев и др., 2018). На каждой площадке дополнительно был проведен отбор проб и измерено содержание в них естественных радионуклидов (<sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K), а также определены физические свойства грунтов — плотность и влажность. Расположение профиля предварительных измерений, а также аномальной и фоновой площадок показано на рис. 1.

На каждой площадке в течение двух лет с июня 2017 по настоящее время (май 2019 года) проводятся одновременные мониторинговые измерения плотности потока радона в трех точках (расстояние между точками 1.5–2.0 м). Среднее значение по трем точкам принимается в качестве результата измерений на каждой площадке. Кроме того, на высоте 1 м от поверхности земли с той же регулярностью измеряется температура воздуха. Измерения на площадках проводятся с периодичностью близкой к ежемесячной.

#### Используемые приборы и методы

Для измерения плотности потока радона с поверхности грунта применяется метод открытой камеры с активированным углем. Измерения выполняются с помощью измерительного мониторингового комплекса "Камера-01", разработанного научно-техническим центром "НИТОН" (Россия). Принцип метода открытой камеры с активированным углем (Tsapalov et al., 2016) заключается в поглощении радона, поступающего в течение определенного времени с ограниченной поверхности почвы, рабочим слоем активированного угля, расположенным в основании открытой накопительной камеры. Поступление влаги и радона из окружающей атмосферы предотвращается с помощью защитного слоя угля, расположенного в верхнем отверстии камеры. Накопительные камеры устанавливаются на поверхности земли в специальных неглубоких лунках со снятым дерном. Время экспозиции камер на поверхности грунта составляет 4-8 ч. После экспозиции уголь пересыпается в специальные герметичные емкости и хранится в течение 3 ч для достижения радиоактивного равновесия между радоном и его короткоживущими продуктами распада. Во избежание потерь радона за счет десорбции, температура хранения угля соответствует температуре, при которой проводилась экспозиция. Содержание <sup>222</sup>Rn в активированном угле определяется по активности β-излучающих дочерних продуктов радона. Для измерений используется бета-радиометр на основе газоразрядного счетчика, входящий в комплект оборудования "Камера-01". Погрешность измерения активности радона в угле не более 20% (2). Плотность потока радона с поверхности почвы рассчитывается как функция активности накопленного в угле радона, площади накопительной камеры и времени экспонирования камеры. При расчете также используется поправочный коэффициент, учитывающий влияние влажности и температуры среды на сорбционную способность угля. Метод позволяет регистрировать значения активности радона в диапазоне 3 ×  $10^{-3}$ -1 ×  $10^{2}$  Бк м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> при температуре окружающего воздуха от -15 до +40°C и относительной влажности возлуха до 95%. Общая неопределенность результата измерений не превышает 40% в широком диапазоне температуры и влажности окружающей среды, характерном для полевых условий (Tsapalov et al., 2016).

Измерения содержания радионуклидов природного происхождения ( $^{226}$ Ra,  $^{232}$ Th и  $^{40}$ K) в образцах почв, рыхлых образований и горных пород проводились методом у-спектрометрии. Образцы почв и поверхностных пород отбирались с глубин до 0.5 м. Пробы высушивали, измельчали до однородности, выдерживали на открытом воздухе для удаления свободного радона и проводили предварительные измерения. Затем контейнеры герметизировались и хранились в течение одного месяца, для достижения радиоактивного равновесия между <sup>226</sup> Ra и его короткоживущими продуктами распада. По истечении этого срока проводились повторные измерения. Полученные результаты использовались для расчета коэффициента эманирования (Е) для каждого образца по следующей формуле:

$$E = \frac{C_{\rm Ra} - C_{\rm Ra}^*}{C_{\rm Ra}},$$

где  $C_{Ra}^*$  — результат предварительного измерения содержания радия при отсутствии радиоактивного равновесия с дочерними продуктами (первое измерение),  $C_{Ra}$  — истинное содержание радия в образце (повторное измерение в условиях радиоактивного равновесия с дочерними продуктами).

Измерения проводились с помощью гаммаспектрометрического комплекса на основе полупроводникового детектора из высокочистого германия (фирма Ortec), оснащенного свинцовой защитой с медным напылением. Относительная эффективность детектора составляет 25%. Активность <sup>226</sup>Ra определялась по средней активности трех отдельных пиков дочерних нуклидов: <sup>214</sup>Pb по линии 295 и 352 кэВ и <sup>214</sup>Bi по линии 609 кэВ. Активность <sup>232</sup>Th была определена по <sup>228</sup>Ac по линии 911 кэВ. <sup>40</sup>K определяли по линии 1461 кэВ. Погрешность измерений составляет не более 15% (2 $\sigma$ ).

Температура воздуха измерялась с помощью цифрового прибора X-Line AeroTemp. Диапазон измерения температуры от -10 до  $+45^{\circ}$ C, разрешение  $0.2^{\circ}$ C, точность  $\pm 2^{\circ}$ C.

Другие метеорологические параметры для анализа корреляций с временными вариациями плотности потока радона были взяты по данным ближайшей метеостанции Минеральные Воды, расположенной в 14 км от измерительного участка (информация предоставлена сайтом "Расписание Погоды", rp5.ru). Сопоставление измеренной температуры воздуха в зоне радоновой аномалии на склоне горы Бештау с данными метеостанции (рис. 2) показывают некоторое расхождение, обусловленное высотной поясностью (абсолютная высота метеостанции и участка наблюдений составляют около 300 и 850 м соответственно).

Однако в целом динамика изменения температуры в обеих точках схожая, что оправдывает использование метеорологических данных, полученных на метеостанции Минеральные Воды для целей нашей работы.

#### Математическое моделирование переноса радона

Для оценки направления и скорости конвективного переноса радона в горном массиве в районе радоновой аномалии, было проведено моделирование переноса радона в геологической среде. Использовалась одномерная математическая модель переноса радона в пористой среде при стационарных условиях (параметры модели не изменяются во времени). Известно, что для однородной полубесконечной пористой среды стационарный диффузионно-конвективный перенос радона только в вертикальном направлении описывается уравнением (Яковлева, 2002):

$$\frac{\partial^{2}C(z)}{\partial z^{2}} + \frac{v}{D_{e}}\frac{\partial C(z)}{\partial z} - \frac{\lambda}{D_{e}}C(z) + \frac{C_{\infty}}{\varepsilon D_{e}} = 0, \qquad (1)$$

где C(z) – концентрация радона в почвенном газе, Бк м<sup>-3</sup>;  $D_e$  – эффективный коэффициент диффузии радона, м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>; v – скорость вертикального конвективного переноса радона в грунтах, м с<sup>-1</sup>;  $\lambda$  – константа распада <sup>222</sup>Rn, с<sup>-1</sup>;  $\varepsilon$  – пористость (пустотность) массива, доли ед.;  $C_{\infty}$  – ожидаемая концентрация радона в объеме массива в состоянии векового равновесия с радием, Бк м<sup>-3</sup>.

Ожидаемая концентрация радона в объеме массива  $C_{\infty}$  может быть найдена с помощью выражения:

$$C_{\infty} = C_{\rm Ra} E \rho , \qquad (2)$$

где  $C_{\text{Ra}}$  — содержание радия в массиве, Бк кг<sup>-1</sup>; E — коэффициент эманирования, доли ед.;  $\rho$  — плотность грунта, кг м<sup>-3</sup>.



Рис. 2. Сопоставление температуры воздуха на метеостанции Минеральные Воды (1) и в точке наблюдений на горе Бештау (2).

Решение уравнения (1) с учетом граничных условий С (0) = 0 и С ( $\infty$ ) =  $C_{\infty}$  позволяет получить следующее соотношение для расчета плотности потока радона ( $J_{\rm Rn}$ , Бк м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>) с поверхности почвы (Яковлева, 2002):

$$J_{\rm Rn} = D_e C_{\infty} \left[ \sqrt{\left(\frac{v}{2D_e}\right)^2 + \frac{\lambda}{D_e}} + \frac{v}{2D_e} \right].$$
(3)

Если перенос радона происходит с преобладанием диффузии (v = 0) и почва сухая, то выражение (3) преобразуется в простое соотношение, аналогичное известному уравнению, приведенному в (UNSCEAR, 2000):

$$J_{\rm Rn} = C_{\rm Ra} E \rho \lambda L, \qquad (4)$$

где L – диффузионная длина <sup>222</sup>Rn, м.  $L = \sqrt{D_e/\lambda}$ .

Остальные обозначения в формулах (3) и (4) соответствуют формулам (1) и (2).

В модели приняты следующие допущения: 1) реальный горный массив аппроксимируется сплошным однородным изотропным полупространством с заданными эффективными параметрами: 2) перенос радона предполагается только по вертикальной оси; 3) концентрация радона в атмосфере принята равной нулю (первое граничное условие); 4) концентрация радона на предельной глубине ( $C_{\infty}$ ) принята соответствующей состоянию векового равновесия радона с радием, содержащимся в горных породах (второе граничное условие). Перечисленные допущения, разумеется, не в полной мере соответствуют реальным условиям: 1) горный массив является неоднородной дискретной средой, состоящей из слабопроницаемых блоков и трещин; 2) перенос радона происходит в трехмерном пространстве; 3) концентрация радона в приземном воздухе, особенно в зоне радоновой аномалии, отлична от нуля, а в отдельные периоды может достигать 4000 Бк м<sup>-3</sup> (Микляев и др., 2018), однако, в основном концентрация радона в атмосфере в 100-1000 раз ниже, чем в горном массиве, что делает ланное лопушение отчасти оправланным: 4) концентрация радия, на основе которой рассчитывается значение ( $C_{\infty}$ ), непосредственно определена только для пород, выходящих на дневную поверхность, в то время как в глубине массива, в зоне залегания урановых руд, концентрация радия и, соответственно, радона может быть значительно выше. Перечисленные допущения не позволяют использовать модель для количественного прогноза плотности потока радона с поверхности почвы в аномальных зонах. Тем не менее, для грубой оценки, прежде всего, направления конвективного переноса радона в реальной зоне разлома предлагаемая модель вполне пригодна.

Цель первого этапа моделирования заключалась в оценке эффективного коэффициента диффузии радона в грунтах ( $D_e$ ) в соответствии с формулой (4). Для этого были использованы результаты мониторинга на фоновой площадке, где есть все основания предполагать преобладание диффузионного механизма переноса радона. Использовались средние значения плотности потока радона и свойств грунтов (плотности, концентрации радия, коэффициента эманирования), полученные по результатам непосредственных измерений.

Конечной целью моделирования была оценка направления и скорости конвективного переноса радона на аномальной площадке в соответствии с формулой (3). Входные данные — показатели

Измерительная плошалка	Плотность потока радона, Бк м $^{-2}$ с $^{-1}$				
подидна	лето	зима	среднее за год		
Аномальная	$10.1 \pm 7.0$	$0.09 \pm 0.04$	$5.6 \pm 7.6$		
	(4.5–23.8)	(0.04-0.17)	(0.04–23.8)		
Фоновая	$0.42 \pm 0.09$	$0.37 \pm 0.12$	$0.38 \pm 0.10$		
	(0.31-0.60)	(0.15-0.50)	(0.15-0.60)		

**Таблица 1.** Средние значения, дисперсия и диапазон варьирования плотности потока радона на измерительных площадках в разные сезоны (Среднее ± СО (Мин–Макс))

свойств грунтов, входящих в формулу (кроме  $D_e$ ), а также среднее значение плотности потока радона с поверхности почвы были приняты по результатам непосредственных измерений на площадке. Значение эффективного коэффициента диффузии радона принималось по результатам расчета на фоновой площадке, что допустимо, учитывая близкие свойства грунтов на обеих площадках. Значения скорости конвективного переноса радона в геологической среде (переменной v) выбирались для каждого сеанса измерений таким образом, чтобы рассчитанные значения плотности потока радона не отличались от фактически измеренных более чем на 10%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты мониторинговых измерений плотности потока радона на аномальной и фоновой площадке приведены в табл. 1 и на рис. 3. Как видно из приведенных данных, на фоновой площадке  $J_{Rn}$  в сезонном цикле практически не меняется. В то же время на аномальной площадке зарегистрированы чрезвычайно значительные по амплитуде сезонные колебания плотности потока радона. Летом регистрируются аномально высокие значения, превышающие фон в десятки раз, осенью происходит резкое и очень существенное снижение  $J_{Rn}$ , и в течение зимы скорость эксхаляции радона остается аномально низкой, в 4—5 раз ниже фоновых уровней. Весной плотность потока радона вновь резко увеличивается.

Аномальные сезонные колебания  $J_{Rn}$  в зоне разлома устойчиво повторяются в течение двух лет. Осеннее снижение и весенний рост плотности потока радона приурочены к моментам, когда температура атмосферного воздуха становится, соответственно, ниже или выше температуры горного массива (пунктирные вертикальные линии на рис. 3). Значение температуры горного массива (11.5°С) принято по результатам многолетних температурных замеров в урановых штольнях, расположенных на тех же гипсометрических отметках.

Сравнение сезонной динамики плотности потока радона в зоне разлома с колебаниями метео-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

рологических параметров показывает, прежде всего, тесную связь между  $J_{\rm Rn}$  и температурой воздуха ( $T_{\rm B}$ ), измеренной непосредственно в точке мониторинга. Зависимость плотности потока радона от температуры представлена на рис. 4. Как видно из рисунка эта зависимость носит резко нелинейный характер и может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией вида:

$$J_{\rm Rn} = 0.043 e^{0.2385T_{\rm B}}.$$
 (5)

Коэффициент детерминации  $R^2 = 0.89$ . Коэффициент корреляции Пирсона между lg ( $J_{\rm Rn}$ ) и  $T_{\rm B}$ равен 0.95, коэффициент корреляции между  $J_{\rm Rn}$  и  $T_{\rm B}$  составляет 0.80 (уровень значимости  $\alpha = 0.005$ ), что свидетельствует о весьма тесной связи между этими величинами.

На рис. 5 приведены временные ряды температуры атмосферного воздуха, наблюдаемой плотности потока радона и модельной плотности потока радона — теоретической функции температуры, рассчитанной по формуле (5). Как видно из рисунка, измеренные и теоретические значения  $J_{\rm Rn}$  очень хорошо согласуются друг с другом. Это подтверждает ведущую роль температуры воздуха, как фактора, обуславливающего сезонные колебания  $J_{\rm Rn}$  в зоне разлома.

Столь тесных корреляций между сезонными вариациями плотности потока радона и другими метеофакторами, такими как атмосферное давление ( $P_a$ ), скорость ветра ( $V_w$ ) и сумма осадков за 5 дней, предшествующих дате проведения измерений (ф), не обнаруживается. Считается, что колебания атмосферного давления и скорости ветра могут влиять на условия переноса радона в массиве горных пород, и соответственно величину  $J_{Rn}$ . Так, увеличение атмосферного давления меняет интенсивность вентиляции зон трещиноватости, снижая конвективный поток радона, особенно при резком и значительном росте давления (Sundal et al., 2008, Нивин, 2018, Фирстов и др., 2007). Ветер также в определенных условиях может существенно влиять на конвективные потоки газов в горном массиве, что четко установлено в районах с постоянными сильными ветрами (Arvela et al., 1994). Однако эти факторы вызывают, как прави-



**Рис. 3.** Временные вариации: плотности потока радона на аномальной площадке (1) и на фоновой площадке (2), температуры атмосферного воздуха (3) и воздуха в недрах горного массива (4), а также других метеорологических параметров в зоне разлома на западном склоне массива Бештау.

ло, более высокочастотные и относительно малоамплитудные вариации радона, которые, очевидно, не могут быть зафиксированы в ходе измерений с дискретностью около одного раза в месяц, выполняемых в рамках данного исследования. Нами обнаружена лишь очень слабая обратная корреляция между  $J_{\rm Rn}$  и  $V_{\rm w}$  (коэффициент корреляции Пирсона -0.34), а также между  $J_{\rm Rn}$  и  $P_{\rm a}$  (коэффициент корреляции Пирсона -0.22). Проверка значимости коэффициентов корреляции с помощью *t*-критерия Стьюдента показала, что корреляция между плотностью потока радона и скоростью ветра значима только при  $\alpha = 0.1$ . Корреляция между плотностью потока радона и атмосферным давлением даже при  $\alpha = 0.1$  не является значимой. Скорость ветра и атмосферное давление действительно проявляют слабый сезонный тренд с некоторым увеличением в холодный период и снижением летом (рис. 3), однако, выявленные слабые корреляции с плотностью



**Рис. 4.** Зависимость плотности потока радона  $(J_{\rm Rn})$  от температуры воздуха  $(T_{\rm R})$  в зоне разлома.

потока радона, скорее всего, не являются следствием прямых причинно-следственных связей.

Влияние атмосферных осадков на эксхаляцию радона обычно связывают с водонасышением пор и трещин и, соответственно, снижением интенсивности переноса радона в среде. Как упоминалось выше, многие авторы (Zmazek et al., 2002; Inan et al., 2012; Moreno et al., 2016) считают осадки основным фактором, ответственным за аномальные сезонные вариации радона, обнаруженные в зонах разломов. Однако полученные нами данные свидетельствуют об отсутствии корреляции между J<sub>Rn</sub> и ф. Коэффициент корреляции Пирсона равен 0.15. Проверка значимости коэффициента корреляции с помощью *t*-критерия Стьюдента показала. что корреляция не является значимой даже при  $\alpha = 0.1$ . Анализ данных, приведенных в литературе, показывает, что отрицательные корреляционные связи между аномальными сезонными колебаниями радона и количеством осадков

зарегистрированы в основном в Средиземноморье (Испания, Словения, Турция), где жаркое сухое лето сменяется влажной дождливой зимой (Zmazek et al., 2002; Inan et al., 2012; Moreno et al., 2016). В регионах, где осадки не проявляют четкого сезонного хода, а зимой, к тому же выпадает снег (Норвегия, Финляндия, Байкал, Северный Кавказ), совершенно аналогичные сезонные колебания радона не проявляют корреляции с количеством осадков (Arvela et al., 1994; Sundal et al., 2008; Маренный и др., 2016). Это свидетельствует о том, что наблюдаемые в некоторых случаях корреляции между  $J_{Rn}$  и  $\phi$ , по-видимому, являются "кажущимися", не обусловленными прямой причинно-следственной связью. По нашему мнению, роль атмосферных осалков, как фактора, влияющего на эксхаляцию радона, в условиях хорошо дренированных трещиноватых горных массивов, особенно в зонах тектонических нарушений, несколько преувеличена. Существенное ухудшение транспортных свойств среды, связанное с водонасыщением пор и трещин после дождей, несомненно, приводит к снижению эксхаляшии радона в тонкопористых рыхлых отложениях, что доказано многочисленными экспериментальными исследованиями, например, (Winkler et al., 2001; Szabó et al., 2013; Jüriado et al., 2014; Маренный и др., 2016). Однако, механический перенос подобных представлений на горные массивы, представляющие собой дискретную среду, состоящую из практически непроницаемых блоков и раскрытых трещин, простирающихся на значительную глубину, очевидно, неправомерен. В таких условиях влага надолго не задерживается в трещинах т.к. происходит быстрая "провальная фильтрация" выпавших осадков. Иными словами, в хорошо проницаемых скальных массивах при достаточно глубоком залегании подземных вод существенного насыщения трещин водой в



**Рис. 5.** Временные ряды температуры атмосферного воздуха (1), наблюдаемой плотности потока радона (2) и модельной плотности потока радона – теоретической функции температуры (3) в зоне разлома.



**Рис. 6.** Скорость конвективного переноса радона (*1*) на аномальной площадке и разница температур между горным массивом и атмосферой (*2*).

результате выпадения атмосферных осадков не происходит, и этот фактор слабо влияет на перенос радона. Данное предположение подтверждается результатами, полученными для хорошо проницаемого массива, например, в работе (Sundal et al., 2008), где, отсутствие связи концентрации подпочвенного радона с атмосферными осадками убедительно подтверждено непрерывными измерениями данных параметров в течение года.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что фактором, наиболее существенно влияющим на сезонную динамику  $J_{Rn}$ , является температура воздуха, связь с остальными метеопараметрами, такими как, атмосферное давление, скорость ветра и количество осадков, значительно слабее, либо совсем отсутствует.

Результаты моделирования показали, что на фоновой площадке перенос радона может быть удовлетворительно описан диффузионной моделью, без привлечения конвективного транспорта (v = 0). При этом полученные расчетные значения коэффициента диффузии радона близки к верхней границе типичного диапазона  $D_e$  для почв и грунтов (UNSCEAR, 2000). Значение коэффициента диффузии радона, полученное по результатам расчетов, а также средние значения показателей свойств приповерхностных рыхлых образований на измерительных площадках, используемые в расчетах, приведены в таблице 2.

На аномальной площадке перенос радона не может быть описан диффузионной моделью. Для получения удовлетворительного совпадения результатов расчета с экспериментальными данными, необходимо использование диффузионноконвективной модели переноса (см. формулу (3)). Результаты расчета скорости конвективного переноса радона на аномальной площадке показаны на рис. 6. Также на рис. 6 показаны значения разницы температур между массивом горных пород и атмосферным воздухом ( $\Delta T = T_{\rm p} - T_{\rm p}$ ).

Как видно из рисунка, скорость конвективного переноса радона подвержена весьма существенным вариациям. Наблюдается тесная отрицательная корреляция между скоростью конвективного переноса и разностью температур между горным массивом и атмосферой (коэффициент корреляции Пирсона -0.85 при  $\alpha = 0.005$ ). Летом на аномальной площадке получены чрезвычайно высокие положительные значения скорости конвективного переноса радона, достигающие 28.0 м сут<sup>-1</sup>, зимой же скорость конвективного переноса радона принимает отрицательные значения, достигающие -4.0 м сут<sup>-1</sup>, т.е. атмосферный воздух затягивается в горный массив. Инверсии направления конвективного переноса радона четко приурочены к моментам инверсии разности температур (рис. 6).

Обращает на себя внимание существенная (в 7 раз) разница между абсолютными величинами

Таблица 2. Средние значения показателей свойств приповерхностных рыхлых образований на измерительных площадках

Литологический тип	$C_{ m Ra}$ , Бк кг $^{-1}$	Е, доли ед.	ρ, кг м <sup>-3</sup>	$C_{\infty}$ , кБк м <sup>-3</sup>	$D_e$ , м <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>
Дресва, обломки бештаунитов	210	0.25	1900	75	$1.2 \times 10^{-5}$

скорости конвективного переноса радона летом и зимой. Отчасти это может быть связано с более концентрированной разгрузкой воздушных потоков в летний период, обусловленной естественными причинами. В то же время, расчетная скорость переноса радона в летний период может быть завышена в связи с возможным неполным соответствием принятой модели реальным условиям. В используемой модели концентрация радона на предельной глубине ( $C_{\infty}$ ) в соответствии с условием векового равновесия радона с радием, принималась равной 75 кБк м<sup>-3</sup> (табл. 2). Однако исследуемый разлом может пересекать горные выработки бывшего Бештаугорского уранового рудника, где концентрация радона обусловлена поступлением радона из урановых руд и может быть существенно выше. Наши измерения в одной из заброшенных штолен показали, что концентрация радона в рудничном воздухе в большинстве случаев составляет (60-80) кБк м<sup>-3</sup>, что соответствует расчетному значению, однако в отдельных зонах может достигать (300-500) кБк м<sup>-3</sup>. В летний период возможно поступление в разломную зону воздуха, обогащенного радоном, из рудничного пространства, что может приводить к завышению расчетной скорости переноса радона, полученной по формуле (4), по сравнению с реальными значениями.

Несмотря на, возможно, завышенные значения скорости переноса в летний период, моделирование убедительно показало, что сезонные колебания плотности потока радона в зоне разлома связаны с изменением направления конвективного потока воздуха в горном массиве. Смена направления переноса радона, в свою очередь, связано с инверсией перепада температур между горным массивом и атмосферой, что и обуславливает наблюдаемую тесную нелинейную связь плотности потока радона с температурой воздуха.

Сезонная динамика  $J_{\mathrm{Rn}}$  устойчиво повторяется на исследуемом участке в течение двух лет. Как упоминалось выше, аналогичные колебания  $J_{Rn}$  в разломной зоне, связанные с изменением направления переноса, были зафиксированы нами ранее в районе Байкальского рифта, существенно отличающимся от региона Кавказских Минеральных Вод тектоническими, геологическими и климатическими условиями (Микляев и др., 2016). То есть, отмеченные аномальные сезонные колебания  $J_{\text{Rn}}$ , связанные с инверсией направления конвективного переноса радона, судя по всему, распространены достаточно широко, и не являются случайной особенностью какого-то одного годового цикла, отдельного тектонического нарушения, или определенного региона.

Наблюдаемые явления могут быть удовлетворительно объяснены механизмом термоиндуцированной циркуляции атмосферного воздуха в горном массиве (эффектом "дымовой трубы"). Как было описано выше, в горном массиве за счет перепада температур с окружающей атмосферой создается градиент давления, и воздух в зонах повышенной трещиноватости движется зимой вверх от подножия к вершине, а летом вниз от вершины к подножию. В результате, в верхней части склонов зимой теплый воздух разгружается из проницаемых зон в атмосферу, а летом атмосферный воздух затягивается в горный массив. У подножия склонов, наоборот, зимой атмосферный воздух затягивается в горный массив, а летом нисходящие потоки холодного воздуха разгружаются в атмосферу. В местах разгрузки конвективных потоков воздуха формируются сезонные радоновые аномалии. Рассматриваемая в данной работе радоновая аномалия на склоне горы Бештау (как и большинство других сезонных радоновых аномалий в зонах разломов, описанных в литературе) расположена в нижней части склона, что объясняет наблюдаемую динамику переноса конвективных потоков воздуха и плотности потока радона с максимумами летом и минимумами зимой.

Необходимо отметить, что имеющиеся данные (результаты измерений с периодом близким к 1 разу в месяц) позволяют составить лишь весьма общую схему переноса радона за счет термоиндуцированной конвекции, которая в целом объясняет только сезонную динамику плотности потока радона. В реальности существует множество дополнительных факторов, которые могут локально, но, по-видимому, существенно влиять на скорость и направление переноса воздушных потоков и, соответственно, модулировать  $J_{Rn}$  в аномальных зонах, а, в некоторых случаях, возможно, и положение радоновых аномалий в пространстве. Это и неравномерность нагрева/охлаждения горного массива, например, за счет разной экспозиции склонов или неоднородности теплофизических свойств пород, и неоднородность проницаемости трещин, обусловленная, например, колебаниями уровней подземных вод, конденсацией влаги на стенках трещин, сейсмическими деформациями, и внешние факторы – ветровая нагрузка, температурные инверсии в атмосфере и т.п. Несмотря на то, что в сезонном цикле влияние этих факторов нами не выявлено, они могут оказывать, и, скорее всего, оказывают влияние на более высокочастотные вариации плотности потока радона в аномальных зонах.

Предлагаемая схема предполагает существование в верхней части горных массивов радоновых аномалий с максимумами зимой и минимумами летом. Однако такой тип аномалий регистрируется значительно реже, по-видимому, в связи с тем, что их поиск существенно затруднен, т.к. требует проведения исследований зимой и к тому же в верхней труднодоступной части массива, харак-

теризующейся крутыми уклонами и отсутствием какой-либо инфраструктуры. В этой связи в районе массива Бештау подобные аномалии пока не были обнаружены, однако работы в этом направлении ведутся.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам двухлетних наблюдений в районе массива Бештау в зоне тектонического нарушения выявлены устойчиво повторяющиеся аномально высокие сезонные колебания плотности потока радона с максимумами летом и минимумами зимой. Значения  $J_{Rn}$  в аномальной зоне варьировали в пределах четырех порядков от 0.04 до 23.8 Бк м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>, в то время как на соседней площадке, расположенной вне разлома,  $J_{Rn}$  в течение всего периода наблюдений колебалась в диапазоне 0.15-0.6 Бк м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> не обнаруживая выраженного сезонного хода. Сравнение сезонных вариаций плотности потока радона в разломной зоне с колебаниями метеорологических параметров показывает наличие весьма тесной корреляции с температурой атмосферного воздуха, в то время как с другими метеопараметрами, такими как скорость ветра, атмосферное давление и количество осадков, корреляционные связи очень слабые или вообще отсутствуют. Результаты моделирования свидетельствуют о том, что причиной аномальных колебаний  $J_{
m Rn}$  является изменение направления конвективных воздушных потоков, переносящих радон в массиве. Летом конвективный перенос радона направлен из горного массива в атмосферу, а зимой – из атмосферы в горный массив. Смена направления конвективного потока воздуха в трещинной зоне, сопровождающаяся резким ростом или падением плотности потока радона, происходит в моменты, когда температура воздуха становится, соответственно, выше или ниже температуры горного массива. Полученные результаты позволяют предполагать, что обнаруженная сезонная радоновая аномалия обусловлена термоиндуцированной циркуляцией атмосферного воздуха в зоне разлома, возникающей за счет перепада температур между массивом и атмосферой. Это процесс вызывает формирование в горном массиве конвективных воздушных потоков, направленных летом вниз – от вершины к основанию склонов, а зимой вверх – от основания к вершине, что и приводит к наблюдаемым сезонным вариациям радона.

Термоиндуцированную циркуляцию атмосферного воздуха в горных массивах, по-видимому, следует рассматривать как основной процесс, вызывающий аномальные сезонные колебания уровней радона в проницаемых зонах земной коры, как в зонах тектонических нарушений, так и вне этих зон. Сезонные радоновые аномалии необходимо учитывать при оценке потенциальной радоноопасности территорий и составлении карт радонового риска, т.к. выводы, основанные только на единичных измерениях плотности потока радона в таких зонах, могут быть неверными, особенно если измерения проводились в период, характеризующийся низкими уровнями радона. Также при использовании радона как индикатора сейсмических напряжений в земной коре, следует иметь в виду, что данный тип радоновых аномалий обусловлен преимущественно приповерхностными процессами и может маскировать сигналы, отражающие изменения напряженнодеформированное состояние глубинных зон земной коры. Наконец, полученные результаты создают предпосылки для использования радона как трассера процессов воздухообмена в природных и искусственных подземных полостях.

В дальнейшем, для составления более детального представления о закономерностях переноса радона за счет термоиндуцированной циркуляции атмосферного воздуха, предполагается сосредоточить усилия на организации непрерывного радонового мониторинга в зонах разломов.

Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам кафедры Строительства Инженерного факультета Пятигорского филиала СКФУ – заведующему кафедрой к.т.н. Д.В. Щитову, а также профессору кафедры к.т.н. П.А. Сидякину и асп. М.А. Мурзабекову.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект № 18-05-00674а), часть исследований выполнялась в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № АААА-А19-119021190076-9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Голод В.М., Голод М.П. (1974) Микроклимат гипсовых пещер Пинежья. В кн.: Пещеры Пинего-Северодвинской карстовой области. Л., Наука, 128-155

Дегтярев А.П. (2018) Температурно-динамические типы пещерных входов. *Вопросы географии* (147), 299-310.

Карпенко Е.И., Санжарова Н.И., Спиридонов С.И., Серебряков И.С. (2009) Радиоэкологическая обстановка в районе размещения бывшего уранодобывающего предприятия ЛПО "Алмаз". *Радиация и риск* (4), 73-81.

Лукин В.С. (1965) Температурные аномалии в пещерах Предуралья и критический анализ теорий подземного холода. *Пещеры* **5**(6), 164-172.

Маренный А.М., Цапалов А.А., Микляев П.С., Петрова Т.Б. (2016) Закономерности формирования радонового поля в геологической среде. М.: Издательство "Перо", 394 с.

Машковцев Г.А., Константинов А.К., Мигута А.К., Шумилин М.В., Щеточкин В.Н. (2010) *Уран российских недр.* М.: Изд-во ВИМС, 850 с.

Микляев П.С., Петрова Т.Б., Маренный А.М., Нефедов Н.А., Остапчук Т.В., Щитов Д.В., Сидякин П.А., Мурзабеков М.А. (2018) Уровни эксхаляции радона на западном склоне горы Бештау, Кавказские Минеральные Воды. *Геоэкология* (5), 20-30.

Микляев П.С., Цапалов А.А., Маренный А.М., Лопатин М.Н., Мясников А.А., Фарафутдинов В.Т., Петрова Т.Б. (2016) Комплексные мониторинговые исследования формирования радоновых полей грунтовых массивов. Ч.7. Результаты мониторинга радонового поля в зоне активного тектонического разлома в Байкальской рифтовой зоне. *АНРИ* (3), 19-34.

Нивин В.А., Пуха В.В., Ловчиков А.В., Рахимов Р.Г. (2018) Особенности и факторы временных вариаций выделения водорода на Ловозерском редкометальном месторождении (Кольский полуостров). *Геохимия* (7), 661-675.

Nivin V.A., Pukha V.V., Lovchikov A.V., Rakhimov R.G. (2018) Features and factors of time variations in hydrogen release at Lovozersky rare-metal deposit (Kola peninsula). *Geochem. Int.* **56** (7), 688-701.

Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ 99/2010) СП 2.6.1.2612-10. М.: Роспотребнадзор. 2010.

Рудаков В.П. (2009) Эманационный мониторинг геосред и процессов. М.: Научный мир, 176 с.

Сазонов И.Г., Харченко В.М., Коллеганова Д.А. (2009) Новейшие и современные тектонические движения в северной части Транскавказского субмеридионального поднятия и их влияние на рудо- и нефтегазоносность. *Разведка и охрана недр* (3), 14-19.

Семинский К.Ж., Бобров А.А. (2013) Первые результаты исследований временных вариаций эманационной активности разломов западного Прибайкалья. *Геодинамика и тектонофизика* **4**(1), 1-12

Семинский К.Ж., Бобров А.А., Дэмбэрэл С. (2014) Вариации объемной активности радона в разломных зонах земной коры: пространственные особенности. Физика Земли (6), 80.

Сидякин П.А., Янукян Э.Г., Фоменко Н.А., Вахилевич Н.В. (2016) Формирование уровней облучения населения региона Кавказских Минеральных Вод за счет радиоактивности горных пород. Известия высших учебных заведений. Геология и разведка (1), 66-70.

Соколова О.В., Королев И.Б., Поздняков С.П., Самарцев В.Н. (2013) Прогноз изменения гидродинамических условий горы Бештау вследствие реабилитации объекта "Алмаз". *Разведка и охрана недр* (6), 41-47.

Фирстов П.П., Пономарев Е.А., Чернева Н.В., Бузевич А.В., Малышева О.П. (2007) К вопросу о влиянии баровариаций на поступления радона в атмосферу. *Вулканология и сейсмология* (6), 46-53.

Яковлева В.С. Процессы переноса радона в неравновесных средах. Автореф. дисс. на соискание уч. степ. канд. физ.-мат. наук. Томск, 2002. 23 с.

Annunziatellis, A., Beaubien, S.E., Bigi, S., Ciotoli, G., Coltella, M., Lombardi, S. (2008) Gas migration along fault systems and through the vadose zone in the Latera caldera (central Italy): implications for  $CO_2$  geological storage. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2** (3), 353-372.

Arvela H., Voutilainen A., Honkamma T., Rosenberg A. (1994) High indoor radon variations and the thermal behaviour of eskers. *Health Phys.* **67**, 254-260.

Baubron, L.C., Rigo, A., Toutain, J.P. (2002) Soil gas profiles as a tool to characterise active tectonic areas: the Jaut Pass example (Pyrenees, France). *Earth Planet. Sci. Lett.* **196**, 69-81.

Ciotoli, G., Bigi, S., Cavinato, G.P. (2015) Radon distribution as shallow evidence of buried fault geometry in the Fucino plain (Central Italy). *6th International INQUA Meeting on Paleoseismology, Active Tectonics and Archaeoseismology,* 19–24 April 2015, Pescina, Fucino Basin, Italy. V.6, 79-82.

Drolet, J.-P., Martel, R. (2016) Distance to fault as a proxy for radon gas concentration in dwellings. *J. Environ. Radio-activ.* **152**, 8-15.

Font, Ll., Baixeras, C., Moreno, V., Bach, J. (2008) Soil radon levels across the Amer fault. *Radiat. Meas.* **43**, 319-323.

Jüriado, K., Petersell, V., Raukas A. (2014) Seasonal variations of radon concentration in soil air in different geological conditions on the example of Estonia. *Geologija*. **56**, (4), 97-107.

Hernández, P., Pérez, N., Salazar, J., Reimer, M., Notsu, K., Wakita, H., (2004) Radon and helium in soil gases at Cañaadas caldera, Tenerife, Canary Islands, Spain. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **131**, 59-76.

Inan, S., Kop, A., Cetin, H., Kulak, F., Pabuccu, Z., Seyis, C., Ergintav, S., Tan, O., Saatcilar, R., Nuri Bodur, M. (2012) Seasonal variations in soil radon emanation: long-term continuous monitoring in light of seismicity. *Nat Hazards* **62**, 575-591.

King, C.Y. (1978) Radon emanation on San Andreas fault. *Nature* **271**, 516-519.

King, C.Y., King, B.S., Evans, W.C., (1996) Spatial radon anomalies on active faults in California. *Appl. Geochem.* **11**, 497-510.

Lezhnin, V.L., Zhukovsky, M.V., Polzik, E.V., Kazantsev, V.S., Pakholkina, O.A., (2011) A Multifactorial assessment of carcinogenic risks of radon for the population residing in a Russian radon hazard zone. *Arch. Oncol.* **19** (1–2), 3-8.

Moreno, V., Bach, J., Baixeras, C., Font, Ll, (2009) Characterization of blowholes as radon and thoron sources in the volcanic region of La Garrotxa. Spain. *Radiat. Meas.* **44**, 929-933.

Moreno, V., Bach, J., Font, Ll., Baixeras, C., Zarroca, M., Linares, R., C. Roqué. (2016) Soil radon dynamics in the Amer fault zone: An example of very high seasonal variations. *J. Environ. Radioactiv.* **151**, 293-303.

Moreno, V., Bach, J., Zarroca, M., Font, Ll., Roqué, C., Linares, R. (2018) Characterization of radon levels in soil and groundwater in the North Maladeta Fault area (Central Pyrenees) and their effects on indoor radon concentration in a thermal spa. *J. Environ. Radioactiv.* **189**, 1-13.

Neri, M., Ferrera, E., Giammanco, S., Currenti, G., Cirrincione, R., Patan, G., Zanon, V. (2016) Soil radon measurements as a potential tracer of tectonic and volcanic activity. *Sci. Rep.* **6**, 24581

Papastefanou, C. (2010) Variation of radon flux along active fault zones in association with earthquake occurrence. *Ra-diat. Meas.* **45**, 943-951.

Perrier, F., Richon, P., Sabroux, J-C. (2009) Temporal variations of radon concentration in the saturated soil of Al-

pine grassland: The role of groundwater flow. *Sci. Total Environ.* **407**, 2361-2371.

Schmidt, P. (2014) Proof of the Radiological Remediation Success at Former Uranium Mining and Milling Sites (WISMUT sites) in Germany. *4th Europ. IRPA Congr.*, June 23–27, Geneve, Switzerland.

Szabó, K.Z., Jordan, G., Horváth, Á., Szabó, C. (2013) Dynamics of soil gas radon concentration in a high permeable soil based on a long-term high-resolution measurement series. *J. Environ. Radioactiv.* **124**, 74-83.

Sundal, A. V., Valen, V., Soldal, O., Strand T. (2008) The influence of meteorological parameters on soil radon levels in permeable glacial sediments. *Sci. Total Environ.* **389**, 418-428.

Tsapalov, A., Kovler, K., Miklyaev, P. (2016) Open charcoal chamber method for mass measurements of radon exhalation rate from soil surface. *J. Environ. Radioactiv.* **160**, 28-35. UNSCEAR (2000) United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Sources and effects of ionizing radiation. In: *Sources, vol. I. United Nations Publications*, New York.

Utkin, V.I., Yurkov, A.K., (2010) Radon as a tracer of tectonic movements. *Russ. Geol. Geophys.* **51**, 220-227.

Walia, V., Lin, S.J., Fu, C.C., Yang, T.F., Hong, W.L., Wena, K.L., Chen, C.H. (2010) Soil–gas monitoring: A tool for fault delineation studies along Hsinhua Fault (Taiwan), Southern Taiwan. *Appl. Geochem.* **25**, 602-607.

Winkler R., Ruckerbauer F., Bunzl K. (2001) Radon concentration in soil gas: a comparison of the variability resulting from different methods, spatial heterogeneity and seasonal fluctuations. *Sci. Total Environ.* **272**, 273-282.

Zmazek, B., Živčić, M., Vaupotič, Bidovec, M., Poljak, M., Kobal, I. (2002) Soil radon monitoring in the Krško Basin, Slovenia. *Appl. Radiat. Isot.* **56**, 649-657.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЫ РЕАКТИВОМ КИБА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ СУЛЬФАТОВ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. В. В. Яковенко<sup>а,</sup> \*, А. В. Игнатьев<sup>а</sup>, Т. А. Веливецкая<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, просп. 100-лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 Россия \*e-mail: yakovenko\_v.v@mail.ru Поступила в редакцию 03.06.2020 г. После доработки 23.07.2020 г. Принята к публикации 06.08.2020 г.

В данной статье простой и надежный метод восстановления сульфатов с использованием реактива Киба, адаптирован для подготовки микроколичеств природных сульфатов и серной кислоты к изотопному ( $\delta^{34}$ S,  $\delta^{33}$ S и  $\delta^{36}$ S) анализу серы. Показано, что метод успешно применим для подготовки образцов сульфатов и серной кислоты с содержанием серы от 0.1 мг для изотопного анализа изотопов <sup>34</sup>S, <sup>33</sup>S и <sup>36</sup>S. Точность определения  $\delta^{34}$ S природных сульфатов составила ±0.3‰, точность определения  $\delta^{34}$ S,  $\Delta^{33}$ S,  $\Delta^{36}$ S серной кислоты составила ±0.5, ±0.027 и ±0.38‰ соответственно.

Ключевые слова: восстановление сульфатов, реактив Киба, изотопный анализ серы **DOI:** 10.31857/S0016752521040099

## введение

Сера имеет четыре стабильных изотопа  ${}^{32}$ S,  ${}^{33}$ S, <sup>34</sup>S и <sup>36</sup>S с распространенностью 95.04, 0.75, 4.20 и 0.015%, соответственно. Соотношения всех четырех изотопов <sup>33</sup>S/<sup>32</sup>S, <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S, <sup>36</sup>S/<sup>32</sup>S представляет особый интерес при изучении метеоритного вещества, а так же сульфидов из древних осадочных пород. В частности, речь идет об изотопной аномалии серы ( $\Delta^{33}$ S и  $\Delta^{36}$ S) в осадочных породах старше, чем 2.5 млрд лет. Данная аномалия заключается в избыточном содержании изотопа <sup>33</sup>S и <sup>36</sup>S в сульфидных минералах. Обнаружение изотопных аномалий серы явилось свидетельством глобальных изменений в геохимическом цикле серы на рубеже архея и протерозоя, что связывают с эволюцией газового состава атмосферы и фотохимическими процессами в атмосфере на ранних этапах развития Земли (Farquhar et al., 2000; Pavlov, Kasting, 2002; Lyons, 2007).

Понимание причин возникновения изотопной аномалии в архейских породах во многом основано на результатах экспериментальных исследований по выяснению возможных механизмов и специфических условий, которые приводят к формированию аномального изотопного состава серы. Основная часть экспериментальных работ связана с изучением фракционирования изотопов серы в процессе фотолиза SO<sub>2</sub>, как одного из возможных источников возникновения аномального изотопного состава серы. Эксперименты проводились при различных условиях с последующим исследованием закономерностей распределения изотопов серы ( $\delta^{33}$ S,  $\delta^{34}$ S,  $\delta^{36}$ S) и магнитуд изотопных аномалий ( $\Delta^{33}$ S,  $\Delta^{36}$ S) в продуктах фотохимических реакций (Farquhar et al, 2001; Masterson et al., 2011; Ono et al., 2013; Whitehill et al., 2015; Endo et al., 2019). Продуктами фотолиза SO<sub>2</sub> являются: восстановленная форма серы – элементарная сера (S<sup>0</sup>) и окисленная форма – SO<sub>3</sub> (Устинов и др., 1988). При взаимодействии SO<sub>3</sub> с парами воды образуется серная кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Обычно анализ  $\delta^{34}$ S,  $\delta^{33}$ S и  $\delta^{36}$ S выполняют с использованием метода фторирования сульфидов (Hu et al., 2003; Ono et al., 2006, Franz et al., 2013). Для этого поэтапно проводят восстановление серы сульфатных образцов ( $SO_4^{2-}$ ) до сероводорода (H<sub>2</sub>S) с последующим преобразованием  $H_2S$  в сульфид серебра (Ag<sub>2</sub>S) (Ueno et al., 2008; Ono et al., 2009). Полученный образец сульфида серебра Ag<sub>2</sub>S фторируют для конвертирования серы в форму SF<sub>6</sub> и дальнейшего измерения изотопных отношений серы на масс-спектрометре (Ono et al., 2009; Masterson et al., 2011; Penniston-Dorland et al., 2012; Geng et al., 2017). Проблема заключается в том, что при проведении фотохимических экспериментов количественный выход продуктов реакций (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) зачастую критично низкий. По-



Рис. 1. Схема установки для подготовки проб сульфатов к изотопному анализу серы.

этому возникает необходимость в простом и надежном методе для подготовки микрообразцов серной кислоты к масс-спектрометрическому измерению отношений четырех стабильных изотопов серы (<sup>32</sup>S, <sup>33</sup>S, <sup>34</sup>S и <sup>36</sup>S).

В работах последних лет процедура восстанов-

ления  $SO_4^{2-}$  до  $H_2S$  осуществляют с помощью реактива Тода. Это смесь иодистоводородной кислоты (HI) с фосфорноватистой кислотой ( $H_3PO_2$ ) (Franz et al., 2013; Arnold et al., 2014; Guo ZhaoBing et al., 2014) или гипофосфитом натрия ( $NaH_2PO_2$ ) (Geng et al., 2017). Стоимость данных реактивов довольно высока, кроме того сама процедура восстановления может занимать от 4 часов до недели.

В некоторых работах (Hong et al., 2000; Mandeville et al., 2009; Hammerly et al., 2017) упоминается метод восстановления сульфатов с помощью реактива Киба — раствора хлористого олова(II) (SnCl<sub>2</sub>) с фосфорной кислотой (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Его готовят путем нагревания (280°С) смеси из 20-80 г чистого SnCl<sub>2</sub> и 200 мл дегидратированной ортофосфорной кислоты в потоке N<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub>. Реакция идет с бурным выделением газообразного HCl. Полученный реактив Киба может храниться в эксикаторе над CaCl<sub>2</sub> несколько месяцев (Kiba et al., 1955).

Сасаки с соавторами успешно использовали реактив Киба применительно к изотопному анализу  $\delta^{34}$ S серы. Было показано, что данный метод может работать наряду с реактивом Тода и превосходит его по таким параметрам, как экспрессность и количество восстановительного реактива, необходимого для одной реакции (Sasaki et al., 1979).

Основным недостатком классического варианта процедуры восстановления сульфатов с применением реактива Киба является то, что метод рассчитан на использование довольно большого объема образцов (0.5–10 г) и, соответственно, восстановительного реактива (50–100 мл). Это является серьезным ограничением в применении данного метода для работы с микрообразцами, в том числе с микроколичествами серной кислоты.

В данной работе метод восстановления сульфатов, с использованием реактива Киба, адаптирован для подготовки микроколичеств природных сульфатов и образцов серной кислоты к изотопному ( $\delta^{34}$ S,  $\delta^{33}$ S и  $\delta^{36}$ S) анализу серы. В качестве продувочного газа использовался гелий, т.к. он содержит меньшее количество кислорода, который может негативно сказаться на выходе продукта. Показано, что метод успешно применим для подготовки образцов сульфатов и серной кислоты с содержанием серы от 0.1 до 3.5 мг для изотопного анализа серы  $\delta^{34}$ S,  $\delta^{33}$ S и  $\delta^{36}$ S.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Аппаратура и материалы

Для подготовки образцов к изотопному анализу серы и приготовления реактива Киба была использована установка, изображенная на рисунке 1. Она состоит из реакционной камеры (1), камеры очистки газа (2), камеры осаждения сульфида серебра (3). В качестве камер были использованы сменные пробирки объемом 10 мл из термостойкого стекла. Камеры соединены между собой тефлоновыми трубками с внешним диаметров 4 мм. Для уплотнения соединений были использованы тефлоновые переходники и витоновые кольца. Вся система находится под постоянной продувкой гелием. Предварительные опыты показали, что гелий, в качестве продувочного газа, обеспечивает наиболее полный выход продукта реакции (Ag<sub>2</sub>S), в сравнении с аргоном. Гелий поступает в реакционную камеру через капилляр с внешним лиаметром 1.6 мм. поток 1 см<sup>3</sup> Для выхола гелия. во избежание подсоса кислорода из атмосферы, использован капилляр с внешним диаметром 1.6 мм.

Для нагрева реакционной камеры (280°С) использована трубчатая печь.

#### Реактив Киба

Для приготовления реактива Киба в реакционную камеру 1 наливают 10 мл ортофосфорной кислоты ( $H_3PO_4$ ) и продувают гелием (30 см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup>) в течение 5 минут для удаления воздуха из камеры. Затем на камеру надвигают трубчатый нагреватель (280°С) и прогревают  $H_3PO_4$  в течение 30 минут для обезвоживания кислоты. После этого дают кислоте остыть до комнатной температуры и добавляют к ней 1 г хлорида олова (SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O). В камеру очистки газа (2) наливают 5 мл бидистиллированной воды. Камеры (1) и (2) последовательно подсоединяют к линии продувки гелием. При потоке гелия 10 см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup> достаточно 10 минут, чтобы вытеснить воздух из камер. Для

получения реактива Киба производят нагрев реакционной камеры (280°С). Процесс образования реактива Киба сопровождается выделением хлороводорода (HCl). Для его поглощения служит камера (2), заполненная бидистиллированной водой. После того как закончится выделение хлороводорода (HCl) нагрев реакционной камеры продолжается еще в течение 30 минут. Готовый реактив охлаждают в токе гелия. Реактив хранят в закрытой стеклянной емкости в атмосфере гелия.

#### Процедура подготовки образцов сульфата к изотопному анализу серы

В реакционную камеру (1) помещают образец, добавляют 1 мл реактива Киба, перемешивают. В камеру (2) наливают 5 мл бидистиллированной воды, в камеру (3) – 10 мл 0.1 М раствора нитрата серебра (AgNO<sub>3</sub>). Камеры подсоединяют к линии и всю систему продувают гелием в течение 10 минут (поток гелия 10 см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup>).

После этого реакционную камеру нагревают (280 °C). Происходит восстановление серы сульфата до сероводорода по реакции (1):

$$4Sn^{2+} + SO^{4-} + 10H^{+} \rightarrow 4Sn^{4+} + H_2S^{\uparrow} + 4H_2O.$$
(1)

Образовавшийся в реакционной камере сероводород с потоком гелия (поток гелия 6 см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup>) поступает сначала в камеру очистки (2) для удаления HCl из газовой смеси. Сероводород плохо растворим в воде, кроме того HCl создает pH < 5 (Алексеев, 1972). В этих условиях подавляется диссоциация сероводорода, поэтому H<sub>2</sub>S будет находиться в молекулярной форме и вместе с потоком гелия перейдет в камеру осаждения сульфида серебра (3). Полноту фиксации сероводорода в растворе AgNO<sub>3</sub> контролировали с помощью фильтровальной бумаги смоченной раствором уксуснокислого свинца. Образование Ag<sub>2</sub>S идет по реакции (2):

$$AgNO_3 + H_2S = Ag_2S \downarrow + HNO_3.$$
 (2)

Продолжительность реакции определялась экспериментально, по массовому выходу сульфида серебра из раствора серной кислоты известной концентрации (данные экспериментов представлены в разделе "Правильность и воспроизводимость метода для образцов  $H_2SO_4$ "). Установлено, что ~20 минут достаточно для завершения реакции. Вся процедура от начала нагрева до получения  $Ag_2S$  занимает 30–40 минут.

Полученный образец сульфида серебра ( $Ag_2S$ ) промывают бидистиллированной водой 3 раза, затем просушивают при  $85-90^{\circ}C$ .

Для проведения изотопного анализа серы, полученный порошок сульфида серебра был сплавлен в небольшую таблетку. Это сделано для более

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

удобной дальнейшей работы с образцами при проведении изотопного анализа с использованием метода лазерной абляции (Ignatiev et al., 2018, 2019).

Плавление полученного порошка  $Ag_2S$  осуществлялось в проточном реакторе. Реактор представляет собой кварцевую трубку (наружный диаметр — 10 мм, внутренний диаметр — 8 мм). Один конец трубки подсоединен к системе подачи гелия (поток гелия 30 см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup>), другой конец остается открытым на атмосферу. Для нагрева реактора использовали трубчатую печь. Плавление образцов  $Ag_2S$  производили в атмосфере гелия при 800°С. Для этого образец  $Ag_2S$ , помещенный в кварцевый прободержатель, вносят в холодную зону реактора на 30 с для продувки образца гелием и затем продвигают в зону плавления на 1 минуту. Сплавленный образец  $Ag_2S$  используют для дальнейшего изотопного анализа.

#### Изотопный анализ

Изотопный анализ серы был выполнен в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН с применением локального лазерного метода (Ignatiev et al., 2018, 2019). Измерение изотопных отношений серы проводилось на изотопном массспектрометре МАТ 253 в форме SF<sub>6</sub>. Результаты изотопных анализов представлены в общепринятом виде и выражены в промилле (‰) относительно V-CDT:  $\delta^{X}S = [({}^{X}R_{o\delta p}/{}^{X}Rct) - 1] \times 1000$ , где  $^{X}R = ^{X}S/^{32}S$  (X = 33, 34, 36). Измерение изотопных отношений в образцах выполнено относительно лабораторного стандартного газа SF6, калиброванного относительно международных стандартов IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-123. Воспроизводимость результатов ( $1\sigma$ ) в повторных анализах международного стандарта IAEA-S-1 была 0.15%, 0.02% и 0.3% для  $\delta^{34}$ S,  $\Delta^{33}$ S и  $\Delta^{36}$ S, соответственно.

Величина отклонения от масс-зависимого изотопного фракционирования обозначена, как  $\Delta$  и представлена в следующей форме:

$$\Delta^{33}\mathbf{S} = \delta^{33}\mathbf{S} - [(\delta^{34}\mathbf{S} + 1)^{0.515} - 1],$$
  
$$\Delta^{36}\mathbf{S} = \delta^{36}\mathbf{S} - [(\delta^{34}\mathbf{S} + 1)^{1.90} - 1].$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Надежность и применимость предложенного метода подготовки проб сульфатов к изотопному анализу ( $\delta^{34}$ S,  $\delta^{33}$ S и  $\delta^{36}$ S) были установлены в серии тестов, используя природные образцы сульфатов с известным изотопным составом, а также образцы коммерческой серной кислоты. Достоверность полученных результатов оценена путем сопоставления данных изотопного анализа, полученных разными методами. Также измерение

**Таблица 1.** Изотопные данные  $\delta^{34}$ S образцов природного сульфата (BaSO<sub>4</sub>-1, BaSO<sub>4</sub>-2, BaSO<sub>4</sub>-3) и сульфата осажденного из раствора коммерческой серной кислоты (BaSO<sub>4</sub>), полученные классическим и предложенным методами. Навеска образов 1 мг

Образец	$\delta^{34}$ S, %0		
ооризец	классический метод	предложенный метод	
BaSO <sub>4</sub> -1	$7.4 \pm 0.2$	$7.1 \pm 0.3 \ (n = 3)$	
BaSO <sub>4</sub> -2	$25.4\pm0.2$	$25.7 \pm 0.3 \ (n = 3)$	
BaSO <sub>4</sub> -3	$11.5\pm0.2$	$11.5 \pm 0.4 \ (n = 2)$	
$BaSO_4$	$10.6\pm0.2$	$10.8 \pm 0.2 \ (n = 3)$	

**Таблица 2.** Выход продукта  $Ag_2S$  и изотопный состав  $\delta^{34}S$  для образцов  $H_2SO_4$  с концентрацией (1 М) и (0.05 М) и объемом 1 и 0.1 мл соответственно

Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в образце, моль/литр	Выход продукта Аg <sub>2</sub> S (%)	$\delta^{34}S$ ,‰
1	96	9.9
»	95	10.7
*	97	10.1
»	99	10.0
»	95	10.6
»	98	10.8
»	95	10.4
»	96	10.0
»	92	9.8
»	98	11.0
Среднее значение	$96 \pm 2$	$10.3 \pm 0.4$
0.05	95	11.0
»	97	11.2
»	98	10.6
»	98	10.0
»	98	11.5
»	99	10.2
»	98	11.1
Среднее значение	$98 \pm 1$	$10.8 \pm 0.5$

изотопных отношений в образцах выполнено относительно лабораторного стандартного BaSO<sub>4</sub>, калиброванного относительно международного стандарта NBS 127.

#### Воспроизводимость метода для образцов BaSO<sub>4</sub>

Воспроизводимость результатов была проверена прежде всего для  $\delta^{34}$ S величин на образцах природного сульфата и на образцах BaSO<sub>4</sub> полученных путем осаждения серы из раствора коммерческой серной кислоты. Образцы природного сульфата бария, обозначенные как BaSO<sub>4</sub>-1, BaSO<sub>4</sub>-2 и BaSO<sub>4</sub>-3, были проанализирован нами ранее, применяя классический метод окисления

сульфатов окисью меди до SO<sub>2</sub> при 1250°С в вакууме с последующим измерением  $\delta^{34}$ S на массспектрометре с двойной системой напуска. Значения  $\delta^{34}$ S, полученные классическим методом, составляли 7.4 ± 0.2, 25.4 ± 0.2, 11.5 ± 0.2‰ для BaSO<sub>4</sub>-1, BaSO<sub>4</sub>-2 и BaSO<sub>4</sub>-3, соответственно. Образец осажденного сульфата бария (обозначенный как BaSO<sub>4</sub>), также был проанализирован, используя классический метод, полученное значение  $\delta^{34}$ S = 10.65 ± 0.2‰. Навеска образцов составляла 5 мг.

В табл. 1 представлены результаты изотопного анализа  $\delta^{34}$ S для этих образцов, полученные с использованием методики восстановления сульфатов до Ag<sub>2</sub>S, предложенной в данной работе. Навеска образцов ~1 мг. Воспроизводимость  $\delta^{34}$ S для образцов, в среднем, составила 0.3% (1 $\sigma$ ). Значения  $\delta^{34}$ S, полученные классическим и предложенным методом, согласуются в пределах ошибки. Достигнутая в нашем методе воспроизводимость анализов вполне удовлетворительная, что следует из сравнения с опубликованными данными (Arnold et al., 2014), полученными, с использованием реактива Тода и методом восстановления смесью иодистоводородной кислоты (HI) и гипофосфитом натрия (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) (Geng et al., 2017).

Полученные нами данные показывают, что процедура восстановления серы по предложенному методу не приводит к фракционированию изотопов серы, на что указывает совпадение изотопного состава серы  $\delta^{34}$ S (в пределах ошибки) для образцов, анализируемых разными методами (табл. 1).

## Правильность и воспроизводимость метода для образцов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Чтобы проверить возможность использования метода для подготовки проб серной кислоты к изотопному анализу серы, были приготовлены разные растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с относительно высокой концентрацией (1 М) и низкой (0.05 М). В серии экспериментов была сделана оценка выхода продукта реакции Ag<sub>2</sub>S в процессе восстановления серы из образцов объемом 0.1 мл. Выход продукта реакции Ag<sub>2</sub>S был более 97% (табл. 2). Это свидетельствует о достаточно полном конвертировании сульфатной серы в сульфид, что позволяет избежать изотопного фракционирования серы. В табл. 2 приведены результаты  $\delta^{34}$ S для образцов серной кислоты с высокой и низкой концентрацией. Ярко выраженной зависимости значений  $\delta^{34}$ S от содержания серы в образцах не обнаружено. Точность определения  $\delta^{34}$ S для 1 М раствора составила 0.4‰, для 0.05 М раствора 0.5‰.

Правильность результатов анализа  $\delta^{34}S$  была проверена путем сравнения  $\delta^{34}S$  с соответствую-

Bec BaSO <sub>4</sub> , мг	$\delta^{34}$ S, ‰			
	классический метод	элементный анализатор	предложенный метод	
5	$10.65 \pm 0.2$	—	—	
0.5	—	$10.7 \pm 0.3$	-	
2	—	—	$10.9 \pm 0.2 \ (n = 4)$	
0.5	_	_	$10.8 \pm 0.4 \ (n = 4)$	

**Таблица 3.** Значения  $\delta^{34}$ S для BaSO<sub>4</sub>, полученные различными методами

щими результатами, полученными с помощью применения традиционного метода конвертирования H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в сульфат бария BaSO<sub>4</sub>. Анализы изотопного состава серы в полученных образцах BaSO<sub>4</sub> были проведены тремя методами: (1) классическим методом окисления сульфатов окисью меди до SO<sub>2</sub> в вакууме с последующим измерением  $\delta^{34}$ S на масс-спектрометре с двойной системой напуска, (2) по стандартному протоколу с применением элементного анализатора Thermo Scientific FlashEA 1112, соединенного с масс-спектрометром, в режиме непрерывного потока гелия и (3) методом восстановления BaSO4 до H2S и последующим превращением  $H_2S$  в  $Ag_2S$ , по предложенной нами методике. Результаты анализов представлены в табл. 3.

## Мультиизотопный анализ микрообразцов серной кислоты

Применимость метода к изотопному анализу малораспространенных изотопов серы <sup>33</sup>S и <sup>36</sup>S была установлена в серии тестов, используя образцы раствора с низкой концентрацией H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.05 М). Это обусловлено тем, что растворы образцов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, представляющих интерес в фотохимических экспериментах, имеют довольно низкие концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В табл. 4 суммированы результаты определения  $\delta^{34}$ S значений и величины эффектов масс-независимого фракционирования изотопов <sup>33</sup>S и <sup>36</sup>S ( $\Delta^{33}$ S и  $\Delta^{36}$ S). Для  $\delta^{34}$ S анализов получены практически такие же данные, как в предыдущих тестах. Результаты определений  $\Delta^{33}$ S и  $\Delta^{36}$ S показали значения близкие к нулю, что свидетельствует об отсутствии изотопной аномалии серы в данных образцах. Это ожидаемый результат, поскольку распределение изотопов в обычных химических процессах должно подчиняться закону масс-зависимого фракционирования. Отметим, что значимой величиной для  $\Delta^{33}$ S и  $\Delta^{36}$ S являются значения больше чем 0.1 и 1.5‰, соответственно, чтобы можно было рассматривать их как наличие масс-независимого эффекта. Полученные значения  $\Delta^{33}$ S и  $\Delta^{36}$ S воспроизводятся в пределах  $\pm 0.027$  и  $\pm 0.38\%$  (табл. 4), что не выходит за рамки той точности, которую может обес-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

Таблица	4.	Изотопные	данные	для	микроообразцов
0.05 M H	2SC	О4. (0.1 мл)			

N⁰	δ <sup>34</sup> S, ‰ CDT	$\Delta^{33}$ S, ‰	$\Delta^{36}$ S, ‰
1	11.0	-0.002	-0.86
2	11.2	-0.038	-0.57
3	10.6	-0.013	-0.86
4	10.0	0.005	-0.86
5	11.5	0.019	-0.66
6	10.2	-0.003	-0.95
7	11.0	-0.061	0.16

печить метод фторирования проб с лазерной абляцией (Ignatiev et al., 2018).

Из этого следует, что предложенная процедура конвертирования микрообразцов сульфатной серы в сульфид не вносит дополнительной ошибки в конечный результат, а так же обеспечивает получение чистых проб  $Ag_2S$  без примесных соединений, способных давать вклад в изотопное отношение серы <sup>33</sup>S и <sup>36</sup>S при масс-спектрометрических измерениях. Предложенный метод позволяет получать реальные результаты определения соотношений малораспространенных изотопов серы для исследования масс-независимых эффектов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена адаптация метода восстановления сульфатной серы в сульфид с помощью реактива Киба для изотопного анализа серы. Метод применим для подготовки проб с низким содержанием сульфатной серы и пригоден для работы с образцами сульфатной серы, как в твердой (BaSO<sub>4</sub>), так и в жидкой фазе (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). В серии тестов продемонстрирована надежность и достоверность результатов определения изотопных соотношений серы, включая малораспространенные изотопы <sup>33</sup>S и <sup>36</sup>S. Возможность использовать одноразовые реакторы исключает наличие эффекта "памяти". Метод способен обеспечить хороший уровень воспроизводимости результатов  $\delta^{34}$ S,  $\Delta^{33}$ S и  $\Delta^{36}$ S для образцов, как с низким, так и с высоким содержанием сульфатной серы.

Для образцов в твердой фазе воспроизводимость  $\delta^{34}$ S составила  $\pm 0.2\%$  для чистого BaSO<sub>4</sub>. Для образцов серной кислоты воспроизводимость составила 0.4 и 0.5‰ для растворов с концентрацией 1 и 0.05 M соответственно.

Достигнутый уровень воспроизводимости ±0.027‰ и ±0.38‰ для  $\Delta^{33}$ S и  $\Delta^{36}$ S, соответственно, является достаточным для изучения эффектов масс-независимого фракционирования серы в фотохимических экспериментах и исследования изотопных аномалий в природных архейских образцах. Т.е. предложенная адаптация метода, по все видимости, не влияет на воспроизводимость результатов мультиизотопного анализа серы. Достоинством метода является экспрессность, простота и малозатратность пробоподготовки сульфатов к мультиизотопному анализу серы. Предложенная система восстановления сульфатной серы в сульфид является простой в исполнении с использованием доступных и недорогих составных частей для установки.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-05-00102).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В.Н. (1972) Количественный анализ. М.: Химия, 504 с.

Устинов В.И., Гриненко В.А., Иванов С.Г. (1988) Изотопный эффект серы при фотолизе SO<sub>2</sub>. Известия академии наук СССР, химическая серия **5**, 1192-1193.

Arnold GL, Brunner B, Müller IA, Roy H. (2014) Modern applications for a total sulfur reduction distillation method – what's old is new again. *Geochem. Transact.* **15** (4).

De Hoog J., Taylor B., Van Bergen M. (2001) Sulfur isotope systematics of basaltic lavas from Indonesia: implications for the sulfur cycle in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **189** (3–4), 237-252.

Farquhar J., Bao H., Thiemens M.H. (2000) Atmospheric influence of Earths earliest sulfur cycle. *Science* **289**(5480), 756-759.

Farquhar J., Savarino J., Airieau S., Thiemens M.H. (2001) Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during  $SO_2$  photolysis: Implications for the early atmosphere. *J. Geophys. Res.* **106**(E12), 32829-32839.

Franz H.B., Danielache S.O., Farquhar J, Wing B.A. (2013) Mass-independent fractionation of sulfur isotopes during broadband SO<sub>2</sub> photolysis: comparison between 16O- and 18O-rich SO2. *Chem. Geol.* **362**, 56–65.

Geng L., Savarino J., Savarino Clara A., Caillon N., Cartigny P., Hattori S., Ishino S., Yoshida N. (2017) A simple and reliable method reducing sulfate to sulfide for multiple sulfur isotope analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **32**, 333-341.

Guo ZhaoBing, Wu MengLong, Liu FengLing, Wei Ying, Li DongFang (2014) Multiple sulfur and oxygen isotope compositions in Beijing aerosol. *Science China. Earth Sciences.* **57** (11), 2671-2675.

Hammerli J., Kemp A., Barrett N., Wing B., Roberts M., Arculus R., Boivin P., Nude P.M., Rankenburg K. (2017) Sulfur isotope signatures in the lower crust: A SIMS study on S-rich scapolite of granulites. *Chem. Geol.* **454**, 54-66

Hu G.X., Rumble D., Wang P.L. (2003) An ultraviolet laser microprobe for the in situ analysis of multisulfur isotopes and its use in measuring Archean sulfur isotope mass-independent anomalies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3101-3118.

Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I. (2018) Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution. *Chem. Geol.* **493**, 316-326.

Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Yakovenko V.V. (2019) Effect of Mass-Independent Isotope Fractionation of Sulfur ( $\Delta 33S$  and  $\Delta 36S$ ) during SO<sub>2</sub> Photolysis in Experiments with a Broadband Light Source. *Geochem. Intern.* **57**(7), 751-760.

Kiba T., Takagi T., Yoshimura T. and Kishi T. (1955) Tin(II)-strong phosphoric acid: a new reagent for the determination of sulfate by reduction to hydrogen sulfide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **28**, 641-644.

Lyons J.R. (2007). Mass-independent fractionation of sulfur isotopes by isotope-selective photodissociation of SO2. *Geophys. Res. Lett.* **34** (22).

Mandeville C., Webster J., Tappen C., Taylor B., Timbal A., Sasaki A., Hauri E., Bacon C. (2009) Stable isotope and petrologic evidence for open-system degassing during the climactic and pre-climactic eruptions of Mt. Mazama, Crater Lake, Oregon. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**(10), 2978-3012. Masterson A.L., Farquhar J., Wing B.A. (2011) Sulfur mass-independent fractionation patterns in the broadband UV photolysis of sulfur dioxide: pressure and third body effects. *Earth Planet. Sci. Lett.* **306**(3–4), 253-260.

Ono S., Beukesb N.J., Rumble D. (2009) Origin of two distinct multiple-sulfur isotope compositions of pyrite in the 2.5 Ga Klein Naute Formation, GriqualandWest Basin, South Africa. *Precambrian Research*. **169**(1–4), 48-57.

Ono S., Wing B., Rumble D., Farquhar J. (2006) High precision analysis of all four stable isotopes of sulfur (32S, 33S, 34S and 36S) at nanomole levels using a laser fluorination isotope-ratiomonitoring gas chromatography–mass spectrometry. *Chem. Geol.* **225**(1–2), 30-39.

Ono S., Whitehill A.R., Lyons JR. (2013) Contribution of isotopologue self-shielding to sulfur mass-independent fractionation during sulfur dioxide photolysis. *J. Geophys. Res. Atmos.* **118**(5), 2444-2454.

Pavlov A., Kasting J. (2002) Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archaean sediments: Strong evidence for an anoxic Archaean atmosphere. *Astrobiology*. 2(1), 27-41.

Penniston-Dorland C., Mathez E., Wing B., Farquhar J., Kinnaird J. (2012) Multiple sulfurisotopeevidenceforsurface-derived sulfurinthe Bushveld Complex. *Earth Planet. Sci. Lett.* **337–338**, 236-242

Sasaki A., Arikava Y., Folinsbee R. (1979) Kiba reagent method of sulfur extraction applied to isotopic work. *Geological Survey Japan.* **30**, 241-245.

Ueno Y., Ono S., Rumble D., Maruyama S. (2008) Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**, 5675-5691.

Whitehill A.R, Jiang B., Guo H., Ono S. (2015) SO2 photolysis as a source for sulfur mass-independent isotope signatures in stratospehric aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 1843-1864.