

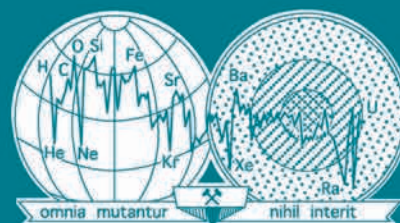
ISSN 0016-7525

Том 68, Номер 1

Январь 2023



ГЕОХИМИЯ



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует оригинальные работы по всем разделам геохимии, космохимии, термодинамики природных процессов, геохимии органического вещества, геохимии океана и экологии.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 1, 2023

Элементы-примеси в оливине вулканических пород: использование для изучения магматических систем <i>Т. А. Шишкина, М. О. Аносова, Н. А. Мигдисова, М. В. Портнягин, Н. М. Суцевская, В. Г. Батанова</i>	3
Влияние сульфидной серы на кристаллизацию магм нормальной щелочности (пролегомены) <i>Г. С. Николаев</i>	27
Sr, Nd, Pb и Os изотопная систематика мезозойских базальтов Антарктиды, связанных с плюмами Кару-Мод и Кергелен, как отражение процессов образования магм и их источников <i>Н. М. Суцевская, Б. В. Беляцкий, Г. Л. Лейченко, Р. Ш. Крымский</i>	48
Позднемезозойские адakitовые граниты северного обрамления восточного фланга Монголо-Охотского орогенного пояса <i>И. М. Дербeko</i>	69
Термодинамические свойства пектолита <i>Л. П. Огородова, Ю. Д. Гриценко, М. Ф. Вигасина, Д. А. Ксенофонтов, Л. В. Мельчакова</i>	83
Геохимические маркеры застойных зон в городском острове тепла <i>М. П. Тентюков, К. А. Шукуров, Б. Д. Белан, Д. В. Симоненков, Г. В. Игнатьев, В. И. Михайлов</i>	90
Актиноиды Th и U во взвешенных веществах атмосферы северного города <i>В. Н. Макаров</i>	105

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ОЛИВИНЕ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ¹

© 2023 г. Т. А. Шишкина^a, *, М. О. Аносова^a, Н. А. Мигдисова^a, М. В. Портнягин^b,
Н. М. Сущевская^a, В. Г. Батанова^c

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

^bGEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, Wischhofstr. 1-3, Kiel, 24148 Germany

^cUniv. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, Univ. Gustave Eiffel, ISTerre, Grenoble, 38000 France

*e-mail: t.shishkina@geokhi.ru

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 10.07.2022 г.

Для определения содержаний элементов-примесей (Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Cr, Sc, V, Ca, Ti, Al, Y, PЗЭ) в оливине опробована методика количественного локального анализа с использованием масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы с лазерной абляцией (LA-ICP-MS) в ГЕОХИ РАН. Изучены вкрапленники оливина из вулканических пород разных геологических обстановок: островодужные базальты, базальты срединно-океанических хребтов (СОХ), высокощелочные породы континентального вулканизма. Содержания ряда элементов (Ni, Co, Mn, Cr, Sc, Zn) закономерно изменяются в ходе эволюции состава оливина, при этом поля концентраций этих элементов в оливине из разных обстановок накладываются друг на друга. В то же время содержания некоторых элементов (Ca, Al, Ti, V, Cu) принципиально различаются между оливинами разных геологических обстановок. Содержания меди в оливине океанических толеитов и высокощелочных континентальных вулканитов составляют 1–3 ppm, что систематически ниже содержаний меди в оливине островодужных базальтов (3–9 ppm). Концентрации ванадия в оливине базальтов СОХ выше, чем в островодужных и щелочных континентальных, что может быть связано с относительно более восстановленными условиями кристаллизации, способствующими вхождению V³⁺ в структуру оливина. Определены вариации коэффициентов распределения элементов-примесей между оливином и силикатным расплавом ($D_{\text{element}}^{\text{Ol/M}}$) для вулканитов Камчатки, тройного сочленения Буве и Гауссберга.

Продemonстрировано, что необычно высокие значения $D_{\text{Ni}}^{\text{Ol/M}} = 50–150$, выявленные ранее для лампроитов вулкана Гауссберг, указывают на несоответствие состава закалочного стекла составу равновесного расплава для вкрапленников оливина. При использовании валовых составов пород

Гауссберга, получены значения $D_{\text{Ni}}^{\text{Ol/M}} = 11–21$, соответствующие экспериментальным оценкам для высококалийных пород. С использованием нескольких оксидометров, основанных на распределении ванадия между сосуществующими оливином и расплавом, оценены окислительно-восстановительные условия кристаллизации изученных пород. Значения составили: $\Delta\text{QFM} = +0.6...+1.5$ — для океанических толеитов района тройного сочленения Буве (Южная Атлантика), $\Delta\text{QFM} = +1.5...+2.4$ — для вулкана Мутновский (Камчатка). Оценки окислительно-восстановительных условий кристаллизации высокощелочных пород вулкана Гауссберг значительно варьируют в зависимости от выбранной модели: $\Delta\text{QFM} = +0.2...+4.8$, что может быть связано с сильным эффектом содержания K₂O в расплаве, заложенным в одну из моделей. Новые аналитические данные подтвердили возможность использования содержаний элементов-примесей в оливине для характеристики магматических систем из разных геологических обстановок, а также необходимость проведения дополнительных экспериментальных исследований по распределению этих элементов между оливином и расплавом, в особенности для высокощелочных систем.

Ключевые слова: оливин, базальты, океанические толеиты, щелочные породы, лампроиты, LA-ICP-MS, элементы-примеси, коэффициенты распределения, окислительно-восстановительные условия

DOI: 10.31857/S0016752523010065, **EDN:** IAIUTV

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752523010065 для авторизованных пользователей.

ВВЕДЕНИЕ

В изверженных породах основного и ультраосновного состава оливин часто является первой ликвидусной фазой, поэтому изучение этого минерала может дать ценную информацию о физико-химических параметрах магматической системы, начиная с ранних этапов ее существования: плавления источника и формирования родительских магм (Sobolev et al., 2007; De Hoog et al., 2010; Foley et al., 2013). Для полноценного использования состава оливина при изучении магматических систем требуется точное определение содержания главных и редких элементов (или элементов-примесей).

Одним из основных параметров, характеризующих состав оливина, является магнезиальность (содержание форстеритовой компоненты, Fo), которая используется как показатель степени фракционирования расплава. Магнезиальность оливина определяется по содержанию главных химических компонентов данного минерала (Mg и Fe), что позволило определять этот параметр с использованием рутинных аналитических методов. Закономерное разделение Fe и Mg между равновесными оливином и расплавом широко используется для реконструкции состава родоначального расплава и оценки температуры кристаллизации магм (Ford et al., 1983; Danyushevsky, 2001). Кроме того, содержания главных компонентов в равновесных оливине и шпинели применяются для оценки окислительно-восстановительных условий в магматических системах (Ballhaus et al., 1991; Nikolaev et al., 2016).

Разработка специальной методики электронного микрозондового анализа, позволяющая определять с высокой точностью концентрации элементов-примесей (Mn, Ni, Ca, Al, Cr, Co) в оливине, существенно расширила возможности использования оливина для изучения магматических систем (Sobolev et al., 2005, 2007). В ряде работ были представлены эмпирические модели и уравнения, с помощью которых возможно проведение количественной оценки различных физико-химических параметров на основании содержания элементов-примесей в оливине. Так, соотношения Ni, Mn, Fe и Mg в высокомагнезиальном оливине изверженных пород используются для оценки относительного вклада пироксенитового и перидотитового компонентов при формировании первичных мантийных магм (Sobolev et al., 2007; Herzberg, 2011). Распределение CaO между оливином и расплавом может применяться для оценки содержания воды в расплаве (Gavrilenko et al., 2016), а распределение Al между оливином и шпинелью — для оценки температуры (Wan et al., 2008; Coogan et al., 2014).

Следующим шагом стало использование метода лазерной абляции с масс-спектрометрией ин-

дуктивно-связанной плазмы (LA-ICP-MS) для определения концентраций элементов, содержащихся в оливине в очень низких концентрациях (Li, Na, Sc, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Zr, Y, PЗЭ и др.) (De Hoog et al., 2010; Foley et al., 2013; Wang et al., 2021). Эти данные позволили получить важную геохимическую информацию о поведении редких элементов в магматических процессах и предложить новые инструменты оценки параметров магматических систем. Исследованию закономерностей распределения редких элементов между оливином и равновесными фазами (расплавом и минералами) посвящено большое количество экспериментальных работ (Canil, 1997, 2002; Evans et al., 2008; Mallmann, O'Neill, 2009; Spandler, O'Neill, 2010; Laubier et al., 2014). Зависимость распределения ванадия между оливином и расплавом от фугитивности кислорода используется для оценки окислительно-восстановительных условий (Canil, Fedortchouk, 2001; Mallmann, O'Neill, 2013; Shishkina et al., 2018). Экспериментальные исследования температурной зависимости разделения Y и Sc между оливином и равновесным расплавом позволили откалибровать геотермометр (Mallmann, O'Neill, 2013). Точное определение содержаний Cu, Zn, Ni, Co в оливине и равновесных силикатных и сульфидных фазах позволяет лучше понять закономерности поведения халькофильных и сидерофильных элементов в магматических процессах и провести оценки содержания этих элементов в мантийных источниках и родоначальных магмах (Lee et al., 2012; Audetat, Pettke, 2006).

Несмотря на огромное количество работ, исследующих оливин-содержащие магматические породы, новые данные о содержании элементов-примесей (Sc, V, Cr, Cu, Zn, Y, Zr, PЗЭ и др.) в оливине изверженных пород имеют большое значение для исследования геохимии магматических процессов. Большое внимание уделено изучению микроэлементного состава оливина в plutonических породах различных геотектонических обстановок, включая мантийные перидотиты и (ультра-) мафические интрузивы (De Hoog et al., 2010; Regelous et al., 2016; Bussweiler et al., 2019; Su et al., 2019; Cao et al., 2020; Wang et al., 2021; Demouchy, Alard, 2021). Для изверженных пород опубликованы микроэлементные составы оливинов коматитов (Sobolev et al., 2016; Locmelis et al., 2019), океанических островов (Исландия: Neave et al., 2018; Nikkola et al., 2019; Гавайи: Putirka et al., 2018), задуговых бассейнов (трог Окинава: Li et al., 2020) и активных континентальных окраин (Soager et al., 2015). В последние годы был опубликован ряд работ, в которых приведены содержания широкого набора элементов-примесей в оливинах разных вулканов Камчатки и Западно-Алеутской дуги островной дуги (Portnyagin et al., 2017; Tobelko et al., 2019; Kamenetsky et al., 2017; Zelensky et al., 2018;

Nekrylov et al., 2018, 2021, 2022; Korneeva et al., 2020). Особую ценность представляют работы, в которых наряду с микроэлементным составом оливина приводятся составы равновесных с ним расплавов (например, расплавные включения, закалочные стекла).

В настоящей работе с использованием методики количественного локального анализа с применением масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы с лазерной абляцией (LA-ICP-MS), внедренной авторами на приборной базе ГЕОХИ РАН, получены новые данные о содержаниях элементов-примесей в оливине и базальтовых стеклах из вулканических пород, относящихся к разным геологическим обстановкам. Изученные образцы представляют зрелые островные дуги (базальты вулкана Мутновский, Камчатка), срединно-океанические хребты (океанические толеиты района тройного сочленения Буве (ТС Буве) в Южной Атлантике) и обстановку континентального вулканизма (высокощелочные породы вулкана Гауссберг, Восточная Антарктида). На основании авторских и литературных данных продемонстрированы характерные вариации содержания редких элементов в оливине из вулканитов разных геологических обстановок. Рассчитаны значения коэффициентов распределения редких элементов между оливином и силикатным расплавом, наблюдаемые в природных образцах. Проведена оценка окислительно-восстановительных условий кристаллизации изученных образцов с использованием ряда оксидометров, основанных на распределении ванадия между оливинами и равновесными расплавами.

ИЗУЧЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Для исследования нами были отобраны образцы оливин-содержащих вулканических пород из разных геодинамических обстановок, петрологические и геохимические особенности которых ранее были изучены и представлены в ряде публикаций.

Вулкан Мутновский располагается в южной части Камчатского полуострова, во фронтальной части дуги в пределах Восточного вулканического фронта. Продукты извержения вулкана Мутновского относятся к низкокальциевой высокоглиноземистой островодужной серии (Duggen et al., 2007; Чашин и др., 2011). В настоящей работе изучены зерна оливина из отложений тефры на северо-западном склоне вулкана (образцы КМ9-10 и КМ9-11). По валовому составу тефра относится к андезитобазальтам и содержит крупные (размером до 1–2 мм) вкрапленники оливина, плагиоклаза и редкого клинопироксена, заключенные в вулканическое стекло. Во вкрапленниках оливина встречаются природно-закаленные стекловатые включения базальтового расплава. Валовые

составы тефры, а также составы вкрапленников оливина и расплавных включений были ранее представлены в работах (Shishkina, 2012; Shishkina et al., 2018).

Океанические толеитовые базальты были отобраны в ходе научно-исследовательских рейсов 18 НИС “Академик Николай Страхов” (S18) и “Геленджик”-96 (G96) из разных сегментов тройного сочленения Буве в Южной Атлантике: хребет Шписс, сегменты Срединно-Атлантического (САХ) и Юго-Западного Индийского хребтов (ЮЗИХ). Образцы представлены фрагментами подушечных лав, которые являются афировыми или слабо порфировыми базальтами, содержащими вкрапленники оливина, плагиоклаза и редкого клинопироксена, распределенные в закалочном стекле. Детальные исследования геохимических характеристик изученных образцов ТС Буве, проведенные ранее, показали, что эти породы относятся к умеренно обогащенным океаническим базальтам, образовавшимся в результате плавления гетерогенного источника (Сушевская и др., 1999, 2003; Мигдисова и др., 2017).

Щелочные высококальциевые породы основного состава (лампроиты/оливиновые лейцититы) вулкана Гауссберг (Восточная Антарктида) представлены пиллоу-лавами, содержащими вкрапленники оливина, клинопироксена и лейцита размером до 2 мм, распределенные в основной массе, сложенной стеклом и микролитами лейцита, диопсида, флогопита и апатита. Эти уникальные ультращелочные породы характеризуются низкими содержаниями CaO , Al_2O_3 , Na_2O и FeO при повышенном содержании K_2O (до 13 мас. %), TiO_2 , высоким отношением $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и значительным обогащением редкими литофильными элементами. Механизм образования и возможные источники ультращелочных магм вулкана Гауссберг в обстановке внутриплитного магматизма являются дискуссионными (Murphy et al., 2002; Сушевская и др., 2014). Валовые составы пород, закалочных стекол и минералов в образцах, изученных в данной работе, ранее были опубликованы в работах (Сушевская и др., 2014; Мигдисова и др., 2023).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика определения элементов-примесей в стекле и оливине с использованием LA-ICP-MS в ГЕОХИ РАН

Одной из задач настоящей работы была отработка количественного определения содержания ряда элементов-примесей в оливине с использованием метода масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы с лазерной абляцией (LA-ICP-MS) на приборной базе ГЕОХИ РАН. В данной работе с применением описанной методики определены

составы вкрапленников оливина из пород вулканов Мутновский и Гауссберг и океанических толеитов района тройного сочленения Буве, а также составы расплавных включений в оливине вулкана Мутновского и закалочных стекол из образцов ТС Буве.

Измерения выполнялись на масс-спектрометре Element-XR (Thermo Finnigan) с лазерной приставкой UP-213 (New Wave Research). Величина газовых потоков была оптимизирована с целью получения максимального уровня сигнала и минимизации фоновых значений и изменялась в следующем диапазоне: для гелия 0.65–0.75 л/мин, для аргона: рабочий газ 1.1–1.3 л/мин, вспомогательный газ 2 л/мин, охлаждающий газ 16 л/мин. Измерения проводились при низком разрешении ($R = 300$). Для анализа использовались следующие параметры измерений: частота импульсов лазерного излучения – 4 Гц, мощность – 37%, диаметр пучка 30–40 мкм (плотность потока 12–15 Дж/см²). Заданная мощность РЧ-генератора 1400 Вт. Анализ проходил при точной фокусировке на каждом образце. Для измерения концентрации элементов анализ проводили по следующим изотопам: Mg²⁴, Al²⁷, Si²⁹, Ca⁴³, Sc⁴⁵, Ti⁴⁹, V⁵¹, Cr⁵³, Mn⁵⁵, Fe⁵⁷, Co⁵⁹, Ni⁶⁰, Cu⁶³, Zn⁶⁷, Y⁸⁹, Yb¹⁷⁴. Время анализа каждого образца составляло 158 с, из которых 70–90 с анализировался уровень фона (при закрытой заслонке лазера), а затем уровень интенсивности сигнала самого образца. Уровень оксидов контролировался по отношению ThO⁺/Th⁺, которое находилось в диапазоне 0.03–0.08%. При исследовании состава оливина важно учитывать эффект наложения масс для получаемого значения содержания скандия (Sc⁴⁵ = Si²⁹O¹⁶). Вследствие того, что в наших измерениях ошибка определения скандия на стандарте оливина составила 3 ± 1.5 ppm (2sd), оксидными наложениями можно пренебречь.

Каждая серия анализов включала в себя измерение стандартных образцов в начале и в конце последовательности, а также дополнительно после каждых 5 анализов изучаемых образцов. В качестве внутреннего стандарта были выбраны Si и Mg, как элементы с достаточно высокими концентрациями относительно фоновых значений и наиболее гомогенно распределённые в фазах. Полученные данные обрабатывались с помощью программы Glitter (Van Achterbergh et al., 2001).

В качестве калибровочных стандартов были использованы синтетические стекла NIST SRM610 и NIST SRM612 (Jochum et al., 2011), контроль качества проводили по стандартам природных стекол KL2-G, GOR132-G (значения концентраций для стандартов взяты из базы данных MPN GeoRem Database (Jochum et al., 2005)) и стандарту оливина MongOL Sh11-2 (Batanova et al., 2019).

Результаты измерения стандартов стекол и оливина приведены в электронном приложении 1. От-

носительные стандартные отклонения содержания элементов-примесей в стандарте NIST SRM 610, определенные по набору измерений в ходе нескольких аналитических сессий, находятся в пределах 3–7 отн. %, для стекол KL2-G и GOR132-G – от 3 до 14 (для Y и PЗЭ до 20) отн. %. Содержания микропримесей в стандарте оливина MongOL Sh11-2, определенные в ходе повторяющихся измерений в нескольких аналитических сессиях, варьируют в больших пределах (до 10–30 отн. % для разных элементов). По данным обработки спектров в программном обеспечении Glitter для Sc, V, Co предел обнаружения (п.о., mdl – minimum detection limit) составил при заданных параметрах измерения: 0.8, 0.3, 0.5 ppm, соответственно при относительном стандартном отклонении 7–9 отн. %. Для Ti: п.о. 3–6 ppm, ст.откл. 15 отн. %, для Cr: п.о. 10–12 ppm, ст.откл. 12 отн. %, для Zn: п.о. 10–12 ppm, ст.откл. 23 отн. %. Относительное отклонение от сертифицированного значения стандарта оливина существенно возрастает для элементов с низкими концентрациями и уровнем измеренного сигнала на пределе обнаружения, например, для Cu, Y, PЗЭ. Предел обнаружения для Cu в оливине составил 1.5 ppm, Y – 0.1–0.2 ppm, Yb – 0.1 ppm, что отвечает ожидаемым концентрациям этих элементов в стандарте. Изученные природные образцы более обогащены Cu (2–4 ppm), чем стандарт MongOL Sh11-2, что дает возможность определения концентрации Cu в них с меньшей погрешностью. Y и PЗЭ определяются в образцах также, как в стандарте, на пределе обнаружения, что указывает на необходимость доработки методики анализа оливина методом LA-ICP-MS в данной лаборатории. Полученные при использовании примененной методики значения концентраций Y и PЗЭ можно использовать только как полуколичественный качественный параметр, в обсуждении результатов содержания этих элементов в природных образцах не используются.

Другие аналитические методы

Ранее составы некоторых из изученных природных образцов были определены с применением разных локальных количественных методов в других лабораториях.

Образцы вулкана Мутновский. Содержания главных элементов в оливине определялись электронно-микросондовым анализом с использованием JEOL JXA 8200 в институте ГЕОМАР (г. Киль, ФРГ), а в расплавных включениях – Cameca SX100 в Институте Минералогии Университета им. Лейбница (г. Ганновер, ФРГ). Содержания редких элементов в оливине и стеклах определялись методами LA-ICP-MS в Институте наук о Земле при университете им. Христиана Альбрехта (г. Киль, ФРГ) на приборе Agilent

7500s, совмещенном с системой лазерной абляции GeolasPro Coherent. Подробное описание методов анализа и составы приведены в Shishkina et al. (2018). Первичные составы расплавов были определены при пересчете составов природно-закаленных стекловатых включений до равновесия с составом оливина-хозяина по модели (Ford et al., 1983) с использованием опции “Обратная кристаллизация” в программе Petrolog3 (Danyushinsky, Plechov, 2011). Расчеты производились при заданном давлении 100 МПа и окислительно-восстановительных условиях на уровне буфера QFM + 2.

Образцы тройного сочленения Буве. Составы оливина были определены на электронном микроскопе JEOL JXA 8230 в Институте Наук о Земле ISTEge, Университет Гренобль-Альпы (г. Гренобль, Франция) по методике высокоточного определения элементов-примесей (Batanova et al., 2015). Составы закалочных стекол изученных образцов определялись методами электронно-микроскопического анализа с использованием JEOL JXA 8200 в институте ГЕОМАР (г. Киль, ФРГ) по методике аналогичной, описанной в Shishkina et al. (2018).

Образцы вулкана Гауссберг. Составы вкрапленников оливина вулкана Гауссберг были определены методом электронно-микроскопического анализа на рентгеновском микроанализаторе с электронным зондом Jeol JXA 8200 Superprobe в Институте химии им. Макса Планка (г. Майнц, ФРГ). Содержания элементов примесей в оливине также определялось методом LA-ICP-MS в Институте наук о Земле при университете им. Христиана Альбрехта (г. Киль, ФРГ). Эти данные представлены в работе (Мигдисова и др., 2023), где подробно описаны методики анализа.

На рис. 1 представлено сравнение содержаний некоторых элементов-примесей в оливине, полученных в результате анализа методом LA-ICP-MS в ГЕОХИ РАН с результатами определения состава этих же зерен оливина, полученными с помощью количественных локальных методов в других лабораториях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержания элементов-примесей в оливине

Составы вкрапленников оливина и стекол, определенные с использованием разных методов в настоящей работе, приведены в табл. 1 и электронном приложении. Изученные оливины охватывают широкий диапазон составов по магнезиальности (содержанию Fo), что позволяет определить закономерности изменения концентраций редких элементов в ходе эволюции расплавов от более примитивных к более продвинутым (рис. 2). Большинство вкрапленников оливина из лам-

проитов вулкана Гауссберг представлены высокомагнезиальными разностями в узком диапазоне составов (Fo89.5–91.7), только два зерна имеют более железистый состав (~Fo87). Составы оливинов океанических толеитов ТС Буве образуют достаточно широкий диапазон от Fo89.5 до Fo82.3. Вкрапленники оливина из тefры вулкана Мутновского являются наиболее железистыми из изученных образцов (Fo78.1–79.9).

Содержания редких элементов в оливине демонстрируют закономерные вариации с его магнезиальностью, что наглядно представлено на диаграммах микроэлемент – Fo (рис. 2). Для более наглядного выявления закономерностей изменения содержаний элементов-примесей в оливине помимо составов, определенных в настоящей работе, нанесены существующие литературные данные по составам оливина в базальтах срединно-океанических хребтов (БСОХ), Камчатки, Западно-Алеутской островной дуги, ТС Буве и вулкана Гауссберг. Можно отметить, что для элементов, содержание которых возможно измерить с применением электронного микроскопического анализа (Ni, Mn, Ca, Al, Co, Cr) опубликовано большое количество данных об их содержаниях в оливине разных геологических обстановок и конкретных объектов. Данные, полученные в нашей работе с использованием метода LA-ICP-MS, хорошо согласуются с полученными ранее методом EMPA составами оливинов ТС Буве (Мигдисова и др., 2017) и Гауссберг (Мигдисова и др., 2023). При этом данные о содержании таких элементов как Ti, V, Sc, Cu, Zn и редкоземельных элементов в оливине базальтов СОХ все еще являются редкими, т.к. требуют применения более чувствительных аналитических методов, чем электронный микроскопический анализ. На диаграммах (рис. 2) приведены содержания этих микропримесей в оливинах из базальтов Сикейрос (Восточное Тихоокеанское поднятие) (Putirka et al., 2018). Данные о содержании элементов-примесей в оливинах вулканических пород разных вулканов Камчатки представлены по ряду публикаций (Portnyagin et al., 2017 (Горелый, Толбачинский дол, Ключевской, Шивелуч, Харчинский, Заречный); Tobelko et al., 2019 (Карымский); Kamenetsky et al., 2017 (Толбачик); Zelensky et al., 2018 (Толбачик); Nekrylov et al., 2018 (Кекукнайский); 2021 (ЛИ, Южный Черпук, Тобельцен); 2022 (Харчинский, Заречный, Ключевской, Шивелуч, Горелый, Толбачик)). В работе (Portnyagin et al., 2017) также приведены данные о содержании Cu в оливине и расплавных включениях в андезибазальтах подводного вулкана Пий-па (массив Вулканологов, Западно-Алеутская островная дуга). В работе (Korneeva et al., 2020) приведены данные по составам оливина и содержащимся в нем расплавных включений для вулканитов Камчатского мыса, которые отвечают составам БСОХ. Большое значение этим работам

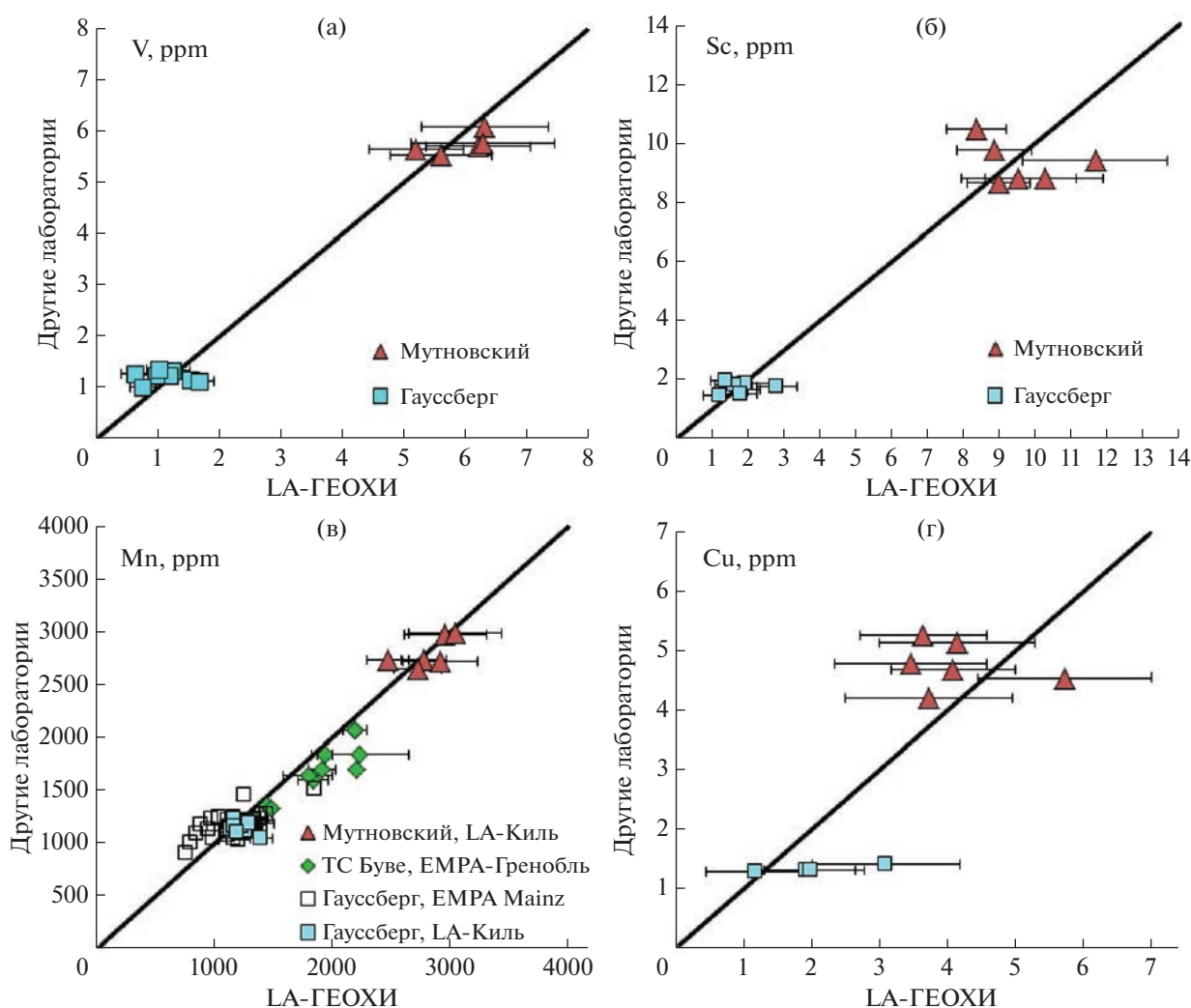


Рис. 1. Сравнение концентраций элементов-примесей в зернах оливина, определенных методом LA-ICP-MS в ГЕОХИ РАН с данными других лабораторий (LA-метод LA-ICP-MS, EMPA – электронный микрозондовый анализ). Планки погрешностей соответствуют ошибке измерения (1σ) для единичных анализов или стандартному отклонению среднего значения при нескольких анализах одного зерна (см. электронное приложение).

придает наличие комплементарной информации о составах расплавных включений, содержащихся в оливине. Оливин из вышеперечисленных работ по вулканам Камчатки преимущественно имеет относительно магнезиальный состав ($Fo > 82$), поэтому наши данные о составе более железистых оливинов вулкана Мутновского являются важным дополнением в общую базу составов Камчатки.

Полученные в настоящей работе и ранее опубликованные данные по выбранным геологическим объектам демонстрируют наличие глобальных закономерностей изменения содержания редких элементов в ходе эволюции магматических систем: концентрации Ni и Cr снижаются, в то время как Mn, Co, Ti, Sc, Zn возрастают от примитивных к более продвинутым составам. Наблюдаемые тренды составов оливина являются

отражением эволюции составов равновесных расплавов в ходе кристаллизации, которая определяется физико-химическими условиями магматической системы (давление, температура, окислительно-восстановительные условия, содержание воды).

Одновременно с наличием общих закономерностей состава оливина, наблюдаются явные различия как в абсолютных содержаниях некоторых редких элементов в одинаковом по магнезиальности оливине, так и в особенностях поведения элементов-примесей в ходе эволюции системы между изверженными породами разных геологических обстановок.

Содержания Ni в высокомагнезиальных оливинах вулкана Гауссберг варьируют в пределах 2000–4500 ppm при узком диапазоне форстерито-

Таблица 1. Содержание главных и редких элементов во вкрапленниках оливина изученных образцов

	Мутновский							ТСБ																				
	номер образца														номер зерна оливина													
Компо- нент	KM9- 10	KM9- 10	KM9- 10	KM9- 10	KM9- 10	KM9- 10	KM9- 11	KM9- 11	G96- 15-25	G96- 15-25	G96- 15-25	G96- 18-6с	G96- 18-6с	G96- 20-22	ANSI8 -15-4	ANSI8 -15-4	ANSI8 -15-4	ANSI8 -15-4	ANSI8 -15-4	ANSI8 -15-4	ANSI8 -15-4	ANSI8 -32-9	ANSI8 -32-9	G96- 26-1	G96- 26-1			
	KM9- 10-29- 1-OI	KM9- 10-32- 3-OI	KM9- 10-34- 2-OI	KM9- 10-37- 1-OI	KM9- 10-40- 1-OI	KM9- 11-42- 1-OI	KM9- 11-43- 1-OI	G96- 15-25- 58-OI2	G96- 15-25- 59-OI2	G96- 15-25- 59-OI2	G96- 18-6с- 36-OI2	G96- 18-6с- 40-OI2	G96- 20-22- 12-OI2	S18-15- 4-49- OI2	S18-15- 4-50- OI2	S18-15- 4-50- OI3	S18-15- 4-51- OI2	S18-15- 4-51- OI2	S18-15- 9-27- OI2	S18-32- 9-28- OI2	G96- 26-1- 22-OI2	G96- 26-1- 24-OI2						
Fo	79.2	79.5	79.8	79.5	78.1	78.2	78.6	84.5	88.2	84.7	84.5	84*	88.4	83.5	83*	83*	82.3	82.3	82.3	89.5	89*	86*	86.0					
SiO ₂	39.09	38.70	38.55	38.55	39.23	38.30	38.24	39.61	40.22	39.67	39.78	N/A	40.33	39.60	N/A	N/A	39.18	39.18	40.49	N/A	N/A	N/A	40.08					
TiO ₂	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	0.01	0.01	0.01	0.01	N/A	0.01	0.01	N/A	N/A	0.02	0.02	0.01	N/A	N/A	N/A	0.01					
Al ₂ O ₃	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05	0.04	0.04	N/A	0.04	0.03	N/A	N/A	0.03	0.03	0.07	N/A	N/A	N/A	0.03					
FeO	19.65	19.56	19.10	19.44	20.15	20.56	20.26	14.63	11.27	14.47	14.66	N/A	11.11	15.49	N/A	N/A	16.49	16.49	10.13	N/A	N/A	N/A	13.40					
MnO	0.36	0.35	0.34	0.35	0.41	0.37	0.37	0.24	0.18	0.22	0.21	N/A	0.17	0.24	N/A	N/A	0.27	0.27	0.16	N/A	N/A	N/A	0.22					
MgO	42.08	42.45	42.48	42.32	40.34	41.36	41.65	44.74	47.32	44.92	44.79	N/A	47.71	44.12	N/A	N/A	43.03	43.03	48.41	N/A	N/A	N/A	46.07					
CaO	0.19	0.23	0.21	0.18	0.18	0.22	0.20	0.32	0.29	0.29	0.23	N/A	0.30	0.27	N/A	N/A	0.29	0.29	0.26	N/A	N/A	N/A	0.30					
NiO	0.05	0.06	0.05	0.05	0.04	0.06	0.05	0.12	0.25	0.23	0.21	N/A	0.22	0.15	N/A	N/A	0.12	0.12	0.33	N/A	N/A	N/A	0.13					
CoO	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A					
Cr ₂ O ₃	bdl	0.01	0.01	0.01	0.01	bdl	bdl	0.02	0.05	0.04	0.03	bdl	0.04	0.03	bdl	bdl	0.02	0.02	0.08	bdl	bdl	bdl	0.02					
Al	94	81	107	78	67	68	80	136.4	237.2	153.1	192.4	172.9	207.1	146.0	167.0	237.7	121.1	121.1	377.0	376.8	230.7	104.5						
Ca	1664	900	918	bdl	762	987	1 519	2055	2534	2241	1888	2101	1763	1571	2316	1958	1954	1954	1965	1617	2471	1377						
Sc	8.1	7.8	9.8	7.3	6.2	6.9	7.4	7.06	5.27	6.37	5.08	4.83	5.77	7.28	6.12	9.41	5.77	5.77	5.82	5.74	6.98	6.33						
Ti	67.8	44.8	73.7	66.2	73.1	42.5	59.7	57.7	50.3	60.2	66.4	73.6	47.7	96.6	104.6	154.2	72.1	72.1	41.3	37.8	38.0	27.8						
V	5.8	4.9	5.3	5.3	4.1	6.0	5.8	6.88	7.18	8.10	8.86	7.94	5.52	8.32	9.37	12.51	8.72	8.72	7.98	7.94	10.04	10.42						
Cr	42.1	51.1	55.3	53.5	40.1	44.8	49.9	131.2	325.8	134.5	201.2	170.6	268.6	158.7	174.8	218.2	129.9	129.9	464.0	449.9	341.5	159.6						
Mn	2756	2477	2760	2760	2555	2 783	2841	1932	1442	2204	1828	1863	1484	2230	2253	2404	2191	2191	1329	1320	1809	1909						
Co	211	195	215	203	186	198	202	177	151	177	176	174	150	174	171	175	171	171	147	143	163	165						
Ni	311	357	377	360	338	362	333	967	1957	1066	1858	1450	1801	1125	1206	928	962	962	2633	2360	1385	1040						
Cu	3.1	5.1	3.5	4.3	3.7	3.4	4.1	bdl	2.21	1.51	3.03	1.82	3.07	bdl	1.95	2.73	bdl	bdl	3.02	1.99	2.53	1.86						
Zn	177	162	150	157	111	187	186	75	54	154	131	149	77	162	135	145	140	140	82	51	95	121						

Таблица 1. Продолжение

Компонент	Гауссберг														
	ТСБ	номер образца													
	Г96-26-1	469	468/471	468/471	479	479	470/471	470/471	470/471	476	476	476	476	480/471	480/471
номер зерна оливина															
Г96-26-1-25-O12	O1-05-03	O1-06-01	O1-06-02	O1-07-01	O1-07-02	O1-08-01	O1-08-02	O1-08-03	O1-08-04	O1-09-04	O1-09-03	O1-09-02	O1-09-01	O1-10-02	O1-10-03
	O1-11-04	O1-11-03	O1-11-02	O1-11-01	O1-11-02	O1-11-01	O1-11-02	O1-11-03	O1-11-04	O1-11-01	O1-11-02	O1-11-03	O1-11-04	O1-12-01	O1-12-04
Fo	86.0	90.2	89.6	90.5	89.5	90.3	89.8	90.3	90.0	90.1	89.6	90.1	87.4	90.7	89.9
SiO ₂	40.01	40.22	40.57	41.05	41.30	41.33	40.86	41.12	41.26	41.85	41.81	41.55	41.20	41.70	41.66
TiO ₂	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Al ₂ O ₃	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
FeO	13.33	9.55	10.07	9.26	10.02	9.28	9.80	9.42	9.62	9.54	10.06	9.59	12.23	9.03	9.77
MnO	0.21	0.15	0.16	0.14	0.16	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.19	0.14	0.16
MgO	45.97	49.15	48.73	49.62	48.02	48.62	48.63	49.01	48.70	48.92	48.63	48.96	47.50	49.42	48.64
CaO	0.31	0.20	0.27	0.22	0.25	0.21	0.23	0.21	0.21	0.22	0.24	0.22	0.22	0.21	0.24
NiO	0.15	0.49	0.29	0.43	0.36	0.46	0.40	0.46	0.46	0.42	0.36	0.41	0.35	0.47	0.37
CoO	N/A	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Cr ₂ O ₃	0.04	0.05	0.05	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03
Al	155.5	26.7	55.3	35.4	41.2	49.7	31.7	49.4	47.6	38.5	31.7	bdl	33.5	46.0	31.7
Ca	2021	1360	1460	1336	2165	1768	1108	1568	947	1699	892	1823	1325	1250	1449
Sc	6.79	1.22	2.50	2.42	bdl	1.81	2.12	2.50	1.37	bdl	bdl	1.95	2.48	1.70	1.93
Ti	32.6	118.0	83.3	88.7	98.3	103.1	74.6	95.1	99.6	91.3	72.7	93.2	97.1	83.2	78.3
V	9.69	1.67	1.54	1.28	0.60	1.13	0.68	0.82	1.63	0.73	0.95	0.86	1.69	1.08	0.78
Cr	240.5	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Mn	1789	1306	1272	1208	1394	1202	1311	1224	1190	1205	1370	1337	1246	986	1198
Co	159	137	143	139	149	134	145	134	134	134	147	144	139	131	139
Ni	1156	4200	2835	3447	3157	3730	3183	3704	3894	3330	2890	2831	3326	4359	3488
Cu	2.11	2.53	1.99	2.30	1.85	bdl	1.78	2.01	2.40	bdl	2.18	1.79	1.58	bdl	bdl
Zn	103	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

Таблица 1. Продолжение

Компо- нент	Гауссберг																			
	номер образца																			
	459/471	462/471	462/471	462/471	462/471	462/471	462/471	462/471	462/471	462/471	462/471	462/471	462/471	462/471	462/471	462/471	462/471	462/471	46/471	OG-4
	Ol-12-05	Ol-14-09	Ol-14-08	Ol-14-07	Ol-14-06	Ol-14-05	Ol-14-01	Ol-14-02	Ol-14-03	Ol-14-04	Ol-15-05	Ol-15-04	Ol-15-03	Ol-15-02	Ol-15-01	Ol-16-02	Ol-16-04	Ol-17-04	Ol-17-03	OG-4
Fo	90.4	90.2	90.7	89.8	90.0	89.9	90.2	90.0	89.6	89.7	90.0	89.6	86.9	89.6	89.8	89.4	89.7	90.8	90.2	90.3
SiO ₂	41.14	41.35	41.26	41.19	41.01	41.17	41.20	41.21	41.11	41.14	41.58	41.05	40.73	41.20	41.13	41.21	40.79	40.97	40.96	41.36
TiO ₂	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02
Al ₂ O ₃	0.00	0.01	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01
FeO	9.25	9.33	8.79	9.66	9.53	9.65	9.36	9.56	9.86	9.90	9.54	9.89	12.45	9.87	8.12	10.21	9.94	8.94	9.42	9.26
MnO	0.14	0.15	0.14	0.15	0.15	0.15	0.14	0.15	0.16	0.16	0.15	0.16	0.20	0.16	0.16	0.16	0.16	0.14	0.15	0.14
MgO	48.97	48.23	48.39	47.94	48.21	48.22	48.44	48.28	47.91	48.31	48.22	47.61	46.30	47.55	48.78	48.32	48.59	49.36	48.79	48.53
CaO	0.20	0.21	0.18	0.21	0.22	0.19	0.17	0.20	0.22	0.22	0.19	0.23	0.21	0.21	0.23	0.26	0.22	0.20	0.19	0.21
NiO	0.47	0.45	0.52	0.41	0.38	0.43	0.39	0.43	0.39	0.37	0.47	0.36	0.31	0.39	0.40	0.41	0.39	0.52	0.49	0.43
CoO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Cr ₂ O ₃	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05
Al	28.8	32.8	36.5	31.3	40.7	18.3	33.5	47.7	32.3	38.2	20.3	15.5	38.8	32.0	22.8	34.1	31.9	24.9	29.3	21.9
Ca	713	1202	1232	bdl	937	786	1532	1479	1692	1306	1186	1667	1430	1307	1331	1145	812	1671	2107	749
Sc	1.71	1.84	bdl	1.93	2.80	1.21	1.98	1.61	1.79	1.36	3.17	2.67	2.82	1.09	1.31	2.28	3.12	1.88	1.27	1.38
Ti	65.0	90.3	93.4	70.4	83.9	65.9	59.8	69.9	66.9	70.3	60.0	78.0	88.1	59.1	61.5	70.2	87.2	85.8	78.8	83.1
V	0.65	1.54	1.67	1.24	1.19	0.97	1.13	0.64	0.77	1.03	0.84	0.87	2.83	0.89	0.63	1.69	1.43	1.29	1.11	1.42
Cr	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Mn	851	1265	1161	1395	1223	1286	1142	1136	1160	1181	1348	1438	1851	1033	973	1109	1336	1201	1260	1240
Co	93	135	125	131	131	129	123	125	121	126	147	144	175	112	106	109	140	130	133	136
Ni	2844	3452	4200	3000	3171	2623	3752	3716	3240	3132	3626	2886	2731	2423	2613	2540	3263	3623	3825	4415
Cu	bdl	1.92	bdl	3.09	bdl	1.17	bdl	bdl	bdl	1.97	2.59	bdl	bdl	1.44	bdl	1.21	bdl	2.16	1.91	2.37
Zn	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

Примечания. Содержание оксидов (мас. %) определены методом электронно-микронного анализа, элементов-примесей (ppm) – методом LA-ICP-MS. Fo – содержание форстеритовой компоненты в оливине. N/A – не анализировалось, bdl – ниже порога обнаружения.

вой составляющей, что превышает содержания Ni в ликвидусных оливинах БСОХ. Близки к этим значениям и высокомагнезиальные оливины Камчатки. Железистые оливины вулкана Мутновский содержат менее 500 ppm Ni, что соответствует наиболее продвинутому составу оливины в опубликованных данных по Камчатке (например, Плечова и др., 2011). Содержание Ni в измеренных оливинах ТС Буве снижается от 2500 до 1000 ppm при снижении магнезиальности оливина.

Содержания Mn в изученных образцах варьируют от примерно 700 ppm в наиболее примитивных оливинах Гауссберга до ~3000 ppm в продвинутых оливинах вулкана Мутновского, что соответствует общему тренду, наблюдаемому по литературным данным.

Значительные различия между оливинами разных геологических обстановок наблюдаются в отношении Al и Ca. На рис. 2 можно отметить два тренда вариаций содержания Al в наиболее магнезиальных составах оливинов. Первый относится к оливинам Гауссберга и Камчатки, отличающихся более низкими концентрациями Al по сравнению с оливинами БСОХ, Камчатского мыса и тройного сочленения Буве. Кроме того, повышенные содержания Al отмечаются в оливинах вулкана Кекукнайский (Nekrylov et al., 2018). Наиболее магнезиальные оливины вулкана Гауссберг заметно обеднены алюминием (0–70 ppm Al) по сравнению с магнезиальными оливинами Камчатки (70–200 ppm Al). При этом в самых магнезиальных оливинах БСОХ, в том числе ТС Буве и Камчатского мыса может содержаться до 500 ppm Al. В ходе эволюции состава оливина БСОХ содержание алюминия снижается до ~100 ppm. В оливинах Камчатки снижение содержания алюминия — незначительно. А в оливинах Гауссберга не отмечается закономерного изменения содержания алюминия. Содержание Ca в оливинах Гауссберга варьирует в широких пределах: от 2200 ppm, что перекрывается с магнезиальными составами оливины Камчатки. Концентрации Ca в БСОХ и ТС Буве выше и могут достигать 2500 ppm. Важно отметить, что для них наблюдается закономерный тренд понижения содержания Ca по мере фракционирования расплавов, что не отмечается для оливинов Гауссберга и Камчатки. Содержание Ca в оливинах ТС Буве снижается к более железистым разностям при широких вариациях содержания, на уровне ~1700 ppm. Наиболее желези-

стые оливины Камчатки содержат ~700–1500 ppm Ca, что не отличается от составов магнезиальных оливинов.

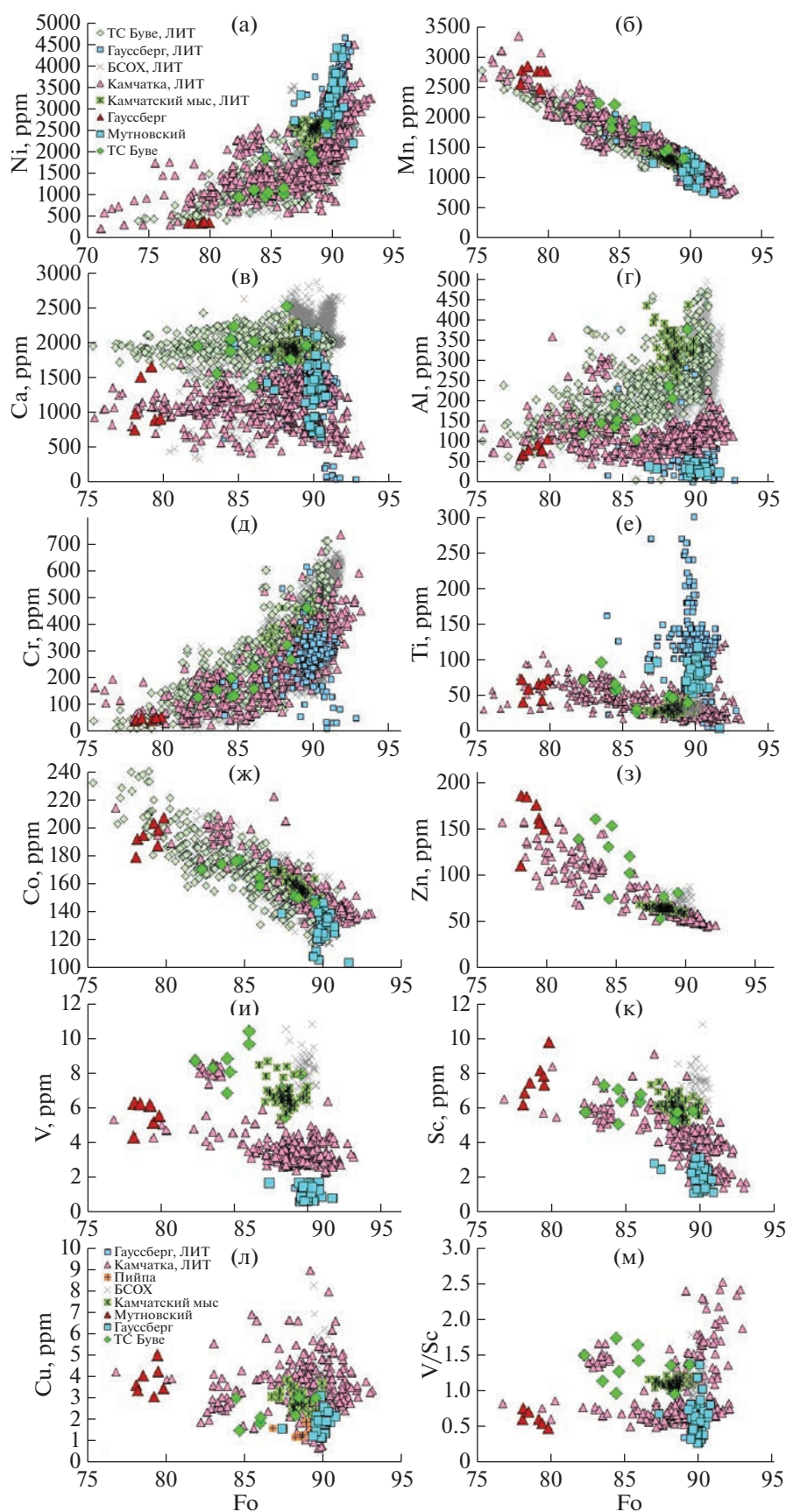
Характерными особенностями оливинов вулкана Гауссберг являются значительно повышенные содержания Ti и пониженные содержания V и Sc по сравнению с высокомагнезиальными оливинами ТС Буве и СОХ. При этом содержания V в оливинах толеитов ТС Буве и СОХ (5–10 ppm) значительно выше, чем в оливинах Камчатки (2–6 ppm) и Гауссберга (менее 2 ppm). Отмечается значительная неоднородность содержания Sc в магнезиальных оливинах Камчатки, что также выражается в значительных вариациях отношения V/Sc.

Существенные различия в содержаниях элементов-примесей в наиболее магнезиальных оливинах из разных геологических обстановок могут объясняться принципиальным различием составов расплавов, из которых кристаллизовался оливин. В свою очередь, составы исходных расплавов отражают как состав плавившегося источника, так и степень его плавления в зависимости от условий в магматической системе.

В случае ванадия еще одним фактором, объясняющим различия между составами оливина разных обстановок могут быть значительные различия окислительно-восстановительных условий кристаллизации расплавов. Вследствие того, что ванадий является поливалентным элементом, коэффициент его распределения между оливином и расплавом зависит от степени окисления элемента. В природных магматических системах трехвалентный ванадий (V^{3+}), существующий при более восстановленных обстановках, является более совместимым элементом для оливина, по сравнению с более окисленными формами этого элемента (Mallmann, O'Neill, 2013). Таким образом, повышенные содержания ванадия в оливине БСОХ и ТС Буве могут являться отражением более восстановленных условий кристаллизации магмы в обстановке срединно-океанических хребтов, по сравнению с островодужными базальтами и континентальными высокощелочными вулканитами. Более подробно взаимосвязь содержания ванадия в оливине с составами расплавов и окислительно-восстановительными условиями рассмотрена ниже, в соответствующем разделе.

Содержание меди в оливинах ТС Буве и Гауссберга, а также вулкана Пийпа, определяется в диапазоне 1–3 ppm, что систематически ниже

Рис. 2. Содержание элементов-примесей и отношение V/Sc в оливине в зависимости от магнезиальности (Fo). Мутновский, Гауссберг и ТС Буве — данные настоящей работы. Для сравнения нанесены составы оливинов по литературным данным: базальтов СОХ (Sobolev et al., 2007; Putirka et al., 2018), Камчатки (Plechova et al., 2011; Portnyagin et al., 2017; Tobelko et al., 2019; Kamenetsky et al., 2017; Zelensky et al., 2018; Nekrylov et al., 2018, 2021, 2022), Камчатского мыса (Korneeva et al., 2020), вулкана Пийпа (Portnyagin et al., 2017) ТС Буве (Мигдисова и др., 2017) и Гауссберга (Foley, Jenner, 2004; Мигдисова и др., 2023).



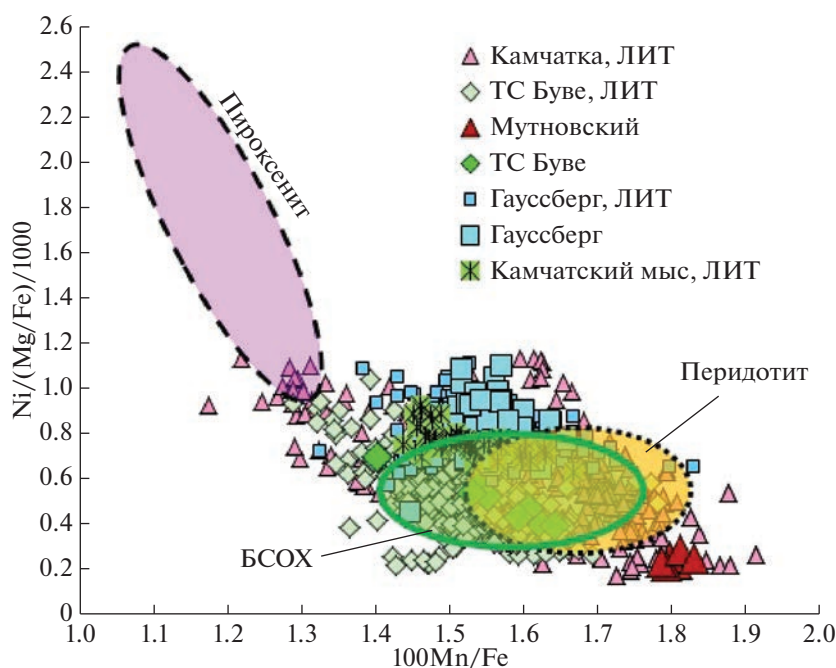


Рис. 3. Характеристические отношения $Ni/(Mg/Fe)/1000$ и $100Mn/Fe$ в оливине изученных образцов вулканов Мутновский, Гауссберг и тройного сочленения Буве. Для сравнения нанесены литературные данные (ЛИТ) по составам оливина Камчатки (Plechova et al., 2011; Portnyagin et al., 2017; Kamenetsky et al., 2017; Zelensky et al., 2018; Tobelko et al., 2018; Nekrylov et al., 2018, 2021), ТС Буве (Мигдисова и др., 2017), Гауссберга (Мигдисова и др., 2023), поле базальтов СОХ (Sobolev et al., 2007). Поля, соответствующие пироксенитовому и перидотитовому компоненту в мантийном источнике магм — по работе (Sobolev et al., 2007).

оливинов Камчатки, где содержание меди достигает 6, а в некоторых образцах 9 ppm.

Состав мантийного источника

В работе (Sobolev et al., 2007) был предложен, ставший уже классическим, способ определения вклада “пироксенитового” и “перидотитового” мантийных источников в состав выплавляющихся расплавов на основании отношения содержаний Ni к Fe и Mg во вкрапленниках оливина. На рис. 3 продемонстрированы значения характеристических отношений в оливине изученных образцов и литературных данных.

Поле базальтов СОХ в значительной степени перекрывается с составом перидотитового источника. В тоже время составы вкрапленников оливинов ТС Буве формируют гораздо более широкий диапазон, достигающий значений, соответствующих пироксенитовому источнику. Гетерогенность составов источников толеитовых магм района ТС Буве ранее была продемонстрирована в работах (Сушевская и др., 1999, 2003; Мигдисова и др., 2017) на основании геохимической и изотопной систематики закалочных стекол и оливина. По модели (Sobolev et al., 2007) было рассчитано, что вклад пироксенитового компонента может достигать 90% для лав, содержащих вкрапленники

наиболее магнезиального оливина с высоким содержанием Ni (Мигдисова и др., 2017). Формирование возможного “высококремнистого” пироксенитового источника могло произойти как в ходе рециклинга океанической литосферы, так и в ходе плавления остаточных фрагментов континентальной литосферы при перескоке осей спрединга (Сушевская и др., 2003; Мигдисова и др., 2017).

Составы вкрапленников оливина из пород вулканов Камчатки, относящихся к Восточному вулканическому поясу и Центральной Камчатской депрессии, образуют поле, которое перекрывается с составом перидотитового источника. Изученные нами оливины вулкана Мутновский с низким содержанием Ni занимают крайнее положение относительно других образцов Камчатки. Стоит отметить, что в недавних работах (Nekrylov et al., 2018, 2021), посвященных исследованию вулканитов Срединного хребта (вулканы Кекукнайский, Южный Черпук, ЛИ и Тобельцен), было выявлено, что породы содержат вкрапленники высокомагнезиального оливина с высоким содержанием Ni , указывающие на вовлечение “пироксенитового” источника, например, при плавлении вещества деламинарованной нижней коры совместно с окружающим перидотитом (Nekrylov et al., 2018, 2021).

Высокомагнезиальные оливины лампроитов вулкана Гауссберг характеризуются повышенным

относительно базальтов СОХ содержанием Ni, что может свидетельствовать о вкладе наряду с перидотитовым и безоливинового мантийного источника, в качестве которого могло выступать вещество древней литосферы Гондваны (Мигдичева и др., 2023, в печати).

*Распределение элементов-примесей
между оливином и расплавом*

Закономерности поведения химических элементов в магматических процессах определяются их химической природой, которая обуславливает их сродство к тем или иным жидким, твердым или газообразным фазам. В ходе процессов плавления или кристаллизации происходит перераспределение элементов между сосуществующими фазами в соотношении, которое выражается в виде коэффициентов распределения элемента между фазами ($D_{\text{element}}^{\text{Фаза1/Фаза2}}$). Содержание элемента-примеси в кристалле оливина определяется значением коэффициента распределения этого элемента между оливином и сосуществующим силикатным расплавом ($D_{\text{element}}^{\text{Ol/M}}$). Элементы, для которых $D_{\text{element}}^{\text{Ol/M}} > 1$ являются совместимыми, если же $D_{\text{element}}^{\text{Ol/M}} < 1$ — несовместимыми для оливина.

Определению коэффициентов распределения редких элементов между оливином и равновесными силикатными расплавами, а также выявлению зависимости их значений от физико-химических параметров (состав исходного расплава, температура, давление, окислительно-восстановительные условия) посвящено большое количество экспериментальных работ (Beattie, 1994; Canil, Fedortchouk, 2001; Evans et al., 2008; Mallmann, O'Neill, 2009; Laubier et al., 2014).

Для определения значений коэффициентов распределения необходимо использовать составы минерала и расплава, находящиеся в равновесии. В экспериментальных работах это достигается благодаря поддержанию определенных физико-химических условий в течение времени, необходимого для достижения равновесия, с последующей быстрой закалкой образца. В природных образцах составы расплава, сосуществующего с оливином, не всегда соответствуют исходному равновесному расплаву вследствие изменения в ходе последующих магматических и постмагматических процессов. Например, составы расплавных включений, заключенных во вкрапленниках оливина, изменяются в результате кристаллизации новых порций оливина из небольшого объема расплавного включения. Данный процесс приводит к изменению содержания элементов-примесей в расплаве, причем в наибольшей степени для наиболее совместимых с оливином эле-

ментов, например Ni. Для корректного определения коэффициентов распределения элементов-примесей между вкрапленниками оливина и расплавными включениями необходимо производить реконструкцию состава исходного расплава по измеренным составам включений. Еще одним важным процессом, приводящим к изменению составов расплавных включений, является диффузионный обмен с минералом-хозяином как главными (Fe, Mg), так и примесными элементами (Gaetani, Watson, 2000; Spandler et al., 2007; Spandler, O'Neill, 2010 и др.).

Помимо расплавных включений в качестве состава расплава, сосуществующего с оливином, может использоваться состав закалочного стекла, валовый состав основной массы или валовый состав породы. Но в данном случае необходимо оценивать, может ли данный состав считаться равновесным для оливина. Одним из критериев равновесия в системе оливин–расплав является коэффициент разделения Fe и Mg между оливином и расплавом ($K_{\text{Dol-M}}^{\text{Fe-Mg}}$) (Ford et al., 1983; Toplis, 2005). На рис. 4 представлены составы оливина (Fo) и расплава или породы в изученных образцах и из обсуждаемых литературных источников. Составы расплавных включений вулкана Мутновского, так же как и для других вулканов Камчатки и Камчатского мыса, были пересчитаны авторами на равновесие с оливином-хозяином, что выражается в формировании закономерного тренда, близкого к линии $K_{\text{Dol-M}}^{\text{Fe-Mg}} = 0.27$. Валовые составы пород вулкана Гауссберг также могут считаться равновесными для высокомагнетизальных вкрапленников оливина. Однако $K_{\text{Dol-M}}^{\text{Fe-Mg}}$ для составов закалочных стекол в основной массе вулкана Гауссберг варьирует в пределах 0.1–0.15, что не позволяет считать эти стекла равновесными оливины и использовать их для расчета коэффициентов распределения элементов-примесей, особенно Ni. Ниже в обсуждении демонстрируется различие коэффициентов распределения разных элементов, определенных с использованием составов пород и закалочных стекол вулкана Гауссберг. Для вулкана Гауссберг приведены составы пород, определенные двумя разными методами: в одном случае выполнялся валовый анализ методом рентген-флуоресцентного анализа (XRF), в другом тонкорастерты пробы переплавлялись в стекло и анализировались методами EMPA и LA-ICP-MS (данные из работы Сушевская и др., 2014). Для определения коэффициентов распределения элементов-примесей в образцах ТС Буве использовались составы закалочных стекол подущечных лав, в которых содержались вкрапленники оливина. Следует отметить, что значения параметра $K_{\text{Dol-M}}^{\text{Fe-Mg}}$ свидетельствуют о том, что не все вкрапленники оливина в океанических толеитах

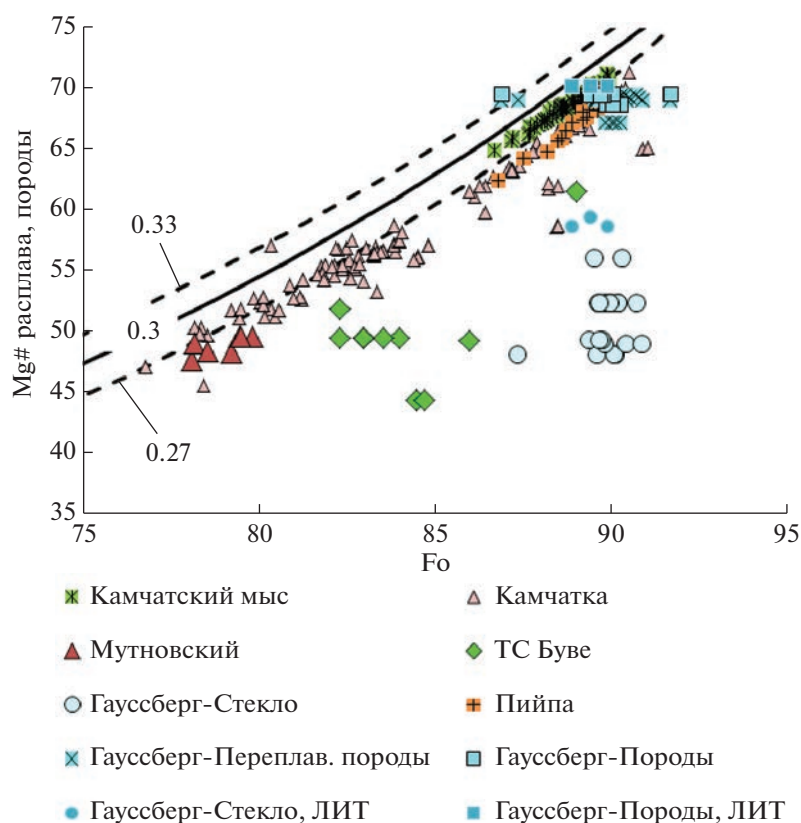


Рис. 4. Соотношение магниальности вкрапленников оливина (Fo) и магниальности (Mg#) расплава или породы. Для вулкана Мутновского, а также литературных данных по Камчатке, Камчатскому мысу и вулкану Пийпа (см. ссылки к рис. 1) в качестве расплава выступают стекловатые включения в оливине, составы которых были пересчитаны на равновесие с оливином (см. текст). Для океанических толеитов ТС Буве приведен состав закалочного стекла. Для вулкана Гауссберг приведены составы пород, определенные двумя разными методами (см. текст), и закалочных стекол основной массы. Для сравнения приведены составы пород и закалочного стекла с оливином вулкана Гауссберг (ЛИТ) по работе (Foley, Jenner, 2004). Линии соответствуют значениям K_{Dol-M}^{Fe-Mg} равным 0.27, 0.30 и 0.33.

ТС Буве находятся в равновесии с вмещающими стеклами. Как было показано, в некоторых образцах отмечаются вариации состава оливина в пределах десяти номеров Fo (Мигдисова и др., 2017).

Коэффициенты распределения элементов-примесей между оливином и расплавом

Значения рассчитанных для исследованных образцов коэффициентов распределения элементов-примесей между оливином и расплавом приведены в табл. 2. Для всех изученных объектов наблюдаются схожие закономерности вариаций коэффициентов распределения (рис. 5). Халькофильный элемент Cu является сильно несовместимым элементом для оливина ($D_{Cu}^{Ol/M} \sim 0.03-0.08$), в то время как Zn является умеренносовместимым ($D_{Zn}^{Ol/M} \sim 1$). Наиболее совместимыми с оливином элементами-примесями являются Ni и Co, а наименее совместимыми среди изученных элементов — Al. литофильные элементы Mn и Cr — умеренносовместимыми. Значения коэффициентов

распределения убывают в ряду несовместимых литофильных элементов: Sc—Ca—V—Ti—Al.

$$D_{Ni}^{Ol/M}$$

Самые высокие значения коэффициента распределения между оливином и расплавом среди примесных элементов демонстрирует никель. Содержания Ni во вкрапленниках оливина вулканических пород могут достигать нескольких тысяч ppm, тогда как базальтовые расплавы содержат в среднем менее 100 ppm Ni (табл. 1, рис. 1, 6). Определению значений $D_{Ni}^{Ol/M}$ посвящено большое количество экспериментальных работ, которые выявили зависимость этого параметра от температуры и состава расплава (Matzen et al., 2013; Pu et al., 2017). Экспериментально определенные значения $D_{Ni}^{Ol/M}$ варьируют в диапазоне $\sim 5-30$. За исключением единичных выбросов в сторону более высоких значений, $D_{Ni}^{Ol/M}$, определенные для исследованных в работе природных

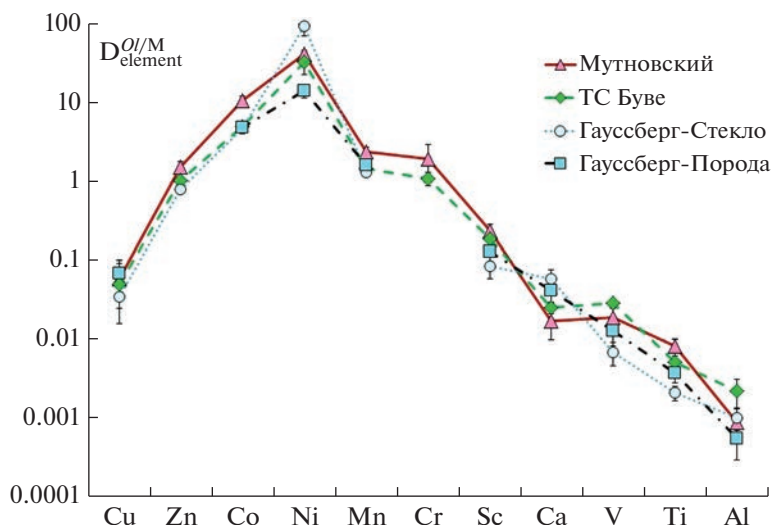


Рис. 5. Вариации коэффициентов распределения элементов-примесей между оливином и “расплавом”. Сравнение усредненных значений коэффициентов распределения, определенных для разных объектов: (вулкан Мутновский (расплавные включения), океанические толеиты тройного сочленения Буве (закалочные стекла); лампроиты вулкана Гауссберг (приведены коэффициенты распределения, полученные для валовых составов пород и закалочных стекол).

образцов, соответствуют экспериментальным данным (рис. 6б). Особый интерес представляют образцы вулкана Гауссберг. Значения $D_{Ni}^{Ol/M}$, определенные по валовым составам пород варьируют в диапазоне 11–21, в то время как по составам закалочных стекол — 53–153. Ранее подобные высокие $D_{Ni}^{Ol/M}$ (62–95) были определены для лампроитов Гауссберга в работе (Foley, Jenner, 2004), где коэффициенты распределения элементов-примесей определялись по составам минералов-

вкрапленников и закалочного стекла основной массы. Авторы объясняли полученные экстремально высокие значения $D_{Ni}^{Ol/M}$ (а также для Co и Cr) возможным влиянием высокого содержания щелочных катионов, особенно калия, на структуру расплава. Однако новая экспериментальная работа (Koshlyakova et al., 2022), посвященная определению $D_{Ni}^{Ol/M}$ для высокощелочных мафических расплавов, выявила сильный негативный

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения элементов-примесей между оливином и “расплавом”

Элемент	Мутновский (расплавные включения)				ТС Буве (закалочные стекла)				Гауссберг (закалочные стекла)				Гауссберг (породы)			
	Мин	Макс	Ср. Знач	Ст. Откл	Мин	Макс	Ср. Знач	Ст. Откл	Мин	Макс	Ср. Знач	Ст. Откл	Мин	Макс	Ср. Знач	Ст. Откл
Cu	0.027	0.144	0.060	0.044	0.032	0.081	0.051	0.019	0.021	0.055	0.035	0.010	0.038	0.127	0.070	0.023
Zn	1.1	1.9	1.5	0.3	0.6	1.4	1.06	0.26	0.8	0.9	0.81	0.03	N/A	N/A	N/A	N/A
Co	9.2	13.4	10.6	1.5	3.5	6.2	5.1	0.7	3.5	5.6	4.8	0.5	3.3	7.0	4.9	0.8
Ni	36.2	48.8	42.0	5.2	24.9	53.9	33.5	10.4	52.5	153.5	95.1	23.8	8.6	21.2	14.4	2.9
Mn	2.0	2.9	2.4	0.3	0.95	1.67	1.46	0.21	0.98	1.53	1.34	0.15	0.95	2.99	1.61	0.39
Cr	1.10	3.61	1.96	0.98	0.85	1.51	1.10	0.21	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Sc	0.19	0.32	0.24	0.05	0.15	0.27	0.19	0.04	0.05	0.15	0.09	0.03	0.07	0.21	0.13	0.04
Ca	0.011	0.030	0.018	0.008	0.020	0.034	0.026	0.005	0.032	0.093	0.060	0.017	0.021	0.072	0.042	0.012
V	0.014	0.029	0.020	0.005	0.026	0.037	0.029	0.003	0.004	0.011	0.007	0.002	0.007	0.024	0.013	0.005
Ti	0.006	0.010	0.008	0.002	0.002	0.009	0.005	0.002	0.002	0.003	0.002	0.0004	0.0002	0.005	0.004	0.001
Al	0.0007	0.0011	0.0009	0.0001	0.001	0.004	0.002	0.001	0.0005	0.002	0.001	0.0002	0.0002	0.001	0.001	0.0003

Примечания. Мин — минимальное значение, Макс — максимальное значение, Ср.Знач — среднее значение, Ст.Откл — стандартное отклонение. N/A — элемент не анализировался.

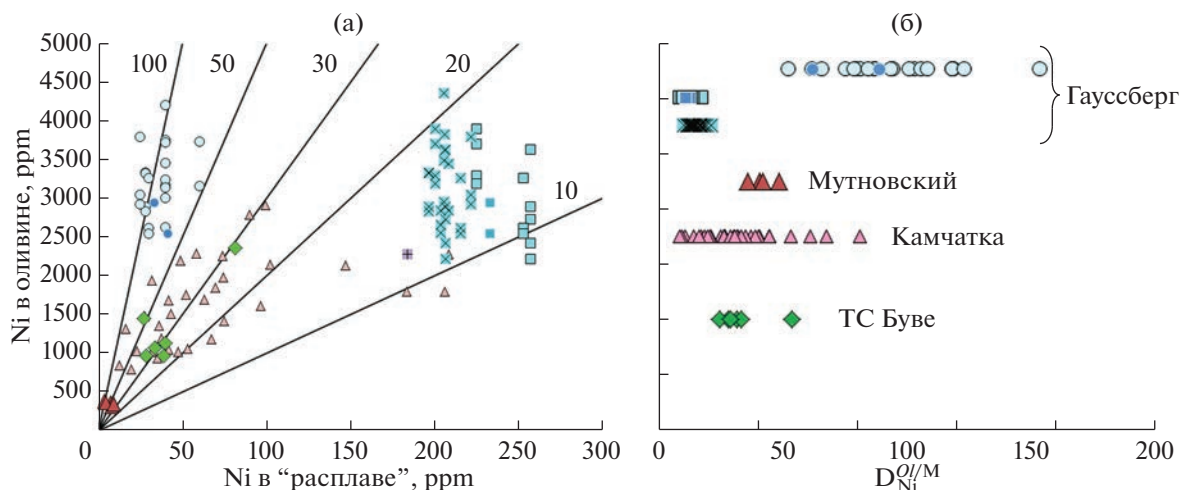


Рис. 6. (а) Содержания Ni во вкрапленниках оливина и соответствующих стеклах или породах и (б) вариации коэффициента распределения Ni для изученных образцов Мутновского, ТС Буве и Гауссберга. Для сравнения нанесены опубликованные данные по вулканическим породам Камчатки (ссылки те же, что на рис. 1) и вулкана Гауссберг (Foley, Jenner, 2004). Условные обозначения как на рис. 4.

эффект содержания калия в расплаве на $D_{Ni}^{Ol/M}$. Значения $D_{Ni}^{Ol/M}$ для расплавов, содержащих от 1.5 до 12 мас. % K_2O и 0.5–8.0 мас. % Na_2O , варьируют от 4.5 до 10.0, что не соответствует значениям, определяемым для закалочных стекол Гауссберга. Таким образом, в качестве равновесного расплава для высокомагнезиальных оливинов вулкана Гауссберг лучше использовать валовые составы пород, соответствующие высокомагнезиальным оливинам по K_{Dol-M}^{Fe-Mg} . Закалочные стекла являются более дифференцированными порциями расплава, состав которых изменился в ходе кристаллизации ассоциации минералов оливин + клинопироксен + лейцит, что отражается в низких значениях K_{Dol-M}^{Fe-Mg} (рис. 4).

$$D_{Cu}^{Ol/M}$$

Исследование поведения меди в магматических процессах представляет особый интерес, т.к. этот элемент содержится в природных расплавах и минералах в достаточных количествах, по сравнению с благородными металлами (Au, Ag, элементы платиновой группы), позволяющих определять ее концентрацию с использованием современных локальных аналитических методов. Содержания меди в оливине изученных образцов варьирует от ~1 до ~6 ppm, а в стеклах и породах — от 14 до 214 ppm (рис. 7а). Определению значений коэффициентов распределения Cu между оливином и силикатным расплавом был посвящен ряд экспериментальных работ (Gaetani, Grove, 1997; Adam, Green, 2006; Fellows, Canil, 2012; Liu et al., 2014). Экспериментально определенные значе-

ния $D_{Cu}^{Ol/M}$ варьируют в широком диапазоне от 0.038 до 0.41. Одним из факторов, влияющих на распределение меди между оливином и расплавом, являются окислительно-восстановительные условия: с ростом fO_2 значения $D_{Cu}^{Ol/M}$ увеличиваются (Liu et al., 2014, 2015).

В работе (Portnyagin et al., 2017) по данным составов расплавных включений во вкрапленниках оливина для вулканов Горелый, Толбачинского дола и Пийпа были определены коэффициенты распределения меди в диапазоне 0.02–0.04. В этой работе было предложено значение $D_{Cu}^{Ol/M} = 0.028 \pm 0.009$, которое может использоваться для оценки содержания меди в родоначальных магмах Центральной Камчатской депрессии.

Значения $D_{Cu}^{Ol/M}$, определенные в данной работе для Мутновского вулкана, в среднем составляют 0.03–0.07, что пересекается с диапазоном значений, полученных в работе (Portnyagin et al., 2017) и более широким диапазоном $D_{Cu}^{Ol/M} = 0.02–0.12$, рассчитанных по данным для других вулканов Камчатки. Следует отметить, что значения $D_{Cu}^{Ol/M}$, определенные для океанических толеитов ТС Буве, вулканитов Камчатского мыса и по составам пород вулкана Гауссберг, смещены в сторону более высоких значений относительно средних определений для Камчатки (рис. 7б).

$$D_V^{Ol/M} \text{ и } D_{Sc}^{Ol/M}$$

Вследствие того, что ванадий является поливалентным элементом, его поведение в магматических процессах во многом обусловлено параметра-

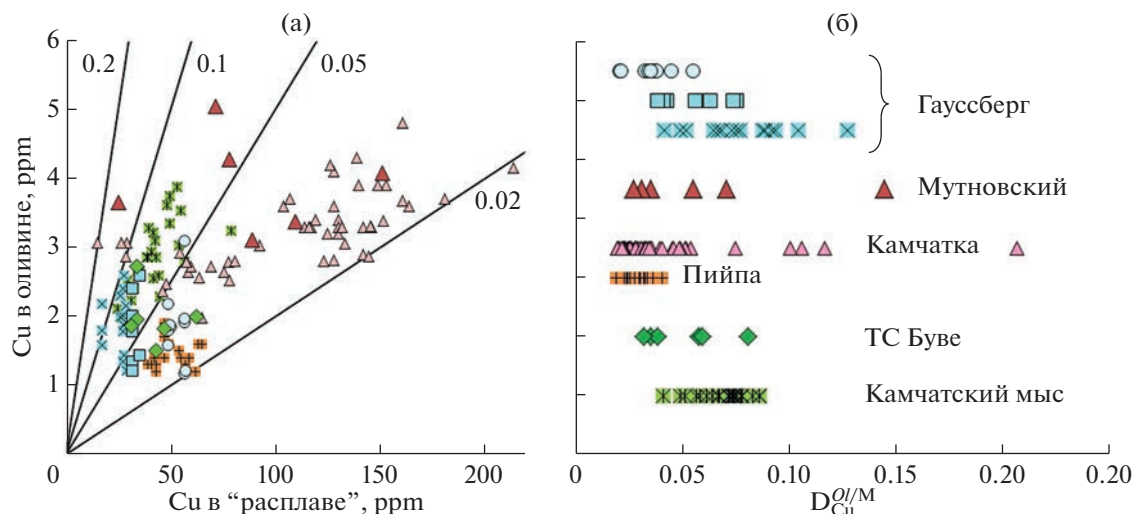


Рис. 7. (а) Содержания Си во вкрапленниках оливина и соответствующих стеклах или породах и (б) вариации коэффициента распределения Си для изученных образцов Мутновского, ТС Буве и Гауссберга. Для сравнения нанесены опубликованные данные по вулканическим породам вулканов Камчатки, Камчатского мыса и вулкана Пийпа (ссылки те же, что на рис. 1). Условные обозначения как на рис. 4.

ми, характеризующими окислительно-восстановительные условия. В природных магматических системах трехвалентный ванадий (V^{3+}), существующий при более восстановленных условиях, является более совместимым элементом для оливина по сравнению с четырехвалентным (V^{4+}). Таким образом, наблюдается обратная корреляция между значениями фугитивности кислорода (fO_2) и $D_V^{Ol/M}$, продемонстрированная в ряде экспериментальных работ, проведенных в диапазоне окислительно-восстановительных условий от QFM-13.5 до QFM + 10 (Mallmann, O'Neill, 2013; Laubier et al., 2014).

Содержания ванадия в оливинах и породах/стеклах вулкана Гауссберг являются самыми низкими из исследованных образцов (рис. 8а). При этом диапазон значений $D_V^{Ol/M}$, определенный для лампроитов Гауссберга соответствует диапазону лав вулкана Мутновский и значительной части вулканитов Камчатки (рис. 8б). Океанические толеиты ТС Буве и породы Камчатского мыса характеризуются более высокими содержаниями V в оливине, что выражается в повышенных значениях $D_V^{Ol/M}$. Стоит отметить, что содержания V в оливине и расплаве, а также рассчитанные $D_V^{Ol/M}$ в породах вулкана Кекукнайский (Срединный Хребет) (Nekrylov et al., 2018) принципиально отличаются от значений, полученных для других вулканов Камчатки, и перекрываются с полем составов Камчатского мыса, соответствующих составам БСОХ. Выявленные различия $D_V^{Ol/M}$ между разными геологическими обстановками могут являться отражением различий окислительно-

восстановительных условий в магматических системах.

В отличие от ванадия скандий обладает постоянной валентностью (трехвалентный), поэтому коэффициент распределения скандия между оливином и расплавом не зависит от окислительно-восстановительных условий, хотя наблюдаются вариации для разных составов расплава ($D_{Sc}^{Ol/M}$: 0.135–0.284, Mallmann, O'Neill, 2009; 0.11–0.25, Evans et al., 2008).

В изученных образцах вулкана Гауссберг диапазон $D_{Sc}^{Ol/M}$ (0.05–0.20) совпадает со значениями для вулканов Камчатки. Тогда как для вулкана Мутновский определены более высокие значения, как и для базальтов ТС Буве и Камчатского мыса ($D_{Sc}^{Ol/M} = 0.15–0.30$) (рис. 8в, 8г).

Оценка окислительно-восстановительных условий магматических систем по распределению ванадия между оливином и расплавом

Экспериментальные исследования сильной отрицательной зависимости $D_V^{Ol/M}$ от fO_2 позволили сформулировать несколько уравнений — оксидометров, с помощью которых можно оценивать окислительно-восстановительные условия в магматической системе по данным распределения ванадия между сосуществующими оливином и расплавом (Canil, 1997; Canil, Fedortchouk, 2001; Mallmann, O'Neill, 2013; Shishkina et al., 2018).

Результаты расчетов окислительно-восстановительных условий (выраженных через величину ΔQFM — отклонение значений fO_2 от значений,

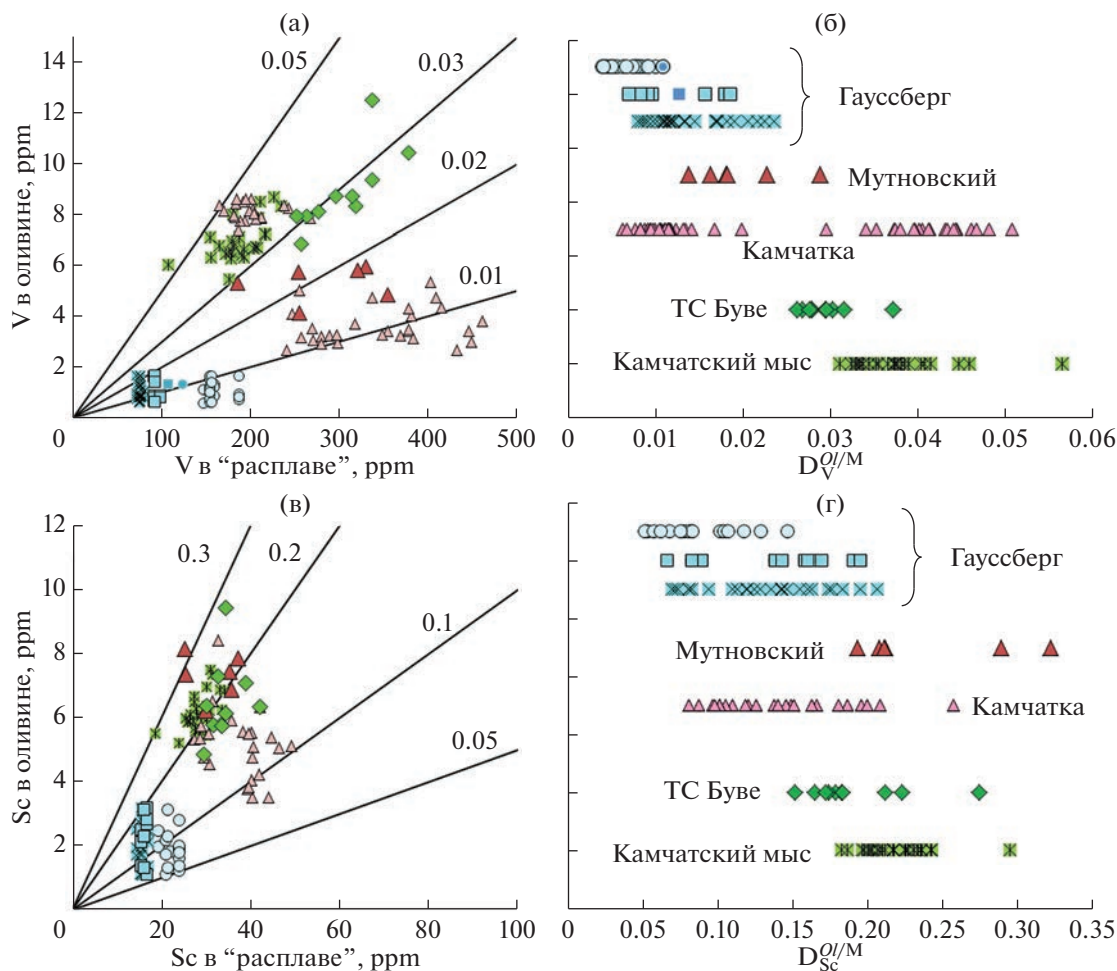


Рис. 8. Содержания V (а) и Sc (в) во вкрапленниках оливина и соответствующих стеклах или породах и вариации коэффициента распределения V (б) и Sc (г) для изученных образцов Мутновского, ТС Буве и Гауссберга. Для сравнения нанесены опубликованные данные по вулканическим породам Камчатки (ссылки те же, что на рис. 1). Условные обозначения как на рис. 4.

соответствующих буферу “кварц-фаялит-магнетит”) для изученных образцов ТС Буве, Мутновского и Гауссберга приведены на рис. 9. Расчеты проводились с использованием трех моделей. Модель Canil, Fedortchouk, 2001 (CF'01) была откалибрована для высокотемпературных коматитовых и базальтовых составов и представляет собой линейное уравнение отрицательной зависимости $\lg D_V^{Ol/M}$ от fO_2 . Модель Shishkina et al., 2018 (Sh'18) была откалибрована для экспериментальных данных, полученных при $T < 1250^\circ\text{C}$ для базальтов вулкана Мутновского и других базальтовых составов по литературным данным. Уравнения этих моделей несколько различаются, что приводит к расхождению результатов расчетов для наиболее окисленных или восстановленных условий. В работе (Mallmann, O'Neill, 2013, MON'13) проведена комплексная калибровка, учитывающая также температуру и составы оливина

(Fo) и расплава (содержания главных петрогенных элементов). В наших расчетах использовались усредненные значения температуры, определенные ранее для изучаемых объектов: 1200°C для лампроитов Гауссберга (Мигдисова и др., 2023, в печати), 1075°C для андезибазальтовой тефры Мутновского (Shishkina et al., 2018), 1200°C для океанических толеитов ТС Буве (Мигдисова и др., 2017).

Диапазоны оценки окислительно-восстановительных условий, полученные разными методами для ТС Буве являются сходными: от QFM + 0.6 до +1.5. Значения, полученные с использованием модели MON'13 для вулкана Мутновского QFM + 2.0 до +3.2 выше, чем определенные по модели Sh'18 и CF'01: от QFM + 1.5 до +2.4. Значительное расхождение наблюдается в оценках окислительно-восстановительных условий для вулкана Гауссберг. Расчеты, проведенные с помощью моделей Sh'18 и CF'01 приводят к значительно более высоким оценкам fO_2 для пород Гаусс-

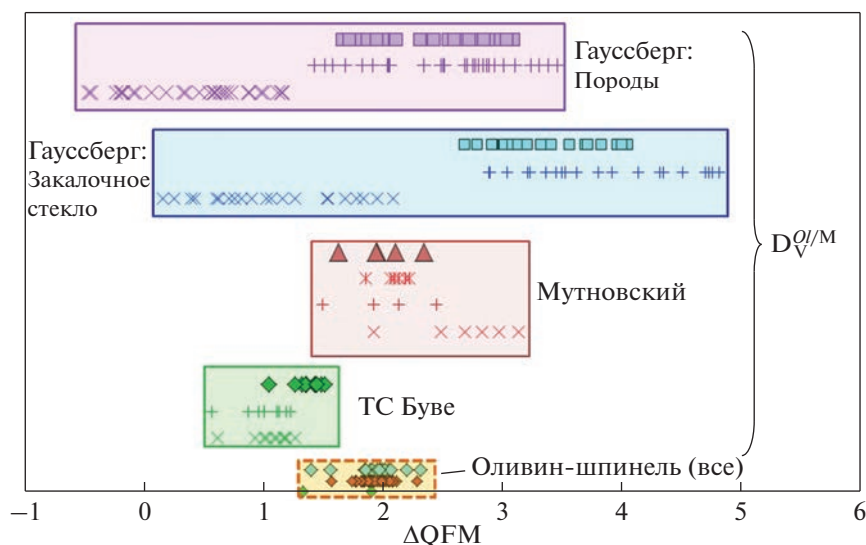


Рис. 9. Оценки окислительно-восстановительных условий кристаллизации оливина в лампроитах вулкана Гауссберг, островодужных базальтов вулкана Мутновский и океанических толеитов TC Буве, полученные с использованием трех моделей. Для каждого объекта: заливные символы — модель (Shishkina et al., 2018), прямые крестики — (Canil, Fedortchouk, 2001), косые крестики — (Mallmann, O'Neill, 2013). Для вулкана Мутновского также приведены оценки для этих же образцов по данным работы (Shishkina et al., 2018). В нижней части диаграммы приведены оценки окислительно-восстановительных условий, полученные по оливин-шпинелевому оксидометру (Ballhaus et al., 1991) по имеющимся опубликованным данным для этих объектов. Зеленые значки — TC Буве, голубые — Гауссберг, красные — Мутновский.

берга: от QFM + 1.4 до +3.5. Тогда как применение модели MON'13 дает оценки в диапазоне fO_2 от QFM-0.5 до +1.2. Подобные относительно восстановленные условия кристаллизации лампроитов Гауссберга на уровне NNO (или QFM + 0.7) были получены в результате экспериментальных исследований, проведенных в работе (Foley, 1985).

Интересно, что оценки окислительно-восстановительных условий с использованием модели (Ballhaus et al., 1991) на основании имеющихся данных о составе сосуществующих оливина и шпинели (Мутновский-Shishkina et al., 2018; Гауссберг-Мигдисова и др., 2023, в печати; TC Буве — данные авторов), дают близкие диапазоны значений для трех объектов: от QFM + 1.3 до QFM + 2.3 (рис. 9).

Сравнительные диаграммы значений fO_2 (ΔQFM), определенных в изученных образцах с помощью разных моделей позволяют наглядно определить причины расхождения оценок (рис. 10). Вследствие разного угла наклона линейных калибровок, модель Sh'18 получает более высокие значения ΔQFM в восстановленной области, и более низкие — в окисленной по сравнению с моделью CF'01 (рис. 10a). В диапазоне окислительно-восстановительных условий от QFM + 1 до QFM + 4 разница оценок этими двумя моделями находится в пределах ± 0.5 лог. ед. fO_2 .

Разница определений окислительно-восстановительных условий между моделями Sh'18 и MON'13 для большинства составов TC Буве,

Камчатки и Камчатского мыса находится в пределах ± 0.5 лог. ед. fO_2 . Оценки с помощью модели Sh'18 для вулкана Мутновского более чем на 0.5 лог. ед. fO_2 ниже, чем по MON'13. Наибольшее расхождение наблюдается для высокощелочных пород вулкана Гауссберг, где модели Sh'18 и CF'01 показывают оценки fO_2 более чем на 2 лог. ед. выше, чем MON'13 (рис. 10б, 10в).

Более окисленные условия для лампроитов Гауссберга, определенные моделями Sh'18 и CF'01 связаны с простой линейной калибровкой, напрямую связанной только со значением $D_V^{Ol/M}$, которое для Гауссберга имеет такой же диапазон значений, как для вулканитов Мутновского и Камчатки.

Однако в уравнении MON'13 значительный вклад вносят параметры состава оливина (Fo) и расплава (K_2O , $Na_2O + CaO$, $SiO_2 + Al_2O_3$). Коэффициент для K_2O имеет очень большую отрицательную величину, что приводит к сильному расхождению в оценках окислительно-восстановительных условий для высококалиевых составов (рис. 10г). Низкая магнезиальность оливина и относительно высокое содержание $SiO_2 + Al_2O_3$ в расплавах Мутновского, наоборот, приводят к более высоким оценкам фугитивности с использованием модели MON'13 по сравнению с Sh'18 (рис. 10д, 10е).

В калибровке модели MON'13, основанной на анализе нескольких десятков экспериментов, ис-

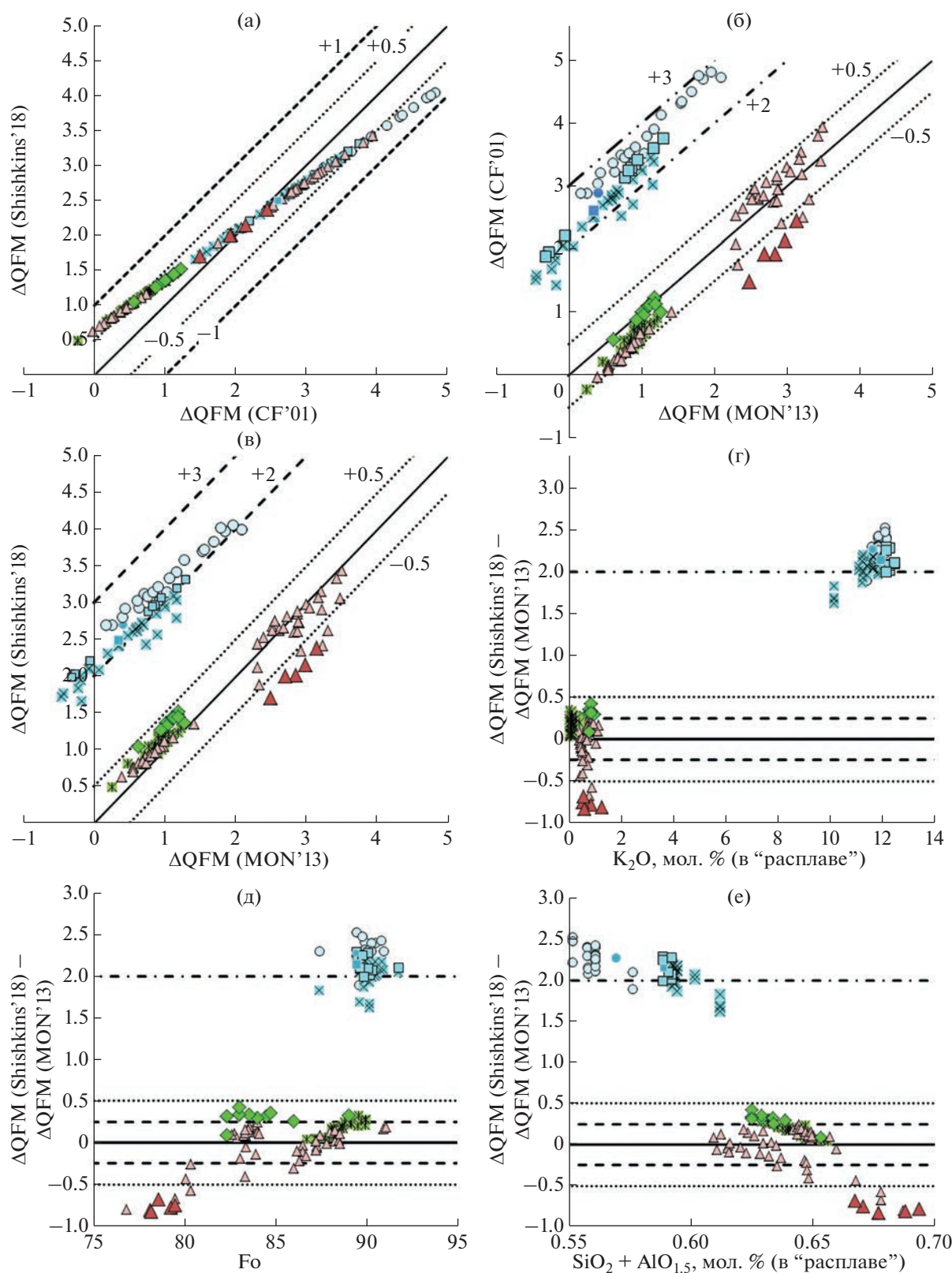


Рис. 10. (а), (б), (в) Сравнение оценок окислительно-восстановительных условий кристаллизации вулканических пород, определенных по распределению V между оливином и расплавом с помощью разных моделей: Shishkina et al., 2018, CF'01 – Canil, Fedortchouk, 2001, MON'13 – Mallmann, O'Neill, 2013. (г), (д) и (е) Зависимость разницы определений fO_2 (ΔQFM) между моделями (Shishkina et al., 2018) и (Mallmann, O'Neill, 2013) от параметров состава расплава и оливины, учитывающихся в модели MON'13. Условные обозначения как на рис. 4.

пользовано всего три состава расплава с относительно высокими содержаниями K_2O (5–8 мас. %), в то время как остальные составы содержали менее 0.15 мас. % K_2O . В расплавах 21 эксперимента, использованного в калибровке MON'13, присутствовали повышенные содержания Na_2O (6–13 мас. %).

Детальное сравнение значений $D_V^{ol/m}$, полученных в разных экспериментальных работах (Shishkina et al., 2018) показало, что в экспериментах с высоко-Na и -K расплавами действительно наблюдается значительное уменьшение значения $D_V^{ol/m}$ при одинаковых значениях fO_2 относительно низкосщелочных расплавов. Однако небольшое количество экспериментов, проведенных с высококальциевыми расплавами, выявляет необходимость дополнительных экспериментальных исследований подобных составов для получения более надежной калибровки оксибарометра для высокосщелочных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены новые данные о содержании элементов-примесей в оливинах из различных геодинамических обстановок с использованием разработанной методики масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы с лазерной абляцией (LA-ICP-MS) в ГЕОХИ РАН для количественного определения содержания ряда элементов-примесей. Новые данные подтвердили принципиальные различия в содержании некоторых редких элементов в оливине вулканических пород, сформированных в разных геологических обстановках. Например, содержание меди в оливине океанических толеитов ТС Буве и щелочных породах вулкана Гауссберг варьирует в диапазоне 1–3 ppm, что систематически ниже оливинов Камчатки, где содержание меди достигает 6, а в некоторых образцах 9 ppm. Определения концентраций меди в оливине могут использоваться для оценки содержания этого металла в исходном силикатном расплаве и источнике магм с учетом значений экспериментально определенного коэффициента распределения этого элемента между оливином и расплавом.

Для корректного определения коэффициентов распределения редких элементов между оливином и силикатным расплавом в природных образцах необходимо проводить оценку равновесности этих пар, а также учитывать возможные эффекты диффузии компонентов. В качестве силикатного расплава могут выступать составы расплавных включений, закалочного стекла и валовые составы пород. На примере высокосщелочных пород вулкана Гауссберг показано, что закалочное стекло основной массы в частично раскристаллизованных породах с большим содержанием кристаллов, т.е. претерпевшее значительное фракцио-

нирование, скорее всего не отвечают равновесным расплавам для вкрапленников оливина. Интересным будет проведение сравнения значений коэффициентов распределения, полученных для природных образцов с результатами экспериментов, проведенных при разных физико-химических условиях с составами расплавов, близкими природным.

Проведена оценка окислительно-восстановительных условий кристаллизации магм на основании содержания редких элементов в оливине и равновесном расплаве. Методика анализа оливина, примененная в ГЕОХИ РАН, позволяет с высокой точностью определять содержания V, с помощью которых возможна оценка окислительно-восстановительных условий кристаллизации магм. Сравнение результатов расчетов уровня окислительно-восстановительных условий с использованием разных моделей, основанных на распределении ванадия между оливином и расплавом, показало значительные расхождения в оценках для высокосщелочных пород. Для надежной калибровки оксибарометра, учитывающего состав расплава, необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований, включающих высокосщелочные составы. Дальнейшее усовершенствование аналитической методики LA-ICP-MS в ГЕОХИ РАН при изучении оливина магматических пород может быть направлено на определение содержания Sc и Y в оливине с высокой точностью. Это позволит оценивать температуры кристаллизации с помощью модели, основанной на распределении Y-Sc между сосуществующими оливином и расплавом (Mallmann, O'Neill, 2013).

Авторы выражают большую благодарность д.г.-м.н. А.А. Арискину и анонимному рецензенту, а также научному редактору д.г.-м.н. О.А. Луканину за конструктивные замечания, которые помогли улучшить статью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-05-00990 (разработка методики и получение данных методом LA-ICP-MS), а также за счет средств, выделяемых из бюджета на исследования, ведущиеся в рамках темы Государственного задания ГЕОХИ РАН (электронно-микронный анализ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Костицын Ю.А., Белоусова Е.А., Силантьев С.А., Бортников Н.С., Аносова М.О. (2015) Современные проблемы геохимических и U-Pb геохронологических исследований циркона в океанических Англ. версия пород. *Геохимия*. (9), 771–800.
- Kostitsyn Y.A., Belousova E.A., Silant'ev S.A., Bortnikov N.S., Anosova M.O. (2015) Modern problems of geochemical and U-Pb geochronological studies of zircon in oceanic rocks. *Geochem. Int.* 53(9), 759–785.

- Мигдисова Н.А., Соболев А.В., Сушевская Н.М., Дубинин Е.П., Кузьмин Д.В. Мантийная гетерогенность в районе тройного сочленения Буве по составам оливиновых вкрапленников. *Геология и геофизика*. **11**, 1633-1648.
- Мигдисова Н.А., Сушевская Н.М., Портнягин М.В., Кузьмин Д.В., Батанова В.Г. (2023, в печати) Редкие элементы в минералах-вкрапленниках из лейцититовых лав вулкана Гауссберг, Восточная Антарктида. *Геохимия*. В печати.
- Migdisova N.A., Sushchevskaya N.M., Portnyagin M.V., Batanova V.G. (2023, in press) Rare Elements in Phenocrysts from Leucite Lavas of Gaussberg Volcano, East Antarctica. *Geochem Int.* in press
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С., Назаров М.А., Альмеев Р.Р. (2016) Тестирование *Ol–Opx–Sp* оксибарометра Балльхауса–Берри–Грина и калибровка нового уравнения для оценки окислительного состояния расплавов, насыщенных оливином и шпинелом. *Геохимия*. (4), 323-343.
- Nikolaev G.S., Ariskin A.A., Barmina G.S., Nazarova M.A., Almeev R.R. (2016) Test of the Ballhaus–Berry–Green *Ol–Opx–Sp* oxybarometer and calibration of a new equation for estimating the redox state of melts saturated with olivine and spinel. *Geochem. Int.* **54**(4), 301-320.
- Плечова А.А., Портнягин М.В., Базанова Л.И. (2011) Происхождение и эволюция исходных магм фронтальных вулканов Камчатки по данным изучения магматических включений в оливине вулкана Жупановский. *Геохимия*. **8**, 1-26.
- Plechova A.A., Portnyagin M.V., Bazanova L.I. (2011) The origin and evolution of the parental magmas of frontal volcanoes in Kamchatka: evidence from magmatic inclusions in olivine from Zhupanovsky volcano. *Geochem. Int.* **49**(8), 787-812.
- Сушевская Н.М., Коптев-Дворников Е.В., Пейве А.А., Хворов Д.М., Беляцкий Б.В., Каменецкий В.С., Мигдисова Н.А., Сколотнев С.Г. (1999) Особенности процесса кристаллизации и геохимии толеитовых магм западного окончания Африкано-Антарктического хребта (хребет Шписс) в районе тройного сочленения Буве. *Российский журн. наук о Земле*. **1**(3), 221-250.
- Сушевская 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., Peyve A.A. (2003) Genesis of enriched tholeiitic magmas in the western segment of the Southwest Indian Ridge, South Atlantic Ocean. *Geochem. Int.* **41**(1), 1-20.
- Сушевская Н.М., Мигдисова Н.А., Антонов А.В., Крымский Р.Ш., Беляцкий Б.В., Кузьмин Д.В., Бычкова Я.В. (2014) Геохимические особенности лампроитовых лав четвертичного вулкана Гауссберг (Восточная Антарктида) — результат влияния мантийного плюма Кергелен. *Геохимия*. (12), 1079-1098.
- Sushchevskaya N.M., Migdisova N.A., Antonov A.V., Krymsky R.S., Belyatsky B.V., Kuzmin D.V., Bychkova Y.V. (2014) Geochemical features of the quaternary lamproitic lavas of Gaussberg volcano, East Antarctica: result of the impact of the Kerguelen plume. *Geochem. Int.* **52**(12), 1030-1048.
- Чашин А.А., Мартынов Ю.А., Перепелов А.Б., Екимова Н.И., Владимиров Т.П. (2011) Физико-химические условия формирования и эволюции позднеплейстоцен-голоценовых магм вулканов Горелый и Мутновский (Южная Камчатка). *Тихоокеанская геология*. **4**(30), 87-108.
- Adam J., Green T. (2006) Trace element partitioning between mica and amphibole-bearing garnet lherzolite and hydrous basanitic melt: 1. Experimental results and the investigation of controls on partitioning behavior. *Contrib. Mineral. Petrol.* **152**(1), 1-17.
- Audetat A., Pettke T. (2006) Evolution of a porphyry-Cu mineralized magma system at Santa Rita, New Mexico (USA). *J. Petrol.* **47**(10), 2021-2046.
- Ballhaus C.G., Berry R.F., Green D.H. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **107**, 27-40.
- Batanova V.G., Sobolev A.V., Kuzmin D.V. (2015) Trace element analysis of olivine: high precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser. *Chem. Geol.* **419**, 149-157.
- Batanova V.G., Thompson J.M., Danyushevsky L.V., Portnyagin M.V., Garbe-Schönberg D., Hauri E., Kimura J.I., Chang Q., Senda R., Goemann K., Chauvel C., Campillo S., Ionov D.A., Sobolev A.V. (2019) New olivine reference material for in situ microanalysis. *Geostand. Geoanal. Res.* **419**, 149-221.
- Beattie P. (1994) Systematics and energetics of trace-element partitioning between olivine and silicate melts: implications for the nature of mineral/melt partitioning. *Chem. Geol.* **117**, 57-71.
- Bussweiler Y., Giuliani A., Greig A., Kjarsgaard B.A., Petts D., Jackson S.E., Barrett N., Luo Y., Pearson D.G. (2019) Trace element analysis of high-Mg olivine by LA-ICP-MS — Characterization of natural olivine standards for matrix-matched calibration and application to mantle peridotites. *Chem. Geol.* **524**, 136-157.
- Canil D., Fedortchouk Y. (2001). Olivine-liquid partitioning of vanadium and other trace elements, with applications to modern and ancient picrites. *Can. Min.* **39**, 319-330.
- Canil D. (1997) Vanadium partitioning and the oxidation state of Archaean komatiite magmas. *Nature*. **389**, 842-845.
- Canil D. (2002) Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present. *Earth Planet. Sci. Lett.* **195**, 75-90.
- Cao Y., Wang C.Y., Wei B. (2020) Magma oxygen fugacity of mafic-ultramafic intrusions in convergent margin settings: Insights for the role of magma oxidation states on magmatic Ni-Cu sulfide mineralization. *Am. Min.* **105**, 1841-1856.
- Coogan L.A., Saunders A.D., Wilson R.N. (2014) Aluminium-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces. *Chem. Geol.* **368**, 1-10.
- Danyushevsky L.V. (2001) The effect of small amounts of H₂O on crystallisation of mid-ocean ridge and backarc basin magmas. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **110**, 265-280.
- Danyushevsky L.V., Plechov P. (2011) Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **12**, <https://doi.org/10.1029/2011GC003516>

- De Hoog J.C.M., Gall L., Cornell D.H. (2010) Trace-element geochemistry of mantle olivine and application to mantle petrogenesis and geothermobarometry. *Chem. Geol.* **270**, 196–215.
- Demouchy S., Alard O. (2021) Hydrogen, trace, and ultra-trace element distribution in natural olivines. *Contrib. Mineral. Petrol.* **176**(26).
- Duggen S., Portnyagin M., Baker J., Ulfbeck D., Hoernle K., Garbe-Schönberg, D., Grassineau N. (2007) Drastic shift in lava geochemistry in the volcanic-front to rear-arc region of the Southern Kamchatkan subduction zone: Evidence for the transition from slab surface dehydration to sediment melting. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71**, 452–480.
- Evans T.M., O'Neill H.St.C., Tuff J. (2008) The influence of melt composition on the partitioning of REEs, Y, Sc, Zr and Al between forsterite and melt in the system CMAS. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**, 5708–5721.
- Fellows S.A., Canil D. (2012) Experimental study of the partitioning of Cu during partial melting of Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **337–338**, 133–143.
- Foley S.F., Prelevic D., Rehfeldt T., Jacob D.E. (2013) Minor and trace elements in olivines as probes into early igneous and mantle melting processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **363**, 181–191.
- Foley S.F., Jenner G.A. (2004) Trace element partitioning in lamproitic magmas – the Gaussberg olivine leucitite. *Lithos.* **75**, 19–38.
- Foley S.F. (1985) The oxidation state of lamproitic magmas. *Tschermak's Mineral. Petrogr. Mitt.* **34**, 217–238.
- Ford C.E., Russel D.G., Graven J.A., Fisk M.R. (1983) Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe²⁺, Ca and Mn. *J. Petr.* **24**, 256–265.
- Gaetani G.A., Watson E.B. (2000) Open system behavior of olivine-hosted melt inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **183**, 27–41.
- Gaetani G.A., Grove T.L. (1997) Partitioning of moderately siderophile elements among olivine, silicate melt and sulfide melts: Constraints on core formation on the Earth and Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **32**, 1057–1086.
- Gavrilenko M., Herzberg C., Vidito C., Carr M.J., Tenner T., Ozerov A. (2016) A calcium-olivine geohygrometer and its application to subduction zone magmatism. *J. Petrol.* **57**, 1811–1832.
- Herzberg C. (2011) Identification of Source Lithology in the Hawaiian and Canary Islands: Implications for Origins. *J. Petrol.*, **52**(1), 113–146.
- Jochum K.P., Nohl L., Herwig K., Lammel E., Stoll B., Hofmann A.W. (2005) GeoReM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards. *Geostand. Geoanal. Res.* **29**, 333–338.
- Jochum K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A. (2011) Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines. *Geostand. Geoanal. Res.* **35**, 397–429.
- Kamenetsky V.S., Zelenski M., Gurenko A., Portnyagin M., Ehrig K., Kamenetsky M., Churikova T., Feig S. (2017) Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): part II. Composition, liquidus assemblage and fractionation of the silicate melt. *Chem. Geol.* **471**, 92–110.
- Korneeva A.A., Nekrylov N., Kamenetsky V., Portnyagin M., Krashennnikov S.P., Savelyev D.P., Abersteiner A., Kamenetsky M., Zelenskiy M.E., Shcherbakov V. (2020) Composition, crystallization conditions and genesis of sulfide-saturated parental melts of olivine-phyric rocks from Kamchatsky Mys (Kamchatka, Russia). *Lithos.* **370–371**, 105657.
- Koshlyakova A., Sobolev A., Krashennnikov S., Batanova V., Borisov A. (2022) Ni partitioning between olivine and highly alkaline melts: An experimental study. *Chem. Geol.* **587**, 120615.
- Laubier M., Grove T.L., Langmuir C.H. (2014) Trace element mineral/melt partitioning for basaltic and basaltic andesitic melts: an experimental and laser ICP-MS study with application to the oxidation state of mantle source regions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **392**, 265–278.
- Lee C.-T.A., Luffi P., Chin E.J., Bouchet R., Dasgupta R., Morton D.M., Le Roux V., Yin Q.-Z., Jin D. (2012) Copper Systematics in Arc Magmas and Implications for Crust-Mantle Differentiation. *Science.* **336**(6077), 64–68.
- Li X., Zeng Z., Dan W., Yang H., Wang X., Fang B., Li Q. (2020) Source lithology and crustal assimilation recorded in low $\delta^{18}\text{O}$ olivine from Okinawa Trough, back-arc basin. *Lithos.* **360–361**, 105444.
- Liu X., Xiong X., Audetat A., Li Y., Song M., Li L., Sun W., Ding X. (2014) Partitioning of copper between olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, spinel, garnet and silicate melts at upper mantle conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **125**, 1–22.
- Locmelis M., Arevalo R.D., Puchtel I.S., Fiorentini M.L., Nisbet E.G. (2019) Transition metals in komatiitic olivine: Proxies for mantle composition, redox conditions, and sulfide mineralization potential. *Amer. Miner.* **104**, 1143–1155.
- Mallmann G., O'Neill H.St.G. (2013) Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between olivine and silicate melt. *J. Petrol.* **54**(5), 933–949.
- Mallmann G., O'Neill H.St.C. (2009) The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *J. Petrol.* **50**, 1765–1794.
- Matzen A.K., Baker M.B., Beckett J.R., Stolper E.M. (2013) The temperature and pressure dependence of nickel partitioning between olivine and silicate melt. *J. Petrol.* **54**, 2521–2545.
- Migdisova N.A., Sobolev A.V., Sushchevskaya N.M., Dubinin E.P., Kuz'min D.V. (2017) Mantle heterogeneity at the Bouvet triple junction based on the composition of olivine phenocrysts. *Rus. Geol. Geophys.* **58**(11), 1289–1304.
- Murphy D.T., Collerson K.D., Kamber B.S. (2002) Lamproites from Gaussberg, Antarctica: Possible Transition Zone Melts of Archaean Subducted Sediments. *J. Petrol.* **43**(6), 981–1001.
- Neave D.A., Shorttle O., Oeser M., Weyer S., Kobayashi K. (2018) Mantle-derived trace element variability in olivines and their melt inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **483**, 90–104.
- Nekrylov N., Popov D., Plechov P., Shcherbakov V., Danyushevsky L., Dirksen O.V. (2018) Garnet-pyroxenite-derived end-member magma type in Kamchatka: evidence from composition of olivine and olivine-hosted melt inclu-

- sions in Holocene rocks of Kekuknaisky volcano. *Petrology*. **26**, 329–350.
- Nekrylov N., Kamenetsky V.S., Savelyev D.P., Gorbach N.V., Kontonikas-Charos A., Paleskii S.V., Shcherbakov V.D., Kuttyrev A.V., Savelyeva O.L., Korneeva A.A., Kozmenko O.A., Zelenski M.E. (2022) Platinum-group elements in Late Quaternary high-Mg basalts of eastern Kamchatka: Evidence for minor cryptic sulfide fractionation in primitive arc magmas. *Lithos*. **412–413**, 106608, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2022.106608>
- Nekrylov N., Popov D.V., Plechov P.Y., Shcherbakov V.D., Danyushevsky L.V. (2021) The origin of the Late Quaternary back-arc volcanic rocks from Kamchatka: evidence from the compositions of olivine and olivine-hosted melt inclusions. *Contrib Mineral Petrol*. **176**, 71.
- Nikkola P., Guðfinnsson G.H., Bali E., Ramo O.T., Fusswinkel T., Thordarson T. (2019) Signature of deep mantle melting in South Iceland olivine. *Contrib. Mineral. Petrol*. **174**, 43. <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1580-8>
- Portnyagin M.V., Mironov N.L., Nazarova D.P. (2017) Copper partitioning between olivine and melt inclusions and its content in primitive island-arc magmas of Kamchatka. *Petrology*. **25**, 419–432.
- Pu X., Lange R.A., Moore G. (2017) A comparison of olivine-melt thermometers based on DMg and DNi: the effects of melt composition, temperature, and pressure with applications to MORBs and hydrous arc basalts. *Am. Mineral*. **102**(4), 750–765.
- Putirka K., Tao Y., Hari K.R., Perfit M.R., Jackson M.G., Arevalo R.Jr. (2018) The mantle source of thermal plumes: trace and minor elements in olivine and major oxides of primitive liquids (and why the olivine compositions don't matter). *Am. Mineral*. **103**, 1253–1270.
- Regelous M., Weinzierl C.G., Haase K.M. (2016) Controls on melting at spreading ridges from correlated abyssal peridotite – mid-ocean ridge basalt compositions. *Earth Planet. Sci. Lett*. **449**, 1–11.
- Shishkina T.A., Portnyagin M.V., Botcharnikov R.E., Almeev R.R., Simonyan A.V., Garbe-Schönberg D., Schuth S., Oeser M., Holtz F. (2018) Experimental calibration and implications of olivine-melt vanadium oxybarometry for hydrous basaltic arc magmas. *Am. Mineral*. **103**, 369–383.
- Shishkina, T.A. (2012) Storage conditions and degassing processes of low-K and high-Al tholeiitic island-arc magmas: Experimental constraints and natural observations for Mutnovsky volcano, Kamchatka, Ph.D. thesis. Leibniz University Hannover, 214 pp.
- 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*. **56**(8), 1495–1518.
- Sobolev A.V., Asafov E.V., Gurenko A.A., Arndt N.T., Batanova V.G., Portnyagin M.V., Garbe-Schönberg, D., Krashenninnikov, S.P. (2016) Komatiites reveal an Archean hydrous deep-mantle reservoir. *Nature*. **531**, 628–632.
- Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Chung S.L., Danyushevsky L.V., Elliott T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutsкая 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.
- 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.
- Spandler C., O'Neill H.St.C., Kamenetsky V.S. (2007) Survival times of anomalous melt inclusions: constraints from element diffusion in olivine and chromite. *Nature*. **447**, 303–306.
- Spandler C. O'Neill H.St.C. (2010) Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in San Carlos olivine at 1300°C with some geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol*. **159**, 791–818.
- Su B., Chen Y., Mao Q., Zhang D., Jia L.H., Guo S. (2019) Minor elements in olivine inspect the petrogenesis of orogenic peridotites. *Lithos*. **344–345**, 207–216.
- Tobelko D.P., Portnyagin M.V., Krashenninnikov S.P., Grib E.N., Plechov P.Y. (2019) Compositions and formation conditions of primitive magmas of the Karymsky volcanic center, Kamchatka: evidence from melt inclusions and trace-element thermobarometry. *Petrology*. **27**, 243–264.
- Toplis M.J. (2005) The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems. *Contrib. Mineral. Petrol*. **149**, 22–39.
- Van Achterbergh E., Ryan C.G., Jackson S.E., Griffin, W.L. (2001) Data reduction software for LA-ICP-MS: appendix; In Sylvester, P.J. (ed.), *Laser Ablation – ICP-Mass Spectrometry in the Earth Sciences: Principles and Applications*, Mineralogical Association of Canada Short Course Series. **29**, 239–243.
- Wan Z., Coogan L.A., Canil D. (2008) Experimental calibration of aluminum partitioning between olivine and spinel as a geothermometer. *Am. Mineral*. **93**, 1142–1147.
- Wang J., Su B.-X., Robinson P.T., Xiao Y., Bai Y., Liu X., Sakyi P.A., Jing J.-J., Chen C., Liang Z., Bao Z.-A. (2021) Trace elements in olivine: Proxies for petrogenesis, mineralization and discrimination of mafic-ultramafic rocks. *Lithos*. **388–389**, 106085.
- Zelenski M., Kamenetsky V.S., Mavrogenes J.A., Gurenko A.A., Danyushevsky L.V. (2018) Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part I. Occurrence and compositions of sulfide melts. *Chem. Geol*. **478**, 102–111.

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ МАГМ НОРМАЛЬНОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ (ПРОЛЕГОМЕНЫ)

© 2023 г. Г. С. Николаев*

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

*e-mail: gsnikolaev@rambler.ru

Поступила в редакцию 17.02.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 02.08.2022 г.

Рассмотрено влияние сульфидной серы на кристаллизационную дифференциацию ультраосновных-основных-средних магматических систем с целью оценить его масштабы и направленность при кристаллизации породообразующих фаз. В рамках исследования проведен теоретический анализ влияния серы на активности компонентов силикатного расплава согласно принципу кислотно-основного взаимодействия Коржинского. Для проверки теоретических построений был проведен систематический поиск опубликованных экспериментальных данных допускающих прямое сопоставление серонасыщенных и свободных от серы опытов. Несмотря на очень ограниченное количество таких экспериментов, все они хорошо укладываются в теоретически предсказанные тренды. Установлено, что добавление в систему серы умеренно снижает температуру ликвидуса породообразующих минералов в пределах 20–30°C, и значительно влияет на их состав. В случае хромшпинелида происходит его обогащение хромом на 10–12 мол. % и комплементарное обеднение алюминием. Состав плагиоклаза обогащается анортитовой компонентой: 3 мол. % в дацитах, 8 мол. % в андезитах, в базальтах этот эффект установить не удалось, но можно ожидать его усиления. Оливин и ортопироксен претерпевают незначительное увеличение магнезиальности, но в пользу ортопироксена существенно сокращается поле их совместного сосуществования, что неизбежно должно повлечь изменение их котектических и перитектических пропорций. Для ряда природных объектов из публикаций почерпнуты наблюдения, которые можно интерпретировать как результат проявления влияния серы. Полученные результаты приводят к выводу, что влияние серы на кристаллизацию силикатных магм значимо. А это, как минимум, требует большой осторожности при использовании для серосодержащих систем петрологических зависимостей, калиброванных на свободных от серы экспериментах.

Ключевые слова: кристаллизация породообразующих фаз, кислотно-основное взаимодействие Коржинского, окислительно-восстановительный потенциал, Cu-Ni-PGE месторождение Сакатти, хондрит Вигарано, Йоко-Довыренский плутон

DOI: 10.31857/S0016752523010041, **EDN:** IANEAM

ВВЕДЕНИЕ

Накопление экспериментальных данных по серосодержащим природным магматическим системам привело к разработке модельных зависимостей (Baker, Moretti, 2011; Коптев–Дворников и др., 2012; Ariskin et al., 2013), описывающих термо-композиционные параметры насыщения расплавов сульфидной фазой (SCSS), что в свою очередь, дало возможность моделировать ликвацию сульфидного расплава. Интеграция такой зависимости в программный комплекс для расчета кристаллизации магм COMAGMAT (Ariskin et al., 2018) открыла новое направление в магматической петрологии — численное моделирование эволюции серосодержащих систем и связанных с ними процессов рудогенеза.

Однако, вне рассмотрения оказалась проблема влияния серы на кристаллизацию силикатных

систем. Характерно, что ни один из геотермометров минерал-расплав, используемых для описания ликвидусов породообразующих силикатных и оксидных фаз, в ведущих петрологических моделях для расчета кристаллизации магм COMAGMAT, MELTS (Ghiorso, Sack, 1995), PETROLOG (Danyushkevsky, Plechov, 2011) не использует концентрацию серы в расплаве в качестве предиктора. Это делает подобные геотермометры нечувствительными к содержанию серы в системе. Двухвалентное железо — единственный макроэлемент состава расплава, концентрация которого изменяется в результате ликвации сульфидной фазы и входит в качестве параметра в геотермометры породообразующих минералов. В силу низкой растворимости сульфидов в силикатных расплавах, их фракционирование сопровождается крайне незначительным понижением содержания железа в остаточном расплаве, что оказывает пренебрежи-

мое влияние на модельные параметры ликвидуса кристаллизующихся фаз. Напротив, теоретический анализ, экспериментальные данные и природные наблюдения дают основания предполагать существенное влияние серы на кристаллизацию силикатных систем.

Целью данной работы является определение масштаба влияния серы на кристаллизацию породобразующих фаз, что, возможно, в будущем послужит стимулом для перекалибровки геотермометров, с включением в них в качестве независимого параметра содержание серы в расплаве. В магматических расплавах сера может находиться в формах разной степени окисления (S^{2-} , S^{4+} , S^{6+}), причем их пропорции зависят от окислительного потенциала системы (Jugo et al., 2005). В качестве первого приближения, настоящее исследование ограничено рассмотрением влияния только сульфидной формы, пренебрегая неизбежным влиянием сульфатной составляющей, которое должно нарастать с ростом ее доли в общем балансе серы в системе.

В начале статьи рассмотрено теоретическое обоснование влияния сульфидной серы на активности компонентов силикатного расплава, которые в свою очередь влияют на параметры ликвидуса кристаллизующихся фаз. Затем приведены экспериментальные свидетельства такого влияния, которые удалось обнаружить в литературе. В заключении представлены найденные в публикациях природные наблюдения, которые можно интерпретировать как проявления влияния серы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СЕРЫ С ПОЗИЦИЙ ПРИНЦИПА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОРЖИНСКОГО

Взаимное влияние термодинамических компонентов магмы при ее кристаллизации будет проявляться в их межфазовом распределении, которое, прежде всего, будет зависеть от их активности в расплаве.

Множество моделей силикатного расплава, используемых для оценки кислотно-основного взаимодействия его компонентов, можно разделить на четыре группы в зависимости от представлений о его структурно-химическом строении: молекулярно-оксидную, ионно-молекулярную, ионную и полимерную.

(i) Первая группа моделей описывает расплав с помощью электронейтральных компонентов — молекул оксидов и их соединений. Для получения характеристик расплава, каждому из оксидов приписываются эмпирические коэффициенты, характеризующие его вклад в суммарную основность (кислотность).

(ii) Ионно-молекулярные модели исследуют реакции диссоциации компонентов-оксидов. В ка-

честве меры кислотно-основных свойств расплава может быть использована активность O^{2-} , так как кислород является общей составляющей всех компонентов.

(iii) В основании группы ионных моделей лежит предположение о том, что расплав состоит только из ионов, в нем сохраняется ближний порядок, т.е. вокруг отрицательных ионов ближайшими соседями являются положительные ионы и наоборот, а состав образующихся их сочетаний зависит от энергии взаимодействия. Поскольку силикатные расплавы в большинстве случаев обладают знакопеременными отклонениями от идеальности, калибровка моделей связана с получением полуэмпирических формул для определения активностей.

(iv) В группу полимерных концепций объединены наиболее сложные и максимально приближенные к реальности модели. В настоящее время установлено, что силикатные расплавы представляют ансамбли полимерных преимущественно кремне-кислородных макромолекул-анионов различных размеров и сложности. Они находятся в состоянии динамического равновесия, зависящего от природы сосуществующих катионов. Существующие на сегодня модели сложны и реализованы в большинстве случаев для бинарных систем. При переходе к тройным, четверным и тем более сложным системам алгоритмы расчета становятся чрезмерно трудоемкими даже для современных ЭВМ.

В предлагаемом исследовании для теоретического анализа используется принцип кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинского, который следует отнести к группе ионно-молекулярных теорий взаимодействия. Благодаря методическим разработкам А.А. Маракушева (Маракушев, 1979), ранее являвшийся качественным этот метод теоретического анализа получил возможность численных оценок. Его приближенно-оценочный характер вполне компенсируется простотой интерпретации и реалистичностью прогноза.

С гносеологической точки зрения принцип кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинского (Коржинский, 1959) является термодинамической формализацией и адаптацией к преимущественно алюмо-кремне-кислородным растворам природных систем обобщенной теории кислот и оснований М.И. Усановича (Усанович, 1939, 1970). Она объединила в качестве частных случаев теории Й.Н. Брёнстеда, Г.Н. Льюиса и сольвосистем. По Усановичу, “кислота — это частица, которая может отщеплять катионы, включая протон, или присоединять анионы, включая электрон. Основание — частица, которая может присоединять протон и другие катионы или отдавать электрон и другие анионы” (Usanovic, 1964; Усанович, 1970). Важно, что эта теория распространила представления о кислотно-основном

взаимодействии на окислительно-восстановительные реакции. Интересно, что к выводу об отсутствии термодинамических оснований для выделения окислительно-восстановительных реакций в отдельную группу пришел также В.П. Древинг: “При всякой химической реакции имеет место перегруппировка электронов” (Древинг, Калашников, 1964).

Принцип кислотно-основного взаимодействия Коржинского утверждает, что при повышении кислотности системы валовые коэффициенты активности основных компонентов понижаются, а кислотных — повышаются в соответствии со степенью их диссоциации. При этом эти изменения будут тем больше, чем более кислотным или основным является компонент. Для магматических систем этот принцип был формализован в виде двух уравнений:

$$\partial \ln \gamma_{\text{MeO}} / \partial \ln a_{\text{O}^{2-}} = \alpha, \quad \partial \ln \gamma_{\text{SiO}_2} / \partial \ln a_{\text{O}^{2-}} = -\beta.$$

Первое записано для основного оксида с обобщенной формулой MeO , диссоциирующего в соответствии с реакцией $\text{MeO} = \text{Me}^{2+} + \text{O}^{2-}$ со степенью диссоциации α на кислотный катион и основной анион кислорода. Второе уравнение соответствует реакции ассоциации со степенью диссоциации $-\beta$: $\text{SiO}_2 + \text{O}^{2-} = \text{SiO}_3^{2-}$, в которой кислотный оксид (например, SiO_2) и основной анион кислорода образуют основание. В приведенных формулах γ — валовые коэффициенты активности соответствующих компонентов и $a_{\text{O}^{2-}}$ — активность аниона кислорода, которая характеризует основность силикатного расплава. Эти уравнения могут быть выведены, используя закон действующих масс для указанных реакций диссоциации/ассоциации (Коржинский, 1959), или путем перекрестного дифференцирования выражения термодинамического потенциала системы с вполне подвижными компонентами, которая имеет химический потенциал аниона кислорода в качестве фактора равновесия (Коржинский, 1965а).

Оценка компонентов по параметру кислотность—основность

Для оценки кислотно-основных свойств химических элементов в магмах и определения их места в ряду кислотности—щелочности Д.С. Коржинским использовался потенциал ионизации атомов (Коржинский, 1965б). А.А. Маракушев, логично предполагая, что во всех природных системах в той или иной степени присутствует вода, распространил формалистику описания кислотно-основного взаимодействия в водных растворах на магматические системы. Он предложил в качестве унифицированной шкалы использовать сродство к протону (протонный эквивалент), т.е. свободную энергию реакции гидратации компонента ΔG_T° в пересчете на один протон (Маракушев, 1976а).

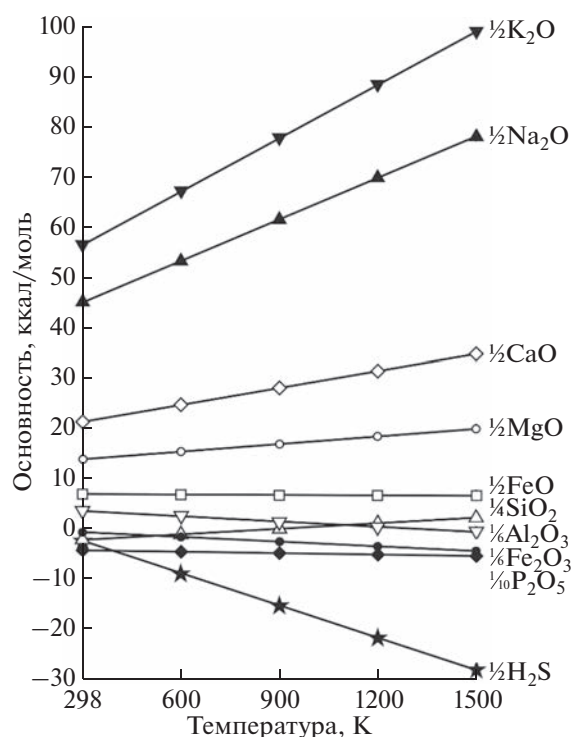
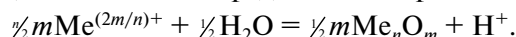
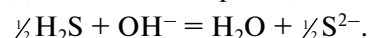


Рис. 1. Вариации показателя сродства к протону петрогенных компонентов в зависимости от температуры. См. Примечания к табл. 1.

При оценке основности оксидов общий вид этих реакций может быть представлен выражением:



В основе характеристики основности бескислородных соединений лежит реакция типа:



Для расчетов привлекались стандартные термодинамические справочные данные (Наумов и др., 1971). Отсутствующие данные по величинам свободной энергии образования высокозарядных простых катионов в водных растворах (Si^{4+} , Ti^{4+} , P^{5+}) были получены путем экстраполяции данных по гидратным ионам $\text{M}(\text{OH})_m^{n+}$ (Маракушев, 1976а).

Для линейной экстраполяции величины ΔG_T° в область высоких температур использовалось уравнение (Маракушев, 1978):

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ = \\ &= \Delta G_{298}^\circ \left(\frac{T}{298} \right) + \Delta H_{298}^\circ \left(1 - \frac{T}{298} \right), \end{aligned}$$

которое постулирует постоянство энтальпии реакции (ΔH_{298}°) и равенство нулю приращения теплоемкости ($\Delta C_p = 0$). В зависимости от соотношения величин ΔG_{298}° и ΔH_{298}° график в координатах T К — ΔG_T° будет иметь разный наклон, демонстри-

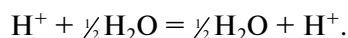
Таблица 1. Свободные энергии (ΔG_T°) и энтальпии (ΔH_{298}°) реакций гидратации, характеризующие кислотно-основные свойства петрогенных компонентов

Реакция	ΔH_{298}° , ккал/моль	ΔG_T° , ккал/моль	
		298 К	1500 К
$\frac{1}{4}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{4}\text{SiO}_2 + \text{H}^+$	-3.360	-2.277	2.1
$\frac{1}{4}\text{Ti}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{4}\text{TiO}_2 + \text{H}^+$	-3.192	-2.097	2.3
$\frac{1}{3}\text{Al}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{6}\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}^+$	4.365	3.325	-0.9
$\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2}\text{FeO} + \text{H}^+$	6.798	6.697	6.3
$\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{6}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}^+$	0.058	-0.881	-4.7
$\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2}\text{MnO} + \text{H}^+$	9.183	11.558	21.1
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2}\text{MgO} + \text{H}^+$	12.178	13.679	19.7
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2}\text{CaO} + \text{H}^+$	17.853	21.192	34.7
$\text{Na}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O} + \text{H}^+$	36.667	44.909	78.1
$\text{K}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2}\text{K}_2\text{O} + \text{H}^+$	45.801	56.388	99.1
$\frac{1}{5}\text{P}^{5+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{10}\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}^+$	-4.260	-4.537	-5.7
$\frac{1}{3}\text{Cr}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{6}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}^+$	0.315	1.364	5.6
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}^{\text{gas}} + \text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}}$	3.589	-2.780	-28.5

Примечания. Здесь и далее в аналогичных по содержанию таблицах и рисунках необходимые для расчетов термодинамические данные заимствованы в справочнике (Наумов и др., 1971), для Si^{4+} , Ti^{4+} , P^{5+} использованы оценки (Маракушев, 1976а).

руя изменение кислотности-основности компонента при разной температуре.

Результаты расчетов, приведенные в табл. 1 и на рис. 1, позволяют выстроить компоненты расплава в ряд по мере увеличения основных свойств при температуре 1200°C: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O}$. Полученные величины образуют единую шкалу кислотности-основности для заданной температуры, в которой за ноль принята ΔG_T° формальной реакции гидратации протона (Маракушев, 1976б):



Таким образом, сера (H_2S) является наиболее кислотным компонентом и ее вклад в эффекты, связанные с кислотно-основным взаимодействием, должен быть максимальным.

Выражение, демонстрирующее влияние сульфидной серы на показатель основности расплава проще всего можно вывести из уравнения смешенного равновесия Коржинского (Коржинский, 1973):

$$-\Delta SdT + \Delta VdP - \Delta n_{\text{O}^{2-}}d\mu_{\text{O}^{2-}} - \Delta n_{\text{S}^{2-}}d\mu_{\text{S}^{2-}} = 0.$$

Принимая T и P постоянными, и подставляя выражение $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$, можно получить соотношение:

$$\frac{d\mu_{\text{O}^{2-}}}{d\mu_{\text{S}^{2-}}} = \frac{d \ln a_{\text{O}^{2-}}}{d \ln a_{\text{S}^{2-}}} = -\frac{\Delta n_{\text{S}^{2-}}}{\Delta n_{\text{O}^{2-}}}.$$

Его анализ показывает, что при постоянном количестве анионов кислорода, увеличение в системе количества сульфидной серы, вызовет увеличение ее активности, т.к. $a_{\text{S}^{2-}} = f(T, P, n_{\text{S}^{2-}})$. Это, в свою очередь, повлечет понижение активности аниона кислорода, которое отразится на изменении активностей инертных компонентов.

Для оценки основности миналов породообразующих минералов рассчитывались их реакции гидратации, которые получались путем сложения в необходимой пропорции реакций гидратации составляющих ионов, например, реакция для форстерита:

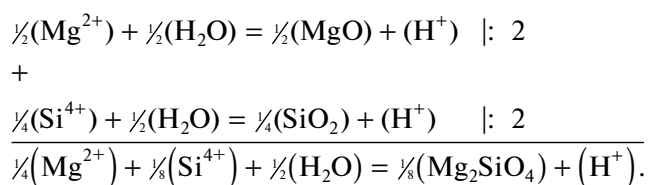


Таблица 2. Свободные энергии (ΔG_T°) и энтальпии (ΔH_{298}°) реакций гидратации миналов, и перитектических реакций относительно протонного эквивалента, отражающие их степень основности

Минал	Реакция	ΔH_{298}° , ккал/моль	ΔG_T° , ккал/моль	
			298 К	1500 К
<i>Fo</i>	$\frac{1}{4}\text{Mg}^{2+} + \frac{1}{8}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8}\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{H}^+$	2.740	4.153	9.9
<i>Fa</i>	$\frac{1}{4}\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{8}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8}\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{H}^+$	1.362	2.598	7.6
<i>Lb</i>	$\frac{1}{4}\text{Ni}^{2+} + \frac{1}{8}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8}\text{Ni}_2\text{SiO}_4 + \text{H}^+$	0.463	1.446	5.4
<i>Lr</i>	$\frac{1}{4}\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{8}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8}\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{H}^+$	3.539	5.811	15.0
<i>En</i>	$\frac{1}{6}\text{Mg}^{2+} + \frac{1}{6}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{6}\text{MgSiO}_3 + \text{H}^+$	0.371	1.599	6.5
<i>Fs</i>	$\frac{1}{6}\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{6}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{6}\text{FeSiO}_3 + \text{H}^+$	–0.862	0.170	4.3
<i>Wo</i>	$\frac{1}{6}\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{6}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{6}\text{CaSiO}_3 + \text{H}^+$	0.178	2.002	9.4
<i>Di</i>	$\frac{1}{12}\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{12}\text{Mg}^{2+} + \frac{1}{6}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{12}\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{H}^+$	–0.277	1.290	7.6
<i>Hd</i>	$\frac{1}{12}\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{12}\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{6}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{12}\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + \text{H}^+$	–0.460	0.866	6.2
<i>An</i>	$\frac{1}{16}\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{8}\text{Al}^{3+} + \frac{1}{8}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{16}\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}^+$	0.869	1.324	3.2
<i>Ab</i>	$\frac{1}{16}\text{Na} + \frac{1}{16}\text{Al}^{3+} + \frac{3}{16}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{16}\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}^+$	–1.529	–0.490	3.7
<i>Or</i>	$\frac{1}{16}\text{K}^+ + \frac{1}{16}\text{Al}^{3+} + \frac{3}{16}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{16}\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}^+$	–1.803	–0.703	3.7
<i>Sp</i>	$\frac{1}{8}\text{Mg}^{2+} + \frac{1}{4}\text{Al}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8}\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$	5.281	4.883	3.3
<i>Hc</i>	$\frac{1}{8}\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4}\text{Al}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8}\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$	4.407	3.916	1.9
<i>Ch</i>	$\frac{1}{8}\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4}\text{Cr}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8}\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$	0.887	1.848	5.7
<i>Mt</i>	$\frac{1}{8}\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4}\text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8}\text{FeFe}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$	1.327	0.803	–1.3
<i>Mf</i>	$\frac{1}{8}\text{Mg}^{2+} + \frac{1}{4}\text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8}\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$	3.086	2.627	0.8
<i>Fo</i> →	$\frac{1}{4}\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \frac{1}{4}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2}\text{MgSiO}_3 + \text{H}^+$	–3.925	–2.828	1.6
<i>En</i>				
<i>Fa</i> →	$\frac{1}{4}\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \frac{1}{4}\text{Si}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2}\text{FeSiO}_3 + \text{H}^+$	–4.562	–2.707	4.8
<i>Fs</i>				

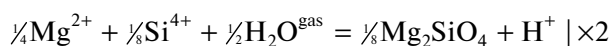
Примечания. *Fo* – форстерит, *Fa* – фаялит, *Lb* – либенбергит, *Lr* – ларнит, *En* – энстатит, *Fs* – ферросилит, *Wo* – волластонит, *Di* – диопсид, *Hd* – геденбергит, *An* – анортит, *Ab* – альбит, *Or* – ортоклаз, *Sp* – шпинель, *Hc* – герцинит, *Ch* – хромит, *Mt* – магнетит, *Fo* → *En* и *Fa* → *Fs* – соответствующие перитектические реакции.

Расчеты для других миналов проводились аналогично, и их результаты приведены в табл. 2 и рис. 2. Размах вариаций показателей кислотности-основности у миналов на порядок ниже, чем у порообразующих оксидов. Это наглядное проявление эффекта кислотно-основного взаимодействия оксидов в процессе образования более сложных соединений, который тем значительнее, чем больше различие окислов по основности.

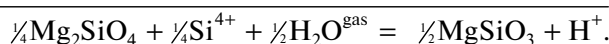
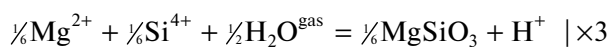
Важно обратить внимание на изменения относительной основности миналов в твердых растворах шпинелида и плагиоклаза, которые происходят с ростом температуры. Является ли это артефактами, обусловленными погрешностью расчетов, или они отражают реальные свойства оценить труд-

но. Но если эти оценки соответствуют действительности, такие изменения могут быть причиной появления зональности этих минералов при понижении температуры, о чем ниже.

Оценка основности перитектической реакции оливин–ортопироксен. В силу того, что оливин и ортопироксен представляют собой Fe–Mg растворы, то перитектическая реакция может быть описана двумя сопряженными реакциями с участием магнезиальных и железистых миналов. Их формальная запись получается путем вычитания реакции гидратации ортопироксенового минала из реакции гидратации оливинового с соответствующими коэффициентами. Так, для магнезиальных миналов может быть записано:



–



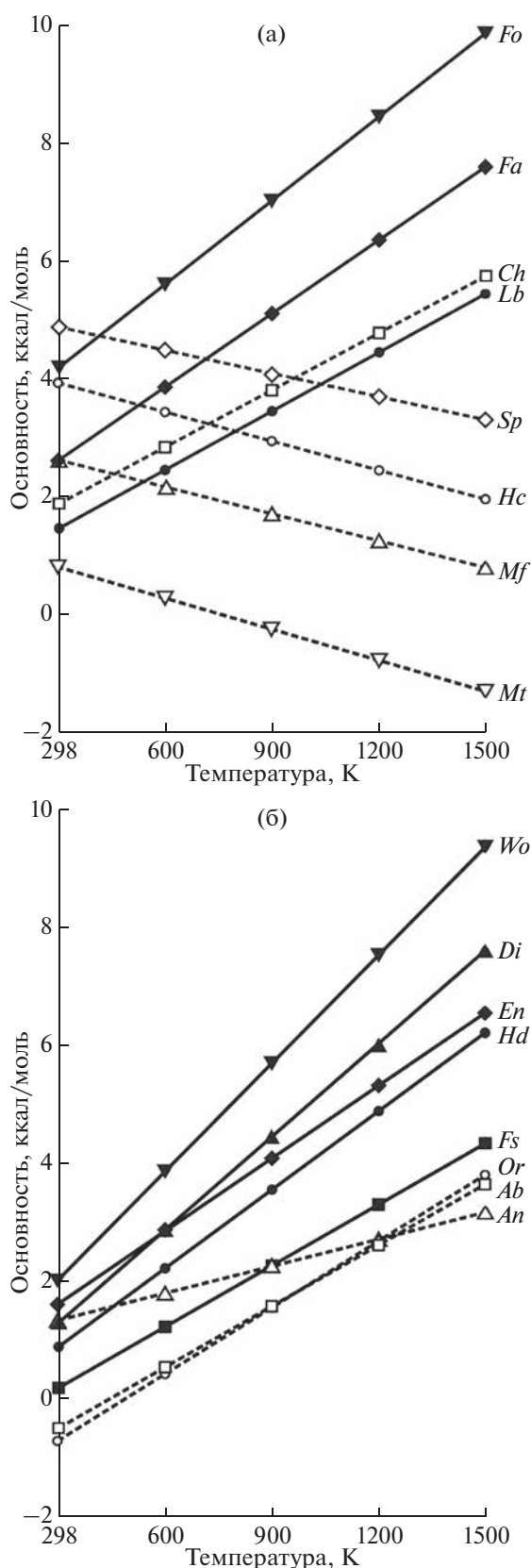


Рис. 2. Вариации показателя сродства к протону миналов петрогенных минералов в зависимости от температуры: а — ортосиликаты (сплошная линия), шпинелиды (штриховая линия); б — метасиликаты (сплошная линия), алюмосиликаты (штриховая линия). Обозначения миналов аналогичны табл. 2.

Соответствующие расчеты приведены в табл. 2 и показаны на рис. 3. Они демонстрируют, что при повышении кислотности системы магнезиальная часть перитектической реакции между оливином и ортопироксеном, как более кислотная, будет иметь энергетическое преимущество, что будет приводить к увеличению магнезиальности вновь образуемого ортопироксена и сдвигу железо-магнезиальных пропорций перитектической реакции в целом.

Влияние увеличения кислотности на ликвидус минералов твердых растворов

Изменение кислотно-основных свойств магматической системы сказывается на параметрах ликвидуса кристаллизующихся фаз (Коржинский, 1960). Это вытекает из преобразования уравнения Шредера (Жариков, 2005):

$$dT = \frac{RT^2}{\Delta H_i} d \ln a_i.$$

В силу того, что при кристаллизации энтальпийный эффект всегда положительный, в случае минералов постоянного состава понижение активности компонента вызовет понижение температуры ликвидуса, слагаемой им фазы. Для минералов, представляющих собой твердые растворы, понижение активности его миналов, вызванное увеличением кислотности, приводит к парадоксальному на первый взгляд эффекту: при постоянных температуре и составе системы будет наблюдаться обогащение более основным миналом как кристаллов, так и расплава. Эти изменения состава фаз будут компенсироваться сменой их пропорций, то есть степенью закристаллизованности системы. Правомочность вышесказанного демонстрирует рис. 4а, который изображает идеализированную схему диаграммы состояния системы типа форстерит–фаялит. Сплошной линией на диаграмме показаны фазовые взаимоотношения чистой форстерит–фаялитовой системы, пунктиром — случай с добавлением в систему кислотного компонента, например, серы.

В качестве более сложного случая можно рассмотреть гипотетический вариант, когда твердый раствор сложен основным и кислотным миналами и увеличение кислотности системы оказывает на них разнонаправленное воздействие. Этот случай показан на рис. 4б. При высоких температурах ($>T_2$), как и в первом варианте по сравнению с идеальной схемой происходит обогащение фаз

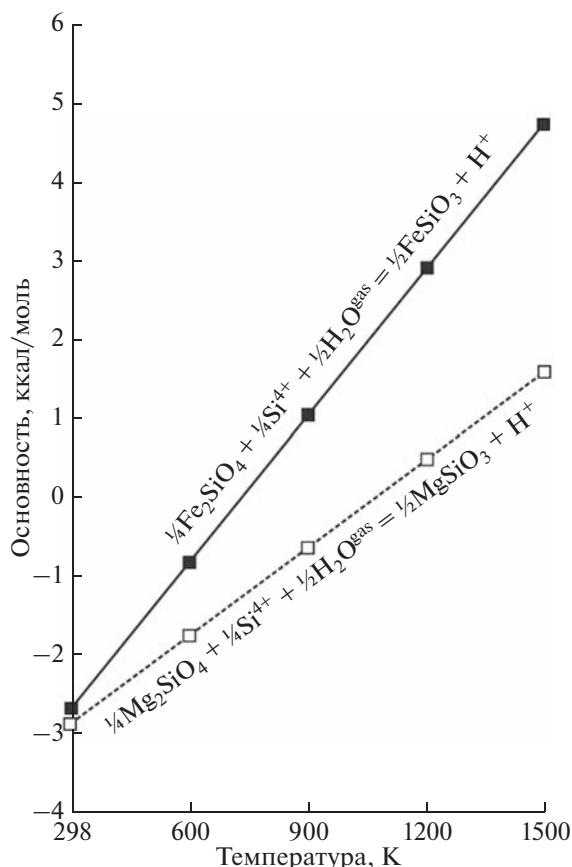


Рис. 3. Температурная зависимость энергетических эффектов перитектических реакций в мольных количествах, соответствующих их протонному эквиваленту.

основным компонентом, а при низких ($<T_3$) — должно происходить обогащение кислотным минералом. Относительно идеальной схемы на начальных стадиях кристаллизации соотношение расплав/кристаллы должно быть сдвинуто в пользу расплава, а на конечных — в сторону твердой фазы.

Тройные твердые растворы (как и растворы с большим количеством минералов) на увеличение кислотности должны ответить увеличением доли самого основного компонента и уменьшением доли самого кислотного. Компоненты, обладающие промежуточными значениями этого показателя будут реагировать в соответствии с их степенью близости к крайним членам.

Влияние увеличения кислотности на кристаллизацию в системах с перитектикой

Влияние изменения кислотности — основности на кристаллизацию системы с инконгруентно плавящимся соединением можно продемонстрировать на упрощенной схеме классической диаграммы плавкости Fo — Qtz (рис. 4в). Увеличение

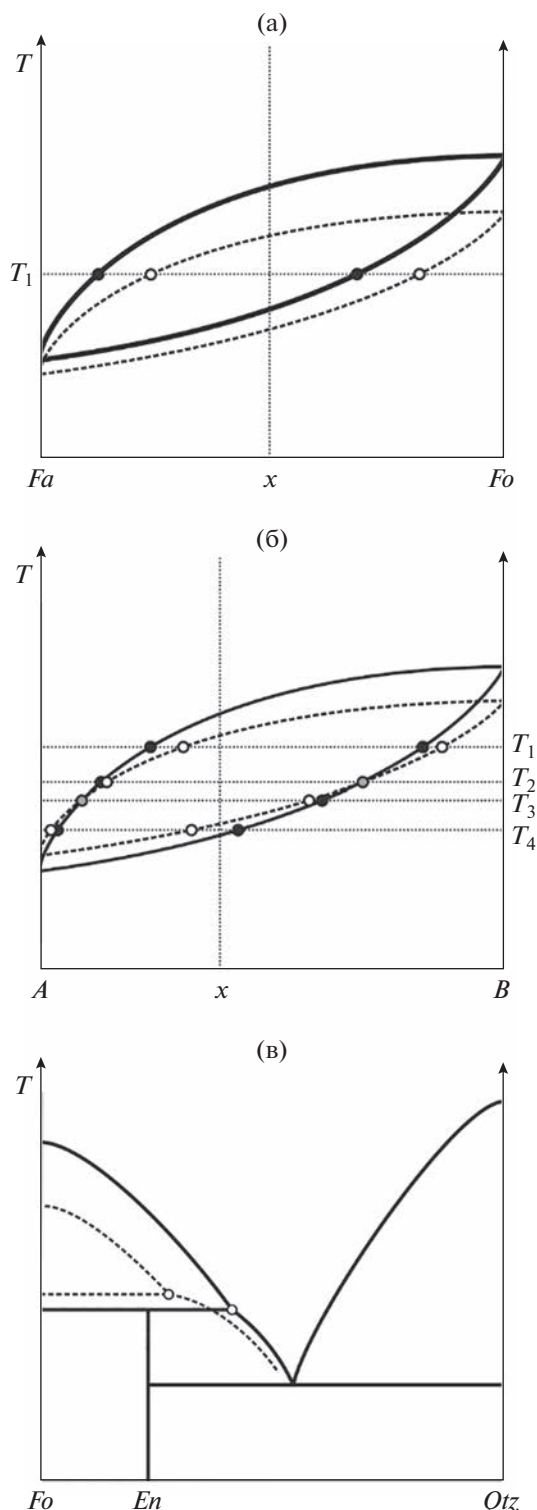
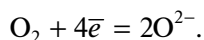


Рис. 4. Схематическое изображение диаграмм состояния и влияние увеличения кислотности системы на ход кристаллизации: (а) система фаялит—форстерит; (б) гипотетическая ситуация, когда раскисление системы будет происходить компонентом, имеющим промежуточную кислотность; (в) схематическое изображение диаграммы состояния фаялит—кварц и реакции системы на изменения ее кислотности. Сплошной линией на диаграммах показаны фазовые взаимоотношения чистой системы, пунктиром — случай с добавлением в систему кислотного компонента.

кислотности системы приведет к уменьшению активности форстерита и энстатита и понижению их температур ликвидуса. В силу разной основности этих фаз, подавление активности (и соответствующее понижение ликвидусной температуры) форстерита будет более сильным, чем для энстатита. Именно это различие приводит к смещению точки перитектики в более магнезиальную и более высокотемпературную область системы. Увеличение щелочности будет приводить к обратному эффекту.

Влияние увеличения кислотности на Fe^{3+}/Fe^{2+} в базальтовом расплаве

Еще один важный параметр силикатного расплава, влияющий на кристаллизацию Fe—Mg минералов, — степень окисления железа. Теоретический анализ влияния основности расплава на редокс-состояние железа был проведен Д.С. Коржинским, который пришел к выводу о значительности этого эффекта (Коржинский, 1978). Увеличение кислотности системы приводит к уменьшению активности аниона кислорода:



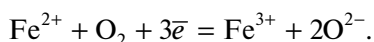
При этом константа реакции выразится выражением:

$$K = a_{O^{2-}}^2 / (f_{O_2} a_e^4),$$

а при постоянстве фугитивности кислорода в системе:

$$K' = K f_{O_2} = a_{O^{2-}}^2 / a_e^4.$$

Для сохранения величины константы уменьшение активности аниона кислорода повлечет за собой активность электрона, который представляет восстановительный потенциал системы. Это в свою очередь сдвинет влево сопряженную реакцию окисления железа:



Окислительно-восстановительный потенциал свободной от серы базальтовой системы обычно связывается с фугитивностью кислорода, а в качестве его меры используется отклонение фугитивности системы от буферных твердофазовых кислородных реакций (чаще всего используется буфер *QFM*). Для расчета фугитивности кислорода используются различные по сложности применения оксидометры (O'Neill, Wall, 1987; Wood et al., 1990; Ballhaus et al., 1991; Николаев и др., 2016), калиброванные на свободных от серы экспериментах.

В случае серосодержащих систем, присутствие иона S^{2-} в расплаве приведет к сдвигу равновесия реакции рекомбинации ионов O^{2-} в сторону элементарного кислорода и повышению количества

электронов. Другими словами, должна реализовываться ситуация роста фугитивности кислорода и одновременного увеличения восстановительного потенциала системы и уменьшения кислотности. Это вызовет понижение степени окисления железа как в расплаве, так и в равновесных с ним фазах.

Важно обратить внимание, что такой же эффект S^{2-} должен наблюдаться как для оксидометров, рассчитывающих фугитивность кислорода в зависимости от Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве (Николаев и др., 1996а), так и для зависимостей, предназначенных для разделения железа в магматических жидкостях (Sack et al., 1980; Kress, Carmichael, 1991; Николаев и др., 1996б).

Ожидаемые эффекты влияния серы на состав кристаллизующихся фаз

Таким образом, следуя положениям концепции кислотно-основного взимодействия Коржинского, можно качественно указать направления температурно-композиционных сдвигов для главных породообразующих минералов, которые будут происходить в серонасыщенной системе относительно ее аналога, не содержащего серы. Причем, ярче влияние сульфидной серы должно проявляться в наиболее основных ультрамафитовых расплавах, чем в более кислых дифференциатах. Оливин при увеличении кислотности системы должен обогащаться форстеритовым миналом и обедняться либенбергитовым (табл. 2, рис. 2а). В случае сульфидсодержащей системы на поведение никеля, обусловленное кислотно-основным взаимодействием, будет накладываться его переход в сульфидную фазу. Ортопироксен также должен иметь более магнезиальный состав. Перитектическая реакция между оливином и ортопироксеном должна происходить при более высокой температуре, с участием менее кремнеземистого расплава со сдвигом пропорций реакции в сторону увеличения количества расплава. Причем, из двух сопряженных частей перитектической реакции магнезиальная должна иметь энергетическое преимущественно относительно железистой. Это должно сдвинуть направление тренда суммарной реакции. Для клинопироксена в случае серосодержащей системы можно ожидать увеличения в его составе диопсид-геденбергитовых миналов и уменьшения ферросилитового. Плаггиоклаз, в случае реальности вышеприведенных экстраполяционных оценок показателя основности (табл. 2, рис. 2б), в серосодержащих системах при низкой температуре должен демонстрировать увеличение кальциевости, а в высокотемпературных условиях влияние серы может вызывать обратный эффект. Состав кристаллизующегося шпинелида на присутствие сульфидной серы ответит увеличением содержаний хромитового, а также уменьшением — магнетитового и шпинелевого

миналов. С переходом серосодержащей системы в более низкотемпературную область относительное обогащение шпинелида хромом возможно может смениться на обогащение глиноземом.

В случае сильных различий по кислотности миналов твердого раствора можно предположить возможность реализации обсуждавшегося выше гипотетического случая диаграммы состояния (рис. 4б). Этот эффект, наверное, следует искать при кристаллизации шпинелида в случае раскисления ультраосновного расплава полевым шпатом.

ВЛИЯНИЕ СЕРЫ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Для проверки теоретических рассуждений на экспериментальном материале и предварительной оценки масштаба исследуемого явления необходимы экспериментальные данные по серосодержащим и свободным от серы системам, пригодные для сопоставления. Для поиска этой информации использовались базы экспериментальных данных MELT (Гирнис, 2003), которая на данный момент содержит информацию о более 40000 экспериментов, проведенных в рамках более 1900 исследований и INFOREX (Арискин и др., 1997; Ariskin et al., 1996; Арискин, Бармина, 2000; Ariskin, Barmina, 2004), на сегодня включающую в себя данные 464 публикаций (более 15000 опытов).

Из массива в 3352 серосодержащих эксперимента были отобраны 1285 серонасыщенных опыта, силикатный расплав которых сосуществовал с серосодержащими фазами (сульфиды, ангидрит), как имеющие максимальную концентрацию серы в расплаве. Поскольку большинство этих экспериментальных исследований были направлены на решение других петрологических задач (проблемы растворимости серы в силикатных расплавах, определение формы нахождения серы в силикатных расплавах, определение коэффициентов распределения элементов между сульфидным и силикатным расплавами, исследование смачиваемости сульфидным расплавом и т.д.), то большая часть экспериментов была проведена либо при температурах превышающих температуры кристаллизации силикатных фаз, либо их авторы не приводили информацию о их составе, как не имеющую значения для проводимого ими исследования. Из всего массива данных удалось найти 495 экспериментов из 22 публикаций, содержащих информацию о равновесиях минерал–силикатный расплав для главных породобразующих фаз (оливин, пироксены, плагиоклаз, шпинелид). Эксперименты охватывают широкий спектр природных составов и модельных гаплоглицист нормальной и повышенной щелочности (от хондритов и базальтов до дацитов) и проведены в широком диапазоне температур, давлений и

состава флюида. Информация о них в обобщенном виде приведена в табл. 3.

Для вычленения эффекта серы на кристаллизацию силикатного расплава, сопоставляемые эксперименты должны проводиться над идентичными составами и в близких условиях. Это возможно либо в случае исследований, в которых серонасыщенные и свободные от нее эксперименты проводятся параллельно, либо при исследовании серосодержащих систем, в которых в качестве основы для стартовых смесей были взяты уже ранее изучавшиеся свободные от серы составы. Кроме того, важно, чтобы образование в системе равновесных серосодержащих фаз не влияло на состав расплава. Например, появлению среди продуктов опыта ангидрита может уменьшать содержание кальция в расплаве, что в свою очередь приведет к понижению кальциевости плагиоклаза. В тоже время образование пирротина может сдвинуть железомagneзиевое отношение силикатных фаз. Это особенно актуально при внесении серы в стартовую шихту в элементарном виде. Столь жесткие требования к экспериментам привели к тому, что их количество очень ограничено. Это — буквально единичные пары опытов для оливина (ортопироксена), плагиоклаза и шпинели.

Влияние сульфидной серы на кристаллизацию оливина и ортопироксена

Г. Гаэтани и Т. Гроув провели экспериментальное исследование, направленное на определение коэффициентов распределения между оливином, силикатным и сульфидным расплавами некоторых сидерофильных элементов (Gaetani, Grove, 1997). В экспериментах в качестве стартового был взят уже экспериментально изученный гаплоглицист состав “Fo86” (Ehlers et al., 1992), моделирующий хондритовое вещество. Благодаря этому можно напрямую сравнить кристаллизацию оливина в S-насыщенной и свободной от серы системах. Дополнительно к базовому составу добавлялись 1.5 мас. % синтетического FeS. Эксперименты проводили в той же лаборатории в соответствии с методами, описанными (Ehlers et al., 1992), также при давлении 1 атм и температуре 1350°C. Эксперименты проводились в контролируемых условиях как фугитивности кислорода (от *QFM*-1 до *IQF*), так и фугитивности серы ($-1.0 \leq \lg(f_{S_2}) \leq -2.5$). По результатам экспериментов они пришли к выводу, что уменьшение отношения f_{O_2}/f_{S_2} приводит к уменьшению общего количества кристаллов и к увеличению содержания растворенной S. Это в свою очередь ведет к уменьшению содержания FeO, NiO в расплаве, и соответствующему увеличению концентрации остальных петрогенных элементов. Такое изменение состава расплава приводит к насыщению низко-Sa пироксеном в экспериментах, проведенных в условиях низкого отношения f_{O_2}/f_{S_2} .

Таблица 3. Экспериментальные исследования, содержащие информацию о равновесии пороодообразующих минералов с серосодержащим расплавом

Экспериментальная система	$T, ^\circ\text{C}$	P, kb	$\log(f_{\text{O}_2})$	Летучие компоненты	Состав серосодерж. фазы	Другие равновесные фазы	Кол-во опытов	Цель эксперимент. исследования	Источ-ник
Щелочной оливин- новый базальт Трахиандезит, базальт	1050, 1160	0.001	ND	Dry	(Fe,Ni)S	LQ, OL	11	Определение коэффициента распределения Ni между оливином и сульфидом	[1]
	800–1000	1–4	QFM, NNO, MH, MMO	H ₂ O	Po, Anh	LQ, OL, OP, CP, PL, HB, MI, MT	76	Растворимость серы в силикатных расплавах, формы ее нахождения в зависимости от f_{O_2}	[2]
Гапlobазальт, коматит	1350	0.001	–7.9...–10.6	CO ₂ , CO, SO ₂	SL	LQ, OL, OP, SP	22	Оценка влияния f_{O_2} и f_{S_2} на коэффициенты ряда сидерофильных металлов между сульфидным, силикатным расплавами и оливином	[3]
Дациит	750–900	2.2–3.9	NNO– NNO+2.7	H ₂ O	Po, Anh	LQ, PL, HB, OP, CP, MT, IL, MI	57	Экспериментальная реконструкция преемственных параметров петрогенеза	[4]
Базальт	1370–1410	15	ND	Dry	FeS	LQ, OL, OP, CP	8	Исследовано смачивание оливины сульфидным расплавом	[5]
Андезит, базальт, шел. базальт, синтешел. аналог, гаплогит, составы	1300–1600	9–27	IW-1.0–IW-2.1	Dry	FeS	LQ, OL, OP, CP	30	Изучалась растворимость S в силикатных расплавах	[6]
Базальт	1330	10	–8.9...–9.5	Dry	(Fe,Ni)S	LQ, SP	5	Определения коэффициентов распределения ЭПГ между хромитом, сульфидным и силикатным расплавами	[7]
Дациит	800–900	2	NNO+1.2– NNO+4	H ₂ O	Po, Anh	LQ, HB, PL, MI, MT	13	Экспериментальная реконструкция преемственных параметров петрогенеза	[8]
Базальт	1300–1355	10–16	NNO–MMO	Dry	SL, Anh	LQ, OL, CP, SP	18	Исследовались формы серы в базальтовых расплавах в зависимости от f_{O_2}	[9]
Хондрит	950–1300	0.001	IW-3, COC	Dry	FeS	LQ, OL, OP, SP, ME	2	Моделирование плавления метеоритного вещества	[10]
Андезит	850–950	3.8-4.2	NNO+0.4– NNO+1.2	H ₂ O, CO ₂	Po, Anh	LQ, OP, CP, HB, PL, MT, IL, AP	17	Экспериментальная реконструкция преемственных параметров петрогенеза	[11]
Хондрит	1200–1700	10	IW-1.2–IW-4.8	Dry	FeS	LQ, OL, OP, QU, ME	14	Моделирование ранней планетарной дифференциации	[12]

Таблица 3. Окончание

Экспериментальная система	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кб}$	$\log(f_{\text{O}_2})$	Летучие компоненты	Состав серосодерж. фазы	Другие равновесные фазы	Кол-во опытов	Цель эксперимент. исследования	Источник
Дациит	1000	4	$NNO-1$	H_2O	Pb	LQ, CP	1	Растворимость золота в силикатных расплавах	[13]
Базальт	1050–1250	2	$QFM-2.2$ $QFM+2.2$	$\text{H}_2\text{O}, \text{Cl}$	Pb, Anh	LQ, OL	11	Исследование растворимости сульфидов и сульфатов в базальте	[14]
Дациит	1000	4	$NNO-1.2-3.6$ $NNO+3.6$	H_2O	Pb, Anh	LQ, CP, MT	21	Растворимость золота в силикатных расплавах	[15]
Хондрит	1250	0.001	$IW-1-IW+1$	Dry	(Fe, Ni)S	LQ, OL, OP, SP, ME	5	Моделирование образования брахита путем частичного плавления хондрита	[16]
Базальт	800–1050	20–30	NNO, CCO	H_2O	Pb	LQ, CP, GR, HB, MI	18	Растворимость серы в водосодержащих базальтовых расплавах	[17]
Трахиандезит	840–950	5–15	$CCO-MH$	H_2O	Pb, Anh	LQ, HB, PL, CP, MT, GR	22	Исследование влияния f_{O_2} на форму серы при высоких давлениях	[18]
Синтетические трахиандезиты-базальт, базальт	1310–1850	1–30	$IW-4.6-IW-6.2$	Dry	SL	LQ, OL, OP	29	Исследование фазовых равновесий моделирующих образований лав Меркурия	[19]
Гаплограхиандезиты-базальт, хондрит	1200–1750	0.001–40	$IW-1.5-IW-9.4$	Dry	FeS, (Mg, Ca, Fe)S	LQ, OL, OP, QU, ME	100	Исследование растворимости серы в модельных породах Меркурия	[20]
Трахиандезиты-базальт	1100–1850	5.7–50	$IW-5-IW-7$	Cl	FeS	LQ, OL, OP, CP, ME	11	Исследование фазовых равновесий моделирующих образований лав на Меркурии	[21]
Базальт	1200	10, 15	$QFM-1.8-QFM+1.1$	H_2O	SL, MSS, Anh	LQ, OL	4	Исследование распределения Re и Mo между сульфидами и силикатным расплавом	[22]

Примечания. **Обозначения буферных равновесий:** $QFM - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, $MH - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $IW - \text{FeO} - \text{FeO} - \text{FeO}$, $CCO - \text{CoO} - \text{CoO}$, $ND - \text{NiO} - \text{NiO}$, $QFM - \text{CoO} - \text{CoO}$, $ND - \text{NiO} - \text{NiO}$; **Режим летучих компонентов:** Dry – номинально “сухие опыты”, т.е. проведенные без добавления летучих; **Обозначения серосодержащих фаз:** Pb – пирротин, Anh – ангидрид SL – сульфидный расплав, MSS – моносульфидный твердый раствор; **Обозначения других равновесных фаз:** LQ – силикатный расплав, OL – оливин, OP – ортопироксен, CP – клинопироксен, PL – платиоклаз, HB – роговая обманка, MI – шпиделит, SP – шпинеллит, AP – апатит, QU – кварц, GR – гранат, ME – металл; **Источники:** [11] – (Fleet et al., 1977); [12] – (Luh, 1990); [13] – (Gaelani, Grove, 1997); [14] – (Scailliet, Evans, 1999); [15] – (Holzheid et al., 2000); [16] – (Holzheid, Grove, 2002); [17] – (Sattari et al., 2002); [18] – (Costa et al., 2004); [19] – (Jugo et al., 2005); [10] – (Ford et al., 2008); [11] – (Parat et al., 2008); [12] – (Berthet et al., 2009); [13] – (Jégo et al., 2010); [14] – (Beermann et al., 2011); [15] – (Jégo, Pichavant, 2012); [16] – (Gardner-Vandy et al., 2013); [17] – (Jégo, Dasgupta, 2013); [18] – (Matjuschkin et al., 2016); [19] – (Namur et al., 2016a); [20] – (Namur et al., 2016b); [21] – (Vander-Kaaden, McCubbin, 2016); [22] – (Feng, Li, 2019).

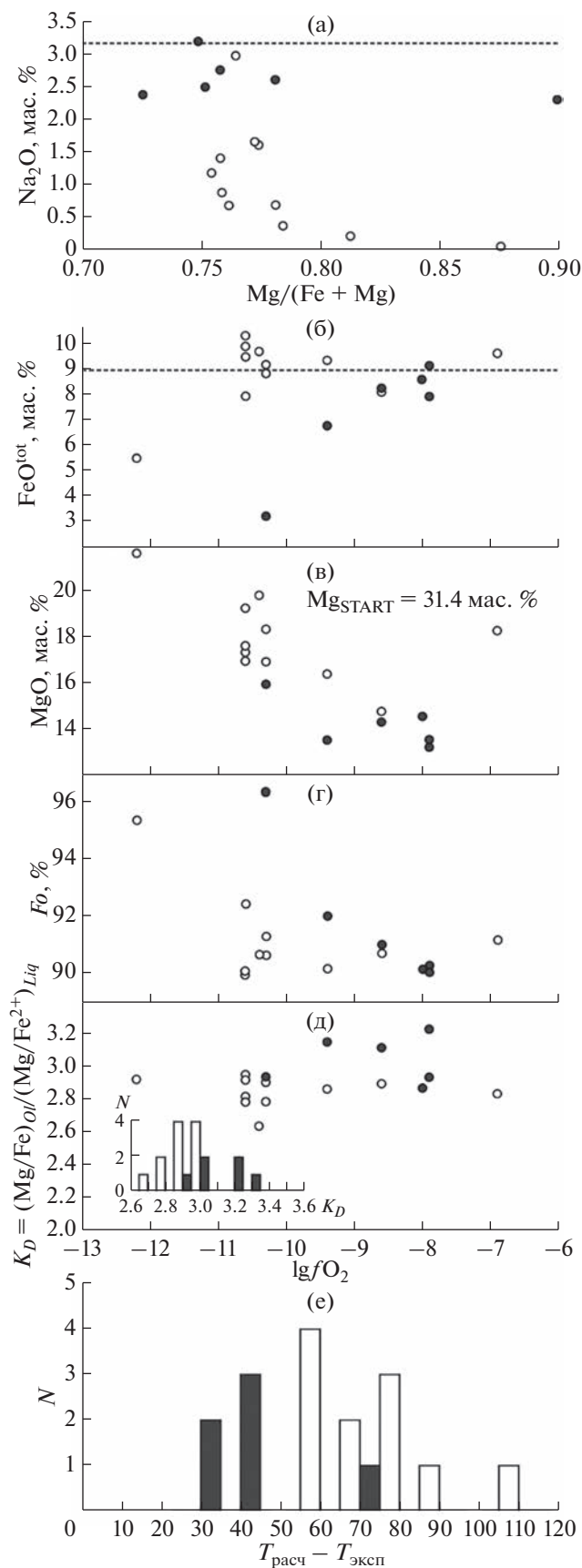


Рис. 5. Влияние сульфидной серы на равновесие оливин-расплава на примере экспериментального исследования гапобазальтового состава “*Fo86*” при 1 атм. Эксперименты свободные от серы (Ehlers et al., 1992) — белое; серонасыщенные опыты (Gaetani, Grove, 1997) — черное. а — вариации натрия в экспериментальных стеклах относительно их магнезиальности, отражающие его потери в процессе эксперимента. Пунктирная линия отвечает содержанию натрия в стартовом составе; б—д — вариации результатов экспериментов в зависимости от фугитивности кислорода: б — вариации общего железа в экспериментальных стеклах. Пунктирная линия отвечает содержанию железа в стартовом составе; в — вариации магния в экспериментальных стеклах; г — вариации состава оливина; д — вариации коэффициента сокристаллизации Mg и Fe между оливином и расплавом. На врезке те же данные в форме гистограммы; е — отклонения расчетных температур ликвидуса Ol , полученных с помощью геотермометра (Ford et al., 1983), от экспериментальной температуры в 1350°C.

При детальном сравнительном анализе результатов двух обсуждаемых экспериментальных серий бросается в глаза малые потери натрия в серии сульфидонасыщенных экспериментов, которые не превышают 20 отн. %. Тогда как в не содержащих серу опытах (Ehlers et al., 1992), фиксируются от половины до практически полной потери первоначального стартового количества натрия в 3.19 мас. %. Систематический характер этого явления демонстрирует рис. 5а. Потери Na из расплава — давняя проблема экспериментальной петрологии, особенно ярко проявляющаяся в опытах, проводимых методом петли в токе газов, определяющих редокс-условия. Наблюдаемые систематические различия этих серий позволяют высказать предположение, что сера как кислотный компонент подавляет испарение Na из расплава. Такая интерпретация хорошо согласуется с выводами, полученными при исследовании кислотно-основного взаимодействия в процессе испарения щелочных компонентов из расплавов хондр (Яковлев, Шорников, 2022). В силу этого, для дальнейшего сравнения серий (на рис. 5б–5д) составы расплава были пересчитаны на безнатровый базис.

В процессе уравнивания экспериментальных загрузок в разных окислительно-восстановительных условиях могло происходить изменение состава экспериментального расплава за счет образования новых фаз (оливин, следовые количества пироксена, металлическое железо), что требует анализа для корректности последующих выводов. Однако, отсутствие значимых потерь железа в расплавах для большинства опытов обеих серий (рис. 5б) свидетельствует что образование металлического железа происходило только в самых восстановленных экспериментах. Для серонасыщенной серии характерны расплавы с систематически более низким содержанием Mg (рис. 5в), что соответствует более магнезиально-

му составу равновесного оливина. Действительно, на диаграмме $\lg(f_{O_2})$ – Fo (рис. 5г) фигуративные точки разных серий образуют обособленные тренды. Эксперименты проведенные в рамках свободной от серы системы демонстрируют тренд, имеющий нисходящую ($\lg(f_{O_2}) < -10$) и восходящую ($\lg(f_{O_2}) > -10$) ветви. Восходящая ветвь тренда образована экспериментами в которых отсутствует металлическое железо и повышенная магнезиальность оливина обеспечивается частичным переходом железа в трехвалентное состояние, не входящее в состав оливина. Серонасыщенные эксперименты проявляют только нисходящий тренд, смещенный в более окисленную область диаграммы. В восстановительной области это соответствует увеличению содержания Fo на 2–5 мол. %, с тенденцией уменьшения этого эффекта по мере увеличения окисленности системы. Ожидается систематический сдвиг наблюдается и для коэффициента сокращения кристаллизации Mg и Fe между оливином и расплавом $K_D = X_{Mg}^{Ol} X_{Fe^{2+}}^{Liq} / X_{Fe}^{Ol} X_{Mg}^{Liq}$ (рис. 5д), который в среднем составляет 2.850 ± 0.089 для расплавов свободных от серы и 3.043 ± 0.145 для сульфидонасыщенных систем. Средние значения коэффициента сокращения кристаллизации, выраженного обратной величиной будут составлять 0.351 ± 0.011 и 0.329 ± 0.016 , соответственно. Такое различие коэффициентов сокращения кристаллизации обуславливает в серонасыщенной системе сдвиг состава оливина в магнезиальную сторону до 1.7 номера по форстериту относительно Fo_{86} системы, не содержащей серу.

Для оценки влияния сульфидной серы на температуру кристаллизации оливина был использован геотермометр минерал–расплав (Ford et al., 1983). Результаты расчетов приведены на рис. 5е в виде гистограммы отклонений ($\Delta T = T_{расч} - T_{эксп}$) от единой для обеих серий экспериментальной температуры в 1350°C . Среднее отклонение для экспериментов свободных от серы составляет $70.9 \pm 16.7^\circ\text{C}$, тогда как серонасыщенные эксперименты демонстрируют среднее отклонение в $46.6 \pm 17.2^\circ\text{C}$. Это позволяет полагать, что насыщение базальтового расплава серой будет приводить к понижению ликвидуса оливина на 20 – 25°C .

Таким образом, наблюдаемые в серонасыщенных опытах систематические сдвиги состава оливина и его ликвидусной температуры, хоть и невелики по абсолютному значению, но полностью соответствуют теоретически предсказанному тренду. Это делает неприемлемой практику использования зависимости (Roeder, Emslie, 1970), калиброванной на свободных от серы экспериментах, в качестве критерия равновесности серосодержащих опытов (Jugo et al., 2005).

О. Намюр с соавторами (Namur et al., 2016a) исследовали влияние серы на кристаллизацию

двух модельных составов аппроксимирующих базальты Меркурия. Для каждого состава проводились две серии опытов: как в серонасыщенных, так и в не содержащих серы условиях. Эксперименты проводились при номинально сухих условиях субликвидусных температур в широком интервале давлений (1 – 30 кбар) и сильно восстановительных условиях, впоследствии теоретически оцененных в 5 – 8 лог. ед. ниже буферного равновесия IW . В силу очень низкой фугитивности кислорода практически все железо находилось в виде металлической или сульфидной фаз, а силикатные минералы представлены почти чистыми форстеритом и энстатитом. В результате этих экспериментов было установлено сильное влияние серы. В системах без серы P – T параметры точки оливин–пироксенового ликвидусного равновесия в зависимости от исследованного валового состава составляют 13 кбар – 1450°C и 17 кбар – 1560°C . При добавлении в систему серы (в виде смеси 0.25FeO , 0.5FeS и 0.25S) эти параметры понижаются до 7.5 кбар – 1385°C и 8 кбар – 1480°C , соответственно. При этом температура ликвидуса как оливина, так и пироксена в серонасыщенных условиях понижаются на 15 – 20°C . Это хорошо согласуется с меньшей степенью закристаллизованности сульфидонасыщенных опытов при 1 – 5 кбар относительно их не содержащих серу аналогов. Проведенная Намюром с соавторами (2016a) реконструкция фазовых диаграмм показывает, что при давлениях более 7 – 8 кбар сера вызывает существенное сокращение поля совместной кристаллизации оливина и ортопироксена, а это неизбежно должно повлечь изменения котектических пропорций. Несмотря на то, что при более низких давлениях их эксперименты были ограничены только полем кристаллизации оливина, можно с уверенностью полагать существование соответствующих изменений конфигурации поля перитектических взаимоотношений оливина и ортопироксена, а, следовательно, и их пропорций.

Влияние сульфидной серы на кристаллизацию плаггиоклаза

Эксперименты, пригодные для прямого сопоставления были найдены только в двух публикациях (Parat et al., 2008; Scaillet, Evans, 1999). Эти исследования были нацелены на решение частных петрологических проблем – экспериментальной реконструкции предэруптивных физико-химических параметров серонасыщенных магм среднего состава конкретных вулканогенных комплексов.

Исследование Ф. Пара с соавторами (2008) основано на экспериментах с андезитовой системой, моделирующей одну из туфовых свит Колорадо. Две пары опытов (RUN#2–RUN#45 и RUN#20–RUN#36) проводились при давлении 4 кбар, при температуре 900 и 850°C в присут-

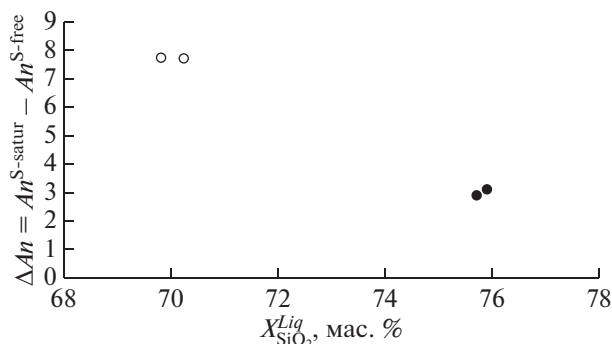


Рис. 6. Различия кальциевости плагиоклаза в сульфидонасыщенных и свободных от серы расплавах в зависимости от содержания в них кремнезема. Данные (Parat et al., 2008) — белое; данные (Scaillet, Evans, 1999) — черное.

ствии флюида H_2O и CO_2 , при фугитивности кислорода $NNO + 1$. Для проведения серонасыщенных экспериментов в контейнер добавлялась элементарная сера в количестве 1 мас. %. Серосодержащая фаза в продуктах экспериментов представлена каплями пирротинового расплава.

Б. Скайлет и Б. Эванс (1999) проводили кристаллизационные эксперименты на дацитовом составе вулкана Пинатубо (Филиппины). Две пары экспериментов (RUN#16–RUN#17 и RUN#18–RUN#19) проведены при давлении 2.2 кбар и температуре $776^\circ C$, в водонасыщенных условиях и фугитивности кислорода соответствующей NNO и $NNO + 1$. Как и в предыдущем случае сера в экспериментальный реактор добавлялась в элементарном виде (чуть более 1 мас. %), которая при установлении равновесия переходила в пирротин.

При сравнении результатов параллельных экспериментов можно сделать вывод о том, что добавление серы в андезитовый расплав приводит к увеличению кальциевости плагиоклаза ($an\#$) на 7.7–7.8 номера, его количество в расплаве уменьшается на 40–60 отн. %, что приводит к уменьшению закристаллизованности породы на 9.4–18.4 мас. %, и уменьшению ее цветного индекса ($Pl/(Hb + Pl)$) с 0.62 до 0.42 на фоне слабых изменений количества роговой обманки. При добавлении серы в расплав дацита показатель $an\#$ увеличивается на 2.9–3.1 мол. %, а изменение закристаллизованности системы, количества плагиоклаза и цветное число демонстрируют небольшие, иногда противонаправленные вариации, находящиеся, по-видимому, на уровне погрешности их определения. Уменьшение влияния серы с ростом общей кислотности системы (рис. 6) хорошо укладывается в представления о кислотно-основном взаимодействии: его энергетический эффект понижается по мере выравнивания показателей основности реагентов. Руководствуясь этой логикой можно полагать, что в ультрабазит-базитовых системах,

как более основных, влияние серы на кристаллизацию плагиоклаза будет еще больше.

Влияние сульфидной серы на кристаллизацию шпинелида

Представление о влиянии серы на кристаллизацию шпинелида можно получить благодаря экспериментальной работе Саттари с соавт. (Sattari et al., 2002). Целью этого исследования было определение коэффициентов распределения платиноидов между шпинелидом, силикатным и сульфидным расплавами при температуре $1330^\circ C$ и давлении 10 кбар. Были представлены результаты 5 номинально сухих опытов в которых единственной кристаллической фазой был хромшпинелид.

В качестве стартового состава был принят ранее хорошо экспериментально изученный базальт 401 (Roeder, Reynolds, 1991), на примере которого исследовалось влияние на равновесие хромшпинелид — расплав вариаций фугитивности кислорода и содержания хрома в системе при температуре 1200 – $1300^\circ C$ и давлении в 1 атм и 10 кбар. Сопоставление результатов этих исследований позволяет провести сравнение кристаллизации шпинелида из идентичного расплава как в свободной от серы, так и в сульфидонасыщенной системах. Из выборки 26 опытов (24 при 1 атм и 2 при 10 кбар) при дальнейшем сравнительном анализе были исключены 3 сильно окисленных 1-атм эксперимента ($f_{O_2} > NNO$) и один высокотемпературный опыт продолжительностью менее 24 часов, как возможно неравновесный.

В силу того, что опыты проводились при различных температурах, широком диапазоне f_{O_2} и различными содержаниями хрома, которые являются мощными факторами, влияющими на состав хромшпинелида, непосредственно сравнивать между собой результаты экспериментов невозможно. Для сравнительного анализа использовались расчеты проведенные по модели равновесия шпинелид–расплав SPINMELT-2 (Николаев и др., 2018аб), которая была откалибрована на экспериментах, свободных от серы. Моделировались равновесные температура и состав шпинелида соответствующие составу расплава и условиям каждого опыта. В качестве меры для сравнения была выбрана величина отклонения расчетных параметров от экспериментальных ($\Delta = \text{расч} - \text{эксп}$).

Результаты расчетов приведены на рис. 7 в виде серии гистограмм. Эксперименты, не содержащие серу, воспроизводятся моделью с практически симметричным разбросом, который незначительно превосходит ее заявленную точность ($23^\circ C$ по температуре, для Cr и Al — 3 ат. %, для Mg, Fe^{2+} и Fe^{3+} — 0.8 ат. %). Напротив, опыты с серонасыщенными расплавами демонстрируют систематические отклонения, которые следует интерпре-

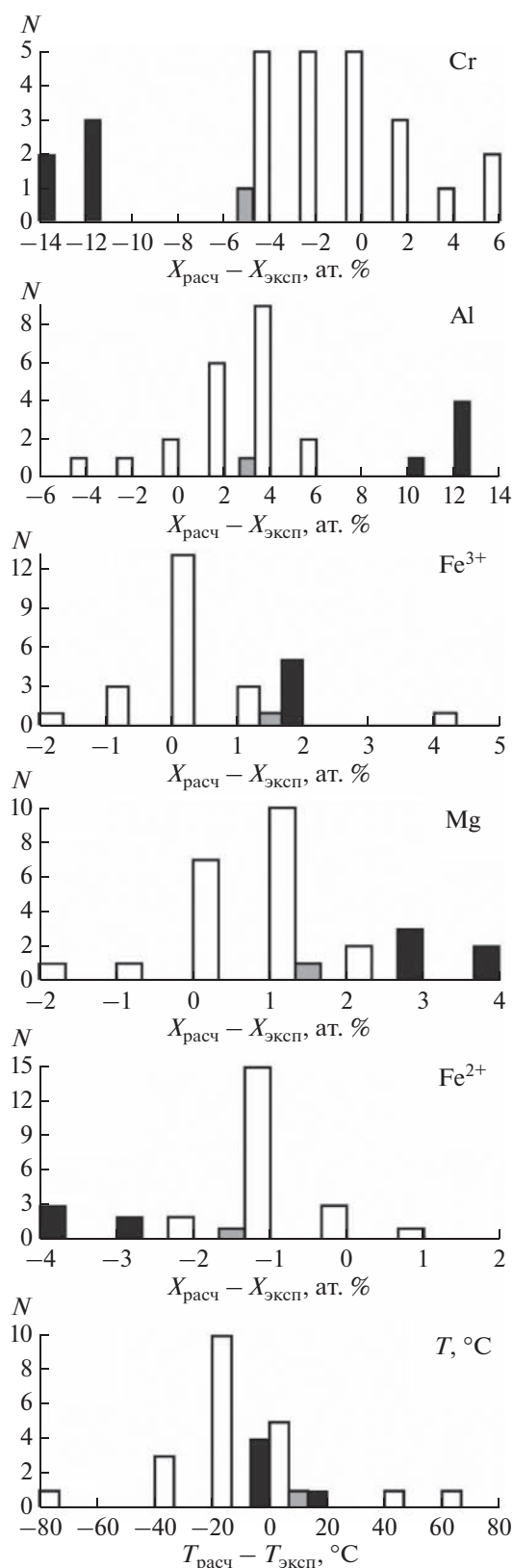
Рис. 7. Влияние сульфидонасыщенных условий на кристаллизацию шпинелида на примере экспериментального исследования базальта 401. Эксперименты свободные от серы (Roeder, Reynolds, 1991): белое — эксперименты при 1 атм, серое — при 10 кбар; серонасыщенные опыты (Sattari et al., 2002) при 10 кбар — черное. Гистограммы демонстрируют систематические различия экспериментальных и расчетных параметров шпинелида, полученных при моделировании равновесия шпинелид-расплав с помощью программы SPINMELT-2.1.

тировать как результат направленного влияния сульфидной серы. Для части параметров эти отклонения не велики и находятся на грани точности расчета, но для части компонентов они значительны: $\Delta T = 18.4 \pm 3.6^\circ\text{C}$, $\Delta \text{Cr} = -12.0 \pm 0.8$, $\Delta \text{Al} = 11.1 \pm 0.8$, $\Delta \text{Fe}^{3+} = 1.0 \pm 0.04$, $\Delta \text{Fe}^{2+} = -3.2 \pm 0.2$, $\Delta \text{Mg} = 3.1 \pm 0.3$ ат. %. Таким образом, можно утверждать, что появление сульфидной серы в системе понижает ликвидусную температуру шпинелида, и в его составе понижает содержания Al, Fe^{3+} и Mg, но повышает содержания Cr и Fe^{2+} . Установленные эффекты находятся в согласии с проведенным выше теоретическим анализом: появление серы влечет увеличение содержания наиболее основного минала (в данном случае хромита) и обеднение твердого раствора кислотными миналами, пропорционально их содержанию и степени близости к самому кислотному.

О влиянии серы на кристаллизацию биотита

Ф. Коста, Б. Скайлет и М. Пичаван провели экспериментальное исследование (Costa et al., 2004) дацитовой лавы влк. Сан-Педро (Чилийские Анды). В дополнение к основному массиву экспериментов, не содержащих серу, было выполнено некоторое количество серосодержащих опытов. Вся экспериментальная серия ($800\text{--}950^\circ\text{C}$, 2 кбар, 4.5–5.5 мас. % воды) проведена в окислительных условиях между NNO и $NNO+3.5$, поэтому главной серосодержащей фазой являлся ангидрит и только в наиболее восстановленных опытах ($NNO+1.2\text{--}NNO+1.4$) наблюдалось совместное существование ангидрита и пирротина. Авторы исследования установили, что во всех экспериментах, допускающих прямое сопоставление (например, #94–#89s, #94–#95s, #133–#137s), устойчива базовая минеральная ассоциация дацита (роговая обманка + ортопироксен + плагиоклаз), тогда как биотит стабилен только в экспериментах с добавлением >0.1 мас. % S. То есть, увеличение содержания серы расширяет поле стабильности биотита.

Таким образом, сопоставление экспериментальных данных, несмотря на их ограниченное количество, приводит к выводу, что наблюдаемые эффекты хорошо укладываются в теоретически предсказанные тренды. Это позволяет при-



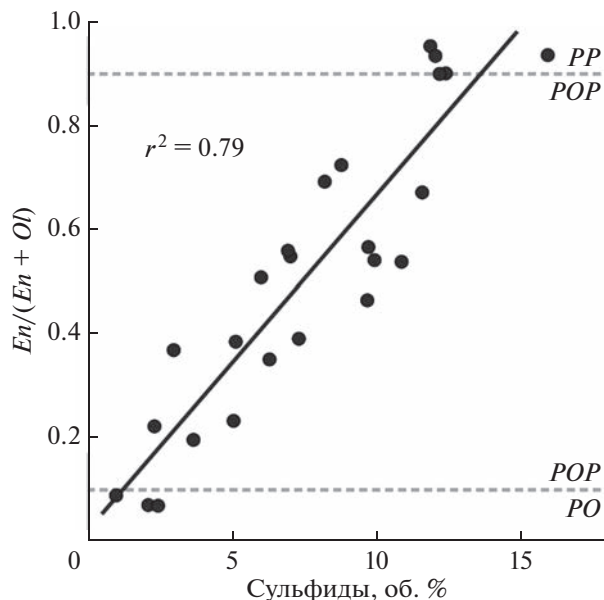


Рис. 8. Модальная доля энстатита в сравнении с модальным содержанием сульфидов для 25 хондр типа I хондрита CV3 Вигарано по данным (Margarocchi, Libourel, 2013); PO, POP и PP – оливин-пироксеновые, оливин-пироксен-пироксеновые и пироксен-пироксеновые хондры, соответственно.

знать перспективной постановку задачи учета влияния серы на кристаллизацию породообразующих минералов на всем имеющемся массиве серосодержащих экспериментов (3352 опыта) методами многомерной статистики.

ПРИМЕРЫ ВЛИЯНИЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПРИРОДНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В данном разделе приведены природные наблюдения, почерпнутые в литературе, которые могут быть рассмотрены с точки зрения влияния сульфидной серы на кристаллизацию силикатной системы. Сложность поиска таких примеров связана: во-первых, с необходимостью иметь достаточно детальное геолого-геохимическое описание объектов, позволяющее не только вычленить эффект серы, но и в случае необходимости переинтерпретировать имеющийся фактический материал; во-вторых, с редко встречающейся в природе ситуаций, когда можно сравнивать породы непосредственно, то есть когда условия их образования отличаются только влиянием серы. Облегчало задачу поиска выявленные выше теоретические и экспериментальные представления о направленности этого процесса.

Хондрит Вигарано

Влияние серы на пропорции кристаллизации оливина и ортопироксена может быть продемон-

стрировано на материале детального минералогического и петроструктурного исследования порфировых хондр метеорита Вигарано (CV3), проведенного И. Маррокки и Г. Либурелем (Margarocchi, Libourel, 2013). Количественный петроструктурный анализ 25 хондр I типа проводился с помощью обработки EDX-карт по Mg, Si, Fe, Ni и S, который позволил установить модальные содержания силикатных фаз (оливин, пироксен, мезостазис) и сульфидов. Весь комплекс полученной в обсуждаемом исследовании петрологической информации показывает, что сульфиды генетически связаны с низкокальциевым пироксеном процессами высокотемпературного формирования хондр, и не могут быть образованы в результате термального, ударного или гидротермального метаморфизма во время охлаждения хондр или родительского тела. Было установлено, что капли троилита в основном расположены во внешней зоне кристаллов низкокальциевого пироксена. Кроме того, отмечено, что количество капель троилита увеличивается с ростом содержания низкокальциевого пироксена (рис. 8).

Интерпретируя наблюдаемую картину, И. Маррокки и Г. Либурель предположили, что эволюция расплавов хондр (или их зон) в сторону более кремниевого состава, от оливин-порфировых к пироксен-порфировым, происходит из-за высокого парциального давления SiO в окружающем небулярном газе. Это вызывает насыщение FeS в пироксен-порфировых хондрах при гораздо более низком содержании S, чем в оливин-порфировых, что приводит к сокристаллизации сульфида железа и низкокальциевого пироксена.

Учитывая все вышесказанное, можно предложить альтернативное объяснение: появление в системе серы смещает пропорции кристаллизации расплава хондр в сторону энстатита, и тем большему, чем больше серы оказывается в системе. Такой подход кажется более реалистичным, так как с физико-химической точки зрения трудно представить силикатный расплав, содержащий 10–15% растворенного сульфида.

Cu–Ni–PGE месторождение Сакатти

Влияние серы на кристаллизацию шпинелида можно продемонстрировать на примере крупного Cu–Ni–PGE месторождения Сакатти (Brownscombe et al., 2015), обнаруженного в пределах Центрально-Лапландского зеленокаменного пояса, в его центральной структуре Колари–Киттиля–Соданкюля (Сев. Финляндия), среди метапелитов и кварцитов палеопротерозойского возраста. Оно представляет собой месторождение магматических сульфидов, приуроченное к слабо дифференцированному перидотитовому массиву, который погружается на СЗ с подтвержденной протяженностью погружения более 1100 м и максимальной мощностью свыше 400 м. Интрузив-

ное тело сложено орто-мезо-адкумулятами, представленными дунитами и гарцбургитами. Рудная минерализация приурочена к нижней части тела и представлена как вкрапленными сульфидами, так и несколькими массивными сульфидными линзами, мощность которых может достигать 25 м. Верхняя часть тела сложена неминерализованными гарцбургитами. Вариации состава хромшпинелида по разрезу интрузива по данным (Silventoinen, 2020), основанным на образцах керна скв. 17MOS8168 показаны на рис. 9. Хромшпинелиды нижней части разреза, содержащей сульфидную минерализацию, обладают более высокими значениями хромистости и меньшей окисленностью железа относительно шпинелидов верхней не минерализованной части разреза (рис. 9а). Широкие вариации Mg/Fe^{2+} шпинелидов, в целом, и приуроченность наиболее магнезиальных индивидов к верхней не минерализованной части разреза, говорят о потере первичномагматических значений при близосидусном переуравновешивании (рис. 9б). Однако, различия двух групп составов в соответствии с теоретическими прогнозами и экспериментальными данными достаточно показательны.

Йоко-Довыренский расслоенный интрузив

Влияние сульфидной серы на окислительно-восстановительный режим магматического процесса можно рассмотреть на примере позднерифейского Йоко-Довыренского ультрамафит-мафитового расслоенного плутона Сев. Прибайкалья (Ariskin et al., 2018). Интрузив сформировался в составе Сыннырской рифтогенной ассоциации на ЮЗ замыкании Олоkitского прогиба среди терригенных, известняково-доломитовых и паралических пиритоносных углеродистых пород рифея. Площадь эрозионного среза плутона составляет 26×3.5 км. Вертикальный разрез центральной части интрузива включает придонный приконтактный горизонт плагиоперидотитов (150–200 м), который сменяется последовательностью кумулятивных пород расслоенной серии (снизу вверх): примерно 1/3 разреза сложена бронзит-эндриопсид-плагиоклаз содержащими дунитами и лерцолитами, 1/3 — троктолитами от мелано- до лейкоразностей, верхняя часть разреза представлена габброидами эволюционирующими от оливиновых габбро, через оливиновые и безоливиновые габбронориты, к пижонит-содержащим габбро в прикровельной части. На флангах интрузива контрастность расслоенной серии снижается: дуниты выклиниваются, в разрезе преобладают меланотроктолиты и лейкогабброиды. В придонной части плутона среди перидотитов установлены протяженные линзовидные и гнездовые проявления малосульфидной, иногда сидеронитовой минерализации. В северо-восточном замыкании разведано забалансовое Байкальское месторождение сульфидных Cu–Ni–Fe руд.

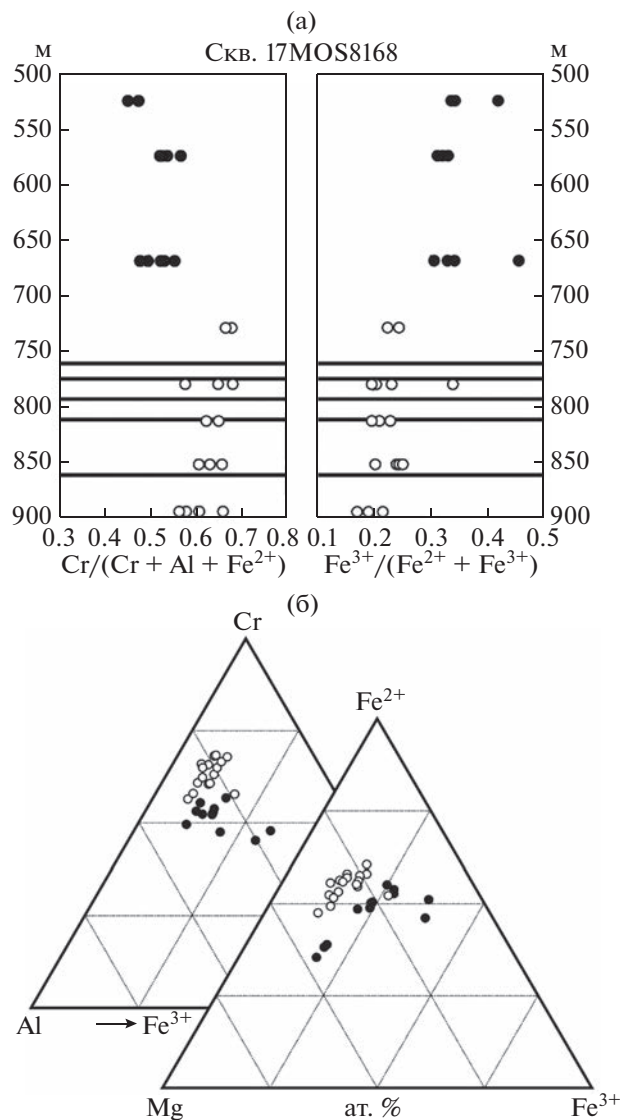


Рис. 9. Вариации состава хромита на Cu–Ni–PGE месторождении Сакатти (Финляндия) в керне скв. 17MOS8168 по данным (Silventoinen, 2020): (а) по разрезу, вскрытому скважиной; черными жирными линиями отмечены горизонты массивных сульфидных руд (вне масштаба); (б) те же составы на тройных диаграммах состава Al–Cr–Fe³⁺ и Mg–Fe²⁺–Fe³⁺; белые кружки — хромиты из разреза, содержащего сульфидную минерализацию, черные — хромиты неминерализованной части разреза.

Для оценки окислительно-восстановительных условий кристаллизации магм Йоко-Довыренского расслоенного интрузива использовался $Ol-Sp f_{O_2}$ -барометр (Николаев и др., 2016). В основе оксибарометрических расчетов (Фомин и др., 2012) лежат данные по составам включений хромшпинелида в зёрнах кумулюсного оливина из пород ЮЗ части плутона (нижняя часть разреза “Йоко” (Ariskin et al., 2017)). Полученные оценки

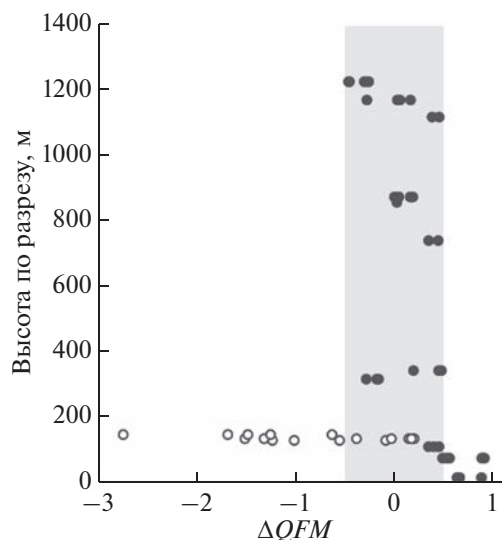


Рис. 10. Оценка фугитивности кислорода по оксибарометру (Николаев и др., 2016) в породах нижней и средней части разреза Йоко-Довыренского расслоенного интрузива (Сев. Прибайкалье) по данным (Фомин и др., 2012). Белыми точками показаны оценки для образцов, содержащих троилитовую минерализацию.

фугитивности кислорода показаны на рис. 10 и демонстрируют вариации, соответствующие интервалу $QFM \pm 0.5$, что соответствует точности оксибарометра. Однако в нижней части (~130 м от нижнего контакта) для трех перидотитов установлена значительно более низкая фугитивность кислорода — на 2–3 лог. ед. ниже буфера QFM . Этот сдвиг коррелирует с накоплением в этих породах сульфидной фазы троилитового состава.

Весьма маловероятно, чтобы на момент образования пород, в соседних горизонтах кумулятивной толщи, режим кислорода отличался на два порядка. Очевидно, что калиброванный на свободных от серы экспериментах оксибарометр показывает фиктивные заниженные значения. Окислительно-восстановительный потенциал (активность электрона) в этой ситуации зависит не только от фугитивности кислорода, но и от активности серы, которая в простых термодинамических системах является функцией температуры, давления и содержания серы.

Еще один аспект пород Йоко-Довыренского интрузива следует упомянуть в связи с затронутой в данной статье проблематикой: пространственной связи сульфидов и флогопита в породах плутона. В породах нижней приконтактной зоны массива, содержащих сульфидную минерализацию, часто наблюдаются выделения флогопита (Кислов, 1998). Появление флогопита в породах возможно связано не только с наличием повышенных количеств воды при образовании приконтактных пород массива, но и с расширением поля ста-

бильности слюды под влиянием серы, которое наблюдалось в экспериментах (Costa et al., 2004).

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведен предварительный анализ влияния сульфидной серы на кристаллизацию магматических систем ультраосновного, основного и среднего состава нормальной щелочности. На основе принципа кислотно-основного взаимодействия Коржинского показана направленность этого эффекта при кристаллизации породообразующих фаз.

Для проверки теоретических построений был проведен систематический поиск опубликованных экспериментальных данных допускающих прямое сопоставление сульфидонасыщенных и свободных от серы опытов. Несмотря на очень ограниченное количество таких экспериментов, их результаты хорошо укладываются в теоретически предсказанные тренды. Анализ экспериментальных данных позволил в общем оценить масштабы явления — для некоторых минералов понижение температуры ликвидуса достигает 20–30°C, сдвиг состава до 10–12 ат. % и значительно изменяются пропорции кристаллизации.

Для ряда природных объектов из литературы почерпнуты наблюдения, которые следует интерпретировать как проявления влияния серы, что дает дополнительное подтверждение реальности этого эффекта.

Полученные результаты приводят к выводу, что влияние серы на кристаллизацию силикатных магм значимо. А это, как минимум, требует большой осторожности при использовании для серосодержащих систем петрологических зависимостей, калиброванных на свободных от серы экспериментах.

Автор выражает благодарность к. г.-м. н. О.И. Яковлеву (ГЕОХИ РАН) за в высшей степени полезные обсуждения и консультации по затронутой в данной статье проблематике, д. г.-м. н. А.В. Гирнису (ИГЕМ РАН) за предоставленную свежую версию базы экспериментальных данных MELT и д. г.-м. н. О.А. Луканину (ГЕОХИ РАН) за детальные редакционные комментарии, позволившие улучшить текст рукописи.

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арискин А.А., Бармина Г.С. (2000) *Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм* (ред. И.Д. Рябчиков). М.: Наука, 363 с.
- Арискин А.А., Мешалкин С.С., Альмеев Р.Р., Бармина Г.С., Николаев Г.С. (1997) Информационно-поисковая система ИНФОРЭКС: анализ и обработка экспериментальных данных по фазовым равновесиям изверженных пород. *Петрология*. 5(1), 32–41.

- Арискин А.А., Фомин И.С., Жаркова Е.В., Кадик А.А., Николаев Г.С. (2017) Окислительно-восстановительный режим формирования ультрамафитов и габброидов Йоко-Довыренского массива (по результатам измерений собственной летучести кислорода в оливине). *Геохимия*. (7), 579-593.
- Ariskin A.A., Fomin I.S., Zharkova E.V., Kadik A.A., Nikolaev G.S. (2017) Redox Conditions During Crystallization of Ultramafic and Gabbroic Rocks of the Yoko-Dovyren Massif (Based on the Results of Measurements of Intrinsic Oxygen Fugacity of Olivine). *Geochem. Int.* **55**(7), 595-607.
- Гирнис А.В. (2003) Равновесие оливин-ортопироксен-расплав как термобарометр для мантийных магм. *Петрология*. **11**(2), 115-127.
- Древинг В.П., Калашников Я.А. (1964) Правило фаз с изложением основ термодинамики. М.: Изд-во Моск. ун-та, 455 с.
- Жариков В.А. (2005) Основы физической геохимии. М.: Изд-во Моск. ун-та / Наука, 654 с.
- Кислов Е.В. (1998) Йоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 265 с.
- Коптев-Дворников Е.В., Арьяева Н.С., Бычков Д.А. (2012) Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах. *Петрология*. **20**(5), 1-18.
- Коржинский Д.С. (1959) Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. *ДАН СССР*. **128**(2), 383-386.
- Коржинский Д.С. (1960) *Кислотность — щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов*. в кн. *Магматизм и связь с ним полезных ископаемых*. М.: Изд-во АН СССР, 21-30
- Коржинский Д.С. (1965а) *Вывод термодинамических потенциалов открытых систем с внешне задаваемыми кислотностью и восстановленностью*. *Проблемы геохимии*. М.: Наука, 128-136.
- Коржинский Д.С. (1965б) *Кислотно-основное взаимодействие компонентов в расплавах. Исследование природного и технического минералообразования*. М.: Наука, 5-9.
- Коржинский Д.С. (1973) *Теоретические основы анализа парагенезисов минералов*. М.: Наука, 288 с.
- Коржинский Д.С. (1978) Зависимость степени окисления железа в магме от щелочности. *ДАН СССР*. **238**(4), 948-950.
- Маракушев А.А. (1976а) Кислотно-щелочные свойства безводных силикатов и алюмосиликатов. Записки Всероссийского Минералогического Общества Сер. 2. **105**(5), 562-579.
- Маракушев А.А. (1976б) Метод термодинамического расчета показателей основности горных пород и минералов. Бюллетень Моск. Общества Испытателей Природы, Отд. Геологический. **11**(1), 5-25.
- Маракушев А.А. (1978) *Термодинамический расчет показателей основности химических элементов и простых окислов* // В кн. *Очерки физико-химической петрологии, вып. VII, (отв. ред.: Жариков В.А., Федькин В.В.)*, М.: Наука, 41-82.
- Маракушев А.А. (1979) *Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты)*. М.: Наука, 261 с.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) *Справочник термодинамических величин (для геологов)*. М.: Атомиздат, 240 с.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2018а) SPINMELT-2.0: Численное моделирование равновесия шпинелид-расплав в базальтовых системах при давлениях до 15 кбар. I. Формулировка, калибровка и тестирование модели. *Геохимия*. (1), 28-49.
- Nikolaev G.S., Ariskin A.A., Barmina G.S. (2018a) SPINMELT-2.0: Simulation of Spinel-Melt Equilibrium in Basaltic Systems under Pressures up to 15 Kbar: I. Model Formulation, Calibration, and Tests. *Geochem. Int.* **56**(1), 24-45.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2018б) SPINMELT-2.0: Численное моделирование равновесия шпинелид-расплав в базальтовых системах при давлениях до 15 кбар. II. Описание программы, топология модельной системы хромшпинелид-расплав и её петрологические приложения. *Геохимия*. (2), 135-146.
- Nikolaev G.S., Ariskin A.A., Barmina G.S. (2018b) SPINMELT-2.0: Simulation of Spinel-Melt Equilibrium in Basaltic Systems under Pressures up to 15 Kbar: II. Description of the Program Package, the Topology of the Cr-spinel-Melt Model System, and Petrological Implications. *Geochem. Int.* **56**(2), 125-135.
- Николаев Г.С., Борисов А.А., Арискин А.А. (1996а) Новые f_{O_2} — барометры для закалочных стекол различных петрохимических серий. *Геохимия*. (9), 836-839.
- Nikolaev G.S., Borisov A.A., Ariskin A.A. (1996a) New f_{O_2} -Barometers for Quenched Glasses of Various Petrochemical Series. *Geochem. Int.* **34**(9), 753-756.
- Николаев Г.С., Борисов А.А., Арискин А.А. (1996б) Расчет соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в магматических расплавах: Тестирование и дополнительная калибровка эмпирических уравнений для различных петрохимических серий. *Геохимия*. (8), 713-722.
- Nikolaev G.S., Borisov A.A., Ariskin A.A. (1996b) Calculation of the Ferric-Ferrous Ratio in Magmatic Melts: Testing and Additional Calibration of Empirical Equations for Various Magmatic Series. *Geochem. Int.* **34**(8), 641-649.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С., Назаров М.А., Альмеев Р.Р. (2016) Тестирование *Ol-Оpx-Sp* оксибарометра Балльхауса-Берри-Грина и калибровка нового уравнения для оценки окислительного состояния расплавов, насыщенных оливином и шпинелидом. *Геохимия*. (4), 323-343
- Nikolaev G.S., Ariskin A.A., Barmina G.S., Nazarov M.A., Almeev R.R. (2016) Test of the Ballhaus-Berry-Green *Ol-Opx-Sp* Oxybarometer and Calibration of a New Equation for Estimating the Redox State of Melts Saturated with Olivine and Spinel. *Geochem. Int.* **54**(4), 301-320.
- Усанович М.И. (1939) О кислотах и основаниях. *Журн. Общей Химии*. **9**(2), 182-192.
- Усанович М.И. (1970) *Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. Избранные труды*. Алма-Ата: Наука, 363 с.
- Фомин И.С., Николаев Г.С., Арискин А.А., Жаркова Е.В. (2012) Сопоставление методик оценки окислительно-восстановительных условий и температур закрытия систем оливин-хромшпинелид для пород Йоко-Довыренского расслоенного интрузива. *Материалы Второй научной молодежной школы "Новое в познании"*

процессов рудообразования” 11–13 декабря 2012. М.: ИГЕМ РАН, 196–198.

Яковлев О.И., Шорников С.И. (2022) Эффект кислотно-основного взаимодействия при испарении щелочных компонентов из расплавов хондр. *Геохимия*. **67**(5), 403–412.

Yakovlev O.I., Shornikov S.I. (2022) Effect of Acid–Base Interaction at the Evaporation of Alkaline Components from Chondrule Melts. *Geochem. Int.* **60**(5), 401–410.

Ariskin A.A., Barmina G.S. (2004) COMAGMAT: Development of a magma crystallization model and its petrologic applications. *Geochem. Int.* **42** (Supplementary 1), S1–S157.

Ariskin A.A., Barmina G.S., Meshalkin S.S., Nikolaev G.S., Almeev R.R. (1996) INFOREX-3.0: A database on experimental studies of phase equilibria in igneous rocks and synthetic systems: II. Data description and petrological applications. *Computers & Geosciences*. **22**(10), 1073–1082.

Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., Bychkov K.A., McNeill A.W., Barmina G.S., Nikolaev G.S. (2013) Modeling Solubility of Fe–Ni Sulfides in Basaltic Magmas: The Effect of Nickel. *Economic Geology*. **108**, 1983–2003.

Ariskin A.A., Bychkov K.A., Nikolaev G.S., Barmina G.S. (2018) The COMAGMAT-5: Modeling the Effect of Fe–Ni Sulfide Immiscibility in Crystallizing Magmas and Cumulates. *J. Petrol.* **59**(2), 283–298.

Ariskin A., Danyushevsky L., Nikolaev G., Kislov E., Fiorentini M., McNeill A., Kostitsyn Yu., Goemann K., Feig S.T., Malyshev A. (2018) The Dovyren Intrusive Complex (Southern Siberia, Russia): Insights into dynamics of an open magma chamber with implications for parental magma origin, composition, and Cu–Ni–PGE fertility. *Lithos*. **302–303**, 242–262.

Baker D.R., Moretti R. (2011) Modeling the solubility of sulfur in magmas: A 50-year old geochemical challenge: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **73**, 167–213.

Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine–orthopyroxene–spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **107**(1), 27–40; Erratum: (1994) *Contrib. Mineral. Petrol.* **118**(1), 109.

Beermann O., Botcharnikov R.E., Holtz F., Diedrich O., Nowak M. (2011) Temperature dependence of sulfide and sulfate solubility in olivine-saturated basaltic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **75**, 7612–7631.

Berthet S., Malavergne V., Richter K. (2009) Melting of the Indarch meteorite (EH4 chondrite) at 1 GPa and variable oxygen fugacity: Implications for early planetary differentiation processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **73**, 6402–6420.

Brownscombe W., Ihlenfeld C., Coppard J., Hartshorne C., Klatt S., Siikaluoma J.K., Herrington R.J. (2015) The Sakatti Cu–Ni–PGE sulfide deposit in Northern Finland. In *Mineral deposits of Finland*, (Eds. Maier W., Lahtinen R., O’Brien H.). Amsterdam: Elsevier, 211–252.

Costa F., Scaillet B., Pichavant M. (2004) Petrological and Experimental Constraints on the Pre-eruption Conditions of Holocene Dacite from Volcán San Pedro (36° S, Chilean Andes) and the Importance of Sulphur in Silicic Subduction-related Magmas. *J. Petrology*. **45**(4), 855–881.

Danyushevsky L.V., Plechov P. (2011), Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes, *Geo-*

chem. Geophys. Geosyst. **12**, Q07021.

<https://doi.org/10.1029/2011GC003516>

Ehlers K., Grove T.L., Sisson T.W., Recca S.L., Zervas D.A. (1992) The effect of oxygen fugacity on the partitioning of nickel and cobalt between olivine, silicate melt, and metal. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **56**, 3733–3743.

Feng Lu, Li Yuan (2019) Comparative partitioning of Re and Mo between sulfide phases and silicate melt and implications for the behavior of Re during magmatic. *EPSL*. **517**, 14–25.

Fleet M.E., MacRae N.D., Herzberg C.T. (1977) Partition of Nickel Between Olivine and Sulfide: A Test for Immiscible Sulfide Liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **65**, 191–197

Ford C.E., Russell D.G., Craven J.A., Fisk M.R. (1983) Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe²⁺, Ca and Mn. *J. Petrology*. **24**, 256–265.

Ford R.L., Benedix G.K., McCoy T.J., Rushmer T. (2008) Partial melting of H6 ordinary chondrite Kernouvé: Constraints on the effects of reducing conditions on oxidized compositions. *Meteoritics Planet Sci.* **43**(8), 1399–1414.

Gaetani G.A., Grove T.L. (1997) Partitioning of moderately siderophile elements among olivine, silicate melt, and sulfide melt: Constraints on core formation in the Earth and Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **61**(9), 1829–1846.

Gardner-Vandy K.G., Lauretta D.S., McCoy T.J. (2013) A petrologic, thermodynamic and experimental study of brachinites: Partial melt residues of an R chondrite-like precursor. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **122**, 36–57.

Ghiorso M.S., Sack R.O. (1995) Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid–solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* **119**, 197–212.

Holzheid A., Grove T.L. (2002) Sulfur saturation limits in silicate melts and their implications for core formation scenarios for terrestrial planets. *Amer. Miner.* **87**, 227–237.

Holzheid A., Schmitz M.D., Grove T.L. (2000) Textural equilibria of iron sulfide liquids in partly molten silicate aggregates and their relevance to core formation scenarios. *J. Geophys. Res.* **105**(B6), 13555–13567.

Jégo S., Dasgupta R. (2013) Fluid-present melting of sulfide-bearing ocean-crust: Experimental constraints on the transport of sulfur from subducting slab to mantle wedge. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **110**, 106–134.

Jégo S., Pichavant M. (2012) Gold solubility in arc magmas: Experimental determination of the effect of sulfur at 1000°C and 0.4 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **84**, 560–592.

Jégo S., Pichavant M., Mavrogenes J.A. (2010) Controls on gold solubility in arc magmas: An experimental study at 1000°C and 4 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **74**, 2165–2189.

Jugo P.J., Luth R.W., Richards J.P. (2005) An Experimental Study of the Sulfur Content in Basaltic Melts Saturated with Immiscible Sulfide or Sulfate Liquids at 1300°C and 1.0 GPa. *J. Petrol.* **46**(4), 783–798.

Kress V.C., Carmichael I.S.E. (1991) The compressibility of silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contribs. Mineral. Petrol.* **108**, 82–92.

- Luhr J.F. (1990) Experimental Phase Relations of Water- and Sulfur-Saturated Arc Magmas and the 1982 Eruptions of El Chichón Volcano. *J. Petrol.* **31**(5), 1071-1114.
- Matjuschkin V., Blundy J.D., Brooker R.A. (2016) The effect of pressure on sulphur speciation in mid- to deep-crustal arc magmas and implications for the formation of porphyry copper deposits. *Contrib Mineral Petrol.* **171**, 66.
- Marrocchi Y., Libourel G. (2013) Sulfur and Sulfides in CV Chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **119**, 117-136.
- Namur O., Charlier B., Holtz F., Cartier C., McCammon C. (2016b) Sulfur solubility in reduced mafic silicate melts: Implications for the speciation and distribution of sulfur on Mercury. *EPSL.* **448**, 102-114.
- Namur O., Collinet M., Charlier B., Grove T.L., Holtz F., McCammon C. (2016a) Melting processes and mantle sources of lavas on Mercury. *EPSL.* **439**, 117-128.
- O'Neill H.St.C., Wall V.J. (1987) The Olivine-Orthopyroxene-Spinel Oxygen Geobarometer, the Nickel Precipitation Curve, and the Oxygen Fugacity of the Earth's Upper Mantle. *J. Petrol.* **28**(6), 1169-1191.
- Parat F., Holtz F., Feig S. (2008) Pre-eruptive Conditions of the Huerto Andesite (Fish Canyon System, San Juan Volcanic Field, Colorado): Influence of Volatiles (C–O–H–S) on Phase Equilibria and Mineral Composition. *J. Petrol.* **49**(5), 911-935.
- Roeder P.L., Emslie R.F. (1970) Olivine – liquid equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.* **29**, 275-289.
- Roeder P.L., Reynolds I. (1991) Crystallization of Chromite and Chromium Solubility in Basaltic Melts. *J. Petrol.* **32**(5), 909-934.
- Sack R.O., Carmichael I.S.E., Rivers M., Ghiorso M.S. (1980) Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 Bar. *Contrib. Mineral. Petrol.* **75**, 369-376.
- Sattari P., Brenan J.M., Horn I., McDonough W.F. (2002) Experimental Constraints on the Sulfide- and Chromite-Silicate Melt Partitioning Behavior of Rhenium and Platinum-Group Elements. *Econ. Geol.* **97**, 385-398.
- Scaillet B., Evans B.W. (1999) The 15 June 1991 Eruption of Mount Pinatubo. I. Phase Equilibria and Pre-eruption $P-T-f_{O_2}-f_{H_2O}$ Conditions of the Dacite Magma. *J. Petrol.* **40**(3), 381-411.
- Silventoinen S. (2020) Composition of chromite in the Sakatti Cu-Ni-PGE deposit, Central Lapland Greenstone Belt, Finland. Master's thesis. University of Helsinki, Faculty of Science, Department of Geosciences and Geography, 95 p.
- Usanovic M.I. (1964) Moderne Theorien über Säuren und Basen. *Wissenschaft und Fortschritt* **14**, 499-526.
- Vander-Kaaden K.E., McCubbin F.M. (2016) The origin of boninites on Mercury: An experimental study of the northern volcanic plains lavas. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **173**, 246-263.
- Wood B.I., Bryndzia L.T., Johnson K.E. (1990) Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. *Science.* **248**(4), 337-345.

Sr, Nd, Pb и Os ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА МЕЗОЗОЙСКИХ БАЗАЛЬТОВ АНТАРКТИДЫ, СВЯЗАННЫХ С ПЛЮМАМИ КАРУ-МОД И КЕРГЕЛЕН, КАК ОТРАЖЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ МАГМ И ИХ ИСТОЧНИКОВ

© 2023 г. Н. М. Сушевская^{a, *}, Б. В. Беляцкий^{b, ***},
Г. Л. Лейченко^{c, d, ****}, Р. Ш. Крымский^{b, **}

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

^bВсероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, ФГБУ “ВСЕГЕИ”,
Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^dВсероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов
Мирового океана им. И.С. Грамберга, Английский пр., 1, Санкт-Петербург, 190121 Россия

*e-mail: nadyas@geokhi.ru

**e-mail: Robert_Krymsky@vsegei.ru

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

****e-mail: german_1@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2021 г.

После доработки 01.06.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

На основании изучения Re–Os изотопной системы мезозойских магм Восточной Антарктиды и сопоставления с литературными данными по Sr–Nd–Pb–Os изотопной систематике базальтов выявлены главные особенности магматизма Антарктиды, связанного с плюмами Кару–Мод (провинции Земли Королевы Мод (ЗКМ), Кару (южная Африка), и Феррар) и Кергелен (рифтовая зона ледника Ламберта). Показано, что источником расплавов, производных плюма Кару–Мод 180 млн лет назад, могла быть обогащенная литосферная мантия. Вариации значения изотопного отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ в пределах: от 0.1242 до 0.1426 характеризуют практически все типы расплавов провинций Кару и ЗКМ: как высоко- и низко-титанистые магмы, так и магнезиальные высоко-железистые, связанные с плавлением мантийных пироксенитов. Это наблюдение согласуется с ранее высказанным предположением о том, что магмы, производные пироксенитовой мантии начального этапа воздействия плюма, представляли собой расплавы глубинных фрагментов литосферы древнего палеоконтинента Гондвана, захваченных плюмом. При этом гетерогенность мантии, фиксируемая Nd–Pb–Sr изотопными составами базальтов, не проявляется в закономерных вариациях Re–Os изотопной системы. Изотопный состав осмия источника базальтов провинции Феррар по сравнению с источником базитов провинций Кару и ЗКМ характеризуется более широким интервалом вариаций значений отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: от 0.10 до 0.31, и пониженным содержанием осмия, при ограниченных вариациях других изотопных систем, указывая на примесь вещества обогащенного источника типа ЕМ-II. Это согласуется с предположением о субдукционном воздействии на мантию западной окраины Антарктиды (Сушевская и др., 2022). Для ультраосновных пикритовых магм района ледника Ламберта характерен радиогенный изотопный состав осмия: величина отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ варьирует от 0.1582 до 0.2388. Источником этих магм могло быть вещество древней деплетированной мантии, которое впоследствии претерпело мантийный метасоматоз в ходе многостадийного взаимодействия с насыщенными флюидами расплавами. Пикритовые расплавы палеорифтовой зоны ледника Ламберта близки к источнику магм провинций Кару и ЗКМ по Sr–Nd изотопной систематике, но отличаются более радиогенным составом свинца.

Ключевые слова: изотопный состав Os, мезозойские магмы Восточной Антарктиды, плюм Кару–Мод, Кергелен-плюм

DOI: 10.31857/S0016752523010077, EDN: IAATYE

ВВЕДЕНИЕ

Парадигма мантийных плюмов, возникшая во второй половине двадцатого века на основании модельных геофизических построений и интерпретаций, соответствующих термических и плотностных аномалий в глубинной мантии, и с течением времени превратившаяся в доминирующую в современных геодинамических реконструкциях (Morgan, 1971; Burke, Dewey, 1973; Campbell, Griffiths, 1990; Hill et al., 1992; White, McKenzie, 1995; Storey, 1995; Dalziel et al., 2000; Jellinek, Manga, 2004; Li, Zhong, 2009; Kranendonk, 2010; Burke, 2011; Buiter, Torsvik, 2014; Gerya et al., 2015; Koptev et al., 2016; Heron, 2019; Baes et al., 2020; Hinsbergen et al., 2021; и др.), тем не менее, по-прежнему вызывает много споров и дискуссий (Kerr et al., 1995; Anderson, 2000; Foulger et al., 2005; Kerr, 2006, 2013; McNutt, 2006; Sleep, 1990, 2006; Campbell, Kerr, 2007; Ernst, 2007; Hofmann, Hart, 2007; Foulger, 2010; Niu, 2021; Lustrino et al., 2022; Niu, 2022). Однако для объяснения происхождения крупных изверженных провинций мира использование этой парадигмы представляется оправданным и позволяет связать глубинный разогрев мантии с синхронным проявлением магматизма на большой площади, а также с большим объемом *тепломассо-переноса*, выраженном в обилии вулканических и интрузивных производных (Richards et al., 1989; Campbell, Griffiths, 1990; Carlson, 1991; Arndt, Christensen, 1992; Kent et al., 1992; Farnetani, Richards, 1994; Ernst, Buchan, 2001, 2002, 2003; Segev, 2002; Campbell, 2005, 2007; Saunders et al., 2005; Korenaga, 2008; Lohmann et al., 2009; Herzberg et al., 2007; Hastie, Kerr, 2010; Sobolev et al., 2011; Austermann et al., 2014; Ernst et al., 2019; Fletcher et al., 2020 и др.).¹

Мантийные плюмы существенно повлияли на развитие Земли и во многом определили как геодинамическое развитие тектонических провинций, так и характер магматизма (White, McKenzie, 1989; Dalziel et al., 2000; Burke et al., 2008; Hassan et al., 2015; Пучков, 2009; Соболев и др., 2009; и др.). Особое место среди плюмов, сформировавших крупные изверженные провинции, занимает юрский плюм Кару–Мод, который внедрился ~180 млн лет назад в литосферу центральной части Гондваны. Возможно, именно воздействие



Рис. 1. Реконструкция палеоконтинента Гондвана на 130 млн лет назад и области проявления мантийных плюмов на поверхности континентов и раскрывающихся океанов. 1 – континенты, 2 – континентальные окраины и погруженные плато, 3 – зона субдукции, 4 – область проявления мантийных плюмов (указано название плюма и время начала магматизма в млн лет), 5 – центральная, наиболее горячая, часть плюма Кару–Мод, характеризующаяся распространением железистых магнезиальных расплавов, производных пикроксенитовой мантии (Сушевская и др., 2019).

этого плюма привело к деструкции палеоконтинента, и в дальнейшем оказывало существенное воздействие на развитие Индийского и Атлантического океанов вплоть до настоящего времени (Лейченков и др., 2003; Torsvik et al., 2016). Анализ геолого-геофизических данных по Антарктике и Южному океану позволяет расшифровать механизмы плюмовой тектоники и эволюции мантийных расплавов, характер взаимодействия плюмов с континентальной литосферой и реконструировать условия развития океанических бассейнов от раскола Гондваны до современного спрединга морского дна (Ellam, Cox, 1989; Dalziel et al., 2000; Elliot, Fleming, 2000; Riley et al., 2005, 2020; Torsvik et al., 2006, 2016; Leitchenkov et al., 2008; Сушевская и др., 2009; Лейченков и др., 2003; Меланхолина, Сушевская, 2019; и многие другие). Уникальность плюма Кару–Мод проявилась также и в зональности распространения различных типов магм в пределах южной Африки и восточной Антарктиды относительно предполагаемого центра плюма, схематично отраженной на рис. 1 (Jourdan et al., 2007; Heinonen et al., 2016;

¹ Несмотря на существование противоположных гипотез происхождения крупных изверженных провинций, что часто является следствием неполноты данных глубинного сейсмозондирования и методов обработки (Korenaga et al., 2002; Korenaga, 2011), мы в своих статьях с 2008 г. при изучении магматизма Антарктики используем и развиваем модель глубинного мантийного плюма (Сушевская и др., 2009). За последние годы появились и дополнительные данные, обзор которых приведен в обобщающей статье Е.Н. Меланхолиной (2021), указывающие на определяющую роль мантийных плюмов в образовании крупных магматических провинций.

Ferraccioli et al., 2005; Luttinen, 2018; Меланхолина, Сушевская, 2019).

Плюмовый магматизм в пределах восточной Антарктиды, как считается (Coffin et al., 2002; Kent, 1991; Storey et al., 1992), представлен еще и меловыми базальтоидами повышенной щелочности, распространенными в зоне ледника Ламберта, но его связывают с магматической активностью Кергелен-плюма. Термальное воздействие последнего затронуло обширные районы восточной Индии и западной Австралии 130–110 млн лет назад (Chalapathi Rao et al., 2014; Ghatak, Basu, 2013; Ingle et al., 2002, 2004; Frey et al., 1996; Radhakrishna et al., 2017; Olierook et al., 2017), а сам он, по представлениям авторов настоящей статьи, является производным основного мантийного плюма Кару-Мод (Сушевская и др., 2017, 2018).

При изучении плюмового магматизма часто именно изотопный состав Sr, Nd и Pb базальтовых расплавов позволяет установить геохимические параметры основного мантийного источника, а также наличие в нем вещества, обладающего свойствами обогащенных (ЕМ-I, ЕМ-II, HIMU) или деплетированных (DM) модельных компонент (Hart, 1984; Ellam et al., 1992; Armienti, Longo, 2011). В представленной статье мы остановимся на особенностях изотопного состава плюмовых магм восточной Антарктиды, сравним их с составами синхронных магматитов южной Африки, определим отличительные характеристики и дадим возможную интерпретацию геодинамических условий формирования. Особое внимание при этом будет уделено изотопной систематике осмия ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$).

Основной целью работы являлось изучение возможности приложения Re–Os изотопной систематики для характеристики источника мезозойских магм в различных провинциях восточной Антарктиды, связанных с магматической активностью плюмов Кару-Мод и Кергелен. Хорошо известно, что изотопный состав осмия ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) базальтов позволяет не только установить происхождение мантийного источника (Carlson, 2005; Day, 2013; Lorand et al., 2013), но и определить наличие, даже в незначительном количестве, корового материала в этом источнике (Widom, 2011). Отличие рений-осмиевой изотопной системы от традиционно используемых в изотопно-геохимических исследованиях (главным образом, изотопных систем литофильных элементов) определяется сидерофильными и халькофильными свойствами этих элементов (Shirey, Walker, 1998). В отличие от осмия, который при частичном плавлении мантии преимущественно концентрируется в мантийном рестите, рений является умеренно несовместимым элементом и накапливается в коре, определяя высокоррадиогенный состав осмия коровых пород, что и позволяет использовать изо-

топный состав последнего, как очень чувствительный индикатор процессов корово-мантийного взаимодействия (смешения) (Gannoun et al., 2016).

ОСОБЕННОСТИ МЕЗОЗОЙСКОГО МАГМАТИЗМА АНТАРКТИДЫ И КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Долериты Трансантарктических гор (силлы и дайки) образовались в результате распространения магматического материала плюма Кару на расстояние более 5000 км от основной области его проявления вдоль зоны растяжения литосферы, обусловленной тихоокеанской субдукцией (Kyle et al., 1981). Щелочные пикриты ледника Ламберта (в виде штокообразных тел и даек), также как базальты и лампрофиры магматической провинции Раджмахал на территории восточной Индии (Kumar et al., 2003; Ghatak, Basu, 2013), являются производными расплавами плюма Кергелен (Сушевская и др., 2017).

Большая изверженная провинция Феррар, протягивающаяся от Земли Котса через Трансантарктические горы до Новой Зеландии, сформировалась 183–182 млн лет назад, практически одновременно с формированием магматических провинций Кару и Земли Королевы Мод (Kyle et al., 1981; Elliot, Fleming, 2004, 2008, 2018; Hergt et al., 1989, 1991; Mortimer et al., 1995). Геохимические и петрологические исследования показали принципиальное сходство магматических производных различных районов вдоль вытянутой, более чем на 5000 км, провинции Феррар (Сушевская и др., 2022). Феррарские магматиты отличаются от мезозойских базальтов восточной Антарктики и южной Африки более низким содержанием титана и высоким содержанием калия (Сушевская и др., 2022). Состав источников мезозойских магм всех трех регионов (провинция Кару, ЗКМ, Феррар) характеризуется отрицательными Nb и Ta аномалиями. Такими же особенностями обладают и магмы древних (с возрастом 500–1000 млн лет) даек в пределах провинции Феррар, что указывает на существование долгоживущего источника мантийных расплавов, располагавшегося в гондванской литосфере от позднего протерозоя и до мезозоя (Сушевская и др., 2022). Ряд исследователей объясняет формирование протяженной феррарской магматической провинции, процессом древней субдукции океанической плиты под Гондвану (Rapela et al., 2005), с образованием обогащенной летучими мантии при глубинной дегидратации пород океанической коры (Hergt et al., 1991; Molzahn et al., 1996; Choi et al., 2019). Предполагается, что впоследствии, в мезозойское время, эта метасоматизированная мантия претерпела кратковременное плавление (Ivanov et al., 2017). Близость активной границы плит существенно сказывалась на

образовании низко-титанистых обогащенных магм провинции Феррар (Сушевская и др., 2022), но причиной плавления мантии могло быть, как плюмовое воздействие (Luttinen, 2018; Panter, Martin, 2021), так и образование протяженного рифта в задуговой области (Elliot, Fleming, 2021; Panter et al., 2022). Авторы настоящей статьи в качестве модели формирования феррарской трапповой формации (Сушевская и др., 2022) придерживаются ее плюмового происхождения и концепции развития плюма вблизи долгоживущей субдукционной зоны (Betts et al., 2012; Fletcher, Wyman, 2015; Choi et al., 2019; East et al., 2020; Hinsbergen et al., 2021).

Надо подчеркнуть, что сама структура Трансantarктических гор формировалась в течение длительного времени от неопротерозоя до раннего палеозоя при сложных тектонических преобразованиях, связанных с образованием и трансформацией палеоконтинента Родиния в Гондвану. Все главные этапы развития Гондванского континента (формирование осадочных бассейнов, складчатых зон и орогенов), так или иначе, запечатлены в истории ее формирования (Goode, 2020). В раннем девоне формируется активная конвергентная окраина со стороны Тихого палеоокеана (Rapela et al., 2005), а в средней юре интенсивный магматизм в разных частях Трансantarктических гор привел к образованию феррарской изверженной провинции (Elliot, Fleming, 2021). Образцы 31К, 31Н и 69А, габбро-нориты и долериты, были отобраны из даек мезозойского возраста (Duncan et al., 1997) хребта Сан Джонс в районе Сухих Долин на южном окончании Трансantarктических гор, вблизи моря Росса (17 САЭ, Сушевская и др., 2022).

Распространение мелового плюмового магматизма (120–110 млн лет назад) приурочено к центральной части палеозойско-мезозойской рифтовой структуры ледника Ламберта (оазис Джетти, массивы Фишер и Мередит) (Лейченков и др., 2018). Внедрение щелочно-ультраосновных магм в оазисе Джетти маркирует субмеридиональную зону глубинных разрывных нарушений в восточном борту рифта (Андроников, 1987; Лайба и др., 1987; Лейченков и др., 2018). Среди магматических образований, главным образом, развиты высокомагнезиальные щелочные ассоциации, возникшие в результате плавления метасоматизированной континентальной мантии при температуре 1270° и на глубинах 130–140 км (Сушевская и др., 2017, 2018). Аналогичные по составу и возрасту магматические породы описаны в провинции Раджмахал в Индии (Chalapathi Rao et al., 2014). Наши предшествующие исследования показали, что мантийный источник высокомагнезиальных расплавов района ледника Ламберта отличался присутствием карбоната, биотита и летучих. А сами обогащенные щелочно-ультраосновные магмы

близки по характеру распределения литофильных элементов и изотопному составу Nd и Pb (Сушевская и др., 2017). Для анализа Re–Os изотопной системы были выбраны представительные образцы из различных районов ледника Ламберта: образец П-4 представляет собой оливковый меланефелинит из диатремового тела Плоское на юге оазиса Джетти; образец 49113-1 флогопит-оливиновый пикрит массива Мередит из центральной части ледника Ламберта, 34107 карбонатитовый кимберлит массива Фишер из центральной части ледника Ламберта, 34/9-5 – дайка пикритов платформ Каменистая на северном окончании оазиса Джетти (Сушевская и др., 2017).

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ Re, Os И ИЗОТОПНОГО ОТНОШЕНИЯ $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$

Концентрации рения и осмия определяли методом изотопного разбавления в Центре изотопных исследований ФГБУ “ВСЕГЕИ” (Санкт-Петербург). Для анализа использовали реагенты сверхчистой (Merk™) или трехкратной дистилляции лабораторного качества. К навеске истертого образца (2–5 г) в сосуде для разложения из кварцевого стекла объемом 100 мл добавляли 300 мг смешанного изотопного индикатора ^{185}Re – ^{190}Os . После добавления к смеси 3 мл 11N HCl сосуд замораживали при температуре –20°С в течение 30 мин. Разложение пробы производили в кварцевых сосудах в течение 2 ч при температуре 260°С и давлении 140 бар (инертный газ) в микроволновом реакторе высокого давления UltraCLAVE IV (Milestone™).

Сепарация осмия производилась с помощью жидкостной экстракции бромом и микродистилляцией по методике аналогичной описанной ранее (Birck et al., 1997). Оставшийся после экстракции бромом раствор пробы в смеси концентрированных кислот HCl–HNO₃ выпаривался и переводился в раствор 2 N HNO₃ и центрифугировался в 15 мл пробирке. Рений выделялся методом жидкостной экстракции с изоамиловым спиртом, 2 N HNO₃ и водой (Birck et al., 1997).

Измерение изотопного состава и определение концентрации Re производилось на одноколлекторном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС ELEMENT-2 (Thermo). Отношение изотопов рения $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ измерялось на умножителе в динамическом режиме при вводе пробы источник масс-спектрометра в виде 3% азотнокислого раствора с помощью кварцевого небулайзера. Для ввода проб в прибор использовался перистaltический насос (4.5 об./мин), а также Ni конуса. Измерения осуществлялись при низком разрешении масс-спектрометра ($\Delta M = 300$). Параметры использованной аргоновой плазмы:

Таблица 1. Содержания Re и Os и значения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ в магмах провинции Феррар и района ледника Ламберта

Компонент	Сухие Долины			ледник Ламберта			
	долина Виктории	долина Виктории	хр. Сент- Джонс	пл. Каменистая	массив Меридит	тело Плоское	массив Фишер
Образец	31К габбро- норит	31Н габбро- норит	69А долерит	34/9-5 пикрит	49113-1-ол. пикрит	П-4 пикрит	34107 пиркит
Re нг/г	0.3089	0.6770	0.1261	1.92	3.022	1.399	3.451
Os нг/г	0.0612	0.0644	0.0335	0.0805	0.0610	0.1976	0.0789
$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	24.65	51.85	18.59	117.0	243.6	34.43	214.8
$\pm 2\sigma$, %	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1
$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	0.27364	0.35718	0.36726	0.21886	0.23880	0.15822	0.23351
$\pm 2\sigma$, %	0.25	0.22	0.45	0.34	0.16	0.24	0.53
$\pm 2\sigma$	0.00070	0.00080	0.00165	0.00075	0.00038	0.00039	0.00123
Возраст в млн лет	180	180	180	120	120	120	120
$(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_i$	0.1996	0.2014	0.3114	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	18.5983	18.5063	18.5787	18.7020	18.5580	18.6210	18.4460
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15.6359	15.6304	15.6462	15.5630	15.6180	15.5740	15.6234
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	38.4135	38.4918	38.3985	39.2270	39.0680	38.8950	39.2921
$(^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr})_i$	0.7105	0.7105	0.7108	0.7049	0.7058	0.7051	0.7049
$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$	0.5122	0.5122	0.5121	0.5126	0.5124	0.5125	0.5124

Примечания. н. о. — не определено.

охлаждающий газ — 15.5 л/мин, газ образца — 1.03 л/мин, дополнительный газ — 1.02 л/мин, мощность плазмы 1031 Ватт. Для коррекции измеряемых изотопных отношений на приборное масс-фракционирование использовался метод “брекетирования” раствором Re стандарта. Результирующая точность измерения изотопных отношений $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ была лучше 0.5%.

Изотопный состав осмия измерялся на твердофазном мультиколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения Triton (Thermo) в отрицательно заряженных ионах в статическом режиме на коллекторах Фарадея или в динамическом режиме на ионном счетчике. Для стандартизации условий измерений во время аналитической сессии производилось измерение стандарта LOsST с изотопным отношением $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0.106913 ± 0.000022 . Выделенная фракция осмия в форме бромидов наносилась на Pt-ленту испарителя совместно с 0.2 мкл эмиттера $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$. Для повышения эффективности ионизации использовалась установка напуска кислорода ($P = 2 \times 10^{-7}$ бар) в камеру масс-спектрометра при вакууме 7×10^{-8} бар и охлаждение жидким азотом. Температура накала платиновой ленты при измерениях составляла 730–750°C. Измерялись ионные токи оксидов $^{185}\text{ReO}_3$, $^{186}\text{OsO}_3$, $^{187}\text{OsO}_3$, $^{188}\text{OsO}_3$, $^{190}\text{OsO}_3$, и $^{192}\text{OsO}_3$.

Общие химические бланки анализа (холостой опыт) составили: Re — 70 пкг, Os — 1 пкг. Результаты анализа стандарта UB-N (серпентинит): Re 0.2218 ± 0.0064 нг/г, Os 3.65 ± 0.12 нг/г, $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 0.292 ± 0.014 , $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0.127176 ± 0.000091 хорошо согласуются с литературными данными (Meisel et al., 2003). Результаты изучения изотопного состава Os в базальтах Антарктиды и ранее определенных изотопных отношений Sr, Nd и Pb в них (Сушевская и др., 2018, 2021, 2022) приведены в табл. 1.

СОДЕРЖАНИЕ Re и Os, И ВАРИАЦИИ ОТНОШЕНИЯ $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ В ПОРОДАХ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОВИНЦИЙ АНТАРКТИДЫ

Надо отметить, что опубликованных данных о содержании рения и осмия в породах Антарктиды крайне мало, что связано как с трудоемкостью самой методики анализа, так и с малыми содержаниями этих элементов в базальтах, что приводит к необходимости анализа относительно больших навесок (1–5 г) предварительно гомогенизированного вещества. Нами определен изотопный состав Os и содержания рения и осмия габбро-долеритов южной части Трансантарктических гор (Сухие Долины) и щелочных пикритов района ледника Ламберта. На диаграмме рис. 2 показаны

содержания Re и Os в изученных долеритах из Сухих Долин и щелочно-ультраосновных породах из района ледника Ламберта в сравнении с известным содержанием этих элементов в магмах провинции Феррар (Molzahn et al., 1996; Choi et al., 2019), Кару (Ellam et al., 1992; Heinonen et al., 2014) и Земли Королевы Мод (Heinonen et al., 2010).

Как видно на рис. 2а, магмы провинции Феррар характеризуются относительно низкими концентрациями осмия (от 0.005 до 0.15 нг/г), что на порядок ниже, чем в магмах провинций ЗКМ и Кару (0.1–5 нг/г), при близких вариациях содержания рения (0.1–1 нг/г). Щелочные пикритовые магмы региона ледника Ламберта отличаются повышенными содержаниями рения (1–7 нг/г) и осмия по сравнению с базальтами феррарской провинции. Эти пикритовые магмы характеризуются и повышенными концентрациями летучих и легких литофильных элементов (Сушевская и др., 2017).

При выплавлении мантийных расплавов поведение осмия определяется его совместностью с мантийными сульфидами и резко выраженной несовместностью с силикатным расплавом (Brenan, 2008), тогда как Re, умеренно несовместимый, имеет свойства как литофильного, так и халькофильного элемента, и его поведение зависит, как от окислительно-восстановительных условий, так и от содержания серы в образующемся расплаве (Shirey, Walker, 1998; Richter, Nauri, 1998). В то же время, среди мантийных минералов, в целом, отмечается увеличение содержания Os и Re от оливина к ортопироксену и шпинели (Harvey et al., 2010, 2011). Но при частичном плавлении этих минеральных фаз обогащение осмием расплава будет незначительным, тогда как содержание Re в отсутствии сульфидных примесей контролируется именно соотношением основных минеральных фаз (Brenan, 2008). И частичное плавление мантии будет приводить к формированию расплавов, существенно обогащенных рением (Luguet, Reisberg, 2016). Наблюдаемое пониженное содержание осмия в магмах феррарской провинции может объясняться обеднением мантийного источника осмий-содержащими сульфидами, которые могли раствориться при флюидном воздействии субдуцированной плиты на ранних этапах эволюции. Альтернативой может быть плавление метасоматизированной мантии с участием летучих компонентов, которые обеспечивали вынос осмия при дегазации, например, в виде высоколетучего оксида OsO_4 (Lorand et al., 2003). Косвенным подтверждением этого является то, что наименее дифференцированные феррарские магмы, как было установлено по соотношению элементов платиновой группы (Choi et al., 2019), образовались из источника с водным флюидом, близкого по составу островодужному.

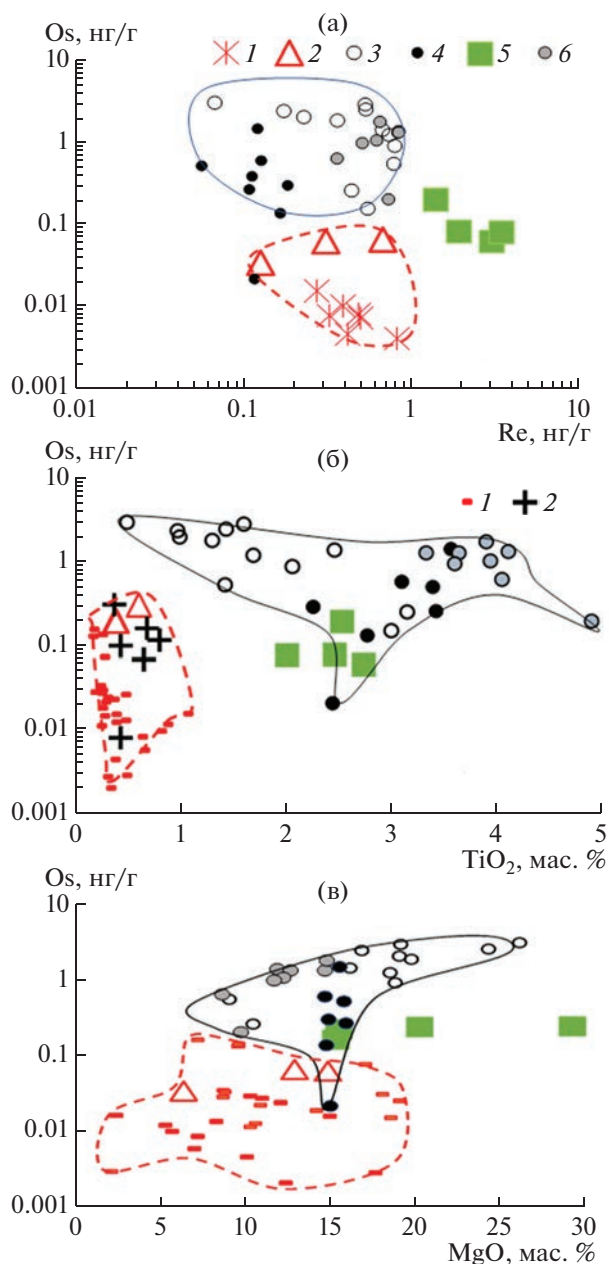


Рис. 2. Содержания Os и Re в мезозойских магмах восточной Антарктиды (провинции ЗКМ и Феррар) и провинции Кару (а), а также вариации Os в зависимости от концентрации TiO_2 (б) и MgO (в). Породы феррарской магматической провинции (1 и 2): 1 – базальты и андезито-базальты (Molzahn et al., 1996); 2 – габбро-долериты (табл. 1); 3 – базальты ЗКМ (Heinonen et al., 2014); 4 – магматические породы провинции Кару (Heinonen et al., 2010); 5 – щелочно-ультраосновные магмы из района ледника Ламберта (табл. 1); 6 – магмы провинции Кару, производные пироксенитового источника (Сушевская и др., 2021 и ссылки в ней). (б) 1 – габбро и габбро-нориты феррарской провинции (Choi et al., 2019); 2 – габброиды Тасмании. Остальные обозначения как на рис. 2а.

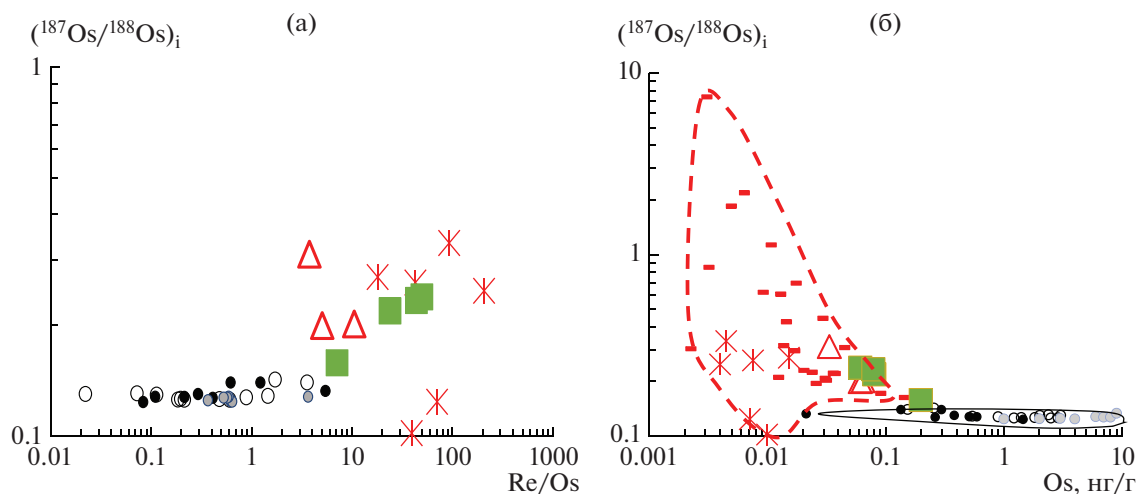


Рис. 3. Вариации отношения изотопов осмия $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ в мезозойских магмах провинций ЗКМ, Кару и района ледника Ламберта. Корреляция $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ с величиной отношения Re/Os (a) и содержанием Os (б). Обозначения см. на рис. 2.

Тренды фракционирования магм для изученных провинций сопровождаются соответствующими изменениями содержания осмия. Так при изменении содержания MgO от 4 до 19 мас. % концентрация Os изменяется в пять раз: от 0.03 до 0.15 (рис. 2). На рис. 2б и 2в показаны зависимости содержания осмия от TiO_2 (генетический тип магм) и MgO (степень дифференциации). Хорошо видно, что для феррарских магм корреляции нет, но для составов базальтов провинции ЗКМ она существует. Высокомагнезиальные магмы провинции ЗКМ, которые близки по составу первичным магмам, отличаются повышенными концентрациями Os и пониженными TiO_2 . В тоже время вариации содержания Os вне зависимости от MgO и TiO_2 могут свидетельствовать об изменении массовой доли и характера сульфидов в магмах (Mungall, Brenan, 2014), в том числе, при ликвации, а также степени вторичного их изменения (Waters et al., 2020).

К вариациям величины изотопного отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ в магмах может приводить гетерогенность состава магматического источника, процессы смешения магм, а также ассимиляция вмещающего материала магмами по мере их перемещения и остывания (Chesley et al., 2004; Ganpoun et al., 2016). Высокие отношения Re/Os в источнике типичны для континентальной коры приводят к более радиогенным значениям $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, а низкие значения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, наоборот, характеризуют мантийное деплетированное вещество. На рис. 3 показаны вариации изотопного $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ отношения, содержания Os (3б), и величины Re/Os отношения (3а) в мезозойских базальтах Антарктики.

Хорошо видно, что повышенные значения отношения Re/Os характеризуют магмы провинции Феррар и района ледника Ламберта (рис. 3а) и сопровождаются повышенными значениями $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ при более низких содержаниях Os (рис. 3б). В целом, все изотопные составы феррарских расплавов образуют на диаграмме единое поле, отличное от поля составов магм провинций ЗКМ и Кару. Можно отметить корреляцию величины $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ и содержания осмия для магм Трансantarктических гор и для щелочно-ультраосновных пород из района ледника Ламберта, которая отсутствует для различных типов магнезиальных магм провинции Кару–ЗКМ (рис. 3б). Повышенные значения отношения изотопов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ могут быть связаны с несколькими причинами. Так для магм и включений мантийных перидотитов вблизи зон субдукции отмечаются повышенные значения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ из-за более высоких Re/Os в островодужной коре, и субдуцирующем слэбе, что и приводит к повышенным изотопным отношениям при участии такого вещества в выплавлении магм (Chesley et al., 2004). Но повышенные величины отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ могут быть вызваны и ассимиляцией коры при кристаллизации первичных магм (Suzuki et al., 2011), и высокими содержаниями магнетита в дифференцированных разностях (Senda et al., 2016). Как было показано в работе (Brauns et al., 2000), магнетиты из долеритов Тасмании (их составы указаны на рис. 4а) отличаются повышенными величинами отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Кроме того, нельзя исключить и возможность изменения окислительно-восстановительных условий при кристаллизации магм, или в процессе их выплавления из мантийного источника, при этом в более окисленных

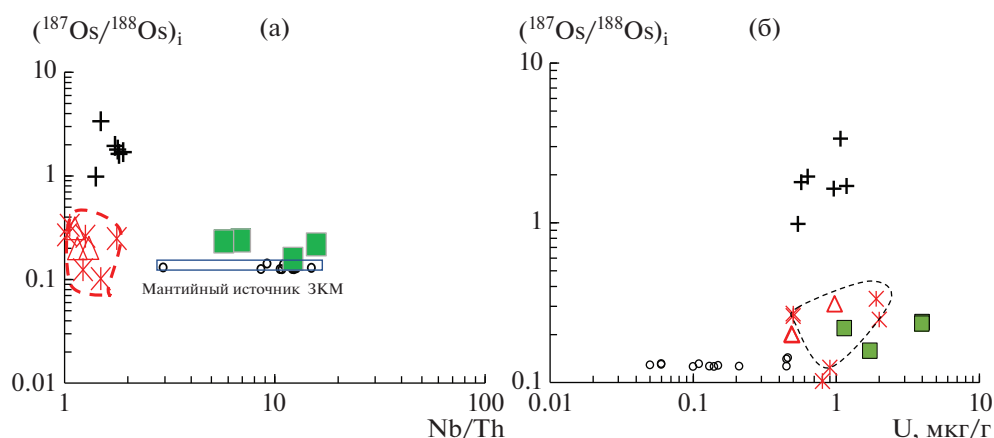


Рис. 4. Вариации величины отношения изотопов осмия $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ в зависимости от величины отношения Nb/Th (a) и содержания U (б). Условные обозначения, см. на рис. 2, крестики — магнетиты из долеритов Тасмании (Brauns et al., 2000).

условиях возможна генерация магм с более низкими содержаниями осмия (Mungall et al., 2006; Dale et al., 2012; Botcharnikov et al., 2013).

На рис. 4 показаны вариации изотопного состава осмия при изменении величины характеристических отношений, например, Nb/Th (Nb аномалия), и содержания урана (рис. 4), которые отражают степень обогащенности литофильными элементами магматических источников. Так примитивные магмы провинций ЗКМ и Кару отличаются по содержанию U и величине Nb/Th при близких значениях отношения изотопов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Повышенные концентрации U, элемента несовместимого и подвижного в субдукционных условиях, в магмах феррарской провинции (рис. 4) предполагают обогащение ураном магматического источника, которое, возможно, происходило при флюидном воздействии на вещество мантии.

Изотопный состав осмия мантийного источника расплавов провинции ЗКМ характеризуется интервалом 0.125–0.143 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$). Для магм провинции Феррар интервал значений этого отношения 0.1–0.3, тогда как изотопный состав осмия изученных нами образцов более радиогенный: 0.2–0.3. Ранее выделенные типы магм, различающиеся по величине отношения Nb/Th, провинции ЗКМ (Luttinen, Furnes, 2000) или провинции Кару (Heinonen et al., 2014, 2018) не отличаются по величине отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (рис. 5). Выделяются лишь обогащенные ферропикриты и базальты (тип E-FP по Heinonen, Luttinen, 2008) с повышенными значениями отношения изотопов осмия 0.1401–0.1426. Остальные типы магм какой-либо спецификой изотопного состава осмия $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ не выделяются (рис. 5), включая и высокомагнезиальные железистые магмы (выделенные серым цветом на рис. 2, 3, 5) из центральной

части плюма, происхождение которых может быть связано с мантийным источником пироксенитового состава (Сушевская и др., 2019). Как показано в статье (Molzahn et al., 1996), субконтинентальная мантия Антарктиды деплетирована и характеризуется интервалом значений изотопного отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.105–0.131, но некоторые мантийные ксенолиты имеют более радиогенный состав, вплоть до 0.138. Для деплетированной океанической мантии величина отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ достигает 0.132–0.158, тогда как базальты горячих точек имеют больший интервал составов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0.12–0.15 (Day, 2013; Gannoun et al., 2016).

Таким образом, источник магматических расплавов провинций Кару и ЗКМ близок по величине изотопного отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, как к составу типичной литосферной мантии (0.115–0.135, Scott et al., 2021), так и к составу мантии под Антарктидой (Molzahn et al., 1996). Высоко-железистые магнезиальные магмы, образованные при плавлении фрагментов пироксенитовой мантии на начальных этапах воздействия плюма Кару, вероятно, являются производными той же литосферной мантии.

Как полученные нами результаты, так и литературные данные, указывают на отличие феррарских магм от других, также связанных с плюмом Кару, пониженным содержанием Os и более радиогенной величиной отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$.

ИСТОЧНИКИ МАГМ ПРОВИНЦИЙ КАРУ И ВОСТОЧНОЙ АНТАРКТИДЫ: Nd–Sr–Pb ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА

Изотопно-геохимическая характеристика мезозойского магматизма в пределах восточной Антарктиды и южной части Африки, связанного с воздействием плюма Кару–Мод, позволила не

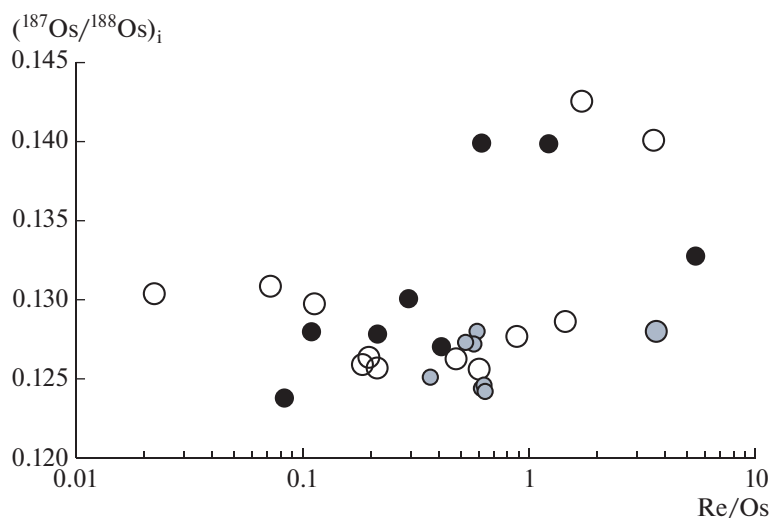


Рис. 5. Зависимость $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_i$ от Re/Os в различных типах магм, близких к первичным выплавкам провинций ЗКМ (Антарктида) и Кару (Южная Африка) (Heinonen et al., 2010, 2014). Условные обозначения см. рис. 2.

только выделить отдельные типы расплавов, но и связать их происхождение с определенным магматическим источником или процессом. Несмотря на относительную ограниченность данных: не более 50 анализов изотопного состава Pb пород для всех провинций, на наш взгляд, были сделаны принципиальные выводы. Так было показано (Меланхолина, Сушевская, 2019 и ссылки в ней), что источником первичных расплавов для всех исследуемых нами районов плюмового магматизма (провинции Кару, Земли Королевы Мод, и Феррар) является древняя литосфера палеоконтинента Гондвана. В различных регионах она претерпевала неоднократное изменение в ранние этапы своего развития и в разной степени могла быть обогащена летучими и литофильными элементами. Повышенные величины отношения изотопов стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ могут указывать как на исходно обогащенный литофильными элементами (и, прежде всего, рубидием) источник мантии, так и на существенную примесь корового материала в изученных расплавах (Сушевская и др., 2019). Увеличение отношения U/Pb при метасоматическом преобразовании мантии также могло приводить к образованию источника, обогащенного радиогенным Pb. Магматизм в пределах Индийского океана, связанный с активным воздействием Кергелен-плюма, также обладает геохимическими метками характерными для литосферы Антарктиды (Сушевская и др., 2017).

Изучение магматических производных плюма Кару–Мод позволило установить уникальную геохимическую зональность плюма, отражающую его эволюцию (Heinonen et al., 2010, 2018; Natali et al., 2017; Luttinen et al., 2010; Luttinen, 2018; Сушевская и др., 2021). По периферии про-

винции преобладают базальты низко-титанистой группы, для состава которых типичны повышенные отношения Nb/Y по сравнению с составами базальтов центрального района при одинаковых величинах Zr/Y отношения. Происхождение высоко- и низко-титанистых разностей связано с глубиной их генерации из мантии перидотитового состава, при этом высоко-титанистые типы образуются на больших глубинах при плавлении мантийного источника, в составе которого присутствует гранат (Jourdan et al., 2007). Это приводит к тому, что высоко-титанистые базальты имеют более высокие значения Sm/Y , чем низко-Ti магмы, образующиеся из менее глубинного источника в присутствии шпинели (Jourdan et al., 2007). Для провинции Кару эти магмы отличаются и изотопными характеристиками — высоко-титанистые разности характеризуются пониженными величинами отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. На диаграмме в координатах $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ наблюдался тренд изменения состава расплавов за счет увеличения доли вещества мантийного компонента EM-I в составе источника (Сушевская и др., 2021).

В то же время, составы низко-титанистых магм образуют тренд, определяемый примесью вещества обогащенного компонента EM-II типа (рис. 6). Обогащенное мантийное вещество EM-II типа соответствует в изотопно-геохимических параметрах обогащенной литосферной мантии палеоконтинента Гондвана, и также проявляется в более молодых плюмовых магмах (130 млн лет назад) провинции Этендека (юго-западная Африка, мантийный плюм Тристан (Меланхолина, Сушевская, 2018).

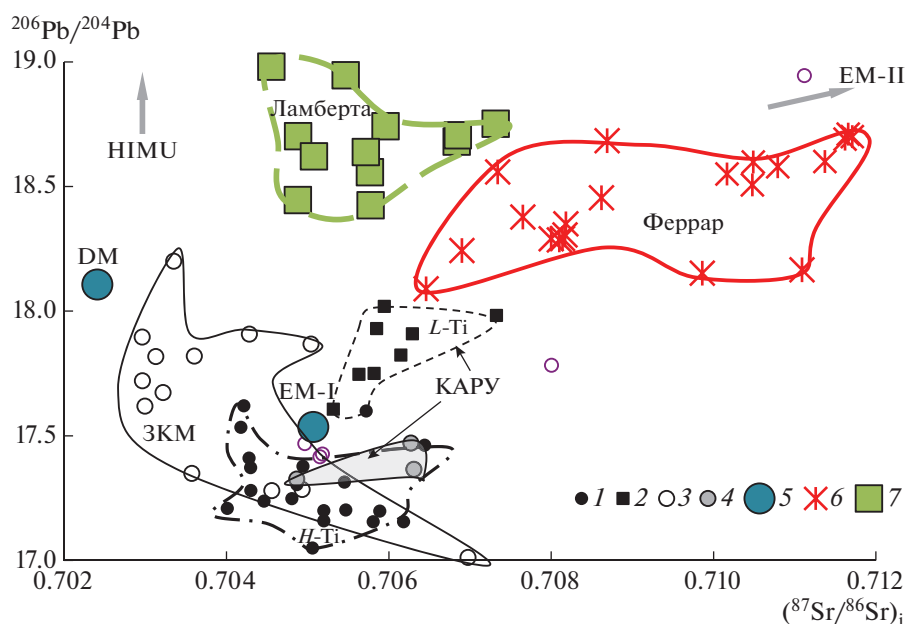


Рис. 6. Изоотопный состав Sr и Pb в магмах, связанных с плюмами Кару–Мод и Кергелен. Магматические породы провинции Кару: (1) низко-титанистый тип магм, (2) высоко-титанистый тип; (3) магматические породы Земли Королевы Мод (ЗКМ); (4) магнезиальные железистые пикриты центральной части плюма Кару; (5) составы модельных мантийных источников (Argenti, Longo, 2011); (6) магмы провинции Феррар; (7) щелочные пикриты из рифтовой зоны ледника Ламберта. Полями выделены вариации состава отдельных провинций. Изоотопный состав пересчитан на соответствующий возраст излияния. Составлено по (Сущевская и др., 2018, 2022; Heinonen et al., 2010, 2014)

Для магм провинции ЗКМ подобных изотопно-геохимических закономерностей не наблюдается, и различные по величине отношения Nb/Th породы (Luttinen, Furnes, 2000) образуют единый тренд от деплетированного источника к обогащенному, с низкими значениями отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, но высокими величинами $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношения (рис. 6). Исходя из Nd–Sr–Pb изотопной систематики этих базитов, предполагается, что подобный источник мог образоваться за счет смешения вещества двух компонент контрастно-го состава: (1) вещества, характеризующегося пониженными величинами элементных отношений U/Pb и Sm/Nd, и повышенными Rb/Sr в сравнении с составом типично деплетированной мантии, и (2) обогащенного, с характеристиками мантийного компонента EM-II типа (Сущевская и др., 2019).

Высоко-титанистые ферропикриты в пределах магматических провинций Кару (Африка) и ЗКМ (Альманрюгген, Антарктида), обогащенные Ti, Fe и Mg, из центральной части плюма являются результатом плавления пироксенитового источника (Сущевская и др., 2021, и ссылки в ней). Вариации изотопного состава этого источника сопоставимы с вариациями состава высоко-титанистых разностей магм провинции Кару (Сущевская и др., 2021). Это отражено на диаграмме в координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (рис. 6). В целом, изотопный состав пироксенитового источника отличался

умеренно обогащенными характеристиками: эписилон неодима +1.6, отношение урана к свинцу ~7.7 и величина изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ~ 0.7049 (Сущевская и др., 2019).

Предполагается, что возраст этого компонента составляет не менее 2.6–2.3 млрд лет (Сущевская и др., 2019). Это могли быть фрагменты древней литосферы, или древний рециклированный коровый материал, содержащийся в поднимающемся плюме, который начинал плавиться на глубине 170–150 км, образуя расплавы андезитового состава. За счет взаимодействия этих андезитовых расплавов с перидотитовым субстратом мантии образовывался реакционный пироксенит. Затем, на глубинах 150–120 км, плавление реакционного пироксенита приводило к образованию магнезиальных высоко-железистых расплавов (Соболев и др., 2009). Эти расплавы при благоприятных условиях, например, когда литосфера подвержена ранней деструкции с образованием глубинных разломов и сдвигов, могли достигать земной поверхности. По изотопному составу Sr и Pb магмы пироксенитового происхождения: магнезиальные, высоко-железистые, близки габбро-долеритам провинций ЗКМ и Кару, что хорошо видно на диаграмме в координатах изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (рис. 6). По мере эволюции восходящего плюма доля пироксенитов уменьшалась, и расплавы приобретали харак-

теристика плавающей литосферной мантии с преобладанием вещества обогащенного мантийного компонента типа ЕМ-II.

Для провинции ЗКМ выявлены магнезиальные, деплетированные высоко-титанистые магмы, которые редко фиксируются среди плюмовых магм. Их происхождение связано с перидотитовым мантийным источником, состав которого близок составу современного слабообогатленного источника океанического магматизма (Armienti, Longo, 2011) с изотопными характеристиками: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.70296$ (0.70241 DMM), $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \sim 0.51282$ (0.5132), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 15.48$ (15.44), $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 37.5$ (38.04), $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 18.1$ или около 17.75 (18.106), согласно средней величине наиболее деплетированных составов (Сушевская и др., 2022).

Формирование феррарского магматизма в зоне палеосубдукции сопровождалось интенсивным взаимодействием поднимающегося плюма Кару–Мод (Betts et al., 2012; Choi et al., 2019) с литосферным веществом, что и отразилось на составе первичных расплавов – обогащением крупноионными литофильными элементами, такими как U, Th, и Rb, под воздействием мантийного флюида (East et al., 2020). Результатом этого процесса стало формирование расплавов, источник которых в различной степени обогащен компонентом с характеристиками обогащенной мантии ЕМ-II: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \sim 0.5124$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.716$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 20.5$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 15.7$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 40$. Отличием изотопного состава этого обогащенного компонента от состава источника расплавов провинций Кару и ЗКМ (Jourdan et al., 2007; Neumann et al., 2011; Luttinen et al., 2015; Luttinen, 2018; Сушевская и др., 2022) является высокорациогенный состав Sr и Pb (рис. 6).

Другим примером глубинных магм, связанных с активностью мантийного плюма в пределах восточной Антарктиды, являются высоко-магнезиальные, существенно обогащенные летучими и щелочами, магмы из района ледника Ламберта. Их происхождение связано с глубинной мантийной конвекцией под центральной Гондваной (Hassan et al., 2015). Мы полагаем, что плюм Кару–Мод распространялся в восточном и западном направлении в течение 40–50 млн лет (рис. 1), и более молодые (начало магматической активности 130–120 млн лет), производные плюмы вызвали образование крупных магматических провинций плато Кергелен (южная часть Индийского океана) и Парана–Этендека (Южная Америка – юго-западная Африка) (Сушевская и др., 2014). Меловой магматизм (120–110 млн лет назад) распространен в северном окончании ледника Ламберта, рифтовой зоны древнего заложения (Куринин и др., 1988). Изотопный состав Sr, Nd и Pb этих магм указывает на присутствие в мантий-

ном источнике обогащенного вещества, аналогичного по составу модельным компонентам ЕМ-II и НМУ типа (Сушевская и др., 2018). Влияние вещества с подобными характеристиками, как уже указывалось выше, отмечалось и для источника низко-титанистых магм из периферических частей провинций Кару–Мод. Усредненные характеристики изотопного состава щелочно-ультраосновных базитов района ледника Ламберта: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512485$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70637$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.671$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.391$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.409$ (Сушевская и др., 2018) от обогащенных расплавов феррарской провинции отличаются повышенными величинами отношений изотопов $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Сушевская и др., 2018), но пониженными $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (рис. 6). При этом величины отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для магм обеих провинций близки. В целом, изотопный состав пикритовых расплавов палеорифтовой зоны ледника Ламберта близок составу источника магм провинций Кару и ЗКМ, что отражает деплетированный характер литосферной мантии Гондваны. Но, этот источник отличается повышенными значениями отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Различия в составе мантийных источников для магм феррарской провинции и пикритовых расплавов ледника Ламберта связаны с флюидным воздействием на мантию. Причем сам флюид, по видимому, имел разный состав: для феррарской провинции – это обогащенный H_2O и Cl, и более окисленный флюид (Giacomoni et al., 2020; Elliot, Fleming, 2021; Panter, Martin, 2022), а для района ледника Ламберта – флюид с преобладанием CO_2 , P и K (Andronikov, Sheraton, 1996; Буйкин и др., 2014; Соловова и др., 2015). В последнем случае воздействие такого флюида привело к образованию обогащенной мантии с присутствием сульфидов и карбонатов и сопровождалось привнесением радиогенного свинца или избытка урана (Andronikov et al., 2021; Foley et al., 2021; Сушевская и др., 2018). Для феррарских магм с метасоматически измененным мантийным источником и с привнесением мобильных элементов U, Th, Rb и Pb из субдуцированной плиты формируются более радиогенные изотопные составы Sr и Pb (повышенные величины отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) по сравнению с составом магматических производных провинций Кару и Земли Королевы Мод (Сушевская и др., 2022). Генерация щелочно-ультраосновных магм при глубинном плавлении метасоматизированной, обогащенной летучими компонентами (в частности, CO_2 (Сушевская и др., 2017)) перидотитовой мантии в районе ледника Ламберта согласуется с представлением о формировании аналогичных по составу расплавов из мантийных источников, содержащих амфибол–флогопит–апатитовые про-

жилки, как следствие многостадийного взаимодействия мантии с насыщенными флюидами расплавами (Ionov et al., 1997; Deplech et al., 2012).

Re—Os СИСТЕМАТИКА И ОЦЕНКА СОСТАВА ИСТОЧНИКА ПЛЮМОВОГО МАГМАТИЗМА ВОСТОЧНОЙ АНТАРКТИДЫ

Отличие изотопной Re—Os систематики от наиболее часто используемых для характеристики вулканитов изотопных систем литофильных элементов: Rb—Sr, Sm—Nd, U—Th—Pb, заключается в геохимических свойствах и высокой совместимостью с расплавами литофильных элементов (как родительских, так и дочерних). Осмий является высокосовместимым элементом и поэтому при частичном плавлении обогащает мантийный рестит (Burton et al., 2002; Brenan, 2008; Mungall, Brenan, 2014). Рений — менее совместимый элемент, что приводит к обогащению им образующихся расплавов. Эти свойства делают данную систематику чувствительной к эволюции мантийного вещества, и источника магм (Dale et al., 2007; Lorand et al., 2013). Однако необходимо отметить, что свойства этих элементов существенно отличаются и при изменении окислительно-восстановительных условий мантийных процессов (Brenan, 2008). Так, экспериментальные работы показали, что рений является умеренно совместимым элементом с ортопироксеном и клинопироксеном при образовании расплавов в восстановительных условиях, но несовместимым при увеличении активности кислорода (Mallman, O'Neill, 2007; Righter, Nauri, 1998; Liu, Brenan, 2015). И если мантийная матрица содержит незначительную примесь сульфидов, то при плавлении в восстановительных условиях формирующиеся расплавы могут быть обеднены рением (Fonseca et al., 2007). Все это вызывает необходимость изучения не только мантийных выплавов для определенных регионов распространения магматизма, но и собственно образцов исходного мантийного вещества. Мантийная матрица может содержать первичные сульфиды, потенциальный источник осмия и рения, плавление которых обогащает серой расплавы ранних стадий (Harvey et al., 2011). Такие сульфидо-содержащие силикатные расплавы встречаются в ликвидусных оливинах в качестве расплавных включений (Norman et al., 2002). Сама мантия может быть метасоматически изменена в течение длительного периода своей эволюции, да и сам характер изменения может быть чрезвычайно разнообразным (Dale et al., 2007; Liu et al., 2010; He et al., 2020; Reisberg, 2021). Поэтому мы попытались использовать комплексную характеристику изотопного состава магм в пределах Антарктиды и южной Африки, связанных с магматической активностью плюма Кару—Мод, предшествовавшей раско-

лу Гондваны. Эволюция плюма, а также магматизма достаточно хорошо изучены, что позволяет, хоть и на ограниченном по количеству анализов материале, сделать предварительные выводы о мантийном источнике и его Re—Os изотопной системе.

На бинарных диаграммах рис. 7 в координатах изотопных отношений $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ показаны составы магм провинций Кару, ЗКМ, и Феррар, и района ледника Ламберта. Хорошо видно отсутствие какой-либо корреляции изотопных составов. Так, магмы различных петрогенетических типов, выделенных для провинций ЗКМ и Кару (Luttinen, Furnes, 2000; Heinonen, Luttinen, 2008), имеют большую дисперсию величин изотопных отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, но при этом характеризуются достаточно узким интервалом значений отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.1235—0.1242 (для большинства составов). Такой изотопный состав осмия характерен для состава литосферной мантии (Meisel et al., 2001). Изотопный состав Sr литосферного мантийного источника расплавов провинции ЗКМ варьирует от деплетированного ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.7028$) до обогащенного ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.707$), что хорошо коррелирует с величинами отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Вариации изотопного состава Pb магм провинций ЗКМ и Кару указывают на существование нескольких независимых обогащенных мантийных источников расплавов, сходных по составу с мантийными модельными компонентами EM-I, EM-II и, возможно, HIMU типа (Hart, 1984). Обогащенный компонент EM-I отличается, главным образом, более радиогенными значениями $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Roy-Barman, Allègre, 1995), тогда как источник EM-II с низкими значениями $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ может образоваться при смешении субдуцированных осадков с мантийными перидотитами (Dale et al., 2007; He et al., 2020; Cai et al., 2021). Поэтому, однозначно определить состав обогащенного примесного мантийного компонента, участвующего в плавлении, не всегда возможно, т. к. формирование литосферного мантийного источника часто отличается многоэтапным характером (Liu et al., 2010; Deplech et al., 2012; Reisberg, 2021; Сушевская и др., 2019).

Магмы пироксенитового источника по величине отношения изотопов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ не отличаются от других расплавов и находятся в едином тренде вариаций: 0.1242—0.128 (рис. 5). Если бы в состав этого источника входило вещество древних субдуцированных эклогитов с радиогенным изотопным составом осмия, то источник характеризовался бы повышенными значениями отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Melchiorre et al., 2011).

Мантийный источник расплавов провинции Феррар отличается значительными вариациями

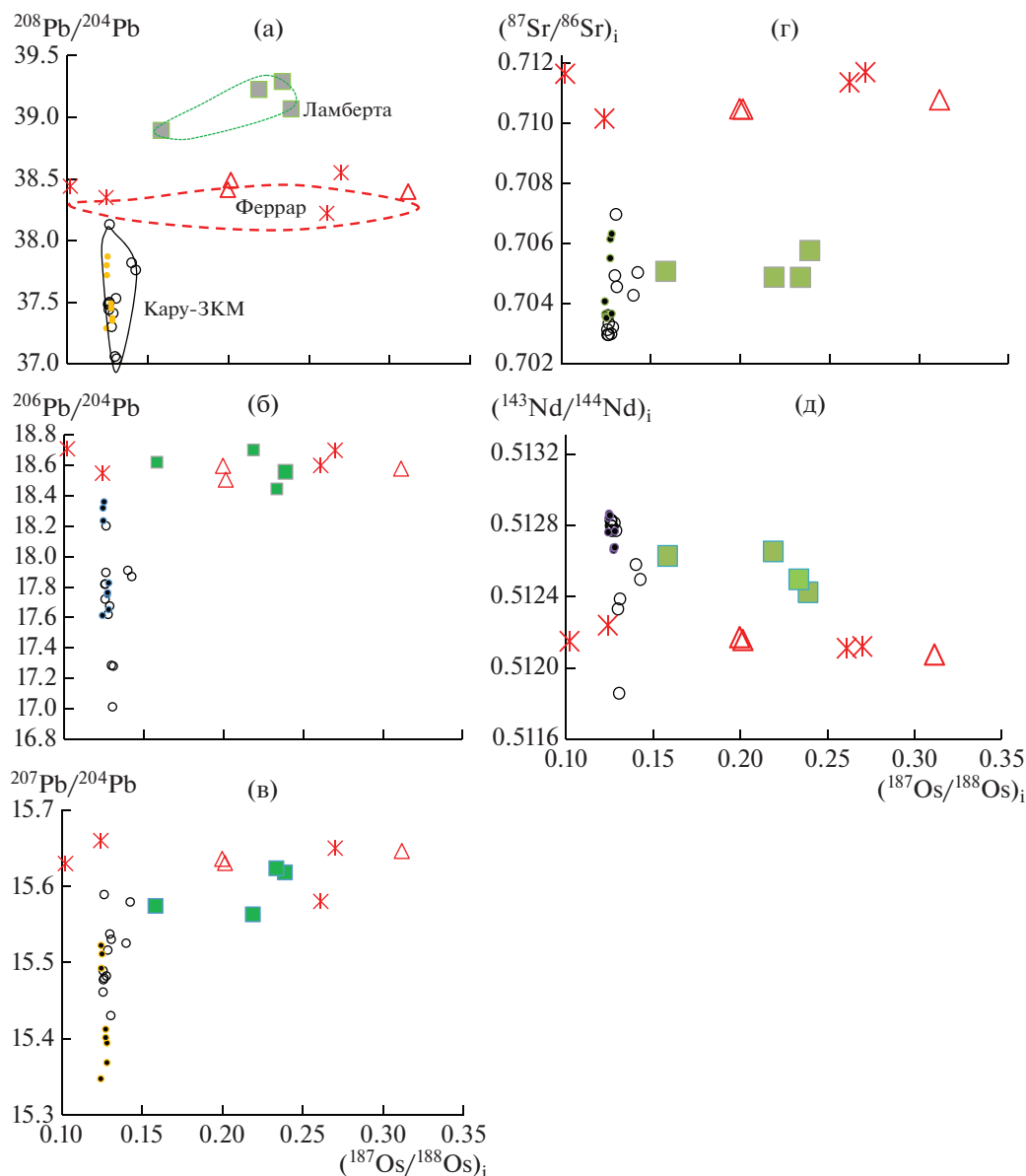


Рис. 7. Вариации изотопного состава Sr, Pb, Nd, и Os в изученных магмах провинций Феррар, Кару–ЗКМ и рифтовой зоны ледника Ламберта. (а) $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ – $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, (б) $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, (в) $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ – $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, (г) $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, (д) $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ – $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Обозначения см. на рис. 2.

величины отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.102–0.311 согласно нашим данным и (Molzahn et al., 1996), но эти вариации могут достигать и больших значений: от 0.167 до 0.67 согласно (Choi et al., 2019) (рис. 3). Как указывалось ранее, изотопные характеристики изученных магм феррарской провинции близки изотопному составу модельного мантийного компонента ЕМ-II (радиогенный состав Pb и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.710–0.713). Источник расплавов с такими характеристиками мог образоваться в мантии как результат плавления субдукционно измененной литосферной мантии, что и предпо-

лагалось ранее для источника магматизма феррарской провинции (Hergt et al., 1991; Hagen-Peter, Cottle, 2016). Субдукционная обстановка, подтверждаемая соотношением литофильных элементов и Pb–Sr–Nd изотопной систематикой (Сушевская и др., 2022 и ссылки в ней), способствовала обеднению осмием магматического источника, что привело к высоким Re/Os отношениям (9–400) и варьирующей величине изотопного отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Метасоматически измененная мантия, существенно обедненная титаном по сравнению с мантией района Кару и ЗКМ, претер-

плавшая неоднократно плавление на ранних этапах (Сушевская и др., 2022), также была обеднена Os. По причине, например, обеднения источника сульфидами, которые растворились при неоднократном плавлении или флюидном воздействии субдущированной плиты. Такая трансформация вещества магматического источника сопровождалась привнесом радиогенных Pb и Sr (рис. 7).

Другим объяснением появления обогащенных радиогенным осмием магм может быть присутствие и плавление экологитовых пород. Так, комплексное изучение изотопного состава Os, Sr, Nd, и Hf клинопироксена и сульфидов мантийных ксенолитов в северной части Земли Виктории показало, что литосферная мантия Трансантарктических гор претерпела многостадийное изменение (сопровожденное обеднением рением 3.0–3.3, 2.3, 1.3–1.4, 0.9–1.1 млрд лет назад, 580–620 и 120 млн лет назад) с формированием экологитовых резервуаров в процессе эволюции (Melchiorre et al., 2011). Плавление такой субконтинентальной мантии могло привести к образованию магм с повышенными величинами изотопного отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$.

Мантия района ледника Ламберта также претерпела многостадийную эволюцию. На основании изучения мантийных включений, выносимых щелочно-ультраосновными магмами, установлена идентичность изотопных составов Nd, Sr, и Pb расплавов и мантийных ксенолитов (Сушевская и др., 2018). Вероятно, эти характеристики отражают состав древнего, обогащенного летучими компонентами, мантийного источника (Сушевская и др., 2018). Изотопный состав осмия в лерцолитовых мантийных ксенолитах из оазиса Джетти более радиогенный: $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0.117–0.128, чем в типичных мантийных перидотитах архейских кратонов (Крымский и др., 2011). В то же время интервал вариаций изотопных отношений $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ в магнезиальных щелочно-ультраосновных породах дайково-диатремового комплекса шире, а сами значения выше, от 0.1582 до 0.2388. Формирование мантии в пределах ледника Ламберта происходило не позднее 2.5–2.4 млрд лет назад, о чем свидетельствует изотопный состав Nd и Os в мантийных ксенолитах (Беляцкий, Андроников, 2009; Крымский и др., 2019). Впоследствии литосферная мантия этого региона испытала неоднократные изменения вплоть до коллизии континентов (Индии и Восточной Антарктики) при формировании палеоконтинента Родиния (Foley et al., 2006, 2022). Термальное воздействие Кергелен-плюма 130–120 млн лет назад на окраины раздвигающихся континентальных блоков Индии и восточной Антарктиды привело к плавлению глубинных частей обогащенной летучими метасоматизированной на ранних этапах воздействия плюма мантии (Deplech et al., 2012; Сушевская и др., 2018).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение изотопного состава Sr, Pb, Nd, и Os в мезозойских магматических породах Восточной Антарктиды, связанного с термальным воздействием 180 млн лет назад плюма Кару, сформировавшим магматические провинции Кару (южная Африка), ЗКМ и Феррар (восточная Антарктида), а также с воздействием 120 млн лет назад на окраину Антарктиды в районе ледника Ламберта плюма Кергелен, показало, что во всех случаях источником магм была древняя мантия палеоконтинента Гондвана. Сформированная на ранних этапах развития земной коры региона, литосферная мантия длительное время не испытывала значительных изменений (по крайней мере, с 2.4 до 1.1 млрд лет назад, Крымский и др., 2011). Но, к моменту термального воздействия плюма Кару–Мод на литосферу Гондваны мантия была существенно преобразована под влиянием различных процессов, специфических для разных регионов. Наиболее сильное изменение она претерпела при субдукционном воздействии на западной окраине восточной Антарктиды, что привело к образованию вытянутой, ослабленной зоны (рис. 1), в пределах которой, одновременно с провинциями Кару и Мод, развивался низко-титанистый, обогащенный литофильными элементами магматизм. Вариации изотопного отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ отражают степень метасоматического изменения мантии при выплавлении расплавов.

Многостадийная эволюция субконтинентальной мантии могла привести к формированию экологитоподобных резервуаров (Melchiorre et al., 2011), примесь вещества которых при глубинном плавлении формировала магмы с повышенными величинами изотопного отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, обогащенные литофильными элементами, летучими и радиогенными изотопами Pb. Подобный механизм может отвечать за выплавление щелочно-ультраосновных пикритовых магм с повышенными значениями отношения изотопов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (0.1582–0.2388) района ледника Ламберта.

Мантийный источник мезозойского плюмового магматизма южной Африки и восточной Антарктиды, от центральной области до периферии его распространения, достаточно-однороден по изотопному составу осмия — $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.1242–0.1426, и близок среднему составу литосферной мантии. Этот источник, согласно вариациям изотопного отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, представляет собой смесь вещества древней мантии с характеристиками модельного компонента ЕМ-I и других, древних фрагментов мантии, обогащенных радиогенными изотопами Pb и Sr, образование которых предшествовало расколу палеоконтинента Гондвана (Сушевская и др., 2022). Nd–Pb–Sr изотопные составы расплавов свидетельствуют, что гетерогенность мантии была обусловлена

процессами ранней эволюции Гондваны. Однако эти процессы не привели к существенной гетерогенности Re—Os изотопной системы.

Литосферный магматический источник всех типов расплавов: высоко- и низкотитанистых магм, магнезиальных высокожелезистых, связанных с плавлением пироксенитов, в пределах восточной Антарктиды и южной части Африки имеет сходную величину отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Возможно, это является результатом того, что магмы начального этапа воздействия плюма Кару-Мод, являющиеся производными пироксенитовой мантии, представляли собой расплавы глубоких частей литосферы Гондваны.

Изотопный состав Nd, Pb, и Sr в источнике базальтов магматической провинции Феррар отличается от состава мантийного источника базитов провинций Кару и ЗКМ. Магмы этой провинции характеризуются значительными вариациями величины отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (от 0.1 до 0.31) и пониженными содержаниями осмия, при ограниченных вариациях Nd—Pb—Sr изотопных систем, указывая на примесь вещества обогащенного мантийного компонента ЕМ-II типа. Такие характеристики магматического источника согласуются с предположением о субдукционном воздействии на мантию района западной окраины восточной Антарктиды.

Авторы выражают искреннюю благодарность с. н. с. ИГГД РАН к. г.-м. н. В.М. Саватенкову и анонимному рецензенту за внимательное рецензирование рукописи и ценные замечания, которые способствовали улучшению статьи, а также А.И. Буйкину за редактирование статьи.

Работа выполнена по Госзаданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андроников А.В. (1987) *Минералы глубинного происхождения из щелочно-ультраосновных пород Восточной Антарктиды*. В сб.: *Геолого-геофизические исследования в Антарктике*. Л.: ПГО Севморгеология, 48–53.
- Беляцкий Б.В., Андроников А.В. (2009) Возраст верхней мантии района озера Бивер (Восточная Антарктика): Sm–Nd изотопная систематика мантийных ксенолитов. *Проблемы Арктики и Антарктики*. **78**(4), 146–169.
- Буйкин А.И., Соловова И.П., Верховский А.Б., Когарко Л.Н., Аверин А.А. (2014) PVT — параметры флюидных включений и изотопный состав C, O, N, Ar в ксенолите гранатового лерцолита из района Оазиса Джетти, Восточная Антарктида. *Геохимия*. (10), 867–884.
- Buikin A.I., Solovova I.P., Verchovsky A.B., Kogarko L.N., Averin A.A. (2014) PVT-parameters of fluid inclusions and the C, O, N, and Ar isotopic composition in a garnet lherzolite xenolith from the Oasis Jetty, East Antarctica. *Geochem. Int.* **52**(10), 805–821.
- Крымский Р.Ш., Сергеев Д.С., Брюгманн Г.Э., Шевченко С.С., Антонов А.В., Беляцкий Б.В., Сергеев С.А. (2011) Опыт изучения изотопного состава осмия и распределение элементов платиновой группы в перидотитах литосферной мантии восточной Антарктиды. *Региональная геология и металлогения*. (46), 51–60.
- Крымский Р.Ш., Антонов А.В., Беляцкий Б.В., Сушевская Н.М., Сергеев С.А. (2019) Возраст и эволюция литосферной мантии Восточно-Антарктического кратона: изотопный состав осмия и распределение элементов платиновой группы в ксенолитах шпинелевых лерцолитов. *ДАН*. **48** (6), 726–731.
- Куринин Р.Г., Гринсон А.С., Дун Цзунь Ин (1988) Рифтовая зона ледника Ламберта как возможная щелочно-ультраосновная провинция в Восточной Антарктиде. *ДАН СССР*. **299**, 944–947.
- Лайба А.А., Андроников А.В., Егоров Л.С., Федоров Л.В. (1987) *Штокообразные и дайковые тела щелочно-ультраосновного состава в Оазисе Джетти (горы Принс-Чарльз, Восточная Антарктида)*. В сб.: *Геолого-геофизические исследования в Антарктике*. Л.: ПГО Севморгеология, 35–46.
- Лейченко Г.Л., Сушевская Н.М., Беляцкий Б.В. (2003) Геодинамика атлантического и индийского секторов Южного океана. *ДАН*. **391**(5), 675–678.
- Лейченко Г.Л., Дубинин Е.П., Грохольский А.Л., Агранов Г.Д. (2018) Формирование и эволюция микроконтинентов плато Кергелен, южная часть Индийского океана. *Геотектоника*. (5), 3–21.
- Меланхолина Е.Н., Сушевская Н.М. (2018) Тектономагматическое развитие континентальных окраин южной Атлантики и раскрытие Океана. *Геотектоника*. (2), 20–41.
- Меланхолина Е.Н., Сушевская Н.М. (2019) Тектоника пассивных окраин Южного Океана в регионе Африки — Восточной Антарктиды. *Геотектоника*. (4), 25–42.
- Меланхолина Е.Н. (2021) Соотношение поверхностной и глубинной тектоники в пределах африканского региона (по геолого-геофизическим данным). *Геотектоника*. (6), 98–108.
- Пучков В.Н. (2009) “Великая дискуссия” о плюмах: так кто же все-таки прав? *Геотектоника*. (1), 3–22.
- 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.
- Соловова И.П., Когарко Л.Н., Аверин А.А. (2015) Условия образования сульфидов в метасоматизированной мантии под Восточной Антарктидой. *Петрология*. **23**(6), 563–588.
- Сушевская Н.М., Беляцкий Б.В., Лейченко Г.Л., Лайба А.А. (2009) Эволюция мантийного плюма Кару-Мод в Антарктике и его влияние на магматизм ранних стадий раскрытия Индийского океана. *Геохимия*. (1), 3–20.
- Sushchevskaya N.M., Belyatsky B.V., Leichenkov G.L., Laiba A.A. (2009) Evolution of the Karoo–Maud mantle plume in Antarctica and its influence on the magmatism of the early stages of Indian Ocean opening. *Geochem. Int.* **47**(1), 1–17.
- Сушевская Н.М., Мигдисова Н.А., Антонов А.В., Крымский Р.Ш., Беляцкий Б.В., Кузьмин Д.В., Бычкова Я.В. (2014) Геохимические особенности лампроитовых лав четвертичного вулкана Гауссберг (восточ-

ная Антарктида) — результат влияния мантийного плюма Кергелен. *Геохимия*. (12), 1077–1098.

Sushchevskaya N.M., Migdisova N.A., Antonov A.V., Krymsky R.Sh., Belyatsky B.V., Kuzmin D.V., Bychkova Ya.V. (2014) Geochemical features of the Quaternary lamproitic lavas of Gaussberg volcano, East Antarctica: result of the impact of the Kerguelen plume. *Geochem. Int.* **52**(12), 1030–1048.

Сушевская Н.М., Беляцкий Б.В., Дубинин Е.П., Левченко О.В. (2017) Эволюция плюма Кергелен и его влияние на магматизм континентальных и океанических областей восточной Антарктиды. *Геохимия*. (9), 782–799.

Sushchevskaya N.M., Belyatsky B.V., Dubinin E.P., Levchenko O.V. (2017) Evolution of the Kerguelen plume and its impact upon the continental and oceanic magmatism of East Antarctica. *Geochem. Int.* **55**(9), 775–791.

Сушевская Н.М., Беляцкий Б.В., Ткачева Д.А., Лейченко Г.Л., Кузьмин Д.В., Жилкина А.В. (2018) Раннемеловой щелочной магматизм восточной Антарктиды (специфика, условия формирования, взаимосвязь с плюмом Кергелен). *Геохимия*. (11), 1005–1025.

Sushchevskaya N.M., Belyatsky B.V., Tkacheva D.A., Leitchenkov G.L., Kuzmin D.V., Zhilkina A.V. (2018) Early Cretaceous alkaline magmatism of East Antarctica: peculiarities, conditions of formation, and relationship with the Kerguelen plume. *Geochem. Int.* **56**(11), 1051–1070.

Сушевская Н.М., Беляцкий Б.В., Лейченко 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.

Сушевская Н.М., Соболев А.В., Лейченко Г.Л., Батанова В.Г., Беляцкий Б.В., Жилкина А.В. (2021) Роль пироксенитовой мантии в формировании расплавов мезозойского плюма Кару (по результатам изучения магматических пород западной части Земли Королевы Мод). *Геохимия*. **66**(4), 308–328.

Sushchevskaya N.M., Sobolev A.V., Leitchenkov G.L., Batanova V.G., Belyatsky B.V., Zhilkina A.V. (2021) Role of pyroxenite mantle in the formation of the Mesozoic Karoo plume melts: evidence from the Western Queen Maud Land, East Antarctica. *Geochem. Int.* **59**(4), 357–376.

Сушевская Н.М., Лейченко Г.Л., Беляцкий Б.В., Жилкина А.В. (2022) Эволюция плюма Кару-Мод и его влияние на формирование мезозойских магматических провинций в Антарктиде. *Геохимия*. **67**(6), 503–525.

Sushchevskaya N.M., Leitchenkov G.L., Belyatsky B.V., Zhilkina A.V. (2022) Evolution of the Karoo-Maud plume and formation of Mesozoic igneous provinces in Antarctica. *Geochem. Int.* **60**(6), 509–529.

Anderson D.L. (2000) The thermal state of the upper mantle; no role for mantle plumes. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 3623–3626.

Andronikov A.V., Sheraton J.W. (1996) The redox state of the lithospheric upper mantle beneath the East Antarctic Shield. *Terra Antarct.* **3**, 39–48.

Andronikov A.V., Andronikova I.E., Sidorinova T. (2021) Trace-element geochemistry of sulfides in upper mantle lherzolite xenoliths from East Antarctica. *Minerals*. **11**, 773. <https://doi.org/10.3390/min1107077>

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

Arndt N.T., Christensen U. (1992) The role of lithospheric mantle in continental flood volcanism: thermal and geochemical constraints. *J. Geophys. Res.* **97**(B7), 10967–10981.

Austermann J., Kaye B.T., Mitrovica J.X., Huybers P. (2014) A statistical analysis of the correlation between large igneous provinces and lower mantle seismic structure. *Geophys. J. Inter.* **197**, 1–9.

Baes M., Sobolev S., Gerya T., Brune S. (2020) Plume-induced subduction initiation: single-slab or multi-slab subduction? *Geochem. Geophys. Geosyst.* **21**, e2019GC008663. <https://doi.org/10.1029/2019GC008663>

Betts P.G., Mason W.G., Moresi L. (2012) The influence of a mantle plume head on the dynamics of a retreating subduction zone. *Geology* **40**(8), 739–742.

Birck J.L., Barman M.R., Capmas F. (1997) Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples. *Geostand. Newslett.* **20**, 19–27.

Botcharnikov R.E., Holtz H., Mungall J.E., Beermann O., Linnen R.L., Garbe-Schönberg D. (2013) Behavior of gold in a magma at sulfide-sulfate transition: revisited. *Am. Mineral.* **98**, 1459–1464.

Brauns C.M., Hergt J.M., Woodhead J.D., Maas R. (2000) Os isotopes and the origin of the Tasmanian dolerites. *J. Petrol.* **41**, 905–918.

Brenan J.M. (2008) Re–Os fractionation by sulfide melt-silicate melt partitioning: a new spin. *Chem. Geol.* **248**, 140–165.

Buiter S.J.H., Torsvik T.H. (2014) A review of Wilson cycle plate margins: a role for mantle plumes in continental break-up along sutures? *Gondwana Res.* **26**, 627–653.

Burgess S.D., Bowring S.A., Fleming T.H., Elliot D.H. (2015) High-precision geochronology links the Ferrar large igneous province with early-Jurassic anoxia and biotic crisis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **415**, 90–99.

Burke K. (2011) Plate tectonics, the Wilson cycle, and mantle plumes: geodynamics from the top. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **39**, 1–29.

Burke K., Dewey J.F. (1973) Plume-generated triple junctions: key indicators in applying plate tectonics to old rocks. *J. Geol.* **81**, 406–433.

Burke K., Steinberger B., Torsvik T.H., Smethurst M.A. (2008) Plume generation zones at the margins of large low shear velocity provinces on the core–mantle boundary. *Earth Planet. Sci. Lett.* **265**, 49–60.

Burton K.W., Gannoun A., Birck J.-L., Allegre C.-J., Schiano P., Clocchiatti R., Alard O. (2002) The compatibility of rhenium and osmium in natural olivine and their behavior during mantle melting and basalt genesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **198**, 63–76.

Cai R., Liu J., Pearson D.G., Li D., Xu Y., Liu S.-A., Chu Z., Chen L.-H., Li Sh. (2021) Oxidation of the deep big mantle wedge by recycled carbonates: constraints from highly siderophile elements and osmium isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **295**, 207–223.

Campbell I.H. (2005) Large igneous provinces and the mantle plume hypothesis. *Elements*. **1**, 265–269.

Campbell I.H. (2007) Testing the plume theory. *Chem. Geol.* **241**, 153–176.

- Campbell I.H., Griffiths R.W. (1990) Implications of mantle plumes for the evolution of flood basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **99**, 79–93.
- Campbell I.H., Kerr A.C. (2007) The great plume debate: testing the plume theory. *Chem. Geol.* **241**(3–4), 149–152.
- Carlson R.W. (1991) Physical and chemical evidence on the cause and source characteristics of flood basalt volcanism. *Australian J. Earth Sci.* **38**, 525–544.
- Carlson R.W. (2005) Application of the Pt–Re–Os isotopic systems to mantle geochemistry and geochronology. *Lithos.* **82**, 249–272.
- Chalapathi Rao N.V., Srivastava R.K., Sinha A.K., Ravikant V. (2014) Petrogenesis of Kerguelen mantle plume linked Early Cretaceous ultrapotassic intrusive rocks from the Gondwana sedimentary basins, Damodar Valley, Eastern India. *Earth-Sci. Rev.* **136**, 96–120.
- Chesley J., Richter K., Ruiz J. (2004) Large-scale mantle metasomatism: a Re–Os perspective. *Earth Planet. Sci. Lett.* **219**, 49–60.
- Choi S.H., Mukasa S.B., Ravizza G., Fleming T.H., Marsh B.D., Bédard J.H.J. (2019) Fossil subduction zone origin for magmas in the Ferrar Large Igneous Province, Antarctica: evidence from PGE and Os isotope systematics in the Basement Sill of the McMurdo Dry Valleys. *Earth Planet. Sci. Lett.* **506**, 507–519.
- Coffin M.F., Pringle M.S., Duncan R.A., Gladezenko T.P., Storey M., Muller R.D., Gahagan L.A. (2002) Kerguelen hotspot magma output since 130 Ma. *J. Petrol.* **43**, 1121–1139.
- Dale C.W., Gannoun A., Burton K.W., Argles T.W., Parkinson I.J. (2007) Rhenium–osmium isotope and elemental behavior during subduction of oceanic crust and the implications for mantle recycling. *Earth Planet. Sci. Lett.* **253**, 211–225.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.10.029>
- Dale C.W., Macpherson C.G., Pearson D.G., Hammond S.J., Arculus R.J. (2012) Inter-element fractionation of highly siderophile elements in the Tonga arc due to flux melting of a depleted source. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **89**, 202–225.
- 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.D. (2013) Hotspot volcanism and highly siderophile elements. *Chem. Geol.* **341**, 50–74.
- Deplech G., Lorand J.-P., Gregoire M., Cottin J.-Y., O'Reilly S. (2012) In-situ geochemistry of sulfides in highly metasomatized mantle xenoliths from Kerguelen, southern Indian Ocean. *Lithos.* **154**, 296–314.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.07.018>
- Duncan R.A., Hooper P.R., Rehacek J., Mash J.S., Duncan A.R. (1997) The timing and duration of the Karoo igneous event, southern Gondwana. *J. Geophys. Res., Solid Earth.* **102**, 18127–18138.
- East M., Müller R.D., Williams S., Zahirovic S. (2020) Subduction history reveals Cretaceous superflux as a possible cause for the mid-Cretaceous plume pulse and supeswell events. *Gondwana Res.* **79**, 125–139.
- Ellam R.M., Cox K.G. (1989) A Proterozoic lithospheric source for Karoo magmatism: evidence from the Nuanetsi picrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **92**, 207–218.
- Ellam R.M., Carlson R.W., Shirey S.B. (1992) Evidence from Re–Os isotopes for plume–lithosphere mixing in Karoo flood basalt genesis. *Nature.* **359**(6397), 718–721.
- 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**, 539–542.
- Elliot D.H., Fleming T.H. (2004) Occurrence and dispersal of magmas in the Jurassic Ferrar large igneous province, Antarctica. *Gondwana Res.* **7**, 223–237.
- Elliot D.H., Fleming T.H. (2008) Physical volcanology and geological relationships of the Jurassic Ferrar Large Igneous Province, Antarctica. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **172**, 20–37.
- Elliot D.H., Fleming T.H. (2018) The Ferrar Large Igneous Province: field and geochemical constraints on supra-crustal (high-level) emplacement of the magmatic system. *GSL Spec. Publ.* **463**, 41–58.
- Elliot D.H., Fleming T.H. (2021) Ferrar Large Igneous Province: petrology. *GSL Memoirs.* **55**, 93–119.
<https://doi.org/10.1144/M55-2018-39>
- Ernst W.G. (2007) Speculations on evolution of the terrestrial lithosphere–asthenosphere system — plumes and plates. *Gondwana Res.* **11**, 38–49.
- Ernst R.E., Buchan K.L. (2001) Large mafic magmatic events through time and links to mantle–plume heads. *GSA Spec. Paper.* **352**, 483–575.
- Ernst R.E., Buchan K.L. (2002) Maximum size and distribution in time and space of mantle plumes: evidence from large igneous provinces. *J. Geodynamics.* **34**, 309–342.
- Ernst R.E., Buchan K.L. (2003) Recognizing mantle plumes in the geological record. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **31**, 469–523.
- Ernst R.E., Liikane D.A., Jowitt S.M., Buchan K.L., Blanchard J.A. (2019) A new plumbing system framework for mantle plume-related continental large igneous provinces and their mafic-ultramafic intrusions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **384**, 75–84.
- Farnetani C.G., Richards M.A. (1994) Numerical investigations of the mantle plume initiation model for flood basalt events. *J. Geophys. Res.* **99**(B7), 13813–13833.
- 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.
- Fletcher M., Wyman D.A., Zahirovic S. (2020) Mantle plumes, triple junctions and transforms: a reinterpretation of Pacific Cretaceous–Tertiary LIPs and the Laramide connection. *Geosci. Front.* **11**, 1133–1144.
- Foley S.F., Andronikov A.V., Jacob D.E., Melzer S. (2006) Evidence from Antarctic mantle peridotite xenoliths for changes in mineralogy, geochemistry and geothermal gradients beneath a developing rift. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 3096–3120.
- Foley S.F., Andronikov A.V., Halpin J.A., Daczko N.R., Jacob D.E. (2021) Mantle rocks in East Antarctica. *GSL Memoirs.* **56**.
<https://doi.org/10.1144/M56-2020-8>
- Fonseca R.O.C., Mallmann G., O'Neill HSt.C.O., Campbell I.H. (2007) How chalcophile is rhenium? An experimental study of the solubility of Re in sulphide mattes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **260**, 537–548.

- Foulger G.R. (2010) *Plates vs plumes: a geological controversy*. Wiley-Blackwell, Chichester UK, 364 p.
- Foulger G.R., Natland J.H., Presnell D.C., Anderson D.L. (2005) Plates, Plumes, and Paradigms. *GSA Spec. Paper*. **388**, 881 p.
- Frey F.A., McNaughton N.J., Nelson D.R., de Laeter J.R., Duncan R.A. (1996) Petrogenesis of the Bunbury Basalt, Western Australia: interaction between the Kerguelen plume and Gondwana lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **144**, 163–183.
- Gannoun A., Burton K.W., Day J.M.D., Harvey J., Schiano P., Parkinson I. (2016) Highly siderophile element and Os isotope systematics of volcanic rocks at divergent and convergent plate boundaries and in intraplate settings. *Rev. Mineral. Geochem.* **81**, 651–724.
- Ghatak A., Basu A.R. (2013) Isotopic and trace element geochemistry of alkalic-mafic-ultramafic-carbonatitic complexes and flood basalts in NE India: origin in a heterogeneous Kerguelen plume. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **115**, 46–72.
- Gerya T.V., Stern R.J., Baes M., Sobolev S.V., Whattam S.A. (2015) Plate tectonics on the Earth triggered by plume-induced subduction initiation. *Nature*. **527**, 221–225.
- Giacomoni P.P., Bonadiman C., Casetta F., Faccini B., Ferlito C., Ottolini L., Zanetti A., Coltorti M. (2020) Long-term storage of subduction-related volatiles in Northern Victoria Land lithospheric mantle: insight from olivine-hosted melt inclusions from McMurdo basic lavas (Antarctica). *Lithos*. **378–379**, 105826. <https://doi.org/j.lithos.2020.105826>
- Goodge J.W. (2020) Geological and tectonic evolution of the Transantarctic Mountains, from ancient craton to recent enigma. *Gondwana Res.* **80**, 50–122. <https://doi.org/10.1016/j.jgr.2019.11.001>
- Hagen-Peter G., Cottle J.M. (2016) Synchronous alkaline and subalkaline magmatism during the late Neoproterozoic-early Paleozoic Ross orogeny, Antarctica: insights into magmatic sources and processes within a continental arc. *Lithos*. **262**, 677–698.
- Hart S.R. (1984) A large-scale isotope anomaly in the southern hemisphere mantle. *Nature*. **309**, 753–757.
- Harvey J., Gannoun A., Burton K.W., Rogers N.W., Schiano P., Alard O. (2010) Unravelling the effects of melt depletion and secondary infiltration on mantle Re–Os isotopes beneath the French Massif Central. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **74**, 293–320.
- Harvey J., Dale C.W., Gannoun A., Burton K.W. (2011) Osmium mass balance in peridotite and the effects of mantle-derived sulphides on basalt petrogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **75**, 5574–5596.
- Hassan R., Flament N., Gurnis M., Bower D.J., Müller D. (2015) Provenance of plumes in global convection models. *Geochim. Geophys. Geosyst.* **16**, 1465–1489. <https://doi.org/10.1002/2015GC005751>
- Hastie A.R., Kerr A.C. (2010) Mantle plume or slab window?: physical and geochemical constraints on the origin of the Caribbean oceanic plateau. *Earth-Sci. Rev.* **98**, 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.11.001>
- He D., Liu Y., Moynier F., Foley S.F., Chen Ch. (2020) Platinum group element mobilization in the mantle enhanced by recycled sedimentary carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **541**, 116262. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116262>
- Heinonen J.S., Luttinen A.V. (2008) Jurassic dikes of Vestfjella, western Dronning Maud Land, Antarctica: geochemical tracing of ferropicrite sources. *Lithos* **105**(3–4), 347–364.
- 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.
- 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.
- Heinonen J.S., Carlson R.W., Luttinen A.V., Bohrsen W.A. (2016) Enriched continental flood basalts from depleted mantle melts: modeling lithospheric contamination of Karoo lavas from Antarctica. *Contrib. Mineral. Petrol.* **171**, 121–129.
- Heinonen J.S., Luttinen A.V., Whitehouse M.J. (2018) Enrichment of ^{18}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>
- Hergt J.M., Chappell B.W., McCulloch M.T., McDougall I., Chivas A.R. (1989) Geochemical and isotopic constraints on the origin of the Jurassic dolerites of Tasmania. *J. Petrol.* **30**, 841–883.
- Hergt J.M., Peate D.W., Hawkesworth C.J. (1991) The petrogenesis of mesozoic Gondwana low-Ti flood basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **105**, 134–148.
- Heron P.J. (2019) Mantle plumes and mantle dynamics in the Wilson cycle. *GSL Spec. Publ.* **470**, 87–103. <https://doi.org/10.1144/SP470-2018-97>
- Herzberg C., Asimow P.D., Arndt N., Niu Y., Leshner C.M., Fitton J.G., Cheadle M.J., Saunders A.D. (2007) Temperatures in ambient mantle and plumes: constraints from basalts, picrites, and komatiites. *Geochim. Geophys. Geosyst.* **8**(2), Q02006, 1–34. <https://doi.org/10.1029/2006GC001390>
- Hill R.I., Campbell I.H., Davies G.F., Griffiths R.W. (1992) Mantle plumes and continental tectonics. *Science*. **256**(5054), 186–193.
- Hinsbergen van D.J.J., Steinberger B., Guilmette C., Maffione M., Gurer D., Peters K., Plunder A., McPhee P.J., Gaina C., Advokaat E.L., Vissers R.L.M., Spakman W. (2021) A record of plume-induced plate rotation triggering subduction initiation. *Nature Geosci.* **14**, 626–630. <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00780-7>
- Hofmann A.W., Hart S.R. (2007) Another nail in which coffin? *Science*. **315**, 39–40.
- Ingle S., Weis D., Scoates J.S., Frey F.A. (2002) Relationship between the earlier Kerguelen plume and continental flood basalts of the paleo-eastern Gondwanan margins. *Earth Planet. Sci. Lett.* **197**, 35–50.
- Ingle S., Scoates J.S., Weis D., Brüggemann G., Kent R.W. (2004) Origin of Cretaceous continental tholeiites in southwestern Australia and eastern India: insights from Hf and Os isotopes. *Chem. Geol.* **209**, 83–106.

- Ionov D.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. (1997) Volatile-bearing minerals and lithophile trace elements in the upper mantle. *Chem. Geol.* **141**, 153-184.
- Ivanov A.V., Meffre S., Thompson J., Corfu F., Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Demonterova E.I. (2017) Timing and genesis of the Karoo-Ferrar large igneous province: new high precision U-Pb data for Tasmania confirm short duration of the major magmatic pulse. *Chem. Geol.* **455**, 32-43.
- Jellinek A.M., Manga M. (2004) Links between long-lived hot spots, mantle plumes, D", and plate tectonics. *Rev. Geophys.* **42**, 1-35, RG3002.
<https://doi.org/10.1029/2003RG000144>
- Jourdan F., Bertrand H., Sharer U., Blichert-Toft J., Feraud G., Kampunzu A.B., Le Gall B., Watkeys M.K. (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**, 1043-1077.
- Kent R. (1991) Lithospheric uplift in eastern Gondwana: evidence for a long-lived mantle plume system? *Geology*. **19**, 19-23.
- Kent R.W., Storey M., Saunders A.D. (1992) Large igneous provinces: sites of plume impact or plume incubation? *Geology*. **20**, 891-894.
- Kerr R.A. (2006) Rising plumes in Earth's mantle: phantom or real? *Science*. **313**, 726.
- Kerr R.A. (2013) The deep Earth machine is coming together. *Science*. **340**, 22-24.
<https://doi.org/10.1126/science.340.6128.22>
- Kerr A.C., Saunders A.D., Tarney J., Berry N.H., Hards V.L. (1995) Depleted mantle-plume geochemical signatures: no paradox for plume theories. *Geology*. **23**(9), 843-846.
- Koptev A., Burov E., Calais E., Leroy S., Gerya T., Guillou-Frottier L., Cloetingh S. (2016) Contrasted continental rifting via plume-craton interaction: applications to Central East African Rift. *Geosci. Front.* **7**, 221-236.
<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.11.002>
- Korenaga J. (2008) Plate tectonics, flood basalts and the evolution of Earth's oceans. *Terra Nova*. **20**, 419-439.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2008.00843.x>
- Korenaga J. (2011) Velocity-depth ambiguity and the seismic structure of large igneous province: a case study from the Ontong Java Plateau. *Geophys. J. Int.* **185**, 1022-1036.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2011.04999.x>
- Korenaga J., Kelemen P.B., Holbrook W.S. (2002) Methods for resolving the origin of large igneous provinces from crustal seismology. *J. Geophys. Res.* **107**(B9), 2178.
<https://doi.org/10.1029/2001JB001030>
- Kranendonk M.J. (2010) Two types of Archean continental crust: plume and plate tectonics on early Earth. *Am. J. Sci.* **310**, 1187-1209.
<https://doi.org/10.2475/10.2010.01>
- Kumar A., Dayal A.M., Padmakumari V.M. (2003) Kimberlite from Rajmahal magmatic province: Sr-Nd-Pb isotopic evidence for Kerguelen plume derived magmas. *Geophys. Res. Lett.* **30**(20), 2053.
<https://doi.org/10.1029/2003GL018462>
- Kyle P.R., Elliot D.H., Sutter J.F. (1981) Jurassic Ferrar Supergroup tholeiites from the Transantarctic Mountains, Antarctica, and their relation to the initial fragmentation of Gondwana. In: Cresswall M.M., Vella P. (eds) *Gondwana Five: Proceedings of the Fifth Gondwana Symposium*, Wellington, New Zealand, Rotterdam: A.A. Balkema, 283-287.
- Leitchenkov G., Guseva J., Gandyukhin V., Grikurov G., Kristoffersen Y., Sand M., Golynsky A., Aleshkova N. (2008) Crustal structure and tectonic provinces of the Riiser-Larsen Sea area (East Antarctica): results of geophysical studies. *Marine Geophys. Res.* **29**, 135-158.
- Li Zh.-X., Zhong Sh. (2009) Supercontinent-superplume coupling, true polar wander and plume mobility: plate dominance in whole-mantle tectonics. *Phys. Earth Planet. Inter.* **176**, 143-156.
<https://doi.org/10.1016/j.pepi.2009.05.004>
- Liu J., Rudnick R.L., Walker R.J., Gao Sh., Wu F., Piccoli Ph.M. (2010) Processes controlling highly siderophile element fractionations in xenolithic peridotites and their influence on Os isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **297**, 287-297.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.06.030>
- Lohmann F.C., Hort M., Morgan J.Ph. (2009) Flood basalts and ocean island basalts: a deep source or shallow entrainment? *Earth Planet. Sci. Lett.* **284**, 553-563.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.05.025>
- Lorand J.-P., Alard O., Luguet A., Keays R.R. (2003) Sulfur and selenium systematics of the subcontinental lithospheric mantle: inferences from the Massif Central xenolith suite (France). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67**, 4137-4151.
- Lorand J.-P., Luguet A., Alard O. (2013) Platinum-group element systematics and petrogenetic processing of the continental upper mantle: a review. *Lithos.* **164-167**, 2-21.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.08.017>
- Luguet A., Reisberg L. (2016) Highly siderophile element and ¹⁸⁷Os signatures in non-cratonic basalt-hosted peridotite xenoliths: unraveling the origin and evolution of the post-Archean lithospheric mantle. *Rev. Mineral. Geochem.* **81**, 305-367.
- Lustrino M., Foulger G.R., Hole M., Natland J.H. (2022) Constraints on the formation of basaltic magmas. Comment on "Lithosphere thickness controls the extent of mantle melting, depth of melt extraction and basalt compositions in all tectonic settings on Earth – a review and new perspectives" by Yaoling Niu. *Earth-Sci. Rev.*
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.103942>
- Luttinen A.V. (2018) Bilateral geochemical asymmetry in the Karoo large igneous province. *Sci. Rep.* **8**, 5223-5234.
- Luttinen A.V., Furnes H. (2000) Flood basalts of Vestfjella: Jurassic magmatism across an Archean-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., 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 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 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>
- Mallmann G., O'Neill H.St.C. (2007) The effect of oxygen fugacity on the partitioning of Re between crystals and sili-

- cate melt during mantle melting. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **71**, 2837–2857.
- McNutt M.K. (2006) Another nail in the plume coffin? *Science*. **313**, 394–396.
- Meisel Th., Walker R.J., Irving A.J., Lorand J.-P. (2001) Osmium isotopic compositions of mantle xenoliths: a global perspective. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **65**, 1311–1323.
- Meisel Th., Reisberg L., Moser J., Carignan J., Melcher F., Brüggemann G. (2003) Re–Os systematics of UB-N, a serpentinized peridotite reference material. *Chem. Geol.* **201**, 161–179.
- Melchiorre M., Coltorti M., Bonadiman C., Faccini B., O'Reilly S.Y., Pearson N.J. (2011) The role of eclogite in the rift-related metasomatism and Cenozoic magmatism of Northern Victoria Land, Antarctica. *Lithos*. **124**, 319–330.
- Molzahn M., Reisberg L., Worner G. (1996) Os, Sr, Nd, Pb, O isotope and trace element data from the Ferrar flood basalts, Antarctica: evidence for an enriched subcontinental lithospheric source. *Earth Planet. Sci. Lett.* **144**, 529–546.
- Morgan W.J. (1971) Convective plumes in the lower mantle. *Nature*. **230**, 42–44.
- Mortimer N., Parkinson D., Raine J.I., Adams C.J., Graham I.J., Oliver P.J., Palmer K. (1995) Ferrar magmatic province rocks discovered in New Zealand: implications for Mesozoic Gondwana geology. *Geology*. **23**, 185–188.
- Mungall J.E., Hanley J.J., Arndt N.T., Debecdelievre A. (2006) Evidence from meimechites and other low-degree mantle melts for redox controls on mantle-crust fractionation of platinum group elements. *PNAS*. **103**, 12695–12700.
- Mungall J.E., Brenan J.M. (2014) Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **125**, 265–289.
- Natali C., Beccaluva L., Bianchini G., Siena F. (2017) Comparison among Ethiopia-Yemen, Deccan, and Karoo continental flood basalts of central Gondwana: insights on lithosphere versus asthenosphere contributions in compositionally zoned magmatic provinces. *GSA Spec. Paper*. **526**, 191–215.
[https://doi.org/10.1130/2017.2526\(10\)](https://doi.org/10.1130/2017.2526(10))
- Neumann E.-R., Svensen H., Galerne C.Y., Planke S. (2011) Multistage evolution of dolerites in the Karoo Large Igneous Province, Central South Africa. *J. Petrol.* **52**, 959–984.
- Niu Y.L. (2021) Lithosphere thickness controls the extent of mantle melting, depth of melt extraction and basalt compositions in all tectonic settings on Earth – a review and new perspectives. *Earth-Sci. Rev.* **217**, 103614.
- Niu Y.L. (2022) Paradigm shift for controls on basalt magmatism: discussion with Lustrino et al. on the paper I recently published in Earth-Science Reviews. *Earth-Sci. Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.earthscirev.2022.103943>
- Norman M.D., Garcia M.O., Kamenetsky V.S., Roger L., Nielsen R.L. (2002) Olivine-hosted melt inclusions in Hawaiian picrites: equilibration, melting, and plume source characteristics. *Chem. Geol.* **183**, 143–168.
- Olierook H.K.H., Merle R.E., Jourdan F. (2017) Toward a Greater Kerguelen large igneous province: evolving mantle source contributions in and around the Indian Ocean. *Lithos*. **282–283**, 163–172.
- Panter K.S., Martin A.P. (2021) West Antarctic mantle deduced from mafic magmatism. *GSL Memoirs*. **56**, 1–17.
<https://doi.org/10.1144/M56-2021-10>
- Panter K.S., Li Y., Smellie J.L., Blusztajn J., Reindel J., Odegard K., Spicuzza M.J., Hart S. (2022) Mantle sources and melting processes beneath East Antarctica: geochemical and isotopic (Sr, Nd, Pb, O) characteristics of alkaline and tholeiite basalt from the Earth's southernmost (87° S) volcanoes. *Contrib. Mineral. Petrol.* **177**, 51.
<https://doi.org/10.1007/s00410-022-01914-9>
- Pernet-Fisher J.F., Howarth G.H., Pearson D.G., Woodland S., Barry P.H., Pokhilenko N.P., Pokhilenko L.N., Agashev A.M., Taylor L.A. (2015) Plume impingement on the Siberian SCLM: evidence from Re–Os isotope systematics. *Lithos*. **218–219**, 141–154.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.01.010>
- Radhakrishna T., Soumya G.S., Satyanarayana K.V.V. (2017) Palaeomagnetism of the Cretaceous lamproites from Gondwana basin of the Damodar Valley in India and migration of the Kerguelen plume in the Southeast Indian Ocean. *J. Geodynamics*. **109**, 1–9.
- Rapela C.W., Pankhurst R.J., Fanning C.M., Herve F. (2005) Pacific subduction coeval with the Karoo mantle plume: the early Jurassic subcordilleran belt of northwestern Patagonia. *GSL Spec. Publ.* **246**, 217–239.
- Reisberg L. (2021) Osmium isotope constraints on formation and refertilization of the non-cratonic continental mantle lithosphere. *Chem. Geol.* **574**, 120245.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120245>
- Richards M.A., Duncan R.A., Courtillot V.E. (1989) Flood basalts and hot-spot tracks: plume heads and tails. *Science*. **246**, 103–107.
- Righter K., Hauri E.K. (1998) Compatibility of rhenium in garnet during mantle melting and magma genesis. *Science*. **280**, 1737–1741.
- Riley T.R., Jordan T.A., Leat P.T., Curtis M.L., Millar I.L. (2020) Magmatism of the Weddell Sea rift system in Antarctica: implications for the age and mechanism of rifting and early stage of the Gondwana breakup. *Gondwana Res.* **79**, 185–196.
- 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.
- Roy-Barman M., Allegre C.J. (1995) ¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os in oceanic island basalts: tracing oceanic crust recycling in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **129**, 145–161.
- Saunders A.D., England R.W., Reichow M.K., White R.V. (2005) A mantle plume origin for the Siberian traps: uplift and extension in the West Siberian Basin, Russia. *Lithos*. **79**, 407–424.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.09.010>
- Scott J.M., Pearson D.G., Liu J., Auer A., Cooper A.F., Li D., Palmer M.C., Read S.E., Reid M.R., Woodland S.J. (2021) Osmium isotopes in peridotite xenoliths reveal major mid-Proterozoic lithosphere formation under the Transantarctic Mountains. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **312**, 25–43.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.08.009>
- Segev A. (2002) Flood basalts, continental breakup and the dispersal of Gondwana: evidence for periodic migration of upwelling mantle flows (plumes). *EGU Stephean Muller Spec. Publ. Ser.* **2**, 171–191.
- Senda R., Shimizu K., Suzuki K. (2016) Ancient depleted mantle as a source of boninites in the Izu-Bonin-Mariana

- arc: evidence from Os isotopes in Cr-spinel and magnetite. *Chem. Geol.* **439**, 110–119.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.018>
- Shirey S.B., Walker R.J. (1998) The Re–Os isotope system in cosmochemistry and high temperature geochemistry. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **26**, 423–500.
- Sleep N.H. (1990) Hotspots and mantle plumes – some phenomenology. *J. Geophys. Res. Solid Earth.* **95(B5)**, 6715–6736.
- Sleep N.H. (2006) Mantle plumes from top to bottom. *Earth-Sci. Rev.* **77**, 231–271.
- Smellie J.L., Panter K.S., Geyer A. (2021) Introduction to volcanism in Antarctica: 200 million years of subduction, rifting and continental break-up. *GSL Memoirs.* **55**, 1–6.
<https://doi.org/10.1144/M55-2020-14>
- Sobolev S.V., Sobolev A.V., Kuzmin D.V., Krivolutsкая N.A., Petrunin A.G., Arndt N.T., Radko V.A., Vasiliev Y.R. (2011) Linking mantle plumes, large igneous provinces and environmental catastrophes. *Nature.* **477**, 312–316.
<https://doi.org/10.1038/nature10385>
- Storey B.C. (1995) The role of mantle plumes in continental breakup: case histories from Gondwanaland. *Nature.* **377**, 301–308.
<https://doi.org/10.1038/377301a0>
- Storey M., Kent R.W., Saunders A.D., Salters V.J., Hergt J., Whitechurch H., Sevigny J.H., Thirlwall M.F., Leat P., Ghose N.C., Gifford M. (1992) Lower Cretaceous volcanic rocks on continental margins and their relationship to the Kerguelen Plateau. *Proc. Ocean Drill. Prog. Sci. Results.* **120**, 33–53.
- Sushchevskaya N.M., Belyatsky B.V., Laiba A.V. (2011) Origin, distribution and evolution of plume magmatism in East Antarctica. In: *Volcanology* (ed. Fr. Stoppa), INTECH, Rijeka, Croatia, 3–29. ISBN: 978-953-307-434-4.
- Suzuki K., Senda R., Shimizu K. (2011) Osmium behavior in a subduction system elucidated from chromian spinel in Bonin Island beach sands. *Geology.* **39**, 999–1002.
- Torsvik T.H., Smethurst M.A., Burke K., Steinberger B. (2006) Large igneous provinces generated from the margins of the large low-velocity provinces in the deep mantle. *Geophys. J. Int.* **167**, 1447–1460.
- Torsvik T.H., Steinberger B., Ashwal L.D., Doubrovine P.V., Tronnes R.G. (2016) Earth evolution and dynamics – A tribute to Kevin Burke. *Canadian J. Earth Sci.* **53(11)**, 1073–1087.
- Waters C.L., Day J.M.D., Watanabe S., Sayit K., Zanon V., Olson K.M., Hanan B.B., Widom E. (2020) Sulfide mantle source heterogeneity recorded in basaltic lavas from the Azores. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **268**, 422–445.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.10.012>
- White R.S., McKenzie D.P. (1989) Magmatism at rift zones: the generation of volcanic continental margins and flood basalts. *J. Geophys. Res. Solid Earth.* **94(B6)**, 7685–7729.
- White R.S., McKenzie D.P. (1995) Mantle plumes and flood basalts. *J. Geophys. Res.* **100**, 17543–17585.
- Widom E. (2011) Recognizing recycled osmium. *Geology.* **39**, 1087–1088.

ПОЗДНЕМЕЗОЗОЙСКИЕ АДАКИТОВЫЕ ГРАНИТЫ СЕВЕРНОГО ОБРАМЛЕНИЯ ВОСТОЧНОГО ФЛАНГА МОНГОЛО-ОХОТСКОГО ОРОГЕННОГО ПОЯСА

© 2023 г. И. М. Дербеко*

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Рёлочный, 1, Амурская обл., Благовещенск, 675000 Россия

*e-mail: derbeko@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 01.08.2022 г.

В данной статье впервые доказывается принадлежность позднемезозойских субшелочных гранитоидов северного обрамления восточного фланга Монголо-Охотского орогенного пояса к образованиям адакитовой серии. Этот вывод является результатом анализа оригинальных и опубликованных петрохимических, геохимических и изотопных (Sm-Nd, Rb-Sr) данных. Изученные гранитоиды характеризуются высокими значениями Sr/Y, Sr, Al_2O_3 , LREE при аномально низких концентрациях HREE и отсутствии отрицательных европиевых аномалий. Полученные результаты и анализ геодинамической обстановки этапа их формирования позволили предположить: гранитоиды образовались на глубине более 45 км в результате плавления пород с содержанием граната 20–50%, что соответствует плавлению нижнекоровых докембрийских образований, которые широко развиты в южном обрамлении Сибирского кратона. Предполагается, что источником исходных расплавов являлось как мантийное, так и коровое вещество. Такой процесс может быть обусловлен субдукционной обстановкой, когда происходит плавление фронтальной составляющей океанической плиты или ее боковых частей в субдукционных “окнах”. В результате предложено выделить позднеюрско-раннемеловой чубачинский адакитовый комплекс (149–138 млн лет). Его формирование предшествовало начальному этапу становления надсубдукционного дифференцированного известково-щелочного магматизма (140–122 млн лет) в северном обрамлении восточного фланга Монголо-Охотского орогенного пояса.

Ключевые слова: Монголо-Охотский орогенный пояс, Монголо-Охотский бассейн, адакиты, гранитоиды, слэб, мантия, континентальная кора, субдукция, поздний мезозой

DOI: 10.31857/S0016752523010028, **EDN:** HZYUSC

ВВЕДЕНИЕ

Принято считать, что Монголо-Охотский орогенный пояс (МООП) окончательно сформировался в юре (Парфенов и др., 1999, 2003; Геодинамика..., 2006; Sun et al., 2013; Li et al., 2018). Однако анализ магматических событий, сопровождавших орогенез, свидетельствует о том, что окончательное формирование пояса произошло в конце мезозоя (Zhou et al., 2009; Derbeko, 2012; Zhang et al., 2019; Sun et al., 2021) в связи с закрытием Монголо-Охотского бассейна (рис. 1а).

При формировании всего МООП наблюдается закономерная последовательность в смене геодинамических событий с запада на восток: субдукционные обстановки сменяются на коллизионные. Что, в принципе, характерно при формировании почти всех орогенных поясов (Lom et al., 2018). Причиной последовательности смены геодинамических событий в данном случае явилось

встречное движение двух суперструктур: Сибирского и Северо-Китайского кратонов (рис. 1а). Кайнозойские тектонические перестройки (Derbeko, Kichanova, 2022) разделили пояс на два фланга: западный и восточный. Результаты этих процессов в пределах западного фланга значительно затухают более поздними тектоническими и магматическими событиями (Богатиков, Коваленко, 2006). В пределах восточного фланга (ВФ МООП) они фиксируются по становлению пород магматических комплексов, вещественные характеристики которых свидетельствуют об изменении геодинамических условий в регионе.

В конце поздней юры океанические образования Монголо-Охотского бассейна (МОБ) начинают погружаться под северное и южное континентальное обрамление, что сопровождается формированием надсубдукционных магматических комплексов (Zhou et al., 2009; Derbeko, 2012; Zhang et al., 2019; Sun et al., 2021). Но около

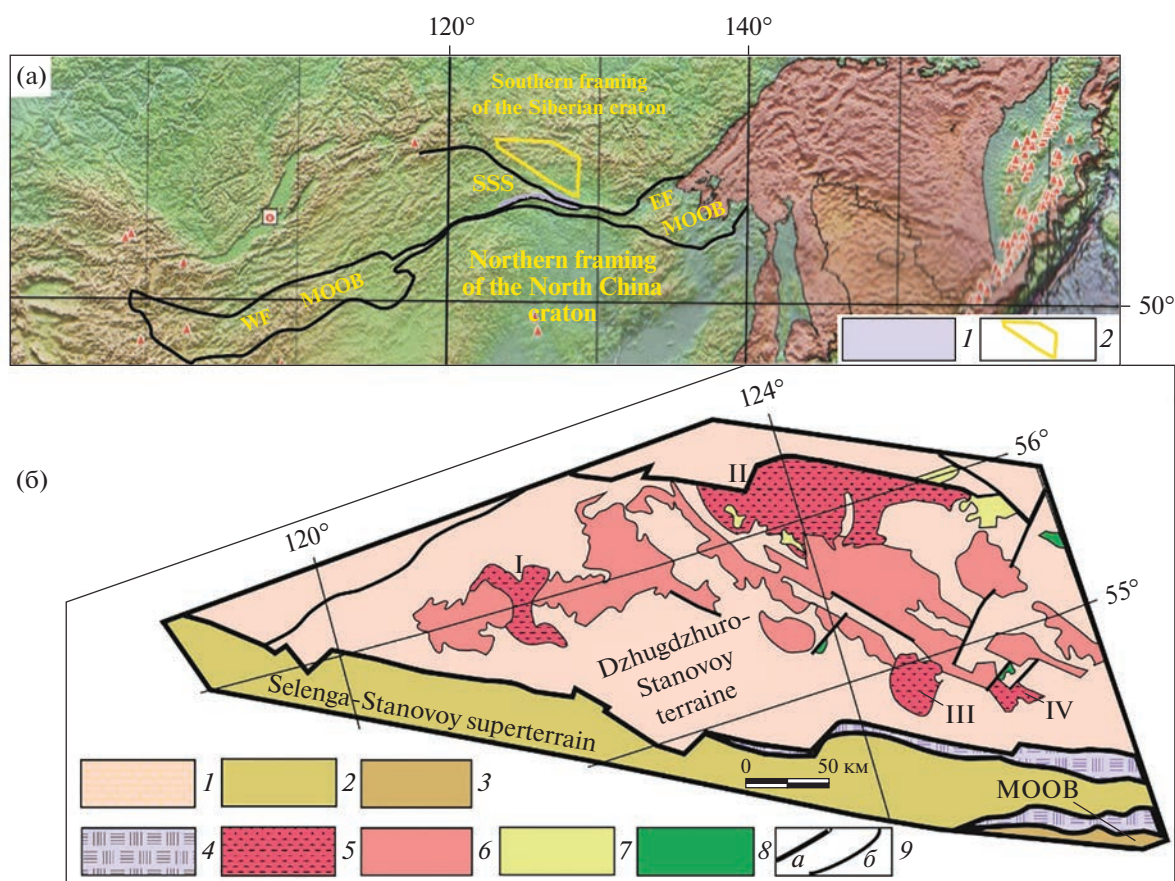


Рис 1. Схема размещения адакитовых гранитов в обрамлении МООП по отношению к основным тектоническим структурам и позднемезозойским магматическим образованиям.

(а) Пространственное положение МООП среди региональных структур востока Азии на карте (Bouysse, 2009). Зоны меланжа по (Великославинский и др., 2012; Derbeko, Kichanova, 2022) – 1. Территория исследований – 2.

(б) Схема пространственного размещения позднемезозойских адакитовых гранитоидов в северном обрамлении восточного звена МООП по (Геологическая..., 2002; данные автора). Докембрийские образования (AR-PR) Джугджуро-Станового супертеррейна – 1. Палеозой – раннемезозойские образования Селенгино-Станового супертеррейна – 2. Палеозойские образования МООП – 3. Зоны меланжа, сформированные в кайнозое, в результате тектонических процессов, отделивших южное обрамление Сибирского кратона от МООП (Великославинский и др., 2012; Derbeko, Kichanova, 2022) – 4. Массивы, сложенные адакитовыми гранитами чубачинского комплекса: Дырын-Юряхский (I), Чубачинский (II), Гетканский (III), Джелонский (IV) – 5. Раннемеловые гранитоиды – 6. Комагматичные раннемеловым гранитоидом вулканиты: известково-щелочные (126–122 млн лет) – 7, бимодальные (119–97 млн лет) – 8. Тектонические границы: а) региональные, б) прочие – 9.

120 млн лет назад субдукционная обстановка меняется на коллизионную (Derbeko, 2012). Изменение тектонической обстановки в пределах ВФ МООП подтверждают палеомагнитные данные китайских исследователей (Zhang et al., 2019). Ими рассчитано положение палеошироты в интервале 185–66 млн лет для контрольной точки 52° N 117° E в пределах ВФ МООП. Согласно этим данным, активное встречное движение двух суперструктур начинается в конце юры, что обусловило субдукционные процессы, и продолжалось до 120 млн лет. А с этого времени геодинамическая ситуация изменяется: она переходит в стадию коллизии.

Эти геодинамические сценарии сопровождались формированием в регионе значительных

объемов плутогенных и вулканогенных образований. Наиболее ранние позднемезозойские магматиты в южном обрамлении МООП представлены субщелочными гранитоидами магдагачинского комплекса поздней юры–раннего мела (Derbeko, Chugaev, 2020). Авторы показали, что эти породы имеют характеристики высококремнеземистых адакитов (Derbeko, Chugaev, 2020). Их формирование происходило в условиях субдукции, а плавлению подвергались высокометаморфизованные нижнекоровые докембрийские образования. Установлено, что становление гранитоидов без временного перерыва (147–138 млн лет) сменяется (и частично совмещено) формированием раннемеловых известково-щелочных магматических комплексов (140–122 млн лет).

Породы, развитые в северном обрамлении ВФ МООП и сходные по своим петрохимическим характеристикам с выделенными адакитами на юге, исследователи относили к различным магматическим комплексам. Соответственно возраст этих гранитоидов варьировал от архейского до поздне-мелового (Мартынюк и др., 1990; Миронюк и др., 1996; Стриха, 1998, 2006, 2012; Карсаков и др., 2005; Неймарк и др., 1996; Ларин и др., 2000, 2001, 2002; Геологическая..., 2002; Антонов, 2008; Государственная..., 2009). Сложность выделения при картировании рассматриваемых пород можно объяснить их пространственной приуроченностью и петрографическим сходством с широко развитыми в пределах региона гранитоидами известково-щелочных дифференцированных и бимодальных комплексов раннего мела, а также нахождением среди гранитоидов докембрия (рис. 1б). Часто изучаемые породы описывались как фациальные разновидности более поздних известково-щелочных дифференцированных комплексов (Стриха, 2006, 2012; Антонов, 2008). Только при изучении геохимических характеристик и появлении прецизионных геохронологических данных появилась возможность выделить эти образования в самостоятельный комплекс. В статье рассмотрены гранитоиды наиболее представительных и изученных интрузивных тел северного обрамления МООП: Дырын-Уряхский, Чубачинский, Гетканский и Желонский массивы (рис. 1б). Основной задачей проведенных работ было выявление петрохимической идентичности пород, слагающих данные массивы, с образованиями адакитовой серии.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ПОЛОЖЕНИЕ ИНТРУЗИВНЫХ ТЕЛ

В современной геологической ситуации перечисленные интрузивные тела отделены от ВФ МООП структурой Селенгино-Станового супертеррейна (рис. 1а). Они пространственно расположены вдоль Желтулакского разлома или вдоль южной границы Джугджуро-Станового супертеррейна (рис. 1б).

Как было уже сказано, рассматриваемые породы изначально относили к различным магматическим комплексам: от архея до мела. Лишь в конце 1990-х—начале 2000-х гг. стали появляться прецизионные данные, указывающие на позднемезозойский возраст. Для гранитоидов Чубачинского массива U-Pb методом по апатиту были получены данные 146 ± 4 млн лет (Неймарк и др., 1996), по циркону — 144 ± 3 млн лет (Стриха, 2013), 138.0 ± 4.8 млн лет (Ларин и др., 2001); 142.3 ± 3.4 , 143.9 ± 3.6 и 149.9 ± 3.6 млн лет (Тимашков и др., 2015). Для пород Гетканского массива по U-Pb датированию циркона получен конкордантный

возраст 138.0 ± 2 млн лет (Тимашков и др., 2015) и 142.0 ± 2 млн лет (Ларин и др., 2000).

Наиболее представительным и изученным объектом является Чубачинский массив, который можно считать петротипом для выделенного комплекса и дать комплексу собственное название — чубачинский.

Чубачинский массив

Чубачинский массив представлен интрузивным телом неправильной формы субширотного простирания (рис. 1б). Площадь его выхода на поверхность превышает 2000 км². Центральная часть массива относительно однородна. Он сложен неравномерно порфиоровыми биотитовыми и биотит-мусковитовыми (реже — роговообманковыми) гранитоидами. Докембрийские образования часто присутствуют в виде ксенолитов или образуют крупные ксеноблоки и прогибы кровли интрузии. Согласно гравиметрическим данным (Стриха, 1998) плутон имеет приближенную форму пологозалегающих пластин, надвинутых друг на друга.

Дырын-Уряхский массив

Дырын-Уряхский массив имеет аналогичное строение, но значительно меньшие размеры (рис. 1б). Площадь его выхода на поверхность не превышает 450 км². Он также сложен неравномерно порфиоровыми биотитовыми и биотит-мусковитовыми гранитоидами. Роговообманковые разновидности встречаются в виде шлировых выделений и встречаются гораздо реже. Это интрузивное тело неправильной формы, субширотного простирания. Расположен к северо-западу от Чубачинского массива, а к юго-западу от него расположен Гетканский массив.

Гетканский массив

Гетканский массив имеет почти изометричную форму с площадью обнажения не более 400 км² (рис. 1б). По геологическому строению близок к первым двум интрузиям. Неравномерно порфиоровые биотитовые и биотит-мусковитовые разновидности гранитоидов значительно преобладают над роговообманковыми.

Неоднородность внутреннего строения этих массивов, обилие шлировых включений, насыщенность тел дайками и мелкими телами более поздних магматических комплексов затрудняют определение точного объема описываемых пород в составе этих интрузивных тел.

Джелонский массив

Джелонский массив площадью менее 50 кв. км² имеет северо-западное простирание. Массив сложен в основном субщелочными гранитами, среди которых встречаются граниты нормального ряда с повышенными содержаниями щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 7.76\text{--}7.92$).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализ содержаний породообразующих элементов, Sr, Zr, Nb в гранитоидах осуществлялся в Институте геологии и природопользования ДВО РАН в г. Благовещенске рентгенофлуоресцентным методом, относительная погрешность 5–10% (аналитики Е.В. Ушакова, А.А. Зененвич).

Гомогенизация порошковых проб для рентгенофлуоресцентного анализа выполнялась путем сплавления со смесью метабората и тетрабората лития в муфельной печи при 1050°C – 1100°C . Измерения проводились на рентгеновском спектрометре “Pioneer 4S”. Значения интенсивности аналитических линий корректировались на эффекты поглощения, вторичной флуоресценции и фон.

Элементный анализ гранитоидов проводился в Институте тектоники и геофизики ДВО РАН в г. Хабаровск (Россия) методом ICP-MS (аналитиками Д.В. Авдеев, А.В. Штарева, Л.С. Боковенко, А.Ю. Лушникова, В.Е. Зазулина). Ими определялись элементы: Ga, Ge, Rb, Cs, Sr, Ba, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Th, U, Zr, Hf, Nb, Ta, Sc. Вскрытие образцов проводилось по методике кислотного разложения. Измерения осуществлялись на приборе Elan 6100 DRC в стандартном режиме. Калибровка чувствительности прибора по всей шкале масс выполнена с помощью стандартных растворов, включающих все анализируемые в пробах элементы. При определении содержаний петрогенных и малых элементов относительная погрешность составляла от 3 до 10%.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПЕТРО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Гранитоиды чубачинского комплекса характеризуются различными структурами с преобладанием порфировых разновидностей и незначительными колебаниями содержания щелочей и кремнезема: граниты субщелочные, гранит-порфиры субщелочные, граносиениты и граносиенит-порфиры, гранит-порфиры (рис. 2а). В порфировых разновидностях вкрапленники представлены желтовато-белым (иногда слегка зеленоватым) плагиоклазом, дымчатым кварцем, бледно-розовым калиевым полевым шпатом (ортоклазом, ортоклаз-пертитом или микроклином), биотитом

(не более 10%), мусковитом (до 3%) и в единичных случаях – зернами сине-зеленой роговой обманки. Основная масса преимущественно гипидиоморфнозернистой структуры имеет минеральный состав, аналогичный порфировым выделениям. Вторичные минералы в сумме не превышают 3%, преобладают хлорит, эпидот и серицит. Аксессуары представлены сфеном, цирконом, апатитом, магнетитом.

Гранитоиды чубачинского комплекса принадлежат субщелочной серии (рис. 2а, табл. 1), редко отмечаются граниты нормальной серии.

По содержанию K_2O они относятся в основном к высококалиевым породам (рис. 2б) известково-щелочной серии (рис. 2в), при $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 7.76\text{--}9.78$ мас. %, с повышенными содержаниями Na_2O (в основном более 4.4 мас. %) при соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 1.02\text{--}1.58$. Увеличение содержания кремнезема не сопровождается увеличением суммы щелочей. Согласно индексу железистости ($\text{Fe}^* = 0.74\text{--}0.75$, в единичных случаях – $0.81\text{--}0.83$) породы представлены как магнезиальными, так и железистыми разновидностями (рис. 2г). Они являются метаглиноземистыми образованиями с индексом глиноземистости ($\text{ASI} = 0.65\text{--}0.74$). По мнению (Zen, 1986) такие значения характерны для образований I-типа. Принадлежность гранитоидов к данному петрогеохимическому типу устанавливается также с помощью дискриминантных диаграмм, учитывающих как петрогенные, так и редкие элементы (рис. 3). По соотношению $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (рис. 3а) фигуративные точки пород чубачинского комплекса сосредоточены в области гранитов I-типа. По соотношению петрогенных и редких элементов (рис. 3б) они концентрируются в поле нефракционированных образований I-, M- и S-типов, фракционированным гранитоидам соответствуют единичные значения.

Породы чубачинского комплекса (табл. 1) характеризуются повышенными концентрациями Sr, Ba; пониженными содержаниями Nb, Ta и аномально низкими концентрациями HREE (в г/т): Tb (0.11–0.35), Dy (0.4–2.5), Ho (0.08–0.40); Er (0.22–0.68); Tm (0.03–0.09); Lu (0.02–0.09), а также Y (1.6–11) и Yb (0.02–0.09). Немного отличается поведение HREE в породах Джелонского массива (в г/т): Tb повышается до 0.41, Dy до 2.2, Ho до 0.46, Er до 1.22, Tm до 0.18, Lu до 0.23, Y до 11.5, Yb до 1.40. Содержания HREE здесь приближаются к нижней границе присутствия этих элементов в породах известково-щелочной серии (рис. 4). По всей вероятности, они являются переходными разновидностями от пород адакитовой серии к образованиям известково-щелочной серии.

Хондрит-нормализованные распределения REE гранитоидов чубачинского комплекса и тындин-

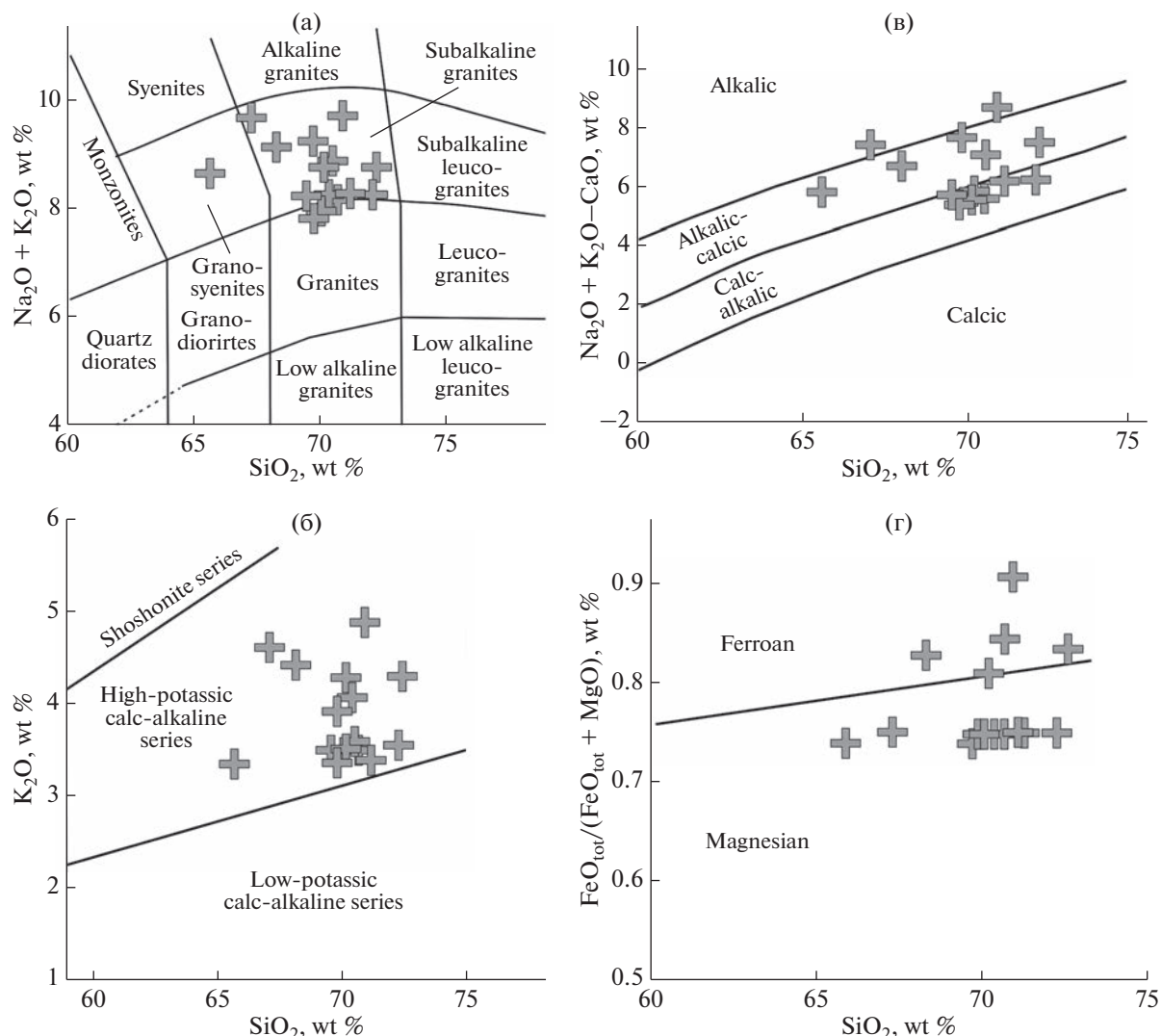


Рис. 2. Петрохимическая характеристика гранитоидов чубачинского комплекса на классификационных диаграммах: (а) $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})\text{--SiO}_2$ (Магматические горные..., 1983); (б) $\text{K}_2\text{O--SiO}_2$ (Le Bas, 1986); (в) $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})\text{--SiO}_2$; (г) $\text{FeO}_{\text{tot}}/(\text{FeO}_{\text{tot}} + \text{MgO})\text{--SiO}_2$ по (Frost, 2001).

ско-баккаранского комплекса совпадают в легкой части и сильно различаются в тяжелой части (рис. 4). Отношение $(\text{La}/\text{Yb})_n$ в породах тындинско-баккаранского комплекса не превышает 20 (Дербекко, 2012, 2018), а в гранитоидах чубачинского комплекса составляет 22–110. Последние характеризуются положительной Eu-аномалией или ее отсутствием: $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_n = 0.78\text{--}1.49$ (рис. 4).

Согласно первоначальному определению адакитов (Defant, Drummond, 1990; Defant et al., 1992), к ним относятся породы с высоким соотношением Sr/Y и с высокими концентрациями Sr (>540 г/т), Al_2O_3 (>15 мас. %), LREE, с низкими содержаниями Y (<15 г/т), MgO (<3.0 мас. %) и HREE, а также с явным отсутствием отрицательных аномалий Eu. Геохимические характеристики гранитоидов чубачинского комплекса соот-

ветствуют данному определению. На диаграммах $\text{Sr}/\text{Y--Y}$ (Defant et al., 1992) и $(\text{La}/\text{Yb})_n\text{--Yb}_n$ (Martin, 1993; Martin, 1999) фигуративные точки этих гранитоидов располагаются в пределах полей, определяющих их как адакиты (рис. 5).

На диаграммах (Martin et al., 2005), где учтены соотношения как петрогенных и так редких элементов (рис. 6), фигуративные точки гранитоидов чубачинского комплекса располагаются в полях высококремнеземистых адакитов или в непосредственной близости от них.

ОБСУЖДЕНИЕ

Генетические схемы формирования. При описании гранитоидов адакитовой серии в южном обрамлении ВФ МООП (Дербекко, Chugaev, 2020)

Таблица 1. Концентрации петрогенных оксидов (мас. %) и микроэлементов (г/г) в наиболее представительных образцах гранитоидов чубчинского комплекса

Компо- нент	14-8-1	1324-5	1324-3	a38-113	118-1	d2009	d2007	15667	d2009-1	s1	d2006	d2008	s5662	s494	a5-113
№п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	72.38	72.16	71.07	70.99	70.57	70.45	70.15	70.10	70.05	69.80	69.74	69.56	68.15	67.20	65.67
TiO ₂	0.13	0.24	0.28	0.18	0.15	0.37	0.36	0.12	0.36	0.24	0.37	0.38	0.40	0.24	0.40
Al ₂ O ₃	16.21	15.29	15.54	15.46	15.67	15.55	15.71	16.70	15.47	16.77	15.41	15.45	16.17	18.03	16.80
Fe ₂ O ₃	0.91	1.27	1.64	1.60	1.46	2.93	2.84	1.22	2.94	1.85	2.89	2.89	2.03	2.12	3.66
MnO	0.02	0.01	0.05	0.02	0.01	0.063	0.065	0.01	0.064	0.03	0.066	0.071	0.03	0.02	0.04
MgO	0.18	0.43	0.54	0.14	0.27	0.99	0.96	0.28	0.97	0.40	0.95	1.00	0.88	0.69	1.30
CaO	1.25	1.97	2.00	1.14	1.72	2.46	2.26	1.80	2.54	1.53	2.46	2.37	2.37	2.17	2.83
Na ₂ O	4.49	4.67	4.83	4.96	4.83	4.53	4.58	4.40	4.47	5.28	4.38	4.53	4.71	4.95	5.27
K ₂ O	4.25	3.52	3.37	4.82	4.03	3.46	3.57	4.30	3.45	3.93	3.38	3.51	4.42	4.65	3.34
P ₂ O ₅	0.03	0.05	0.09	0.02	0.05	0.12	0.12	0.06	0.11	0.07	0.12	0.12	0.16	0.10	0.18
ppp	0.36	0.41	0.62	0.39	0.44	-0.31	-0.33	0.40	-0.16	0.60	-0.02	-0.09	0.26	0.15	0.25
Сумма	99.54	99.59	99.38	99.73	99.56	100.85	100.50	99.60	100.39	100.49	99.95	100.01	99.58	100.33	99.82
Rb	70	49	65	58	55	70	73	66	72	43	67	67	57	34	40
Sr	710	1525	1154	910	1353	563	647	991	515	1568	603	601	1576	1021	1900
Ba	1480	2751	1785	2100	2431	1599	1751	2220	1590	2475	1694	1713	2841	1242	4700
Pb	31.00	28.00	37.00	32.00	32.00	16.35	15.96	31.00	15.27	32.30	14.68	17.55	32.50	267.40	22.00
La	—	—	—	13.00	—	45.92	43.56	9.90	38.47	20.15	47.98	38.82	41.11	16.37	65.00
Ce	—	—	—	20.00	—	82.98	80.22	21.00	71.95	40.37	82.61	71.93	81.18	33.47	115.00
Pr	—	—	—	2.20	—	8.99	8.66	—	7.82	4.25	8.90	7.51	9.54	3.91	11.00
Nd	—	—	—	7.80	—	29.80	27.87	6.90	25.49	14.54	29.16	24.58	34.11	13.68	49.00
Sm	—	—	—	1.30	—	4.06	3.81	1.27	3.54	1.84	3.96	3.54	5.19	2.18	7.00
Eu	—	—	—	0.40	—	0.91	0.94	0.38	0.83	0.67	0.91	0.88	1.46	0.46	2.10.
Gd	—	—	—	0.80	—	2.74	2.69	—	2.36	1.39	2.67	2.43	3.75	3.75	5.20
Tb	—	—	—	—	—	0.41	0.36	0.13	0.34	0.11	0.37	0.33	0.35	0.22	—
Dy	—	—	—	0.40	—	2.22	2.22	—	1.87	0.41	2.05	1.90	1.42	1.03	2.50
Ho	—	—	—	—	—	0.46	0.40	—	0.38	0.08	0.41	0.37	0.25	0.20	0.40
Er	—	—	—	—	—	1.17	1.22	—	1.15	0.22	1.17	1.12	0.68	0.55	—
Tm	—	—	—	—	—	0.20	0.20	—	0.18	0.03	0.18	0.18	0.09	0.08	—
Yb	—	—	—	0.08	—	1.30	1.32	0.25	1.21	0.16	1.40	1.28	0.54	0.45	0.65
Lu	—	—	—	—	—	0.21	0.21	0.09	0.18	0.02	0.23	0.21	0.07	0.06	0.08
Y	9	9	11	2	8	11	11	6	10	2	11	10	7	5	11
Th	<1.00	2.00	<1.00	—	<1.00	12.44	12.64	2.00	9.69	2.00	14.06	9.04	4.30	11.70	—
U	—	—	—	—	—	1.81	1.55	<0.05	1.79	0.10	1.45	1.29	0.05	30.20	—
Zr	85	36	89	105	122	196	207	93	189	75	193	197	141	—	360
Hf	—	—	—	3.00	—	5.30	5.46	2.60	4.89	0.24	5.20	5.13	0.44	0.54	7.00
Nb	9.0	5.0	9.0	1.3	4.0	9.4	9.4	4.0	9.3	2.3	9.3	8.8	5.3	5.1	5.8
Ta	—	—	—	0.3	—	0.7	0.6	0.1	0.6	0.2	0.6	0.5	0.5	0.6	0.4
Co	11	<10	<10	6	13	5	5	<10	5	2	5	5	4	2	12
Ni	6	5	7	17	4	6	6	5	13	5	7	7	4	4	24
V	<30	<30	<30	—	<30	41	41	<30	40	12	39	42	27	13	—
Cr	11	33	33	10	33	42	35	12	39	16	36	36	7	15	37
Be	—	—	—	5.50	—	1.65	1.85	—	1.53	—	1.77	1.47	—	—	1.40
B	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7
Ti	—	—	—	—	—	2286	2246	—	2204	—	2224	2379	—	—	—

Примечания. Данные отсутствуют: (-). Образцы из коллекций с литером: “1” — (Ларин и др., 2001), “s” — (Стриха, 2006), “a” — (Антонов, 2008), “d” — И.М.Дербeko.

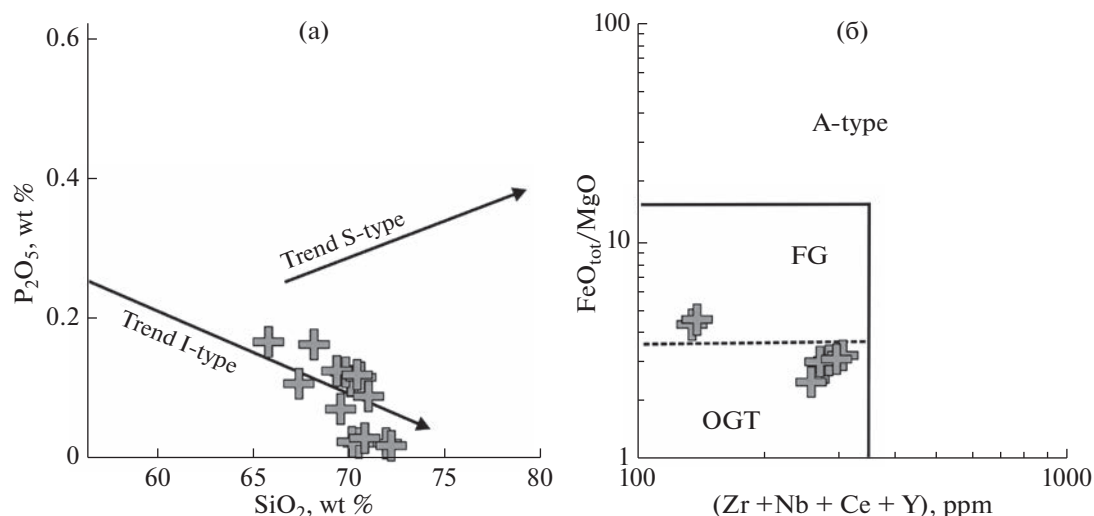


Рис. 3. Диаграммы определения петрогеохимического типа гранитоидов чубачинского комплекса: (а) P_2O_5/SiO_2 тренды петрохимического типа по (Chappel, White, 1992); (б) $FeO_{tot}/MgO - (Zr + Nb + Ce + Y)$ (Whalen et al., 1987), поля пород: FG – фракционированных; OGT – нефракционированных M-, I-, S-типов; A-типа.

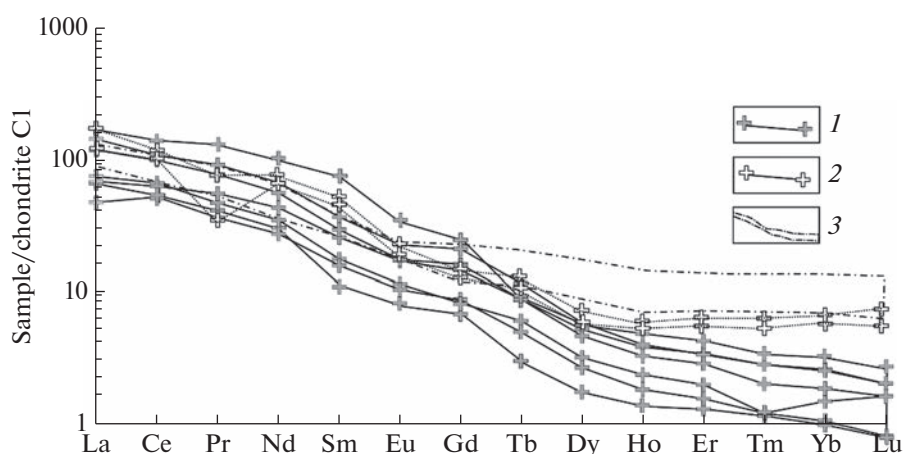


Рис. 4. Концентрации редкоземельных элементов в гранитоидах северного обрамления МООП, нормализованные к составу хондрита по (Sun, McDonough, 1989). Гранитоиды: 1 – Дырын-Юряхского, Чубачинского, Гетканского массивов; 2 – Желонского массива; 3 – раннемеловые известково-щелочной серии тындинско-баккаранского комплекса.

были рассмотрены генетические схемы механизма образования адакитов и адакитоподобных пород по представлениям (Petford, Atherton, 1996; Guo et al., 2006; Lai et al., 2007; Gu et al., 2013; Ma et al., 2015; Liu et al., 2017; Bourdon et al., 2002; Martin, 2005; Bryant et al., 2006; Macpherson et al., 2006). Было отмечено, что приоритетными условиями формирования адакитов считаются условия плавления субдущающей океанической литосферы (Kay, 1978; Defant et al., 1992; Kay et al., 1993; Ломизе, 2003; Авдейко и др., 2011). Высказывалось мнение, что присутствие адакитов в пределах магматического ареала свидетельствует о начальном этапе субдукционного процесса (Defant, 1990; Ломизе, 2003; Авдейко и др., 2011). Рас-

сматриваемые образования представлены высококремнеземистыми адакитами. Формирование высококремнеземистых адакитов может быть результатом плавления базитового материала, обогащенного водой в условиях стабильности граната (Martin et al., 2005). В дальнейшем, при прохождении через мантийный клин, базитовый материал подвергается влиянию мантийного перидотита. Они могут также формироваться в процессе внедрения мантийных масс в подошву континентальной коры. Когда происходит увеличение мощности аккреционной призмы за счет деформации осадков океанической коры и их перемещения под континентальную окраину – ли-

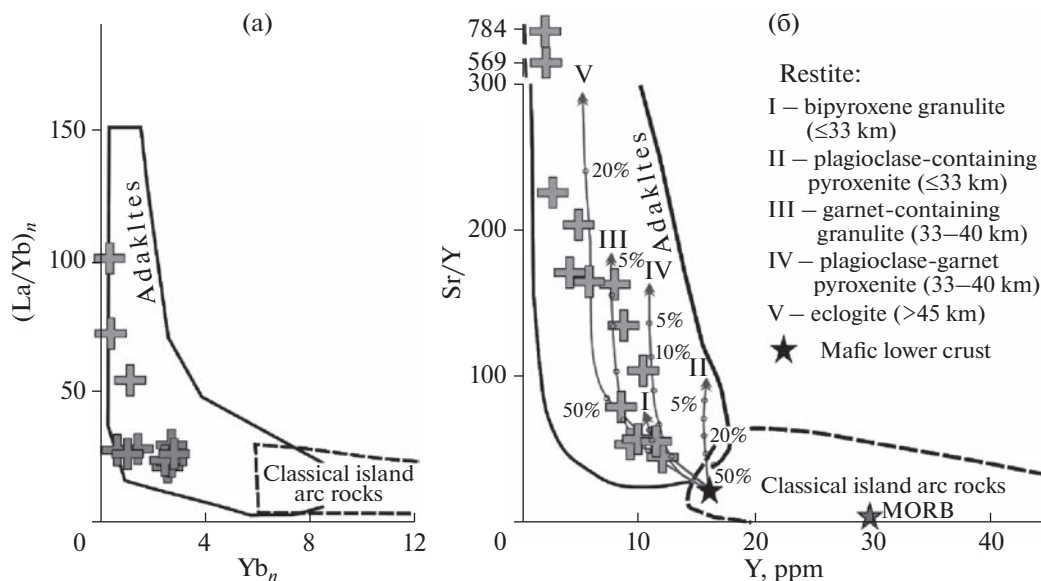


Рис. 5. Положение гранитоидов чубачинского комплекса на диаграммах: (a) $(La/Yb)_n$ – Yb_n (Martin, 1993), где значения нормализованы к примитивной мантии по (Sun, McDonough, 1989); (б) Sr/Y – Y (Defant et al., 1992). Кривые частичного плавления рассчитаны для плавления мафитов нижней коры Северо-Китайского кратона из работы (Ma et al., 2015). Реститы: I – двупироксеновый гранулит, II – плагиоклазосодержащий пироксенит, III – гранатосодержащий гранулит, IV – плагиоклаз-гранатовый пироксенит, V – эклогит.

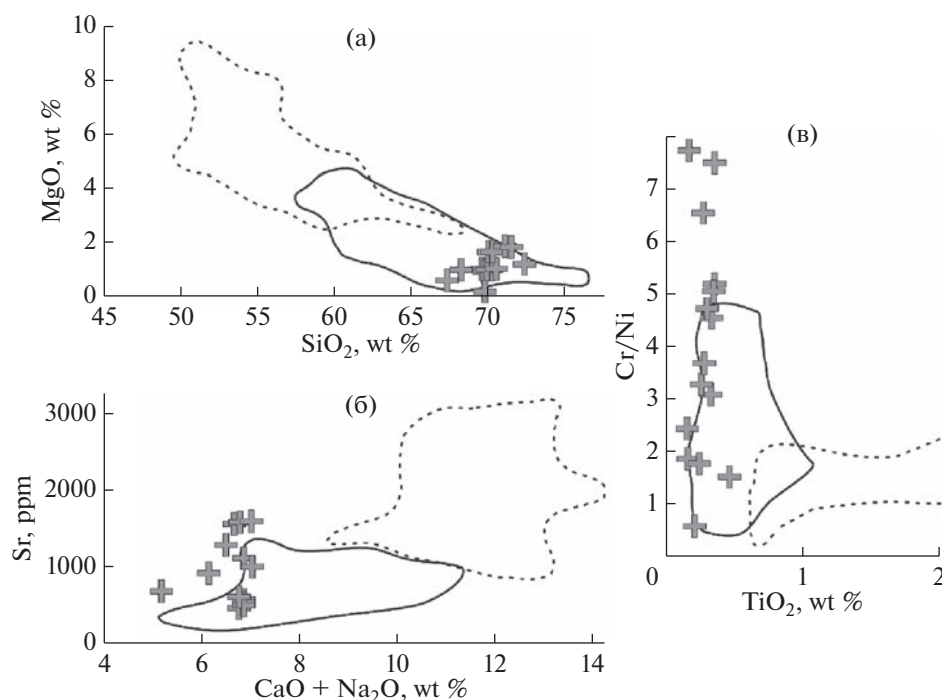


Рис. 6. Положение гранитоидов чубачинского комплекса на диаграммах соотношения (Martin et al., 2005): (a) MgO – SiO_2 ; (б) Sr – $(CaO + Na_2O)$; (в) Cr/Ni – TiO_2 . Сплошная линия – высококремнеземистые адакиты; линия точками – низкокремнеземистые адакиты.

тосферную плиту. Что соответствует условиям субдукции.

Геохимические характеристики. Анализ диаграммы $(Sm/Yb)_N$ – Yb_N (Ma et al., 2015) позволяет предполагать, что формирование адакитовых гра-

нитоидов чубачинского комплекса происходило при плавлении двупироксеновых гранулитов нижней континентальной коры. Их фигуративные точки на данной диаграмме (рис. 7) попадают в поля классических и орогенных адакитов, фор-

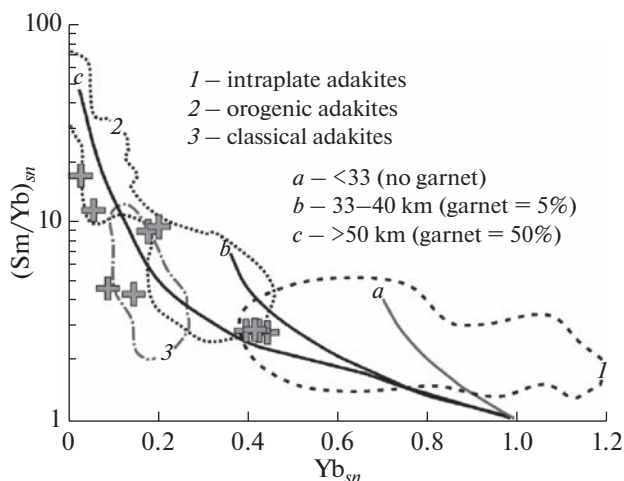


Рис. 7. Положение гранитоидов чубачинского комплекса на диаграмме $(\text{Sm}/\text{Yb})_{\text{sn}} - \text{Yb}_{\text{sn}}$ (Ma et al., 2015). Положение внутриплитных адакитов (1) – представленных мезозойскими континентальными адакитовыми породами Северо-Китайского кратона; орогенных адакитов (2) – представленных адакитами Центральных Анд, Тибетского плато и Даби (Dabie) орогена; классических адакитов (3). Концентрации Sm и Yb нормализованы к составу MORB по (Arevano, McDonough, 2010).

мирование которых происходило на глубине более 50 км при участии гранатосодержащего рестита (содержание граната до 50%).

Этому факту не противоречит положение рассматриваемых пород на диаграмме соотношения $\text{Sr}/\text{Y} - \text{Y}$ (рис. 5б), где они характеризуются как адакиты, сформированные на глубине более 45 км за счет плавления эклогита с содержанием граната 20–50%. Участие эклогита в становлении гранитоидов подтверждается соотношением значений $(\text{La}/\text{Yb})_n - \text{Yb}_n$ по (Shaw et al., 2003) (рис. 8а). На этой диаграмме значения образований чубачинского комплекса располагаются вдоль тренда, соответствующего кварцевым эклогитам. А по соотношению таких некогерентных элементов как $\text{Ba}/\text{Nb} - \text{La}/\text{Nb}$ (рис. 8б) основная группа адакитовых гранитоидов соответствует как области гранулитов, так и области вулканической дуги.

Гранитоиды чубачинского комплекса имеют отрицательные величины $\varepsilon_{\text{Nd}}(\text{T}) = (-21.0, -18.5, -15.47, -14.0, -11.5)$ (Ларин и др., 2001; Ларин и др., 2002; Стриха, 2012) и двустадийные модельные возрасты $T_{\text{Nd}}(\text{DM-2st})$ от 2.7 до 1.9 млрд лет (Ларин и др., 2001; Ларин и др., 2002; Стриха, 2012). Значения первичных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составляют 0.7071–0.7072 (Стриха, 2012).

Изотопно-геохимические характеристики. Изотопный состав Nd адакитовых гранитоидов указывает на то, что их родоначальные расплавы формировались в результате плавления смешанного источника (Ларин и др., 2002), который со-

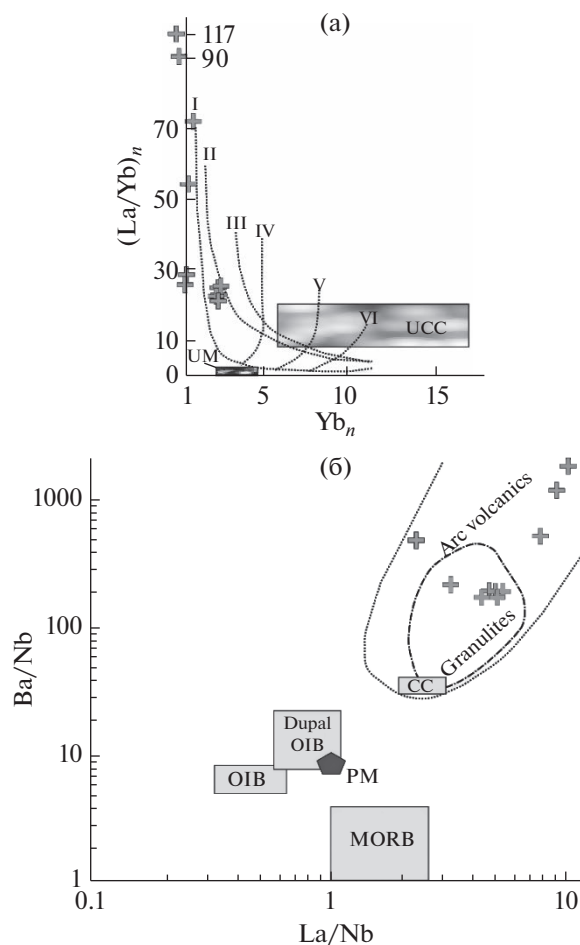


Рис. 8. Положение гранитоидов чубачинского комплекса на диаграммах: (а) соотношения $(\text{La}/\text{Yb})_n - (\text{Yb})_n$ по (Defant, Drummond, 1990; Shaw et al., 2003) с вынесенными трендами плавления источников по (Barbarin, 1990): I – кварцевые эклогиты; II – гранатовые амфиболиты; III – амфиболиты; IV–VI – гранатосодержащая мантия: IV – 10% граната; V – 5% граната; VI – 3% граната; UM – верхняя мантия; UCC – верхняя континентальная кора. (б) соотношения $\text{Ba}/\text{Nb} - \text{La}/\text{Nb}$ по (Jahn et al., 1999). Буквенные обозначения: PM – примитивная мантия по (Sun, McDonough, 1989); CC – средняя континентальная кора по (Taylor, McLennan, 1985); OIB – базальты океанических островов и MORB – базальты срединно-океанических хребтов по (Le Roux, 1986); поле пород вулканических дуг и архейских гранулитов по (Jahn, Zhang, 1984).

стоял из нижней континентальной коры раннепротерозойского возраста с примесью позднеархейского корового компонента, что отличает их от подобных образований в южном обрамлении ВФ МООП. Данный факт подтверждается соотношением первичных изотопных составов Sr и Nd (рис. 9).

В результате проведенных петрохимических и геохимических исследований субщелочных гранитов северного обрамления МООП установле-

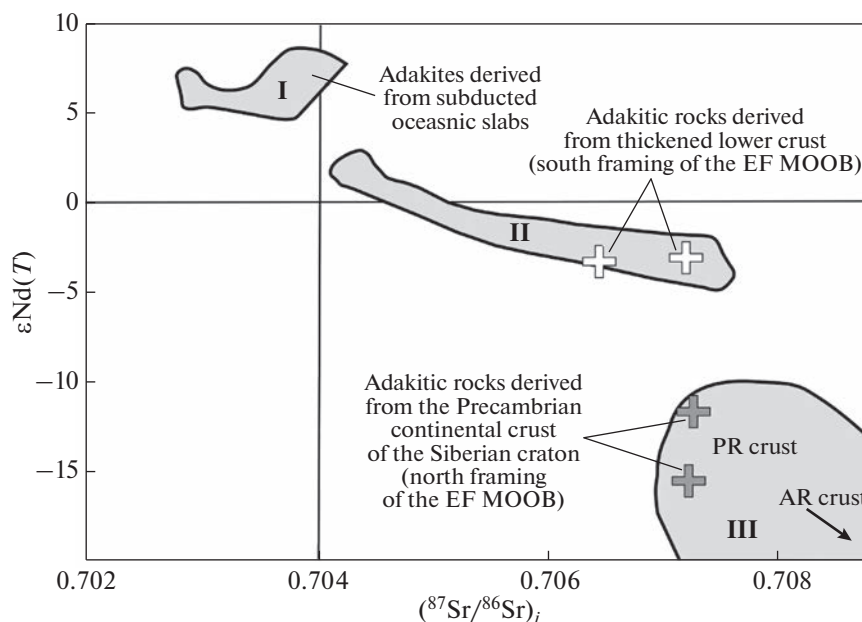


Рис. 9. Положение гранитоидов чубачинского комплекса на диаграмме соотношения $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i - \epsilon\text{Nd}(t)$. Поля адакитовых дериватов из субдукционного океанического слэба по данным (Defant, Drummond, 1990; Kay et al., 1978; Sajona et al., 1993) – I; континентальной нижней коры по данным (Muir et al., 1995; Petford, Atherton, 1996; Wang et al., 2005; Wen et al., 2008; Topuz et al., 2011) – II, стрелки указывают на значения адакитовых гранитов южного обрамления ВФ МООП по (Derbeko, Chugaev, 2020). Докембрийская континентальная кора Сибирского кратона – Алданского щита по (Богатиков, Коваленко, 2006) – III, стрелки указывают на значения адакитовых гранитов северного обрамления ВФ МООП по (Стриха, 2012).

но, что их состав соответствует породам адакитовой серии и весьма сопоставим с гранитоидами магдагачинского комплекса южного обрамления ВФ МООП. Отличие между адакитовыми гранитоидами северного и южного обрамления пояса проявляется только в изотопных характеристиках элементов примесей. Эти отличия обоснованы составом и возрастом континентальной коры, принимавшей участие в их формировании.

Геодинамические условия формирования. Область развития пород чубачинского комплекса приурочена к территории развития супракрустальных докембрийских образований Джугджуро-Станового супертеррейна или складчатой области (рис. 16). Основу строения Джугджуро-Станового супертеррейна составляют раннедокембрийские структурно-вещественные комплексы. В их строении преобладают биотит- и гранат-гиперстеновые, биотит-гранатовые, двупироксеновые гнейсы и сланцы, кварцевые амфиболиты, кварциты, для которых характерны повышенное присутствие пород основного состава (до 40%) и многофазный высокобарный гранулитовый метаморфизм (Карсаков и др., 2005).

Экспериментальными данными (Patiño-Douce, 1995; Patiño-Douce, Beard, 1999) было доказано, что при плавлении биотитовых гнейсов и кварцевых амфиболитов в присутствии граната в остаточной фазе возможно только при давлении бо-

лее 12.5 кбар. Согласно модели формирования адакитовых магм при частичном плавлении слэба (Thorkelson, Breitsprecher, 2005) эти магмы могут формироваться при давлениях ниже стабильности граната (6–28 кбар), при температурах от 650 до 1050°C на глубинах от 25 до 90 км.

Гранитоиды чубачинского комплекса могли формироваться на глубине 45–50 км (рис. 7, 56), где давление не превышает 13 кбар. Как и в южном обрамлении пояса (Derbeko, Chugaev, 2020), здесь формируются высокремнеземистые адакиты, для которых необходимым условием генерации является: давление больше или равное 10–12 кбар, при равновесии расплава с гранат-содержащим реситом (рис. 56). Можно предположить, что формирование адакитовых гранитоидов в северном обрамлении ВФ МООП происходило в обстановке субдукции.

Низкие содержания Y (1.6–11 г/т) и Yb (0.02–0.09 г/т) и высокие соотношения Sr/Y и La/Yb (рис. 5) в рассматриваемых породах могут указывать на первоначальное плавление слэба, продукты которого, реагируя с перидотитами мантийного клина, принимали участие в плавлении коровой составляющей. Поднимаясь к поверхности, расплавленный материал проходил через высокометаморфизованные докембрийские образования Джугджуро-Станового террейна. Продуктом

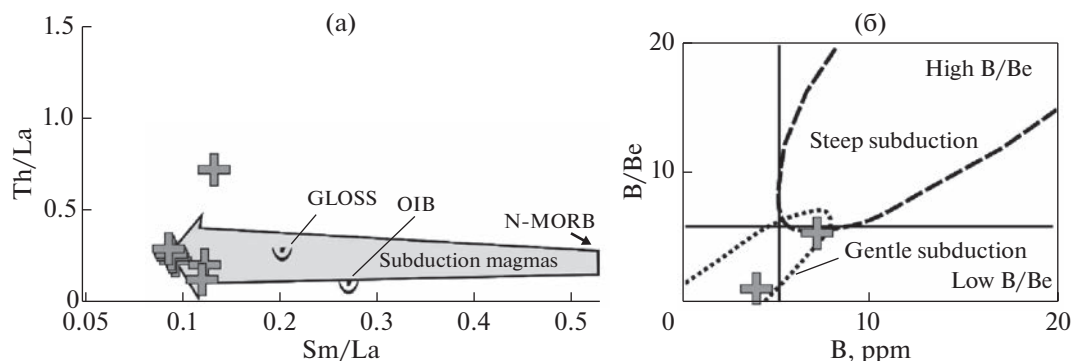


Рис. 10. Геодинамическая интерпретация формирования позднемезозойских гранитоидов в северном обрамлении ВФ МООП на основе систематики соотношения: (а) Sm/La – Th/La , тренд субдукционных магм по (Tommasini et al., 2011), значения OIB и N-MORB, по (Sun, McDonough, 1989), GLOSS – средний состав субдукционных осадков по (Plank, Langmuir, 1998). (б) B/Be – B по (Mohan et al., 2008).

этого процесса и явилось образование высококремнеземистых адакитов.

Роль субдукционного магматического материала при формировании пород рассматриваемого комплекса подтверждается соотношением Th/La – Sm/La (рис. 10а).

Согласно позднемезозойской эволюции данного региона, вполне вероятно, что формирование адакитового plutонического комплекса связано с закрытием Монголо-Охотского бассейна. И соответствует этапу, когда происходила субдукция океанического ложа бассейна как в северном, так и в южном направлениях. Процесс был обусловлен встречным движением Сибирского и Северо-Китайского кратонов. Это объясняет формирование подобных пород, как в северном (данное исследование), так и в южном обрамлении (Derbeko, Chugaev, 2020) пояса.

Как и в южном обрамлении ВФ МООП, по времени формирования гранитоиды чубачинского комплекса предшествовали становлению раннемелового известково-щелочного комплекса (140–128 млн лет), а отчасти они совпадали по времени. Ранее показано, что известково-щелочные гранитоиды по своим геохимическим характеристикам являются надсубдукционными магматитами (Дербекко, 2012, 2013, 2018).

Предположения о том, что адакитовый магматизм соответствует начальной стадии субдукционных процессов, были обоснованы в работах (Defant, Drummond, 1990; Ломизе, 2003; Авдейко и др., 2011). Показано (Mohan et al., 2008), что одним из самых чувствительных индикаторов субдукции является подвижный элемент бор. Авторы (Mohan et al., 2008) доказали, что породы с высоким соотношением La/Yb и низкой концентрацией Yb (рис. 5а) могут считаться производными плавления слэба в условиях субдукции, если для них характерны низкие соотношения B/Be в сочетании с высоким значением Nb/Ta . Для гранитоидов чубачин-

ского комплекса эти значения составляют: $\text{B/Be} = 0.75\text{--}5$; $\text{Nb/Ta} = 10\text{--}25$. Соотношения B – B/Be изменяются при различном угле наклона зоны субдукции (рис. 10б).

В пределах рассматриваемого региона субдукционные процессы были спровоцированы встречным движением Сибирского и Северо-Китайского кратонов. Можно с большой долей уверенности предположить, что формирование гранитоидов чубачинского комплекса происходило в обстановке субдукции в результате плавления фронтальной части слэба на контакте с горячей астеносферой (при температуре до 1300°C). В дальнейшем температурный режим, вероятно, изменялся, так как механические параметры погружения океанической плиты, ее возраст могли способствовать повышению температурного режима тепловых потоков. Возраст пород океанической коры (верхней части разреза) на период 149–138 млн лет составлял менее 25 млн лет. Согласно тектоническому сценарию (Зонненшайн и др., 1990), закрытие бассейна проходило по принципу “смыкающихся ножниц” – имела место косая субдукция. Что предполагает возможность формирования адакитовых гранитов чубачинского комплекса на контакте с горячей астеносферой боковых частей слэба в субдукционных “окнах”, образующихся при косой субдукции. Но при любом сценарии в составе источника родоначальных расплавов принимали участие как мантийное, так и коровое вещество.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного анализа установлено следующее.

(1) Геохимические особенности субщелочных магматитов северного обрамления ВФ МООП включают повышенные концентрации Sr и Ba, пониженные содержания Nb, Ta; аномально низкие концентрации HREE, Y и Yb; высокие $(\text{La/Yb})_n$ и

Sr/Y отношения; величины $(Eu/Eu^*)_n > 1$, что характерно для адакитов.

(2) Становление адакитовых гранитоидов происходило при субдукции океанической коры Монголо-Охотского бассейна под континентальную окраину. Имело место плавление фронтальной части океанической коры на контакте с горячей астеносферой или ее боковых частей в субдукционных “окнах” при косо́й субдукции. Расплавы испытывали взаимодействие с вышележащей мантией и континентальной корой, представленной высоко метаморфизованными докембрийскими образованиями. Отсюда следует, что в формировании адакитовых гранитоидов принимали участие и мантийное, и коровое вещество.

(3) Формирование гранитоидов чубачинского комплекса происходило на начальном этапе субдукционного процесса, когда закрытие Монголо-Охотского бассейна при встречном движении Сибирского и Северо-Китайского кратонов еще не перешло в стадию орогенеза, а его палеозойские — раннемезозойские океанические образования уже начали погружение под южное обрамление Сибирского кратона.

Автор выражает благодарность рецензенту за доброжелательные замечания и предложения, которые были учтены при подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авдейко Г.П., Палуева А.А., Кувиас О.В. (2011) Адакиты в зонах субдукции Тихоокеанского кольца: обзор и анализ геодинамических условий образования. *Вестник КРАУНЦ: Науки о Земле*. 1(17), 45–60.
- Антонов А.Ю. (2008) Геохимия и петрология мезокайнозойских магматических образований и мантийный диапиризм. Новосибирск: “Гео”, 250 с.
- Богатиков О.А., Коваленко В.И. (2006) *Типы магм и их источники в истории Земли. Часть 2*. М.: ИГЕМ РАН, 280 с.
- Великославинский С.Д., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Ларин А.М., Сорокин А.А., Сорокин А.П., Ковач В.П., Толмачева Е.В., Яковлева С.З., Анисимова И.В. (2012) О возрасте устьгийской толщи станового комплекса Селенгино-Станового супертеррейна Центрально-Азиатского складчатого пояса. *ДАН*. 444(4), 402–406.
- Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. Кн.1. (2006) Гл. ред. А.И. Ханчук. Владивосток: Дальнаука, 572 с.
- Геологическая карта Приамурья и сопредельных территорий. Масштаб 1:2 500 000. Объяснительная записка. Гл. ред.: Красный Л.И., Вольский А.С., Пэн Юньбао. СПб.—Благовещенск—Харбин: Министерство природных ресурсов РФ, Министерство геологии и минеральных ресурсов КНР. 1999, 135 с.
- Геологическая карта Амурской области масштаба 1:500000. Объяснительная записка. Составители: Петрук Н.Н., Беликова Т.В., Дербек И.М. Благовещенск: ООО “Амургеология”. 2002. 227 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации Масштаб 1 : 1000000 (третье поколение). Серия Дальневосточная. Лист N51. Сквородино, (M51). Объяснительная записка. Гл. ред. А.С. Вольский. СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ, 2009. 454 с.
- Дербек И.М. (2012) Позднемезозойский вулканизм Монголо-Охотского пояса (восточное окончание и южное обрамление восточного звена пояса). Германия, Саарбрюккен: LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co.KG, 97 с.
- Дербек И.М. (2013) Мезозойская магматическая эволюция Джугджуро-Станового супертеррейна: связь с эволюцией Монголо-Охотского орогенного пояса. В кн. Геодинамика и минералогия Северо-Восточной Азии. Улан-Удэ: изд-во “Экос”, 128–131.
- Дербек И.М. (2018) Магматизм, как показатель синхронных геодинамических событий в обрамлении Монголо-Охотского орогенного пояса. *Проблемы тектоники и геодинамики земной коры и мантии*. Т. 1. М.: ГЕОС, 142–146.
- Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натапов Л.М. (1990) Тектоника литосферных плит территории СССР. М.: Недра. Кн. 1. 328 с.
- Карсаков Л.П., Чжао Чуньцин, Горошко М.В., Роганов Г.В., Варнавский В.Г., Мишин, Л.Ф., Малышев Ю.Ф., Лу Цзаосунь, Горнов П.Ю., Каплун В.Б., Манилов Ф.И., Подгорный В.Я., Романовский И.П., Шевченко Б.Ф., Родионов С.М., Дуань Жуйянь, Чжу Цунь, Кузнецов В.Е., Степашко А.А. (2005) Тектоника, глубинное строение, металлогения области сочленения Центрально-Азиатского и Тихоокеанского поясов. Объяснительная записка к Тектонической карте масштаба 1 : 1500000. Владивосток—Хабаровск: ДВО РАН, 264 с.
- Ларин А.М., Котов А.Б., Ковач В.П., Глебовицкий В.А., Сальникова Е.Б., Заблоцкий Е.М., Загорная Н.Ю. (2002) Этапы формирования континентальной коры центральной части Джугджуро-Становой складчатой области (Sm-Nd изотопно-геохимические данные по гранитоидам). *Геология и геофизика*. 43(4), 395–399.
- Ларин А.М., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Ковач В.П., Сергеева Н.А., Яковлева С.З. (2000) Новые данные о возрасте гранитов кодарского и тукурингского комплексов, Восточная Сибирь: геодинамические следствия. *Петрология*. 8(3), 267–279.
- Ларин А.М., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Ковач В.П., Сергеева Н.А., Яковлева С.З. (2001) Мезозойские граниты Чубачинского массива тукурингского комплекса (Джугджуро-Становая складчатая область): новые геохимические, геохронологические и изотопно-геохимические данные. *Петрология*. 9(4), 417–432.
- Ломизе М.Г. (2003) Начальная фаза субдукции на континентальных окраинах. *Геотектоника*. 5, 73–88.
- Магматические горные породы. Ч. 1. (1983) Гл. ред. О.А. Богатиков. М.: Наука, 367 с.
- Мартынюк М.В., Рямов С.А., Кондратьева В.А. (1990) Объяснительная записка к схеме расчленения и корреляции магматических комплексов Хабаровского края и Амурской области. Хабаровск: ЦТП ПГО “Дальгеология”, 215 с.

- Миронюк Е.П., Пушкарёв Ю.Д., Тимашков А.Н. (1996) Изотопный возраст древнестановых плагиогранитов (Алдано-Становой щит). *ДАН*. **349**(6), 800-803.
- Неймарк Л.А., Ларин А.М., Овчинникова Г.В., Шалаев В.С., Сергеева Н.А., Горюховский Б.М. (1996) Свинцово-изотопные свидетельства архейского источника вещества в золоторудных месторождениях мезозойской активизации южной части Алдано-Станового щита. *Петрология*. **4**(4), 421-435.
- Парфенов Л.М., Попеко Л.И., Томуртогов О. (1999) Проблемы тектоники Монголо-Охотского орогенного пояса. *Тихоокеанская геология*. **18**(5), 24-43.
- Стриха В.Е. (1998) Интрузивные и ультраметаморфические комплексы. В кн.: Бамское золоторудное месторождение (геология, минералогия и геохимия). Труды Амурского комплексного научно-исследовательского института. Выпуск 1. Гл. ред. В.Г. Моисеенко. Владивосток: Дальнаука, 40-50.
- Стриха В.Е. (2006) Позднемезозойские коллизионные гранитоиды Верхнего Приамурья: новые геохимические данные. *Геохимия*. (8), 855-872.
- Strikha V.E. (2006) Late mesozoic collisional granitoids of the upper amur area: new geochemical data. *Geochem. Int.* **44**(8), 791-807.
- Стриха В.Е. (2012) Мезозойские гранитоиды золоторудных районов Верхнего Приамурья. Часть 1. Благовещенск: Изд-во АмГУ, 187 с.
- Стриха В.Е. (2013) Граносиенит-лейкогранитовая ассоциация Станового террейна: новые геохронологические и изотопно-геохимические данные. *Вестник Амурского государственного университета*. **63**, 86-92.
- Тимашков А.Н., Шатова Н.В., Бережная Н.Г., Балашова Ю.С., Морозова А.Б., Львов П.А., Шокальский С.П., Плеханов А.О., Молчанов А.В., Радьков А.В. (2015) Геохронологические исследования гранитоидов Становой складчатой области. *Региональная геология и металлогения*. **61**, 35-50.
- Arevalo Jr., McDonough W.F. (2010) Chemical variations and regional diversity observed in MORB. *Chemical Geol.* **271**, 70-85.
- Barbarian B. (1990) Granitoids: main petrogenetic classifications in relation to origin and tectonic setting. *Geol. J.* **25**, 227-238.
- Bourdon E., Eissen J.-P., Monzier M., Robin C., Martin H., Cotton J., Hall M.L. (2002) Adakite-like lavas from Antisana Volcano (Ecuador): Evidence for slab melt metasomatism beneath Andean Northern Volcanic Zone. *J. Petrol.* **43**(2), 199-217.
- Bryant J.A., Yagodinski G.M., Lewicki J.L., Hall M.L., Lewicki J.L., Bailey D.G. (2006) Geochemical constraints on the origin of volcanic rocks from the Andean Northern Volcanic Zone, Ecuador. *J. Petrol.* **47**, 1147-1175.
- Bouysse, Ph. (2009) Geological map of the world scale 1:50000000. Sheet 1. <http://www.ccgmm.org>
- Chappel B.W., White A.I.R. (1974) Two contrasting granite types. *Pacific Geol.* **8**, 173-174.
- Chappel, B.W.; White, A.I.R. (1992) I- and S-type granites in the Lachlan Fold Belt. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*. **83**, 1-26.
- Defant M.J., Jackson T.E., Drummond M.S., Bellon H., Feigenson M.D., Maury R. C., Stewart R.H. (1992) The geochemistry of young volcanism throughout western Panama and south-eastern Costa Rica: an overview. *J. Geol. Society of London*. **149**, 569-579.
- Defant M.J., Drummond M.S. (1990) Derivations of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature*. **347**, 662-665.
- Derbeko I.M. (2012) Bimodal volcano-plutonic complexes in the frames of Eastern member of Mongol-Okhotsk orogenic belt, as a proof of the time of final closure of Mongol-Okhotsk basin. Chapter 5. In: *Updates in volcanology – A Comprehensive Approach to Volcanological Problems*. Ed. Francesco Stoppa. Rijeka, Croatia: InTech, 99-124.
- Derbeko I.M., Chugaev A.V. (2020) Late Mesozoic adakite granites of the southern frame of the eastern flank of the Mongol-Okhotsk orogenic belt: material composition and geodynamic conditions of formation. *Geodyn. & Tectonoph.* **11**(3), 474-490.
- Derbeko I.M., Kichanova V.V. (2022) Post-Mesozoic Evolution of the Eastern Flank of the Mongol-Okhotsk Orogenic Belt. In: *Advances in Geophysics, Tectonics and Petroleum Geosciences. Advances in Science, Technology & Innovation*. Eds. M. Meghraoui Switzerland: Springer Nature, 577-581.
- Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.G., Ellis D.J., Frost C.D. (2001) A geochemical classification for granitic rocks. *J. Petrol.* **42**, 2033-2048.
- Gu H.-O., Xiao Y., Santosh M., Li, W.-Y., Yang X., Pack A., Hou Z. (2013) Spatial and temporal distribution of Mesozoic adakitic rocks along the Tan-Lu fault, Eastern China: Constraints on the initiation of lithospheric thinning. *Lithos*. **177**, 352-365.
- Guo F., Fan W., Li C. (2006) Geochemistry of late Mesozoic adakites from the Sulu belt, eastern China: magma genesis and implications for crustal recycling beneath continental collisional orogens carboniferous granitic plutons from the northern margin of the North China Block: implications for a late Paleozoic active continental margin. *Geol. Magazine*. **143**, 1-13.
- Jahn B.-M., Zhang Z.Q. (1984) Archean granulite gneisses from eastern Hebei Province, China: rare earth geochemistry and tectonic implications. *Contr. Mineral Petrol.* **85**, 224-243.
- Jahn B.-M., Wu F.Y., Lo C.H., Tsai C.H. (1999) Crust – mantle interaction induced by deep subduction of the continental crust: geochemical and Sr–Nd isotopic evidence from post-collisional mafic – ultramafic intrusions of the northern Dabie complex, central China. *Chem. Geol.* **157**, 119-146.
- Kay R.W. (1978) Aleutian magnesian andesites: melts from subducted Pacific Ocean crust. *J. Volc. Geothermal Res.* **4**, 117-132.
- Kay S.M., Ramos V.A., Marquez Y.M. (1993) Evidence in Cerro Pampa volcanic rocks for slab-melting prior to ridge-trench collision in southern South America. *J. Geol.* **101**, 703-714.
- Lai S.C., Qin J.F., Li Y.F. (2007) Partial melting of thickened Tibetan Crust: geochemical evidence from Cenozoic adakitic volcanic rocks. *Int. Geol. Rev.* **49**, 357-373.
- Le Bas M., Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B. (1986) A chemical classification of volcanic rocks based on the total-silica diagram. *J. Petrol.* **27**, 745-750.

- Le Roux A.P. (1986) Geochemical correlation between Southern African kimberlites and South Atlantic hot spot. *Nature*. **324**, 243-245.
- Li Y., Xu W.L., Tang J., Pei F.P., Wang F., Sun C.Y. (2018) Geochronology and geochemistry of Mesozoic intrusive rocks in the Xing'an Massif of NE China: implications for the evolution and spatial extent of the Mongol-Okhotsk tectonic regime. *Lithos*. **304–307**, 57-73.
- Liu C., Zhou Z., Tang Y., Wu C., Li H., Zhu Y., Jiang T., Liu W., Ye B. (2017) Geochronology and tectonic settings of Late Jurassic – Early Cretaceous intrusive rocks in the Ulanhot region, central and southern Da Xingan Range. *Geol. Magazine*. **154**(5), 923-945.
- Lom N., Şengör A.M.C., Natal'in B.A. (2018) A uniformitarian approach to reconstructing orogenic belts. *The Geological Society of America. Special Paper*. **540**. [https://doi.org/10.1130/2018.2540\(02\)](https://doi.org/10.1130/2018.2540(02))
- Ma Q., Zheng J.P., Xu Y.G., Griffin W.L., Zhang R.S. (2015) Are continental “adakites” derived from thickened or foundered lower crust? *Earth. Planet. Sci. Lett.* **419**, 125-133.
- Macpherson C.G., Dreher S.T., Thirlwall M.F. (2006) Adakites without slab melting: high pressure differentiation of island arc magma, Mindanao, the Philippines. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **243**, 581-593.
- Maeda J. (1990) Opening of the Kuril Basin deduced from the magmatic history of Central Hokkaido, North Japan. *Tectonophysics*. **174**, 235-255.
- Martin H. (1993) The mechanisms of petrogenesis of the Archaean continental crust – comparison with modern processes. *Lithos*. **46**, 373-388.
- Martin H. (1999) Adakitic magmas: modern analogues of Archaean granitoids. *Lithos*. **46**(3), 411-429.
- Martin H., Smithies R.H., Rapp R., Moyen J.-F., Champion D. (2005) An overview of adakite, tonalite-trondhjemite-granodiorite (TTG), and sanukitoid: relationships and some implications for crustal evolution. *Lithos*. **79**, 1-24.
- Mohan M., Kamber B.S., Piercey S.J. (2008) Boron and arsenic in highly evolved Archean felsic rocks: Implications for Archean subduction processes. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **274**, 479-488.
- Muir R.J., Weaver S.D., Bradshaw J.D., Eby G.N., Evans J.A. (1995) Geochemistry of the Cretaceous Separation Point Batholith, New Zealand: granitoid magmas formed by melting of mafic lithosphere. *J. Geol. Soc. London*. **152**, 689-701.
- Patiño-Douce A.E., Beard J.S. (1995) Dehydration – melting of Biotite Gneiss and Quartz Amphibole from 3 to 15 Kbar. *J. Petrol.* **36** (3), 707-738.
- Patiño-Douce A.E., What D. (1999) What do experiments tell us about the relative contributions of crust and mantle to the origin of granitic magmas? Understanding Granites: Integrating New and Classical Techniques. Eds.: A. Castro, C. Fernandez, J.L. Vigneresse., London: *Geol. Soc., Spec. Public.* **168**, 55-75.
- Petford N., Atherton M.P. (1996) Na-rich partial melts from newly underplated basaltic crust: The Cordillera Blanca Batholith, Peru. *J. Petrol.* **37**, 1491-1521.
- Plank T., Langmuir C.H. (1998) The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.* **145**, 325-94.
- Sajona F.G., Maury R.C., Bellon H., Cotton J., Defant M.J. (1993) Initiation of subduction and the generation of slab melts in western and eastern Mindanao, Philippines. *Geol.* **21**, 1007-1010.
- Shaw J.E., Baker J.A., Menzies M.A., Thirlwall, M.F., Ibrahim K.M. (2003) Petrogenesis of the largest intraplate volcanic field on the Arabian Plate (Jordan): A mixed lithosphere-asthenosphere source active by lithospheric extension. *J. Petrol.* **44**(9), 1657-1679.
- Sun Y., Li B., Zhao Z., Ding Q., Meng F., Chen X., Qian Y., Li Y. (2021) Late Jurassic adakitic ore-bearing granodiorite porphyry intrusions in the Xiaokele porphyry Cu (–Mo) deposit, Northeast China: implications for petrogenesis and tectonic setting. *Acta Geochim.* **40**(5), 702-717.
- Sun D.Y., Gou J., Wang T.H., Ren Y.S., Liu Y.J., Guo H.Y., Liu X.M., Hu Z.C. (2013) Geochronological and geochemical constraints on the Erguna massif basement, NE China: subduction history of the Mongol-Okhotsk oceanic crust. *Int. Geol. Rev.* **55**(14), 1801-1816.
- Sun S.S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: A.D. Saunders, M.J. Norry (Eds.), *Magmatism in the ocean basins*. *Geol. Soc. Spec. Publ.* **42**, 313-345.
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) *The continental crust: its composition and evolution*. Chapter 2. Blackwell, Oxford, 1-379.
- Thorkelson D.J., Breitsprecher K. (2005) Partial melting of slab window margins: genesis of adakitic and non adakitic magmas. *Lithos*. **79**, 25-41.
- Tommasini S., Avanzinelli R., Conticelli S. (2006) The Th/La and Sm/La conundrum of the Tethyan realm lamproites. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **311**, 469-478.
- Topuz G., Okay A.I., Altherr R., Altherr R., Schwarz W.H., Siebel W., Zack T. (2011) Post-collisional adakite-like magmatism in the Agvanis Massif and implications for the evolution of the Eocene magmatism in the Eastern Pontides (NE Turkey). *Lithos*. **125**, 131-150.
- Zhang K.-J., Yan L.-L., Chen J. (2019) Switch of NE Asia from extension to contraction at the mid-Cretaceous: A tale of the Okhotsk oceanic plateau from initiation by the Perm Anomaly to extrusion in the Mongol–Okhotsk ocean? *Earth Sci. Rev.* **198**, 1-12.
- Zen E.-A.N. (1986) Aluminum enrichment in silicate melts by fractional crystallization: some mineralogic and petrographic constraints. *J. Petrol.* **27**, 1095-1117.
- Zhou J.-B., Wilde S.A., Zhang X.-Z., Zhao G.-C., Zheng C.-Q., Wang Y.-Ju., Zhang X.-H. (2009) The onset of Pacific margin accretion in NE China: Evidence from the Heilongjiang high-pressure metamorphic belt. *Tectonophysics*. **478**, 230-246.
- Wang Q., McDermott F., Xu J.-F., Bellon H., Zhu Y.T. (2005) Cenozoic K-rich adakitic volcanic rocks in the Hohxil area, northern Tibet: lower-crustal melting in an intracontinental setting. *Geol.* **33**, 465-468.
- Wen D.R., Chung S.L., Song B., Iizuka Y., Yang H.J., Ji J.Q., Liu D.Y., Sylvain G. (2008) Late Cretaceous intrusions of adakitic geochemical characteristics, SE Tibet: petrogenesis and tectonic implications. *Lithos*. **105**, 1-11.
- Whalen J.B., Currie K.L., Chappell B.W. (1987) A-Type Granites – Geochemical Characteristics, Discrimination and Petrogenesis. *Contributions Mineral. Petrol.* **95**(4), 407-419.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕКТОЛИТА

© 2023 г. Л. П. Огородова^{a, *}, Ю. Д. Гриценко^{a, b, **}, М. Ф. Вигасина^a,
Д. А. Ксенофонтов^a, Л. В. Мельчакова^a

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

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

*e-mail: logor48@mail.ru

**e-mail: ygritsenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Исследование пектолита $\text{H}_{1.00}\text{Na}_{0.96}\text{Ca}_{2.00}(\text{Mn}^{2+})_{0.02}\text{Si}_{3.00}\text{O}_9$ из нефелин-полевошпатовых жил Ковдорского массива (Кольский полуостров, Россия) проведено методами порошковой рентгенографии, ИК и КР спектроскопии, электронно-микрозондового и термического анализов. Методом расплавной калориметрии растворения на микрокалориметре Кальве “Setaram” (Франция) определена энтальпия образования пектолита $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ из элементов $\Delta_f H^\circ$ (298.15 K) = -4651.0 ± 4.3 кДж/моль. Оценена энтальпия образования марганцевого конечного члена изоморфной серии пектолит – серандит $\text{HNaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ $\Delta_f H^\circ$ (298.15 K) = -4052.6 ± 4.4 кДж/моль. Рассчитаны значения абсолютных энтропий и энергий Гиббса пектолита и серандита.

Ключевые слова: пектолит, серандит, порошковая рентгенография, ИК спектроскопия, КР спектроскопия, термический анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энергия Гиббса

DOI: 10.31857/S0016752523010053, **EDN:** IALNIT

ВВЕДЕНИЕ

Пектолит $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ — распространенный цепочечный силикат, встречающийся в качестве основного минерала в нефелиновых сиенитах, в гидротермальных полостях базальтов и диабазов, а также в серпентинитах в ассоциации с цеолитами, датолитом, пренитом, кальцитом и серпентином, и образующий изоморфную серию с серандитом $\text{HNaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. Кристаллическая структура и параметры элементарной ячейки пектолита были определены, а затем уточнены в работах (Buerger, 1956; Prewitt, 1967) для природных образцов. Кристаллическая структура пектолита и серандита (структурный тип волластонита) состоит из цепочек кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_3]_\infty$, параллельных оси *b* и соединенных между собой двойными столбцами (структурные позиции *M1* и *M2*) реберно сочлененных октаэдров CaO_6 или MnO_6 соответственно, которые также расположены вдоль оси *b*. Атомы Na в восьмивершинной полиэдрической координации соединяют колонки октаэдров. В работе (Rozhdestvenskaya, Vasilieva, 2014) при изучении упорядоченности катионов кальция и марганца по структурным позициям *M1* и *M2* в природных образцах серии пектолит – серандит методом монокристаллической рентгено-

ской дифракции было установлено, что при изоморфном замещении $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}$ в процессе преобразования пектолита в серандит катионы Mn^{2+} первоначально заселяют преимущественно структурную позицию *M2*, при этом происходит уменьшение параметров элементарной ячейки. В работе (Origlieri et al., 2021) было также установлено, что катионы кальция и марганца в промежуточном члене серии маршалсусманита $\text{NaCaMnSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$ (IMA2013-067) упорядоченно распределены по позициям *M1* (Ca) и *M2* (Mn). Минералы кристаллизуются в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$ ($Z = 2$). Вопрос о локализации протона в структуре пектолита и серандита подробно рассмотрен в обзорной статье Н.В. Чуканова и И.В. Пекова (Чуканов, Пеков, 2012), в которой на основании анализа результатов ИК-спектроскопических исследований этих минералов (Hammer et al., 1998; Чуканов, Пеков, 2012) и экспериментов по дифракции нейтронов (Jacobsen et al., 2000) было обосновано отсутствие в них силанольных групп Si–OH и прочных водородных связей и установлено, что водород в структурах пектолита и серандита находится в форме изолированного катиона H^+ , локализованного между близкими

атомами кислорода (позиции O(3) и O(4)) в силикатной цепи структуры минерала.

ИК и КР спектроскопические исследования пектолита, членов группы пектолит – серандит и их синтетических аналогов выполнены в работах (Frost et al., 2015; Mitchell et al., 2015; Zhang et al., 2019; Origlieri et al., 2021). Результаты термического изучения пектолита представлены в (Correcher et al., 2006).

Такие характеристики пектолита, как высокая пористость и теплоизоляционные свойства, находят применение в строительной индустрии для производства цемента, гипсокартона, армированных органических полимерных материалов; в качестве адсорбента тяжелых металлов (Frost et al., 2015). Синтезированная в гидротермальных условиях при 220°C наноразмерная пектолитовая проволока и полученный на ее основе композитный материал используются в качестве анодных материалов в литий-ионных батареях (Zhang et al., 2019).

Представляемая работа посвящена определению отсутствующих к настоящему времени фундаментальных термодинамических констант пектолита – энтальпии и энергии Гиббса образования из элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика образца

Был исследован пектолит из Ковдорского щелочно-ультраосновного карбонатитового массива (Кольский полуостров, Россия). Пектолит широко распространен в фенитах экзоконтактной зоны массива; также крупные кристаллы пектолита обнаружены в скарноподобных породах в ассоциации с андрадитом, везувианом и кальцитом (Иванюк, Яковенчук, 1997). Наиболее представительные образцы пектолита описаны в эгирин-нефелин-полевошпатовых жилах, секущих породы флогопитового комплекса, совместно с канкринитом и вишневитом. В настоящей работе изучен образец пектолита из нефелин-полевошпатовых жил верхних горизонтов Флогопитового карьера. Образец представлен пластинчатыми прозрачными бесцветными кристаллами размерами до 5 см по удлинению, с совершенной спайностью и невысокой твердостью, имеющими стеклянный блеск в направлении поперек удлинения кристаллов и перламутровый блеск на плоскостях спайности.

Рентгенографическое исследование проведено на порошковом дифрактометре “STOE-STADI MP” (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 0.178897 \text{ \AA}$). Сбор данных осуществлён в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детек-

тора с углом захвата 5° по углу 2Θ с шириной канала 0.02° . Коррекция положения линий проведена по внутреннему стандарту – кварцу. Определение фазового состава проводилось с помощью программного комплекса WinXPow (WinXPow Software-STOE & CIE GmbH 2002.1) и программы Match! (Match! Software-Crystal Impact GbR 2016) и связанной с ними порошковой базы данных PDF-2 (ICDD-2013). Полученный рентгенодифракционный спектр (рис. 1) соответствует спектру пектолита поли типа 1A согласно базе данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-074-1109).

Термическое поведение минерала было изучено на дериватографе “Q-1500D” (Венгрия) в интервале температур от комнатной до 1000°C , скорость нагрева составляла 20 град./мин, масса образца – 104.6 мг. Термогравиметрическая кривая (ТГ) показала потерю массы в интервале $700\text{--}785^\circ\text{C}$ равную 2.7%, на кривой ДТА был зафиксирован эндотермический эффект, соответствующий процессу дегидратации пектолита.

Химический состав определен на сканирующем электронном микроскопе “JSM-6480LV” (Jeol Ltd., Japan) с вольфрамовым термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром “X-Max-50” (Oxford Instruments Ltd., GB) при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока $10.05 \pm 0.05 \text{ нА}$. Обработка данных производилась в программе INCA (Oxford Instruments, v. 22). Был получен следующий состав минерала (мас. %): Na_2O 8.69; CaO 32.70; MnO 0.31; SiO_2 52.70; H_2O 2.7 (содержание воды определено термогравиметрическим методом). Рассчитанная на 18 зарядов химическая формула $\text{H}_{1.00}\text{Na}_{0.96}\text{Ca}_{2.00}(\text{Mn}^{2+})_{0.02}\text{Si}_{3.00}\text{O}_9$ близка к теоретической $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. Все расчеты полученных в работе термодинамических констант выполнены для теоретической формулы.

КР-спектроскопическое изучение проведено на рамановском микроскопе “EnSpectr R532” (Россия). Длина волны лазерного излучения равнялась 532 нм, выходная мощность луча составляла около 7 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение равнялось 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна составлял 20 мкм при увеличении $40\times$. Спектр был получен в интервале от 100 до 4000 см^{-1} на неориентированном образце в режиме накопления сигнала в течение 1 секунды при усреднении по 300 экспозициям. Калибровка прибора проводилась по линии кристаллического кремния 520 см^{-1} .

Полученные спектры комбинационного рассеяния изученного пектолита (рис. 2а, 2б) согласуются с представленными в электронной базе данных RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals) спектрами образцов пектолита из щелочных массивов Канады (Jeffrey Quarry, Asbestos, Quebec) и США

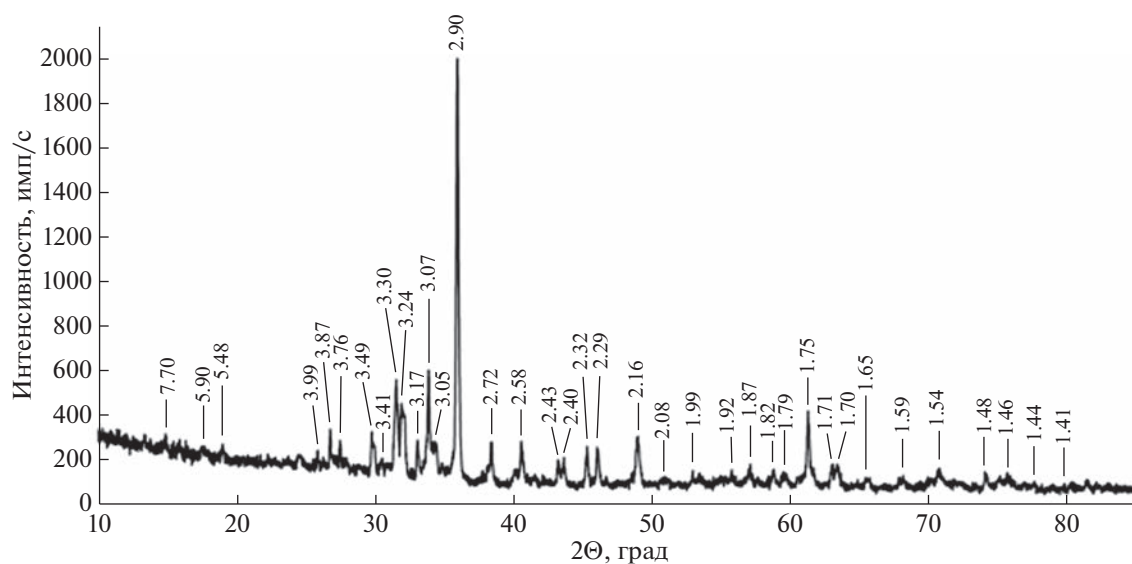


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма пектолита (Ковдор), межплоскостные расстояния указаны в Å.

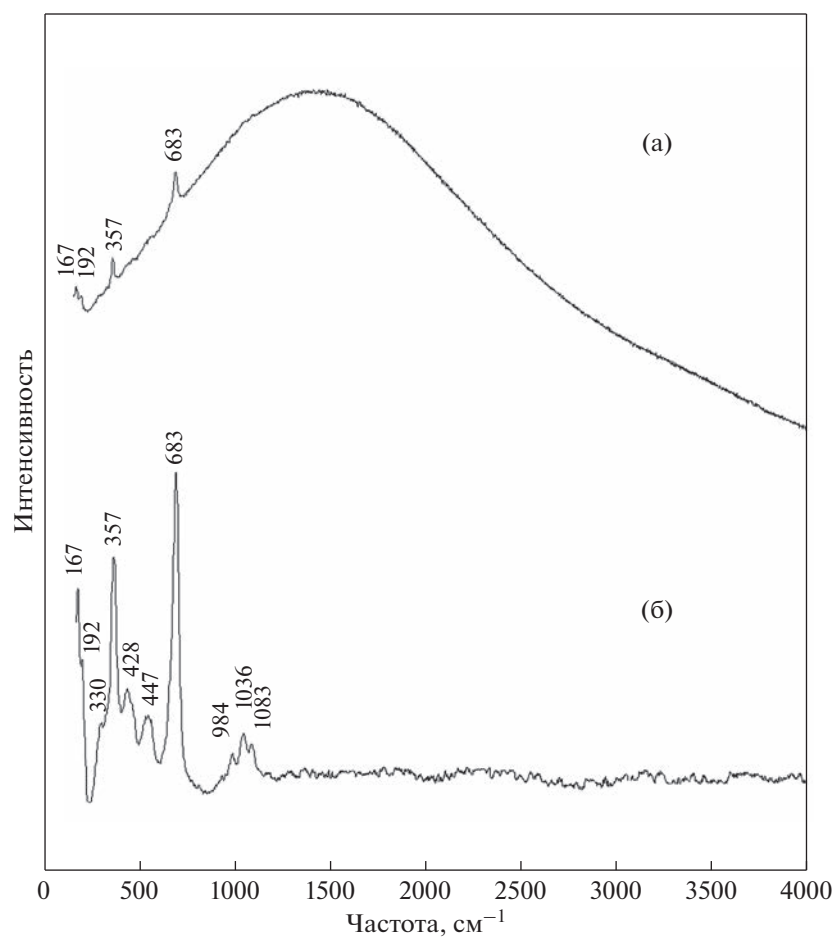


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния пектолита (Ковдор), (а) – с люминесценцией, (б) – после корректировки люминесцентного фона.

(West Patterson, New Jersey) — образцы № R050396 и № R060101 соответственно.

При регистрации спектров КР нами был зарегистрирован обусловленный присутствием катионов марганца высокий уровень люминесценции изучаемого образца (рис. 2а). На фоне люминесценции была зафиксирована линия рассеяния с частотой 683 см^{-1} , соответствующая колебаниям фрагментов Si—O—Si, связывающих тетраэдры через общие “мостиковые” кислородные атомы; линия рассеяния при 357 см^{-1} приписывается деформационным колебаниям тетраэдров SiO_4 , а линии при 192 и 167 см^{-1} относятся к трансляционным колебаниям катионов. После коррекции уровня люминесценции в спектре (рис. 2б) проявились менее интенсивные линии валентных колебаний кремнекислородных тетраэдров с частотами 1083 , 1036 , 984 см^{-1} , а также дополнительные менее интенсивные линии деформационных колебаний с частотами около 447 , 428 , и 330 см^{-1} .

ИК-спектроскопическое исследование выполнено на Фурье-спектрометре “ФСМ-1201” (Россия) в режиме пропускания на воздухе при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} . Исследование проводилось с использованием двух способов подготовки образца. В первом случае образец готовился в виде суспензии порошка минерала ($3\text{--}5\text{ мг}$) в вазелиновом масле, которая затем наносилась на пластинку из бромида калия; в качестве образца сравнения использовалась та же пластинка из КВг до нанесения на нее минеральной суспензии; накопление сигнала осуществлялось в течение 20 сканов при спектральном разрешении 4 см^{-1} . Во втором случае образец готовился в виде спрессованной таблетки из порошка минерала ($\sim 4\text{ мг}$) с бромидом калия (250 мг); в качестве образца сравнения использовалась таблетка только из КВг; накопление сигнала осуществлялось в течение 100 сканов при спектральном разрешении 4 см^{-1} .

Полученные спектры ИК-поглощения изученного пектолита (рис. 3а, 3б) согласуются со спектрами образцов пектолита из выше упомянутых щелочных массивов Канады и США, а также со спектром образца из Ковдорского щелочного массива, представленным в (Чуканов, Пеков, 2012). Спектр изучаемого образца, приготовленного в вазелиновом масле (рис. 3, врезка), демонстрирует полное отсутствие полос поглощения в спектральных областях, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп (выше 3200 см^{-1}) и деформационным колебаниям молекул воды (около 1630 см^{-1}). “Плечо” около 1398 см^{-1} (рис. 3а) на полосе поглощения вазелинового масла, а также полоса при 1395 см^{-1} (рис. 3б) в соответствии с представлениями о локализации протона в струк-

туре пектолита (Чуканов, Пеков, 2012) могут быть отнесены к колебаниям катиона H^+ между позициями О(3) и О(4) в перпендикулярном оси z направлении (Hammer et al., 1998). Полосы поглощения в диапазоне от 880 до 1070 см^{-1} относятся к валентным колебаниям кремнекислородных тетраэдров. Широкое “плечо” с максимумом поглощения примерно около $818\text{--}820\text{ см}^{-1}$ приписывается колебаниям катиона H^+ вдоль оси z кристалла (Hammer et al., 1998; Чуканов, Пеков, 2012). К деформационным колебаниям фрагментов Si—O—Si в цепочках тетраэдров SiO_4 относятся полосы поглощения в диапазоне от 600 до 700 см^{-1} . В спектральной области ниже 500 см^{-1} зарегистрированы полосы поглощения, относящиеся к внутренним деформационным колебаниям тетраэдров SiO_4 (Накамото, 1991; Origlieri et al., 2021).

Термохимическое изучение

Термохимическое изучение пектолита выполнено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана—Кальве (Setaram, Франция) методом расплавной калориметрии растворения. В экспериментах по растворению образцы массой $4\text{--}13 (\pm 2 \times 10^{-3})\text{ мг}$ сбрасывались от комнатной температуры в расплав-растворитель состава $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, находящийся в калориметре при $T = 973\text{ К}$; при этом измеренная величина теплового эффекта включала приращение энтальпии, связанное с теплопоглощением пектолита [$H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К})$], и энтальпию его растворения $\Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ К})$. При проведении $6\text{--}8$ опытов по растворению вещества в $30\text{--}35\text{ г}$ расплава соотношение растворенное вещество — растворитель может быть отнесено к бесконечно разбавленному раствору с близкой к нулю энтальпией смешения. Микрокалориметр калибровался по приращению энтальпии [$H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К})$] эталонного вещества — платины (Robie and Hemingway, 1995). Полученное значение [$H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ К})$] для изученного пектолита, среднее из семи определений, составило $1047.09 \pm 6.44\text{ Дж/г} = 348.06 \pm 2.14\text{ кДж/моль}$ ($M = 332.41\text{ г/моль}$); погрешность определена с вероятностью 95% .

Порошковый дифрактометр “STOE-STADI MP”, инфракрасный Фурье-спектрометр “ФСМ-1201”, рамановский микроскоп “EnSpectr R532”, дериватограф “Q-1500D” и микрокалориметр Тиана—Кальве “Setaram” установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

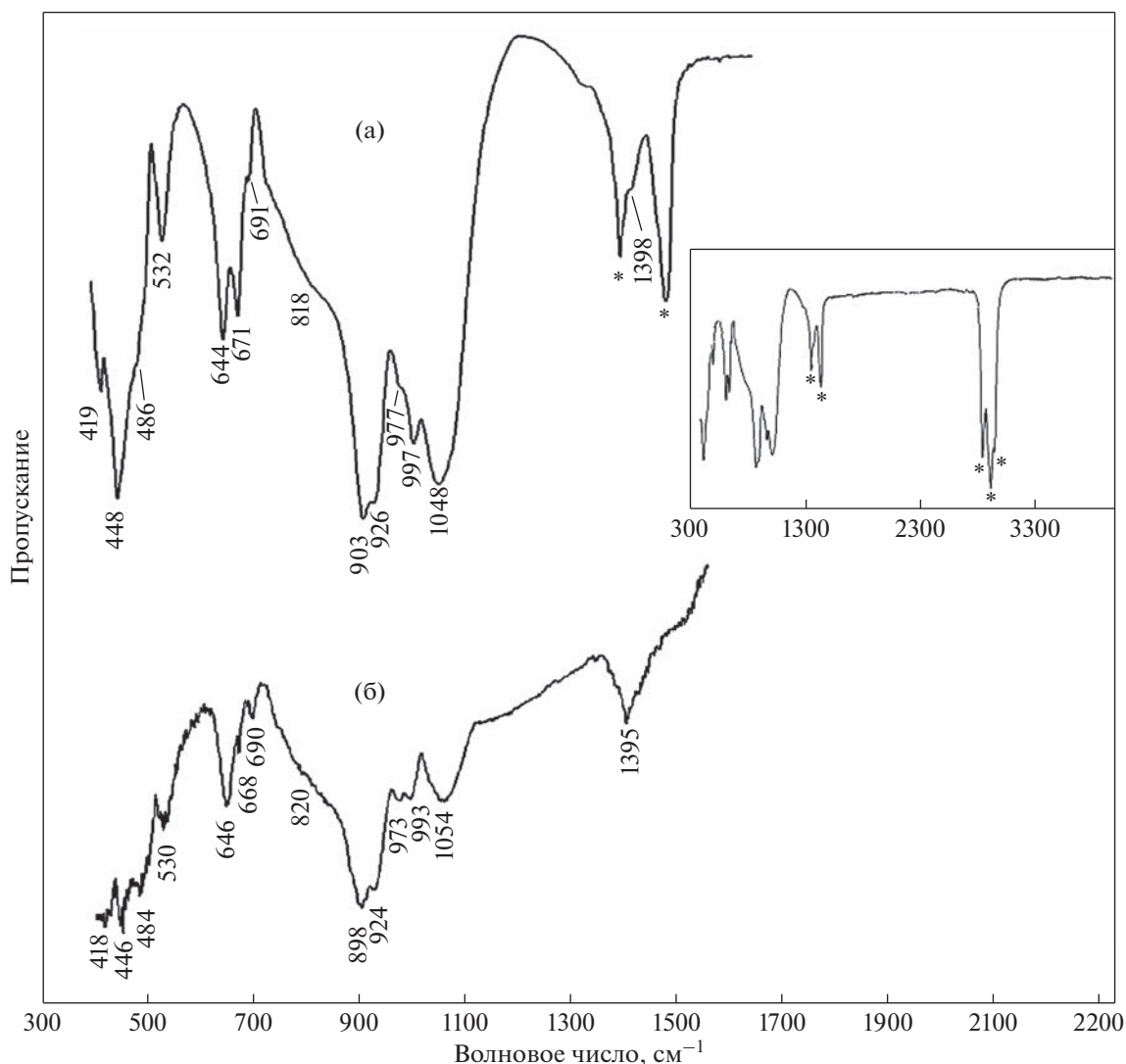
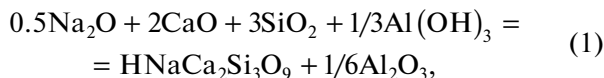


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения пектолита (Ковдор), врезка — общий вид спектра в суспензии в вазелиновом масле, (а) — в суспензии в вазелиновом масле в спектральном интервале от 300 до 1600 см⁻¹, (б) — в таблетке с КВг в диапазоне 300–1600 см⁻¹. * — полосы поглощения вазелинового масла.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Термодинамические свойства пектолита

На основании термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, и полученных calorimetric data была рассчитана энтальпия образования пектолита $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ с использованием реакции (1) и уравнений (2) и (3).



$$\Delta_{\text{р-ции(1)}} H^0(298.15 \text{ K}) = 0.5\Delta_f H^0 \text{Na}_2\text{O} + 2\Delta_f H^0 \text{CaO} + 3\Delta_f H^0 \text{SiO}_2 + 1/3\Delta_f H^0 \text{Al}(\text{OH})_3 - \Delta_f H^0 \text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9 - 1/6\Delta_f H^0 \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9 = & \Delta_{\text{р-ции(1)}} H^0(298.15 \text{ K}) + 0.5\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Na}_2\text{O} + \\ & + 2\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{CaO} + \\ & + 3\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{SiO}_2 + \\ & + 1/3\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Al}(\text{OH})_3 - \\ & - 1/6\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Al}_2\text{O}_3, \end{aligned} \quad (3)$$

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

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

Компонент	$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298.15\text{ K})^a$
Na ₂ O(к.)	-111.8 ± 0.8^b	414.8 ± 0.3
MnO(к.)	43.1 ± 0.8^b	385.2 ± 0.5
CaO(к.)	-21.78 ± 0.29^g	635.1 ± 0.9
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59^d	1675.7 ± 1.3
SiO ₂ (кварц)	39.43 ± 0.21^g	910.7 ± 1.0
Al(OH) ₃ (гипбсит)	172.6 ± 1.9^e	1293.1 ± 1.2

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

^b По данным (Kiseleva et al., 2001).

^в По данным (Fritsch, Navrotsky, 1996).

^{г, д} Рассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15)]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению (Киселева и др., 1979) и ^д (Ogorodova et al., 2003).

^е По данным (Огородова и др., 2011).

Таблица 2. Термодинамические свойства пектолита и серандита, полученные в настоящей работе

Минерал	$-\Delta_f H^0(298.15\text{ K})$, кДж/моль	$S^0(298.15\text{ K})^a$, Дж/(моль К)	$-\Delta_f S^0(298.15\text{ K})^b$, Дж/(моль К)	$-\Delta_f G^0(298.15\text{ K})^b$, кДж/моль
Пектолит	4651.0 ± 4.3^g	266.1 ± 1.6	916.1 ± 1.6	4377.9 ± 4.4
Серандит	4052.6 ± 4.4^d	306.5 ± 2.0	853.9 ± 2.0	3798.0 ± 4.5

Примечания. ^a Оценено по реакциям с участием близких пектолиту и серандиту по составу и структуре волластонита CaSiO₃, родонита MnSiO₃ и розенханита Ca₃Si₃O₈(OH)₂.

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

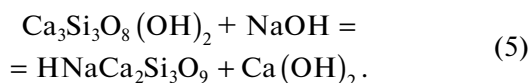
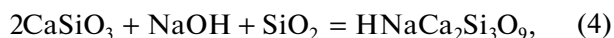
^в Рассчитано по формуле $\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T\Delta_f S^0$.

^г Получено методом расплавной калориметрии растворения.

^д Рассчитано с использованием калориметрических данных по растворению пектолита.

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

Необходимое для расчета энергии Гиббса образования пектолита значение его абсолютной энтропии было оценено по реакциям (4) и (5) с участием близких пектолиту по составу и структуре волластонита CaSiO₃ и розенханита Ca₃Si₃O₈(OH)₂. Данные по $S^0(298.15\text{ K})$ для компонентов этих реакций были заимствованы из (Robie, Hemingway, 1995).



Значение абсолютной энтропии $S^0(298.15\text{ K})$ пектолита (табл. 2), рассчитанное как среднее из величин 269.3 ± 0.8 и 262.8 ± 3.0 Дж/(моль К), полученных по уравнениям (4) и (5) соответственно, было использовано для вычисления $\Delta_f S^0(298.15\text{ K})$ и $\Delta_f G^0(298.15\text{ K})$ пектолита (табл. 2).

Термодинамические свойства серандита

Термодинамические константы марганцевого конечного члена изоморфной серии пектолит – серандит были рассчитаны по схеме, использованной для пектолита. С использованием пересчитанных на состав серандита HNaMn₂Si₃O₉ экспериментальных данных $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ K})]$ для пектолита по реакции и уравнениям, аналогичным (1), (2) и (3) была получена величина $\Delta_f H^0(298.15\text{ K})$ серандита (табл. 2). По реакциям, аналогичным (5) и (6) с участием родонита MnSiO₃ (вместо волластонита) и розенханита Ca₃Si₃O₈(OH)₂, были рассчитаны для серандита величины $S^0(298.15\text{ K})$, равные 306.9 ± 2.2 и 306.0 ± 3.3 Дж/(моль К). Среднее из этих значений было использовано для вычисления $\Delta_f S^0(298.15\text{ K})$ и $\Delta_f G^0(298.15\text{ K})$ серандита (табл. 2).

Полученные впервые значения энтальпии и энергии Гиббса образования пектолита и серандита из элементов могут быть рекомендованы для включения их в базу данных фундаментальных

термодинамических констант минералов, необходимых при проведении термодинамического моделирования процессов минералообразования в природных условиях и получения их синтетических аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н. *Минералы Ковдора*. Кольский НЦ РАН. 1997. 118 с.

Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы CaO-MgO-SiO_2 . *Геохимия*. (12), 1811-1825.

Накамото К. (1991) *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 504 с.

Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пиррофилита. *ЖФХ*. (9), 1609-1611.

Чуканов Н.В., Пеков И.В. (2012) Инфракрасная спектроскопия кислых солей. I. Минералы класса силикатов. *Записки Российского Минералогического Общества*. CXLI(3), 129-143.

Buerger M.J. (1956) The determination of the crystal structure of pectolite, $\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9$. *Z. Kristallogr.* **108**, 248-262.

Correcher V., Garcia-Guinea J., Castillejo M., Oujja M., Rebollar E., Lopes-Arce P. (2006) Laser-induced fluorescence and thermoluminescence response of a Na-Ca rich silicate. *Radiat. Measur.* **41**, 971-975.

Fritsch S., Navrotsky A. (1996) Thermodynamic properties of manganese oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**(7), 1761-1768.

Frost R.L., López A., Theiss F.L., Romano A.W., Scholz R. (2015) A vibrational spectroscopic study of the silicate mineral pectolite — $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$. *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **134**, 58-62.

Hammer V.M.F., Libowitzky E., Rossman G. (1998) Single-crystal IR spectroscopy of very strong hydrogen bonds in pectolite, $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$, and serandite $\text{NaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$. *Am. Mineral.* **83**, 569-576.

Jacobsen S.D., Smyth J.R., Swope R.J., Sheldon R.I. (2000) Two proton position in the very strong hydrogen bond of serandite, $\text{NaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$. *Am. Mineral.* **85**, 745-752.

Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (2001) Thermochemical study of calcium zeolites — heulandite and stilbite. *Am. Mineral.* **86**, 448-455.

Mitchell R.H., Welch M.D., Kampf A.R., Chakhmouradian A.K., Spratt J. (2015) Barrydawsonite-(Y), $\text{Na}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{CaSi}_3\text{O}_9\text{H}$: a new pyroxenoid of the pectolite — serandite group. *Miner. Mag.* **79**(3), 671-686

Oгородова L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta.* **403**, 251-256.

Origlieri M.J., Downs R.T., Yang H., Hoffman D.R., Ducea M.N., Post J.E. (2021) Marshallussmanite, $\text{NaCaMnSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$, a new pectolite-group mineral providing insight into hydrogen bonding in pyroxenoids. *Miner. Mag.* **85**(3), 444-453.

Prewitt C.T. (1967) Refinement of the structure of pectolite, $\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9$. *Z. Kristallogr.* **125**(8), 298-316.

Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *US Geol. Surv. Bull.* 2131.

Rozhdestvenskaya I.V., Vasilieva V.A. (2014) Cation ordering and structural deformations in pectolite $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ — serandite $\text{HNaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. *J. Struct. Chem.* **55**(7), 1268-1276.

Zang S., Ci L., Mu W., Lu M. (2019) $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})/\text{PEDOT}$: PSS composite nanowires as anode materials for lithium-ion batteries. *Chem. Phys. Lett.* **715**, 40-44.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ ЗАСТОЙНЫХ ЗОН В ГОРОДСКОМ ОСТРОВЕ ТЕПЛА

© 2023 г. М. П. Тентюков^{a, b, *}, К. А. Шукуров^c, Б. Д. Белан^b, Д. В. Симоненков^b,
Г. В. Игнатьев^d, В. И. Михайлов^e

^aСыктывкарский государственный университет им. Питиримы Сорокина,
Октябрьский пр., 55, Сыктывкар, 167001 Россия

^bИнститут оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, площадь Академика Зуева, 1, Томск, 634055 Россия

^cИнститут физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, Пыжевский пер., 3, Москва, 119017 Россия

^dИнститут геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

^eИнститут химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 Россия

*e-mail: tentukov@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.01.2022 г.

После доработки 20.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Приведены результаты сравнительных исследований вертикальной изменчивости химического состава и соотношений субдисперсных фракций аэрозольного вещества в снежных слоях, хронологически привязанных к периодам выпадения стратиграфически значимых снегопадов. Показаны особенности концентрирования элементов-примесей на геохимических барьерах в снежной толще. Обнаружено также, что межслоевое соотношение трех геохимически близких групп элементов: сидерофилов, сульфидофилов, литофилов относительно устойчиво сохраняются в снежном покрове при его нарастании. Траекторный анализ переноса воздушных масс к точке наблюдения, с которыми связано выпадение стратиграфически значимых снегопадов, не позволил соотнести обнаруженный геохимический феномен с предположением, что зимнее аэрозольное поле, формируемое над городской территорией при разных траекториях движения воздушных масс, может определенным образом наследоваться в снежных слоях при нарастании снежной толщи и тем самым влиять на особенности вертикального распределения элементов-примесей. Обоснованно постулируется, что межслоевые соотношения элементных парагенезисов, сохраняющие устойчивость в снежной толще при ее нарастании, могут быть использованы в качестве геохимических маркеров застойных зон в городском острове тепла, а сам метод послойного геохимического опробования снежного покрова в условиях редкой городской сети метеорологических наблюдений может быть эффективным дополнением при изучении микромасштабных атмосферных процессов для получения сведений об особенностях переноса загрязняющих веществ в городской среде над ограниченной территорией.

Ключевые слова: аэрозоли, динамическое рассеяние света, геохимические барьеры, городской остров тепла, загрязнение атмосферы, изморозь, снежный покров, элементы-примеси, дальний перенос примесей, траекторный анализ

DOI: 10.31857/S0016752523010089, EDN: HZZJXY

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время фиксируется все нарастающий объем пыле-аэрозольной массы в тропосфере, которая за последнее столетие возросла более чем вдвое (Mahowald et al., 2010). Положение усложняется тем, что развитие производственной деятельности сопровождается появлением новых неприродных источников аэрозоля. И если на долю антропогенного аэрозоля приходится более 10% всех аэрозольных частиц (Ивлев, 2011), то в промышленных центрах она возрастает уже до 45%. Поэтому при эколого-геохимической оценке загрязнения городского воздуха приходится

учитывать изменение роли взвешенных частиц при формировании аэротехногенных аномалий. Так, в одном случае, их состав обусловлен осаждением больших количеств пыли с относительно низкими содержаниями элементов-примесей, тогда как в другом — состав аномалий отличается низким содержанием пыли и высокими нагрузками элементов-примесей (Геохимия окружающей ..., 1990). В свою очередь территория промышленных городов, как правило, загрязнена неравномерно и на повышенном микроэлементном фоне четко выделяются техногенные геохимические аномалии, приуроченные к промышленной

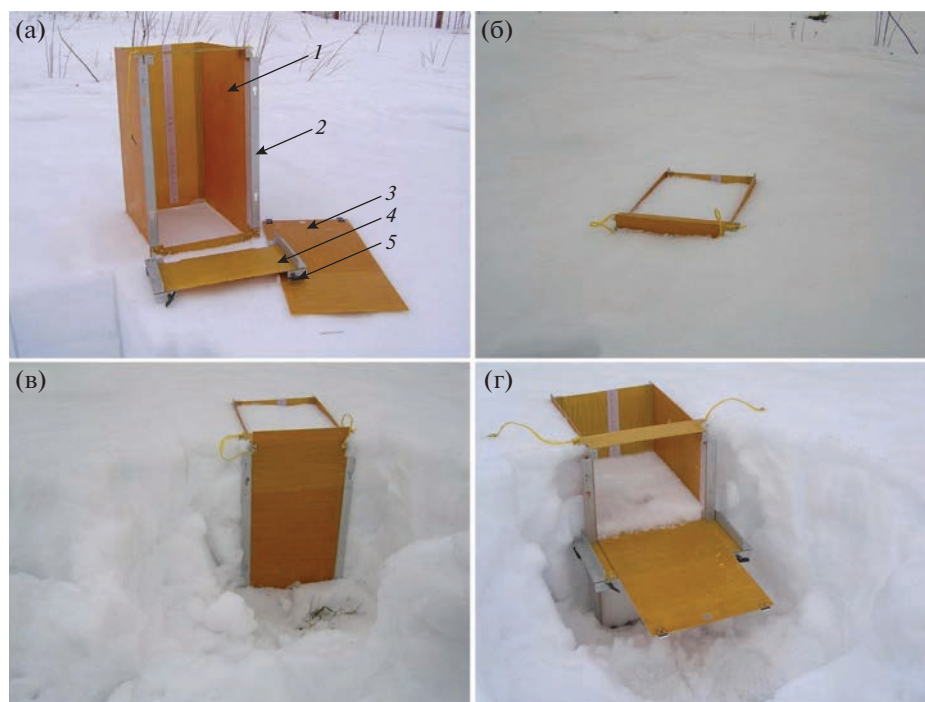


Рис. 1. Устройство для послойного отбора снега и пример его использования (пояснения в тексте).

инфраструктуре (Экогеохимия городских..., 1995; Касимов и др., 2016; Московченко и др., 2021). Между тем, интенсивность загрязнения воздуха в городах сильно зависит от локальных атмосферных процессов, которые возникают при взаимодействии города и окружающей среды. Результат такого взаимодействия — появление “городского острова тепла”, выделяющегося не только температурными различиями между городом и прилегающей к нему “зеленой” территорией, но и особой системой локальных циркуляций в пределах городской застройки, определяющей характер развития процессов переноса и рассеяния загрязняющих веществ в границах города. Предполагается, что в некоторых случаях особенности распределения элементов-примесей в снежной толще могут выступать геохимическими маркерами этих процессов.

В данной работе исследовано влияние геохимического барьерообразования на межслоевое распределение элементов примесей в снежной толще и оценена возможность использования межслоевого соотношения в снежном покрове устойчивых элементных групп в качестве геохимического маркера при выявлении застойных зон в городском острове тепла.

МЕТОДИКА

Изучение послойной изменчивости гранулометрического и химического состава осевшего

аэрозольного вещества проводилось на снегомерной площадке, расположенной во внутреннем сквере Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар). На данной площадке был выполнен послойный отбор проб снега (28 февраля 2021 г.). Пробоотбор осуществляли с помощью специального снегоотборника (Патент 2411487..., 2011). Отдельно следует заметить, что пробоотбор снега осуществлен в перерыве между снегопадами. За это время на поверхности снега наблюдался небольшой прирост снежной массы за счет осадения поверхностной изморози (иней). Его измерение выполнено с помощью специального устройства (Патент на промышленный... 89907, 2014). Измеренная мощность этого новообразованного рыхлого слоя к моменту снегоотбора была немногим более 1 см, а общая высота снежного покрова составила 71 см.

Послойный снегоотборник

На рис. 1а представлено устройство для послойного отбора снега с регулируемым шагом опробования снежной толщи. Оно включает прямоугольную призму, стенки (1) которой выполнены из материала, химически инертного к атмосферным компонентам, депонированным в снежной толще. Пластины-стенки (1) призмы крепятся к ребрам жесткости (2), выполняющим одновременно функции направляющих при вертикальном погружении призмы в снежную толщу. Отбор проб снега производится с помощью

ножа-пластины (3), представляющей собой съемную переднюю стенку призмы. Устройство содержит платформу-консоль (4), позволяющую регулировать шаг опробования, и которая устанавливается на передние ребра жесткости. Платформа-консоль снабжена зажимами (5), обеспечивающими ее фиксацию на нужной глубине.

Методика пробоотбора. Перед началом опробования призму снегоотборника вертикально погружают в снежную толщу (рис. 1б). Затем отрезают снежный шурф, так, чтобы лицевая стенка (3) призмы была свободна от снега (рис. 1в). После ее снимают, на передние ребра жесткости (2) устанавливают подвижную платформу-консоль (4) и фиксируют на требуемой толщине снежного брикета. После этого с помощью зажимов (5) закрепляют платформу (рис. 1г). Для отбора пробы на платформу-консоль (4) кладется передняя пластина призмы (3) и поступательным движением вдвигается в прямоугольный снежный керн, ограниченный с трех сторон стенками призмы. Полученный таким образом снежный брикет помещается в полиэтиленовый пакет пластмассовым совком.

Подготовка проб к анализу в день отбора заключалась в их взвешивании и расчете плотности снега (ρ , г/см³). После снег растапливали при комнатной температуре. В снеговой воде значения водородного показателя определяли потенциометрически, а удельную электропроводность (ηS , мкСм/см) — кондуктометрическим методом.

Послойный гранулометрический анализ аэрозольного вещества, аккумулированного в снежной толще, выполнен с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС) с использованием лазерного анализатора ZetaSizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания). ДРС относится к неразрушающим методам исследований. Метод не требует предварительной калибровки, он одинаково эффективен как при низких концентрациях частиц, так и при наличии их агрегатов. Измеряемый размер частиц колеблется от 1 до 10000 нм. Необходимо отметить, что в данный интервал вписывается известная трехуровневая градация аэрозолей Л.С. Ивлева (Ивлев, Довгало, 1999): мелкодисперсные ($D \leq 0.1$ мкм или 100 нм), среднедисперсные ($0.1 < D < 1$ мкм или $100 < D < 1000$ нм), грубодисперсные ($r \geq 1$ мкм или 1000 нм). Для метода характерны невысокая себестоимость измерений, низкая погрешность и экспрессность.

При проведении гранулометрического анализа по каждому измерению объемного распределения частиц по размерам оптимальное время накопления корреляционной функции определялось программным обеспечением прибора автоматически. Объемное содержание фракций наночастиц в образцах рассчитано интегрально по соотноше-

нию (%) площади фигур, описывающих данные распределения частиц по размерам в линейных координатах.

Для количественного химического анализа использовали предварительно отцентрифугированные с целью удаления взвешенных частиц пробы снеговой воды. Химический анализ проводили с помощью масс-спектрального метода с индуктивно-связанной плазмой с использованием анализатора Agilent 7700x (Agilent Technologies США).

Траекторный анализ переноса воздушных масс к Сыктывкару, с которыми связаны особенности формирования зимнего аэрозольного поля, проводился методом взвешенных траекторий CWT (Concentration weighted trajectories; (Hsu et al., 2003)) с использованием массива 7-суточных обратных траекторий, рассчитанных по методике (Shukurov et al., 2018) с помощью траекторной модели NOAA HYSPLIT_4 (Draxler, Hess, 1998) и метеополей NCEP/NCAR Reanalysis (Kistler et al., 2001). Восстановление поля вероятности переноса воздуха к городу проводилось по методике (Shukurov, Chkhetiani, 2017).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности формирования снежного покрова зимой 2020/21 г.

Первый снег выпал 31.10, при этом высота снега составила 4 см. Но 03.11 установилась относительно теплая погода со среднесуточной температурой +3°C и с перемежающимися осадками в виде дождя и мокрого снега, что обусловило медленный прирост снега — 08.11 высота снежного покрова составила 6 см (рис. 2а).

В последующие дни, несмотря на снегопады, прирост снежного покрова шел медленно — из-за плюсовой дневной температуры, выпавший за ночь снег подтаивал и проседал. Устойчивый прирост снежного покрова возобновился с началом холодной погоды после 20.11 и уже к 27.11 его высота достигла 11 см. В дальнейшем, по причине редких и маломощных снегопадов (рис. 2б), увеличение мощности снежного покрова шло медленно и к моменту начала периода первого потепления (21–23.12) высота снега составила 29 см. В этот период установилась относительно теплая погода (со среднесуточной температурой около 0°C) с осадками в виде мокрого снега с дождем, что обусловило, несмотря на обильные снегопады (рис. 2б), проседание снежной толщи до 28 см. Но после 23.12 сильно подморозило (с 0 до –13°C). Установившаяся затем зимняя морозная погода и частые снегопады обеспечили быстрое нарастание снежного покрова и к началу второго периода потепления (25–28.01) его высота составила 54 см. Следует заметить, что при втором потеплении максимальная температура воздуха колеба-

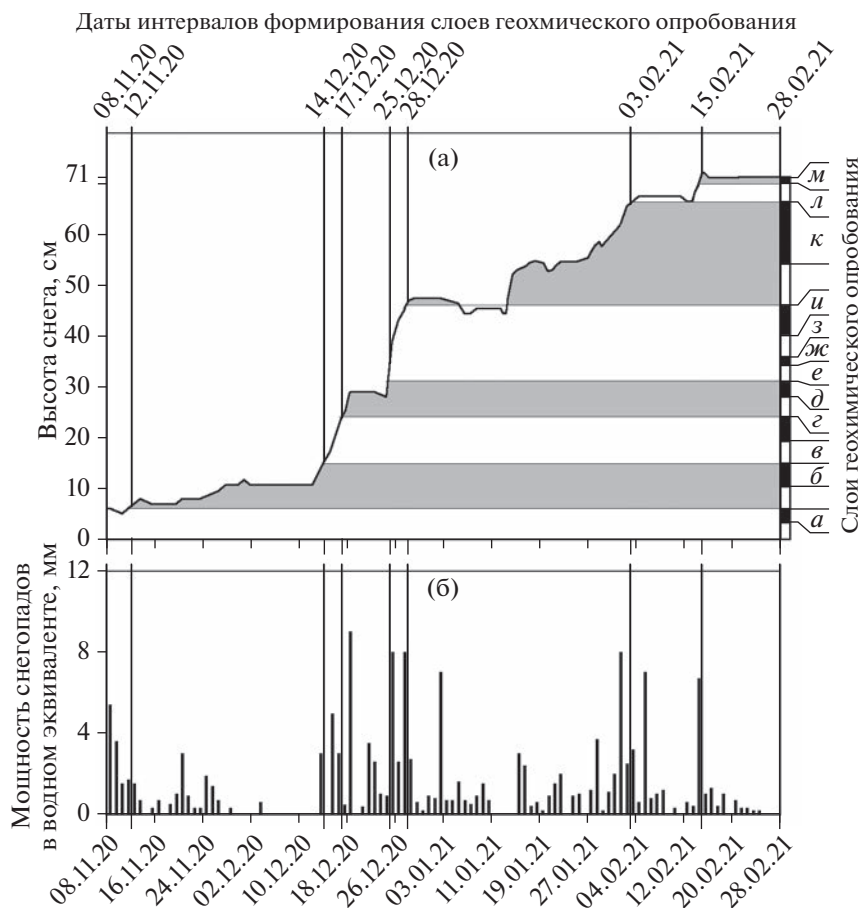


Рис. 2. Временной ряд интенсивности нарастания снежного покрова в сопряжении со слоями геохимического опробования снежной толщи (а), хронологически привязанных к датам выпадения стратиграфически значимых снегопадов (б) (по данным м/с «Сыктывкар»). Допол. обозн.: Временные периоды образования снежных слоев геохимического опробования: а – 08–12.11.20; б – 12.11–14.12.20; в – 14–17.12.20; д – 17–25.12.20; е, ж, з, и – 25–28.12.20; к – 28.12.20–03.02.21; л – 03–15.02.21; м – 15–28.02.21.

лась в интервале $+1.3...-1.3^{\circ}\text{C}$. Осадки выпадали в виде мокрого снега с моросью. В этот период потепления высота снега с 54 см снизилась до 49. Но затем тренд снегонакопления принял зимний характер и его нарастание не прерывалось.

Структурно-текстурные особенности строения снежной толщи

Их характеризует разрез 27, заложенный 26.02.2021 г. на снегомерной площадке во внутреннем сквере во дворе Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. В его вертикальном профиле выделяются десять стратиграфических слоев разной мощности (рис. 3). *Первый слой* мощностью чуть более 1 см представлен свежавыпавшим слоем поверхностной изморози. Он перекрывает рыхлый *второй слой* с толщиной 8 см. Его текстура уже несет следы постседиментационных преобразований ранее выпавших твердых осадков: в нем наряду с фрагментами свежавыпавшего снега

отмечено наличие мелких (<0.5 мм) округлых зерен. *Третий слой* мощностью 6 см представлен мелкозернистым уплотненным снегом. Это уплотнение вызвано сильным ветром и понижением температуры. Толщина *четвертого слоя* составляет 13 см. Он сложен непрозрачными агрегатами из мелких (0.5–1.0 мм) округлых и гранных снежных зерен. Эти гранные кристаллы становятся хорошо заметными в зоне контакта с *пятым слоем*, который образован оледенелыми агрегатами снежных зерен, образовавшихся во время январской оттепели. Из-за оптической анизотропии снежных слоев зона верхнего и нижнего контакта визуально различима достаточно четко. Предполагается, что механизм образования горизонтальной слоистости оледенелых агрегатов связан с миграцией капиллярной влаги. Считается, что при потеплении капиллярная влага с поверхности снежных зерен мигрирует в нижележащие слои холодного снега, образуя при этом субгоризонтальные ледяные образования в виде

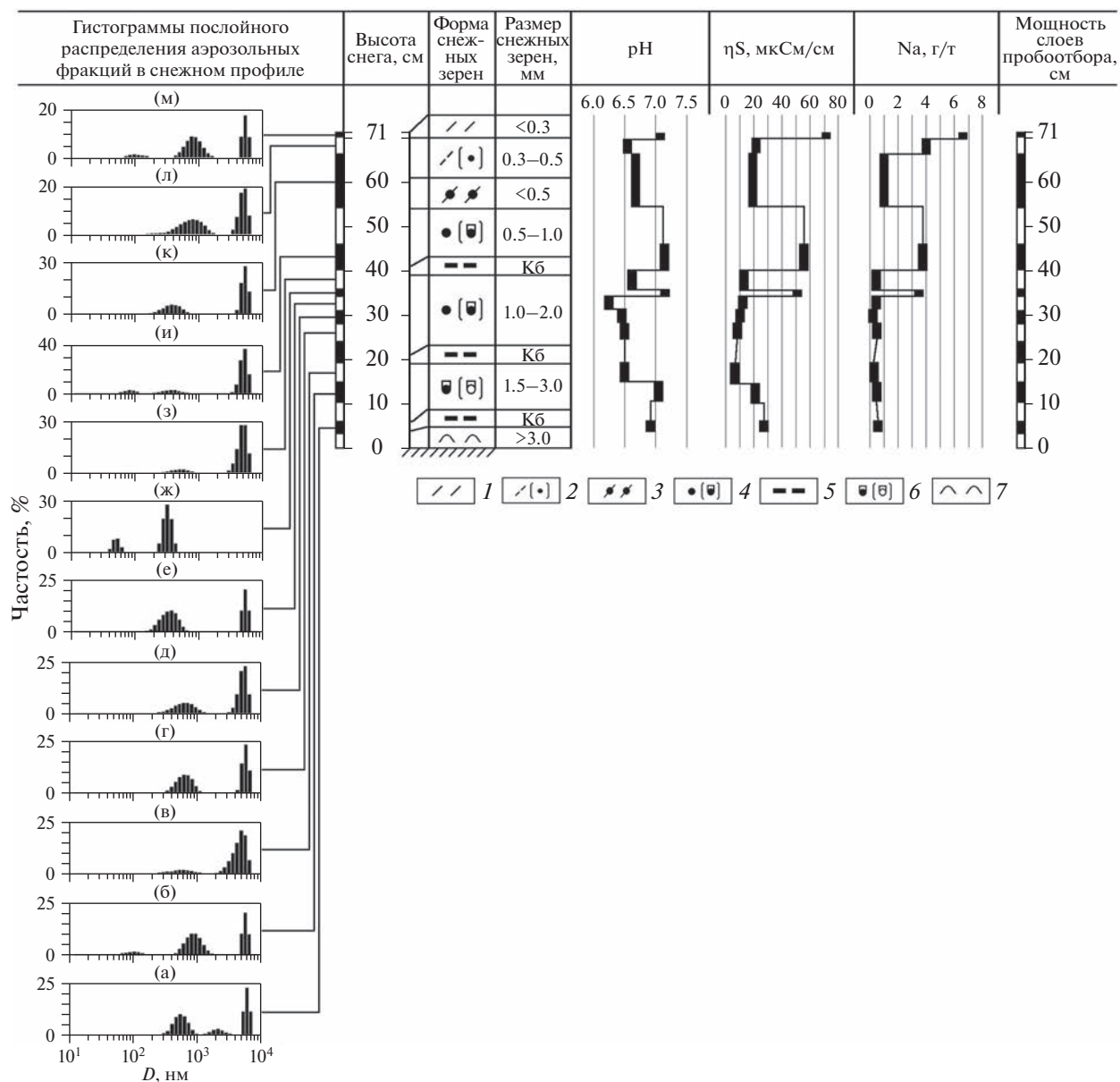


Рис. 3. Послойное распределение аэрозольных частиц по размерам в снежной толще, сопряженное с интегральными показателями геохимической активности снежного покрова: водородным показателем (pH), электропроводностью (ηS , мкСм/см). Услов. обозн.: 1 – свежеснежный снег (иней) (PP), 2 – недавно отложенный снег (DFbk) с округлыми зернами (RGsr), 3 – ветровая упаковка мелкозернистых частиц снега (RGwr), 4 – округлые снежные зерна и округлые частицы с гранями (RGlr/RGxf), 5 – горизонтальный оледенелый слой из агрегатов крупных снежных зерен (IFil), осуществляющий функции капиллярного геохимического барьера (Кб); 6 – округлые частицы с гранями и округляющиеся снежные зерна с гранями (RGxf/FCxr); 7 – глубинная изморозь (DNxr) (классификация форм зерен дана по работе (Фирц и др., 2012)).

прослоев, не всегда выдержанных по простира-нию. Ледяные прослои сохраняют некоторую степень проницаемости (Фирц и др., 2012), что обеспечивает их рост в снежной толще за счет намерзания капиллярной влаги на этих образованиях. Предполагается, что подобные горизонтальные ледяные образования, ограничивающие вертикальную миграцию капиллярной влаги, могут

выполнять функцию своеобразного капиллярно-го геохимического барьера.

Шестой слой, мощностью до 20 см, характеризуется укрупнением размеров округлых частиц с гранями. Оно становится заметным в зоне контакта с *седьмым слоем*, представленный оледенелыми агрегатами снежных зерен. Данный оледенелый слой, мощностью до 2 см, также, как и

верхний, образовался в декабре в период кратковременной оттепели. *Восьмой слой* (до 13 см), сложен округлыми частицами с гранями. *Девятый слой* представлен оледенелым прослоем, сформировавшимся во время ноябрьской оттепели. Данный слой перекрывает самый нижний *десятый слой*. Он образован изоморфными кристаллами глубинной изморози (до 3 мм). Мощность этих нижних двух слоев 3 и 4 см соответственно.

*Межслоевая изменчивость
геохимических показателей в снежной толще*

Водородный показатель относится к интегральным геохимическим показателям. Колебания водородного показателя (рН) в снеговой воде варьируют в диапазоне от 6.2 до 7.3 (рис. 2). Обращает внимание послойная изменчивость единичных значений кислотности в средней части снежной толщи. Разница между значениями рН в слое—*е* и слое—*ж* составляет единицу. Ниже и выше этой зоны по профилю межслойные различия значений рН колеблются в пределах десятых долей с трендом смещения от слабокислых к нейтральным. Следует заметить, что максимальные значения рН наряду со слоем—*м* фиксируются также в слое—*ж* и слое—*и*, приуроченные к верхнему капиллярному барьеру. Средний и нижний капиллярные барьеры в снежном профиле менее заметны. Следует заметить, что наблюдаемая динамика изменений водородного показателя дает мало информации о геохимических условиях, формирующихся в снежной толще, поскольку рН отражает интегральную характеристику всей совокупности щелочно-кислотных взаимодействий в снежном покрове. Представляется, что анализ электропроводности снеговой воды может оказаться более информативным в условиях подщелачивания снежной толщи осаждающимся аэрозольным веществом.

Электропроводность снеговой воды измеряли кондуктометрическим методом. Анализ вертикального распределения значений электропроводности снега выявили два пика (рис. 3). Оба они фиксируются в снежных слоях в средней части снежного разреза, прилегающих к капиллярному барьеру. Синхронный ход кривой распределения значений концентрации Na и электропроводности в этой зоне свидетельствует о том, что изменение электропроводности определяется в первую очередь изменением концентрации натрия на геохимических барьерах.

Не исключается также и то, что источником натрия может быть ветровой перенос антиголедных препаратов. Возможно, что их осаждение на поверхность снега совместно с аэрозолями увеличивает содержание легкогидролизуемых соединений. Участие данных соединений в реакциях низкотемпературного (криогенного) комплексоб-

разования инициирует увеличение концентрации свободных ионов и усиление электропроводности в зоне геохимических барьеров. Вместе с тем, измерение электропроводности в средней части снежной толщи выявило малопонятный факт — наличие между слоями с высокими значениями электропроводности слой с низкими показателями измеренного параметра. Такое контрастное снижение электропроводности в зоне капиллярного барьера возможно при наличии разнонаправленной миграции аэрозольного вещества в составе поровой капиллярной влаги. Но данное предположение требует дополнительной проверки.

*Частотное распределение аэрозольных частиц
в снежных слоях хронологически привязанных
к стратиграфически значимым снегопадам*

На рис. 3. представлены послойные распределения субмикронных фракций аэрозольного вещества по размерам. Хронологическую привязку слоев осуществляли по времени выпадения стратиграфически значимых снегопадов (рис. 2б). Анализ частотного распределения субмикронных частиц по размерам четко показал наличие для поверхностного инея (слой—*м*) и глубинной изморози (слои—*а*, —*б*) трехмодального, а для основной толщи (за исключением слоя—*и*) — бимодального типов распределения (слой—*л*, —*к*, —*ж*, —*з*, —*е*, —*д*, —*г*, —*в*).

В слоях с бимодальным типом распределения частиц, образовавшихся в результате снегопадов, наблюдается устойчивая привязка совокупностей к определенным интервалам размерной шкалы. Так, одна фиксируется с пологовершинными и островершинными пиками с максимумами в интервале 345–898 и 4540–5586 нм. В указанных слоях постоянно преобладает доля крупных частиц (8–48% против 42–92%). Исключение составляют слой—*ж*. Слой—*ж* резко выделяется из остальных тем, что при его бимодальном распределении фракций в нем, по сравнению с остальными пробами, существенно увеличена доля мелкодисперсной фракции с островершинными пиками на отметках 55 и 345 нм. Во всех остальных случаях она меньше на порядок. Такое соотношение фракций аэрозольного вещества в слое—*ж* — отражение постседиментационного перераспределения аэрозолей, которое происходило в снежных слоях, прилегающих к зоне капиллярного барьера в результате нисходящей миграции капиллярной влаги. В итоге, нижележащий слой—*е* значительно обогащался среднедисперсной фракцией. При этом, если во всех рассмотренных до этого случаях грубодисперсная фракция преобладала над среднедисперсной, то в слое—*е* при размере средне- и грубодисперсных фракций с хорошо выраженными пиками с максимумами 379 и 5590 нм

соответственно, доля среднedisперсной фракции составляет 58% против 42.

Влиянием капиллярного механического барьера можно также объяснить и появление мелкодисперсной фракции в слое—*и*. Как следует из рис. 3, нижележащие четыре слоя (—*и*, —*з*, —*ж*, —*е*) приурочены к снежному горизонту, снегонакопление в котором шло очень быстро и в нем залегает первый капиллярный барьер (рис. 2а). При этом для слоя—*и* зафиксированы все три размерные фракции частиц с пиками в области 116, 394 и 5332 нм. Считать, что это является следствием осаждения сухих аэрозолей у нас нет оснований, поскольку время и характер выпадения твердых осадков показывает (рис. 2б), что в этот период прирост снежной толщи происходил только за счет снегопадов. Поэтому правильным будет то, что первоначально в слое—*и*, образовавшимся после снегопадов, было две фракции — средне- и крупнодисперсные, появление же мелкодисперсной — результат межслоевого перераспределения частиц за счет их термодиффузиофореза. При этом источником поступления частиц мог быть слой—*з*. Для данного слоя характерно бимодальное распределение средне- и крупнодисперсной фракций с отметками 519 и 5045 нм, но в соотношении фракций доля крупнодисперсной фракции значительно преобладает над среднedisперсной — 92% против 8. Заметим, что в слое—*к*, перекрывающим слой—*и*, соотношение указанных фракций ~1 : 3.

В слоях с трехмодальным типом распределения частиц анализ соотношения дисперсных фракций показал, что в поверхностном инее (слой—*м*) первая фракция имеет интервал от 60 до 180 нм с пологим пиком в отметке 98 нм. Две другие фракции выделяются в широком интервале от 400—1900 до 4500—7000 нм с хорошо выраженными пиками в области 554 и 5560 нм соответственно. При этом если доля мелкодисперсной фракции составляет 3%, то доли средне- и грубодисперсной фракций примерно равны — 46 и 51% соответственно. Слой—*м* образовался в перерыве между снегопадами. Поэтому его гранулометрический состав отражает особенности сухого осаждения аэрозолей и связан с образованием поверхностной изморози (иней).

Вместе с тем для глубинной изморози (слои—*б*, —*а*) отмечается трехмодальный состав фракций. Особенностью распределения дисперсных фракций аэрозольного вещества в слое—*а* является то, что размерный интервал сильно смещен вправо. При этом одна совокупность характеризует среднedisперсную фракцию с хорошо выраженным пиком с максимумом 549 нм, а две других — с пологовершинным и островершинным пиками с отметками 2018 и 6086 нм — грубодисперсную. Судя по соотношению фракций (45, 8, 47% соответственно) появление второй грубодисперсной фракции

связано с увеличением концентрации частиц в капиллярной жидкости за счет вертикальной миграции растворимых соединений в составе почвенной влаги. Основанием для данного предположения являются относительное увеличение электропроводности в этой части снежного профиля (рис. 3). Возможно, что термодиффузиофорез паров почвенной влаги достаточно интенсивен, поскольку в граничащем со слоем—*а* в слое—*б* появилась мелкодисперсная фракция с отметкой 112 нм в интервале 65—150 нм. При этом среднedisперсная фракция имеет интервал 450—2000 нм с островершинным пиком в отметке 898 нм, а грубодисперсная фракция выделяется в интервале 4600—7000 нм с хорошо выраженным пиком в отметке 5586 нм. Отмеченные изменения в гранулометрическом составе слоев—*а*, —*б*, возможно связаны с особенностями постседиментационного преобразования аэрозольного вещества в припочвенном слое снега, к которому приурочено формирование морозного (криогенного) термодиффузионного геохимического барьера. Следует заметить, что предпосылками появления геохимических барьеров в снежном покрове служат природные эффекты и явления (термофорез, диффузиофорез, капиллярные силы, адгезия (смачиваемость)), обусловленные физическими свойствами снежного покрова.

Особенности геохимического барьерообразования на поверхности снега и снежной толще

По данным количественного масс-спектрального анализа были построены графики послойного распределения содержаний химических элементов в снежном профиле (рис. 4). Из данного рисунка следует, что в снежной толще выделяют три зоны накопления элементов-примесей.

Первая зона фиксируется в слое—*м* и индицируется широким спектром элементов-примесей, накапливающихся на поверхностном термодиффузионном геохимическом барьере (рис. 4). Его проявление в зоне контакта “снег—атмосфера” обусловлено зимними особенностями осаждения сухих аэрозолей. Известно, что снежный покров в любых условиях, даже при самой низкой температуре, излучает длинноволновую радиацию (собственное тепло), а также имеет высокую способность отражать солнечную радиацию, что способствует сильному выхолаживанию снежного покрова и возникновению инверсии температур (“снеговая инверсия”, по: Рихтер, 1948). Кроме того, поверхность снежного покрова характеризуется не только высокой отражательной и излучательной способностью (Кузьмин, 1957), но и оказывает иссушающее влияние на приземный слой воздуха (Рихтер, 1948). В условиях наличия градиента температур и влажности снежный покров, вбирая в себя из приземного слоя воздуха избыток влаги, инициирует нисходящую мигра-

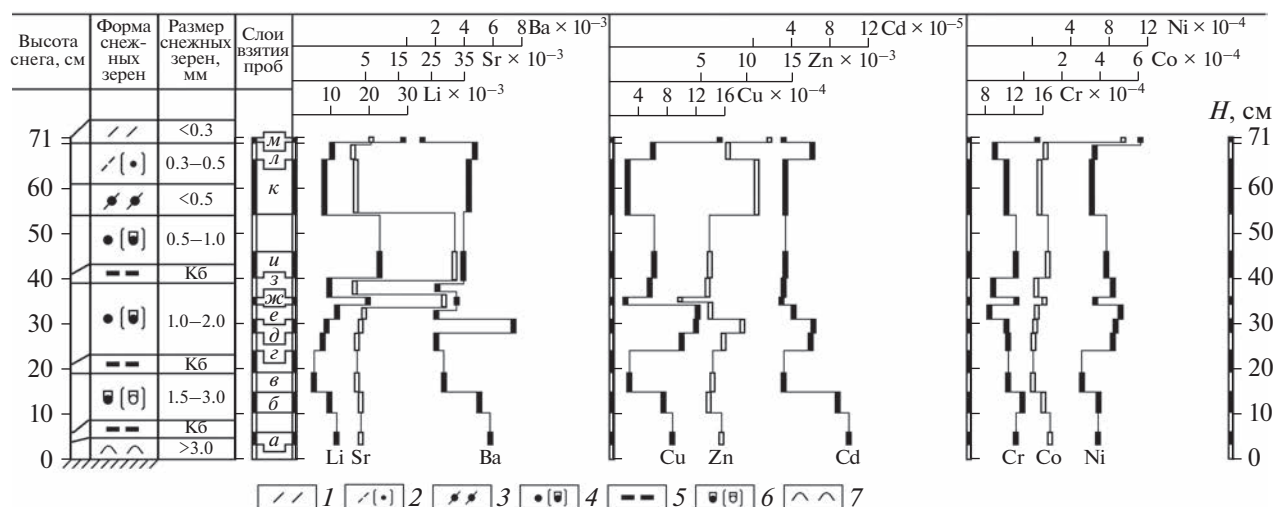


Рис. 4. Накопление элементов-примесей на геохимических барьерах в сезонном снежном покрове (снегомерная площадка во внутреннем сквере Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, разрез 27). Услов. обозн.: 1 – свежесвыпавший снег (иней) (PP), 2 – недавно отложенный снег (DFbk) с округлыми зернами (RGsr), 3 – ветровая упаковка мелкозернистых частиц снега (RGwp), 4 – округлые снежные зерна и округлые частицы с гранями (RGlR/RGxf), 5 – горизонтальный оледенелый слой из агрегатов крупных снежных зерен (IFil); 6 – округлые частицы с гранями и округляющиеся снежные зерна с гранями (RGxf/FCxr); 7 – глубинная изморозь (DNxr) (классификация форм (F) зерен дана по работе (Фирц и др., 2012)).

цию воздуха. В результате формируется устойчивый массоперенос водяных паров по направлению к снежному покрову. Данное обстоятельство вызывает сток аэрозольного вещества из приземной атмосферы. Процесс сопровождается увеличением концентрации элементов-примесей на поверхности снежного покрова (рис. 4).

Вторая зона накопления элементов-примесей находится в средней части снежного профиля и приурочена к механическому капиллярному барьеру, который, в свою очередь, сформировался в оледенелом прослое снега, образовавшегося во время оттепелей. Заметим, что правильность определения положения механического капиллярного барьера коррелировалась совпадением пиков элементов-примесей, образующих парагенную геохимическую ассоциацию, что отражает реальные снегогеохимические процессы, обеспечивающие накопление элементов-примесей на механическом капиллярном геохимическом барьере. Предполагается, что механизм накопления элементов-примесей связан с образованием клатратов.

Известно, что переход воды из жидкого в кристаллическое состояние происходит при строго определенной температуре – при 0°C . Однако присутствие растворенного вещества понижает точку замерзания воды. Точка замерзания в соответствии с законом Рауля снижается пропорционально молярной концентрации растворенного вещества. Охлаждение разбавленного раствора при температуре ниже 0°C вызовет кристаллизацию льда и фазовое разделение. При дальнейшем

снижении температуры количество объемного льда увеличивается, а остаточный раствор становится более концентрированным, пока не будет достигнута эвтектическая концентрация и температура. В данной точке растворенное вещество и остальной растворитель кристаллизуются и выпадают в осадок в виде взаимопроникающих областей растворенного вещества и льда, т.е. образуют клатратное соединение (Глинка, 1987). Известно, что при его образовании определяющую роль играет не реакционная способность компонентов, а пространственное соответствие областей (комплементарность) окристаллизованного растворенного вещества и чистого объемного льда.

Следует заметить, что второй пик концентрации элементов-примесей, образовавшийся ниже капиллярного геохимического барьера, приурочен к слою перехода снежных зерен от мелкозернистых к среднезернистым. Его появление в средней части снежной толщи объясняется следующим. Известно, что из-за высокого альбедо, температура снежного покрова, как правило, ниже температуры приснежного слоя воздуха. В последнем это вызывает уменьшение относительной влажности, которое приводит к дефициту концентрации водяного пара в воздухе над снежной поверхностью. Однако, дефицит пара в приснежном слое воздуха может восполняться за счет возгонки (аблимации) ледяных кристаллов. Поскольку аблимационный переход из кристаллической фазы в парообразную идет с поглощением тепла, то температура верхнего слоя снега снижается еще больше. Вследствие чего в средней части

снежной толщии возникает градиент температур и связанное с ним подтягивание водяного пара из нижних относительно теплых слоев снега в верхние — более холодные.

В результате этого в верхней части снежной толщии возникает градиент упругости водяного пара, обусловленный градиентом температур. Вследствие чего водяные пары поступают к снежной поверхности как из глубины, так и из средней части снежной толщии. Однако в средней части снежной толщии этот процесс может нарушаться. Известно, что в сухом снеге при средней плотности 0.28 г/см^3 суточные колебания температуры воздуха могут достигать до глубины 50 см, ниже которой полностью затухают (Кузьмин, 1957). Между тем наблюдения (Тентюков, 2021) за динамикой структурно-текстурных преобразований в свежеснегавшем слое снега при его переходе в стратиграфически значимый слой снегонакопления позволяют предположить, что глубина проникновения суточных температурных колебаний воздуха и связанные с ними постседиментационные преобразования твердых осадков, при прочих равных условиях, будут ограничиваться встречным диффузионным массопереносом паров почвенной влаги. Этот процесс возникает в нижней части снежного профиля в результате внутриснежной температурной инверсии (в подошве снежной толщии температура всегда выше, чем в ее средней части). Возможность развития данных процессов в снежной толще показана в работах (Гуртовая, 1961; Sokratov, Maeno, 2000; Sokratov, 2001; Pinzer et al., 2012). Следовательно, появление второго пика концентрации элементов-примесей в средней части снежной толщии связано с межслоевым перераспределением аэрозольного вещества, вызванного изменением миграции капиллярной влаги в зоне контакта нисходящего фронта суточных колебаний температур и встречного диффузионного массопереноса паров почвенной влаги.

Третья зона накопления элементов-примесей фиксируется в нижней части снежного разреза и также, как и во второй зоне, концентрирование элементов-примесей приурочено к капиллярному геохимическому барьеру. Однако механизм его формирования отличается. Так, известно, что плотность почвы и, следовательно, ее объемная теплоемкость в несколько раз больше аналогичных показателей для снега (Гуртовая, 1961). Это приводит к тому, что в зоне контакта “снег—почва” возникает температурный градиент, что вызывает приток субохлажденных поровых почвенных растворов, который, в свою очередь, вызывает перекристаллизацию ранее выпавших снежных зерен и формирование кристаллов глубинной изморози. Их дальнейший рост происходит в результате неоднократной перекристаллизации, поддерживаемой постоянным диффузионным массоперено-

сом почвенной влаги. В связи с этим постулируется, что в нижней части сезонной снежной толщии существует своеобразная кристаллообразующая среда, для которой характерно наличие определенных параметров, обеспечивающие генерирование условий для зарождения и роста кристаллов глубинной изморози. К ним относятся изменение термодинамических и физико-химических параметров среды. К наиболее информативным можно отнести показатели кислотности и электропроводимости, а также плотность снежного слоя в приконтактной зоне (рис. 4). А поскольку наибольшая диффузия пара и самые высокие температуры снега фиксируются, как правило, в нижней части снежной толщии (Коломыц, 2013), то именно в приконтактном слое снега с относительно невысокой плотностью происходит ускоренный рост и перекристаллизация ледяных кристаллов глубинной изморози с образованием клатратов, что приводит к накоплению элементов-примесей в кристаллах глубинной изморози (рис. 4). Следовательно, барьерообразование и накопление элементов-примесей на термодиффузионном геохимическом барьере в нижней части сезонной снежной толщии обеспечиваются существованием в этой переходной зоне особой кристаллообразующей среды. При этом поступление элементов-примесей в эту зону обеспечивается за счет термодиффузиофореза почвенной влаги и растворенного почвенного вещества.

Особенности формирования зимнего аэрозольного поля над городской территорией и межслоевые различия в распределении элементов-примесей

Если сопоставить межслоевое накопление элементов-примесей, а также сравнить характер кривых распределения содержания элементов-примесей в снежной толще (рис. 4), то самый верхний слой-м выделяется широким спектром накопления элементов. Однако, анализируя вертикальное распределение элементов-примесей, можно заметить, что группа из трех элементов — Co—Cr—Ni отличается от двух других (Li—Sr—Ba и Cu—Zn—Cd) более монотонным ходом кривых распределения. Объяснить данный факт только особенностями постседиментационного перераспределения аэрозольного вещества при формировании геохимических барьеров будет не совсем корректным. Было предположено, что при формировании над городской территорией зимнего аэрозольного поля траектории движения воздушных масс, с которыми связано выпадение стратиграфически значимых снегопадов, могут определенным образом наследоваться в снежных слоях при нарастании снежной толщии и тем самым влиять на особенности вертикального распределения элементов-примесей. Для проверки

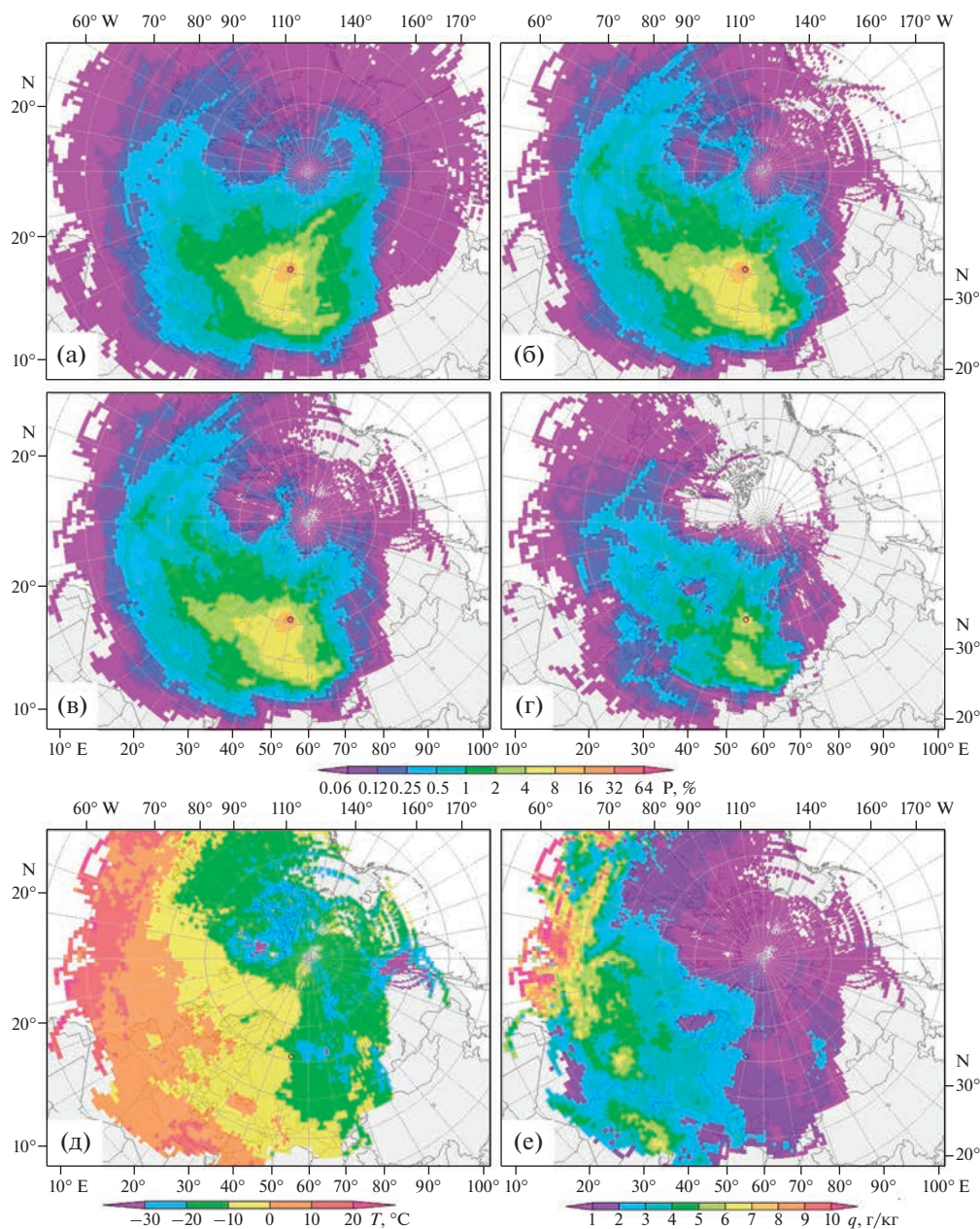


Рис. 5. Средняя вероятность переноса воздушной частицы, P [%], над регионом по пути к Сыктывкару (отмечен кружком) зимой 2021 г. (а) По всем траекториям в слое 10–2010 м. (б) Как в (а), но только по траекториям с относительной влажностью над Сыктывкаром более 90% и отрицательной температурой воздуха. (в) Как в (б), но с ограничением по удельной влажности (см. в тексте). (г) Как в (в), но только для участков траекторий, пролегающих в атмосферном пограничном слое. (д) Средняя температура воздуха, T [°C], в области переноса. (е) Средняя удельная влажность воздуха, q [г/кг], в области переноса. Здесь и далее размер ячейки $1^\circ \times 1^\circ$.

данного предположения был выполнен траекторный анализ атмосферного переноса примесей.

Анализ атмосферного переноса примесей, с которыми связано формирование зимнего аэрозольного поля над городской территорией в дни со снегопадами. Для этого, используя 10-суточные обратные траектории движения воздушных частиц, прибывавших ежедневно с 08.11.2020 по 28.03.2021 в слой 10–2010 м (нижняя тропосфера; шаг по высоте

100 м) над Сыктывкаром (всего 54000) для всех дней, была получена диаграмма, характеризующая региональную вероятность переноса воздушных частиц над поверхностью при движении к точке наблюдения, в данном случае — к г. Сыктывкару (рис. 5а).

Вместе с тем известно, что выпадение твердых осадков возможно при отрицательной температуре воздуха, T [°C], и относительной влажности

воздуха, r [%], вблизи 100%. Поэтому было предположено, что более точно региональную вероятность переноса воздушных частиц связанных с осадками в Сыктывкаре можно восстановить если в расчет брать траектории только тех воздушных частиц, для которых $r_0 > 90\%$ и $T_0 < 0^\circ\text{C}$ над Сыктывкаром. Таких траекторий оказалось 17000 из первоначального массива. Региональная вероятность переноса, восстановленная по этим траекториям показана (рис. 5б). Отметим, что при приближении r_0 к 100% поле региональной вероятности переноса качественно меняется незначительно по сравнению с порогом $r_0 = 90\%$.

Траектории учитываются только до того часа от конечной точки (Сыктывкара), где удельная влажность воздуха, q [г/кг], падает ниже 5% от удельной влажности над Сыктывкаром, q_0 . То есть считаем, что от тех регионов, над которыми $q < 0.05q_0$, переносом влаги к Сыктывкару можно пренебречь. Региональная вероятность с учетом этого условия показана на (рис. 5в). Сравнение диаграмм рис. 5а–5б показало небольшое отличие двух последних от первой, и это отличие, как мы полагаем, может характеризовать траектории, с которыми связано сухое осаждение аэрозолей в перерывах между снегопадами. Поскольку и влага, и аэрозоль попадают в нижнюю тропосферу из атмосферного пограничного слоя (АПС), а оттуда – с поверхности, то была построена диаграмма вероятности переноса, так же, как и для рис. 5в, но только по тем участкам траекторий, которые находились в региональном атмосферном пограничном слое. Эта диаграмма представлена на рис. 5г.

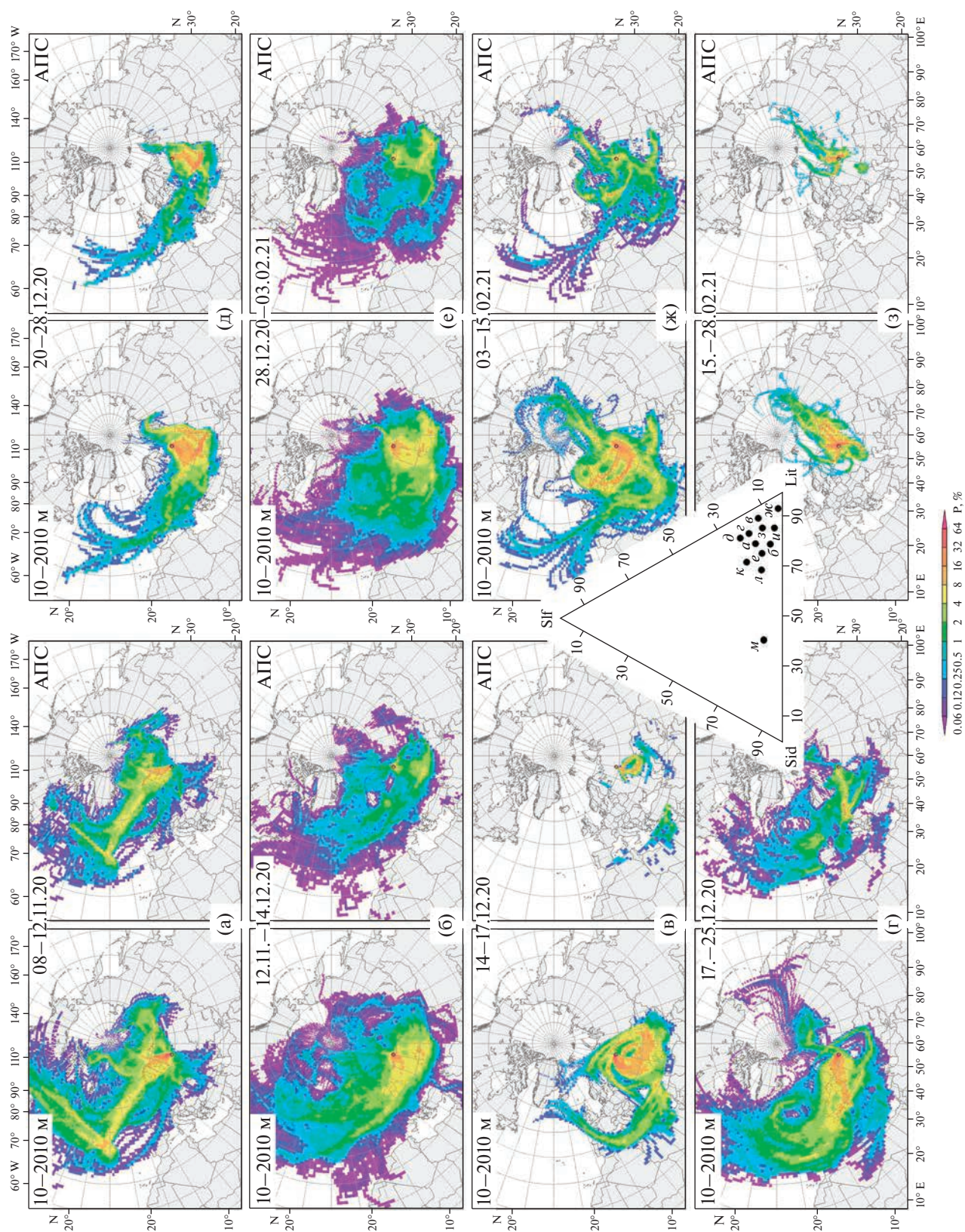
Судя по диаграммам (рис. 5а–5г), можно сказать, что в дни со снегопадами особенности формирования аэрозольного поля над городской территорией связаны с воздушными частицами, которые с наибольшей вероятностью прибывали по антициклонической дуге, полегавшей над регионами вдоль меридиана Сыктывкара (50 в.д.) и над северо-западом Казахстана, в том числе над севером частично опустыненного Арало-Каспийского аридного региона (АКАР). Антициклоничность переноса из АПС может свидетельствовать о том, что обстановка, способствовавшая снегопадам в Сыктывкаре ($r_0 > 90\%$) зимой 2021 г. возникла вследствие вторжения западного отрога Сибирского антициклона на ЕТР. По всей видимости, холодный (рис. 5д) и сухой (рис. 5е) воздух антициклона, прошедший через АПС над потенциально пылящими регионами АКАР и юга Рос-

сии и, следовательно, с большой вероятностью несущий аэрозольные ядра конденсации, сталкивался над Сыктывкаром с влажным (рис. 5е) и более теплым (рис. 5д) воздухом, поступавшим с западных направлений. Подробный анализ метеословий в области переноса воздушных частиц требует отдельного исследования и выходит за рамки данной статьи.

Между тем следует заметить, что характер вертикального распределения элементов-примесей в снежном профиле (рис. 4) не дает оснований однозначно перенести полученные результаты на снежные слои, образовавшиеся до 28 февраля. Однако учет временных периодов выпадения стратиграфически значимых снегопадов (рис. 2б) позволил построить обратные траектории поля вероятности переноса воздушных частиц, и для нижележащих слоев (см. парные диаграммы на рис. 6а–6з). При этом левые части сдвоенных диаграмм на рис. 6а–6з построены по траекториям для всего диапазона высот 10–2010 м, а правые – только по участкам траекторий, попадавшим в атмосферный пограничный слой (АПС) как над городом, так и на всем протяжении траекторий.

Из анализа послойных диаграмм (рис. 6а–6з) следует, что формирование химического состава снежных слоев а–д, образовавшихся в период с 08.11 по 26.12.2020 г., преимущественно связано с западным атмосферным переносом, тогда как накопление фракций в слоях е–з, формировавшихся с 25.12.2020 г. по 28.02.2021 г., шло при доминировании восточного переноса воздушных масс. Однако во всех проанализированных снежных слоях, нарастание которых шло при разных траекториях движения воздушных масс, отмечается преимущественное накопление литофильной группы элементов. Чтобы показать это была использована треугольная диаграмма Гиббса–Розебома, позволяющая изобразить процентное соотношение отдельных составляющих в трехкомпонентной системе, образованной тремя элементными парагенезисами (элементами-литофилами (Lit): Li, Sr, Ba, Be, B, P, Sc, Ga, Ge, Y, Ti, Sn, V, Mo; -сидерофилами (Sid): Cr, Mn, Co, Ni, Pd; сульфосолами (Slf): Cu, Zn, Cd, Pb, Sb). Химические элементы в этих группах имеют близкие свойства, определяющие общие особенности миграции и концентрации в различных геохимических обстановках. Так, элементы-сидерофилы имеют увеличенное сродство к кислороду и образуют металлические связи. Активность их миграции в ландшафтах и концентрация

Рис. 6. Послойные парные диаграммы вероятности переноса воздушных частиц, P [%] на 20 уровнях, приходящие в слой 10–2010 м (левые части сдвоенных диаграмм) и в пределах атмосферного пограничного слоя (АПС; правые части сдвоенных диаграмм). На врезке показаны распределение элементных групп (сульфофилы, литофилы, сидерофилы) в снежных слоях хронологически привязанные к периодам выпадения стратиграфически значимых снегопадов: слой–а – 08–12.11.20; слой–б – 12.11–14.12.20; слой–в – 14–17.12.20; слой–г – 17–25.12.20; слой–е, –ж, –з, –и – 20–28.12.20; слой–к – 28.12.20–03.02.21; слой–л – 03–15.02.21; слой–м – 15–28.02.21.



на геохимических барьерах во многом определяются окислительно-восстановительными обстановками. Группу элементов-сульфофилов отличает то, что они имеют тенденцию к образованию ковалентных связей и характеризуются повышенным сродством к сере, образуя с ней нерастворимые сульфиды. Для группы элементов-литофилов общим является в разной степени выраженная тенденция к образованию ионных связей. Последнее хорошо объясняет их высокую растворимость некоторых солей, их белый цвет, щелочно-кислотные свойства растворов (Перельман, Касимов, 1999). Используя три параметра можно графически отразить пропорциональное соотношение этих групп, что дает возможность сопоставить их межслоевую изменчивость в снежной толще и повышает информативность результатов (см. врезку на рис. 6).

Расчеты показали, что процентное соотношение трех групп элементов литофилов (Lit), сульффилов (Slf) и (сидерофилов (Sid) составляет 74 : 11 : 14 соответственно. Следовательно, во всех снежных слоях, слагающие снежную толщу, устойчиво преобладает накопление литофильной группы элементов. Поэтому полученные межслоевые соотношения элементных групп в сопряжении с траекторным анализом движения воздушных масс не позволяют однозначно интерпретировать их как отображение зимнего аэрозольного поля, формирующееся над городской территорией в результате дальнего переноса. В связи с этим предполагается, что межслоевое соотношение элементных парагенезисов, устойчиво сохраняющееся в снежном покрове при его нарастании, может выступать в качестве геохимического маркера застойных зон в городском острове тепла при эколого-геохимической оценке загрязнения атмосферы в пределах урбанизированных территорий. Следует заметить, что в качестве геохимических маркеров застойных зон в городском острове тепла могут выступать любые типоморфные группы химических элементов из состава осевшего аэрозольного вещества. Принципиальным является лишь требование, чтобы они были связаны с конкретной промышленной специализацией территории, а их межслоевое соотношение устойчиво сохранялось в сезонной снежной толще при ее нарастании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ послойных постседиментационных преобразований гранулометрического состава осевшего аэрозольного вещества в снежной толще, выполненных с помощью метода динамического рассеяния света показал, что полидисперсность аэрозольного вещества в инее и глубинной изморози существенно выше, чем в снежных слоях, хронологически привязанных к стратиграфи-

чески значимым снегопадам. Предполагается, что такие особенности в распределении частиц по размерам в ледяных кристаллах поверхностной и глубинной изморози связаны природными эффектами и явлениями (термофорез, диффузиофорез, капиллярные силы, адгезия), обусловленные физическими свойствами снежного покрова.

Выполненные сравнительные исследования послойной изменчивости химического состава осевшего аэрозольного вещества позволили обнаружить межслоевое соотношение трех групп элементов (сидерофилов (Sid) сульффилов (Slf), литофилов (Lit)), относительно устойчиво сохраняющееся в снежном покрове при его нарастании. Траекторный анализ переноса воздушных масс к Сыктывкару, с которыми связано выпадение стратиграфически значимых снегопадов, не позволил соотнести обнаруженный геохимический феномен с предположением, что зимнее аэрозольное поле, формируемое над городом при разных траекториях движения воздушных масс, может определенным образом наследоваться в снежных слоях при нарастании снежной толщи и тем самым влиять на особенности вертикального распределения элементов-примесей. Очевидно, что обнаруженное в снежной толще устойчивое межслоевое соотношение трех групп элементов-примесей отражает наличие застойных зон в городском острове тепла. Следует заметить, что геохимические проявления феномена городского острова тепла для северных городов, в которых продолжительность залегания снежного покрова составляет 6–8 месяцев и более, неизвестны. Между тем, главной особенностью зимних метеорологических процессов в северных широтах является высокая частота повторяемости атмосферных инверсий (Nygård et al., 2014; Wetzel, Brümmer, 2011). Формирующиеся в этот период пограничные слои атмосферы, характеризуются устойчивостью и наличием маломощного подынверсионного слоя перемешивания, что способствует накоплению техногенных эмиссий тепла и загрязняющих веществ в приземном слое воздуха. Их плотность в локальных зонах в пределах городской территории может достигать таких значений, при которых сильно уменьшается суммарная солнечная радиация и задерживается встречное инфракрасное излучение подстилающей поверхности. Все это вместе взятое в сочетании с теплоотдачей жилых и промышленных зданий и объектов приводит к появлению над городом местного “парникового эффекта” и формированию своеобразного аэрозольного купола. Его плотность такова, что нивелирует влияние зимнего аэрозольного поля, формирующегося в результате дальнего переноса над городской территорией. Поэтому, несмотря на разные направления поступления воздушных масс к городу, с которыми связано нарастание снежного покрова,

межслоевые соотношения трех групп элементов-примесей остаются устойчивыми.

Следовательно, межслоевые соотношения элементных парагенезисов, сохраняющие свою устойчивость в снежной толще при ее нарастании, могут быть использованы в качестве геохимического маркера при обнаружении застойных зон в городском острове тепла при эколого-геохимической оценке распределения загрязняющих веществ в сезонном снежном покрове города. В таком контексте предложенный метод геохимического исследования снежного покрова может рассматриваться дополнительным инструментом при изучении мелкомасштабной динамики турбулентных воздушных потоков и переноса загрязняющих веществ в городской среде, органично дополняя известные методы моделирования при выявлении особенностей переноса загрязняющих веществ в условиях городской среды и воспроизведения пространственной динамики аномалий температуры (Atlaskin, Vihma, 2012; Глазунов, 2014; Anderson et al., 2015; Li et al., 2016; Sadique et al., 2017).

Лазерная гранулометрия образцов талого снега выполнены в Центре коллективного пользования "Химия" Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, а их химический анализ – в ЦКП "Геонаука" ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Исследование проводилось в рамках госзадания Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, проект П.10.3.2, регистрационный № АААА-А17-117021310142-5; траекторный анализ выполнен при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-55-56028.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Геохимия окружающей среды.* (1990) М.: Недра, 335 с.
- Глазунов А.В. (2014) Численное моделирование устойчивостратифицированных турбулентных течений над поверхностью городского типа. Спектры и масштабы, параметризация профилей температуры и скорости. *Известия РАН. Физика атмосферы и океана.* **50**(4), 406-410.
- Глинка Н.Л. (1987) *Общая химия: учеб. пособие для вузов.* Л.: Химия, 704 с.
- Гуртовая Е.Е. (1961) *Некоторые вопросы температурного режима снежного покрова. Роль снежного покрова в природных процессах.* М.: Изд-во АН СССР, 121-131.
- Ивлев Л.С. (2011) Аэрозольное воздействие на климатические процессы. *Оптика атмосферы и океана.* **24**(5), 392-410.
- Ивлев Л.С., Довгалюк Ю.А. (1999) Физика атмосферных аэрозольных систем. СПб.: НИИХ СПбГУ, 258 с.
- Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. (2016) *Геохимия ландшафтов Восточной Москвы.* М.: АПР, 276 с.
- Коломыц Э.Г. (2013) *Теория эволюции в структурном снеговедении.* М.: Геос, 482 с.
- Кузьмин П.П. (1957) *Физические свойства снежного покрова.* Л.: Гидрометеиздат, 179 с.
- Московченко Д.В., Пожитков Р.Ю., Соромотин А.В. (2021) Геохимическая характеристика снежного покрова г. Тобольск. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* **332**(5), 156-169.
- Патент 2411487 Российская Федерация, МПК8 G01N1/04 (2006.01). (2011) Снегоотборник Тентюкова / Тентюков М.П.; заявитель и патентообладатель Институт биологии Коми НЦ УрО РАН – № 2009131266/05; заявл. 17.08.2009; опубл. 10.02.2011; *Бюл.* № 4. 10 с. URL: <https://ib.komisc.ru/files/innov/2411487.pdf>. (дата обращения 19.02.2022).
- Патент на промышленный образец 89907 Российская Федерация, МКПО10 10-04. (2014) Устройство для измерения высоты снежного покрова и прироста инея / Тентюков М.П.; заявитель и патентообладатель Институт биологии Коми НЦ УрО РАН – № 2012503457; заявл. 01.10.2012; опубл. 16.09.2014. *Бюл.* № 9. 2 с. URL: <https://ib.komisc.ru/files/innov/89907.pdf>. (дата обращения 19.02.2022).
- Перельман А.И., Касимов Н.С. (1999) *Геохимия ландшафта.* М.: Астрей-2000, 768 с.
- Рихтер Г.Д. (1948) *Роль снежного покрова в физико-географическом процессе. Труды Института географии АН СССР.* **40.** М.–Л.: Изд-во АН СССР, 171 с.
- Тентюков М.П. (2021) Визуализация структурно-текстурных изменений в новообразующемся снежном слое при длительном снегопаде. *Лед и снег.* **61**(2), 222-231.
- Фирц Ш., Армстронг Р.Л., Дюран И., Этхеви П., Грин И., МакКланг Д.М., Нишимура К., Сатъявали П.К., Сокрытов С.А. (2012) Международная классификация для сезонно-выпадающего снега (руководство к описанию снежной толщи и снежного покрова). *Материалы гляциологических исследований.* (2), 80 с.
- Экогеохимия городских ландшафтов (1995) (Под. ред. Н.С. Касимова). М.: Изд-во Моск. ун-та, 336 с.
- Anderson W., Li Q., Bou-Zeid E. (2015) Numerical simulation of flow over urban-like topographies and evaluation of turbulence temporal attributes. *J. Turbul.* **16**(9), 809-831.
- Atlaskin E., Vihma T. (2012) Evaluation of NWP results for wintertime nocturnal boundary-layer temperatures over Europe and Finland. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **138**(667), 1440-1451. <https://doi.org/10.1002/qj.1885>
- Draxler R.R., Hess G.D. (1998) An overview of the HYSPLIT_4 modeling system of trajectories, dispersion, and deposition. *Aust. Meteor. Mag.* **47**, 295-308.
- Hsu Y.-K., Holsen T., Hopke P. (2003) Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago. *Atmos. Environ.* **37**, 545-562.
- Kistler R., Kalnay E., Collins W.G., Saha S., White G., Woollen J., Chelliah M., Ebisuzaki W., Kanamitsu M., Kousky V., van den Dool H., Jenne R., Fiorino M. (2001) The NCEP–NCAR 50-year reanalysis: Monthly means CD-ROM and documentation. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **82**(2), 247-268.
- Li X.X., Britter R., Norford L.K. (2016) Effect of stable stratification on dispersion within urban street canyons: A large-eddy simulation. *Atmos. Environ.* **144**, 47-59.

- Mahowald N.M., Kloster S., Engelstaedter S., Moore J.K., Mukhopadhyay S., McConnell J.R., Albani S., Doney S.C., Bhattacharya A., Curran M.A.J., Flanner M.G., Hoffman F.M., Lawrence D.M., Lindsay K., Mayewski P.A., Neff J., Rothenberg D., Thomas E., Thornton P.E., Zender C.S. (2010) Observed 20th century desert dust variability: impact on climate and biogeochemistry. *Atmos. Chem. Phys.* **10**(22), 10875-10893.
- Nygård T., Valkonen T., Vihma T. (2014) Characteristics of Arctic low-tropospheric humidity inversions based on radio soundings. *Atmos. Chem. Phys.* **14**, 1959-1971. <https://doi.org/10.5194/acp-14-1959-2014>
- Pinzer B. R., Schneebeli M., Kaempfer T.U. (2012) Vapor flux and recrystallization during dry snow metamorphism under a steady temperature gradient as observed by time-lapse micro-tomography. *Cryos.* **6**(5), 1141-1155.
- Sadique J., Yang X.I.A., Meneveau C., Mittal R. (2017) Aerodynamic properties of rough surfaces with high aspect-ratio roughness elements: effect of aspect ratio and arrangements. *Bound.-Layer Meteorol.* **163**(2), 203-224.
- Shukurov K.A., Borovski A.N., Postlyakov O.V., Dzholala A.V., Grechko E.I., Kanaya Y. (2018) Potential sources of tropospheric nitrogen dioxide for western Moscow region, Russia. *Proc. SPIE.* **10833**, 108337N.
- Shukurov K.A., Chkhetiani O.G. (2017) Probability of transport of air parcels from the arid lands in the Southern Russia to Moscow region. *Proc. SPIE.* **10466**, 104663V.
- Sokratov S.A. (2001) Parameters influencing the recrystallization rate of snow. *C. R. Sci. Techn.* **33**(2-3), 263-274.
- Sokratov S.A., Maeno N. (2000) Effective water vapor diffusion coefficient of snow under a temperature gradient. *Water Resour. Res.* **36**, 1269-1276.
- Wetzel C., Brümmer B. (2011) An Arctic inversion climatology based on the European Centre Reanalysis ERA-40. *Meteorol. Zeitschrift.* **20**(6), 589-600.

АКТИНОИДЫ Th и U ВО ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВАХ АТМОСФЕРЫ СЕВЕРНОГО ГОРОДА

© 2023 г. В. Н. Макаров*

Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН, Мерзлотная, 36, Якутск, 677010 Россия

**e-mail: vnmakarov@mpi.ysn.ru*

Поступила в редакцию 03.06.2021 г.

После доработки 16.02.2022 г.

Принята к публикации 16.05.2022 г.

Исследовано распределение актиноидов Th и U в приземной атмосфере Якутска. В течение 2019–2020 гг. на территории города проводились исследования химического состава взвешенных веществ (ВВ) в летней атмосфере, твердой и жидкой фазах снежного покрова. В летней атмосфере Th и U концентрируются преимущественно в пылевой фракции ВВ, в комплексе с группой сидерофильных элементов. Зимние ВВ более однородны по размерам частиц. Специфическими минералами ВВ, которые коррелируют с актинидами являются амфиболы и пироксены для Th, карбонаты для U. В ряду почва–летние ВВ (пыль)–зимние ВВ (снег) наблюдается равномерное уменьшение концентрации Th и U, при преобладании Th, но в жидкой фазе снега содержание U становится на порядок выше, чем Th. Основная масса актиноидов – около 90% выпадает из атмосферы в теплый период года. Общий объем атмосферного поступления актиноидов на территорию города составляет около 63 мг/м² год, 2/3 которого это Th. На участках контрастных аномалий эта величина может возрастать до 200 мг/м² год и более, при преобладании Th. Основными источниками поступления актиноидов в приземную атмосферу Якутска являются пыление с поверхности почв и выбросы автотранспорта. В меньшей степени – выбросы объектов энергетики и стройиндустрии.

Ключевые слова: город, атмосфера, взвешенные частицы, снег, дисперсия, минералы, актиниды, торий, уран

DOI: 10.31857/S001675252301003X, **EDN:** IARTLD

ВВЕДЕНИЕ

Загрязняющие воздух взвешенные вещества (ВВ) – это собирательное понятие, включающее твердые частицы, атмосферные аэрозоли, непосредственно поступающие в воздух, и те частицы, которые образуются в процессе превращения газов. Установлена серьезная угроза здоровью людей при их воздействии (Urban airborne ..., 2011). Размер частиц в воздухе колеблется от 0.01 микрон (мкм) до 100 мкм.

Уровень загрязнения ВВ является одним из важнейших показателей качества воздуха, которым дышат люди. Взвешенные вещества – недифференцированная по составу пыль (аэрозоль), содержащаяся в воздухе населенных пунктов; показатель вредности – резорбтивное действие, класс опасности – 3.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На территории г. Якутска было проведено геохимическое изучение ВВ в летней и зимней (растворимой и твердой фазы снежного покрова) приземной атмосфере.

Для исследования ВВ летней атмосферы на территории города было установлено 10 пылесборников (рис. 1).

Сбор пыли происходил в период с 17 июля по 15 октября 2019 г. Использовались также данные круглогодичного аэрогеохимического мониторинга на стационаре Института мерзлотоведения СО РАН “Туймаада” и стационарных наблюдений гидрометеослужбы (ЯУГМС). Для получения сведений о зимней атмосфере в марте 2020 г. на территории города было отобрано 80 проб снега. Фоновый участок наблюдений находился в районе оз. Чабыда в 25 км к юго-западу от города за пределами зоны техногенного воздействия (рис. 2).

Пробоотбор проводился в оптимальный период для изучения снега, непосредственно перед началом снеготаяния, в течение нескольких дней марта. Пробы снега на точке наблюдений отбирались на площадке 30 × 30 см (без снятия 1.5 см снега у почвы). Минимальная удаленность от проезжей части составляла не менее 30 м, в большинстве случаев – более 200 м. Для отбора пробы использовали маркированный по 0.5 см стеклянный цилиндр со стальным окаймлением диамет-

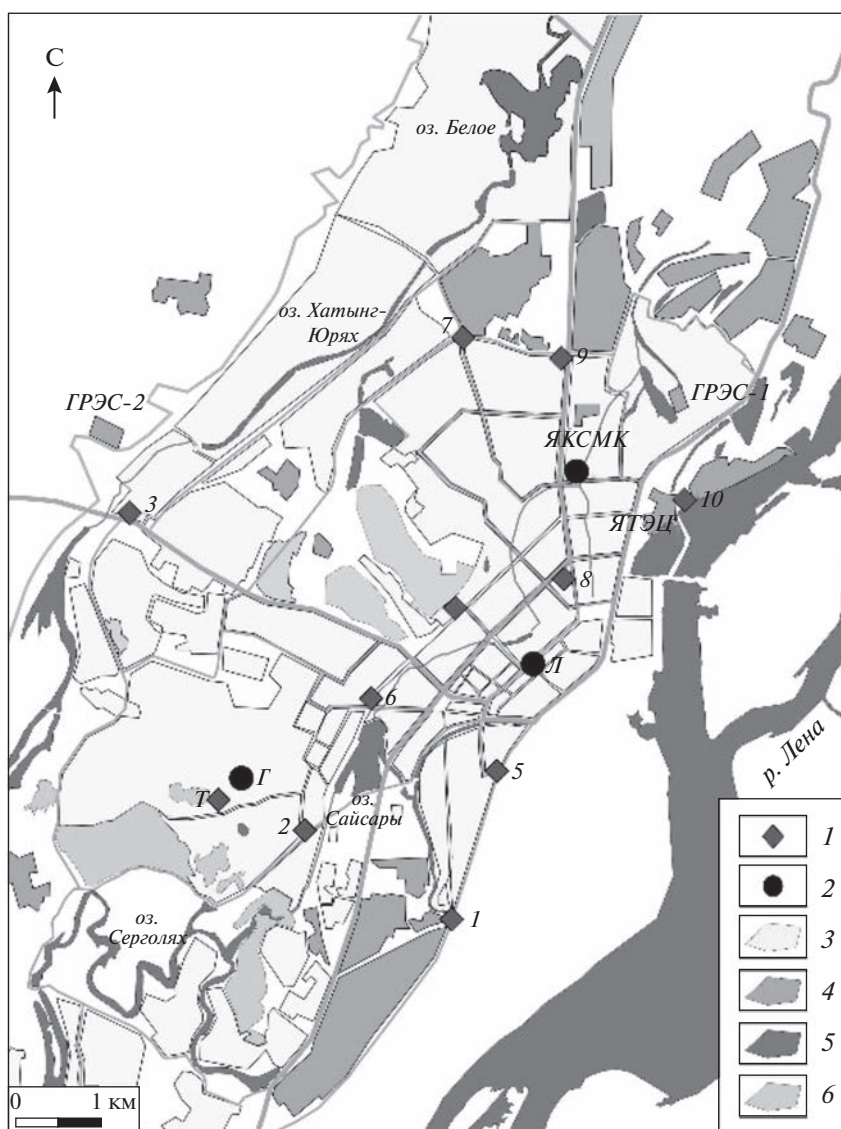


Рис. 1. Схема отбора проб в летний период. 1 – пункты наблюдений ЯУГМС; 2 – пылесборники; 3 – селитебная зона; 4 – промышленные зоны; 5 – река, озера; 6 – леса, луга.

ром 82 мм, который опускали с поверхности снежного покрова на плоскую прямоугольную стальную лопатку на высоте 1.5 см от почвы либо у поверхности льда. В каждом пункте выполняли 5–6 измерений толщины снежного покрова. Далее пробу помещали в пластиковый пакет и помещали на электронные весы для определения массы снега и расчета его плотности. Пробы ежедневно поступали в лабораторию Института мерзлотоведения СО РАН, где снег плавился при комнатной температуре. После полного таяния пробу разделяли на твердую и жидкую фазы путем фильтрования через бумажные фильтры “синяя лента” с диаметром пор 1 мкм. Данные о количестве и химическом составе ВВ в зимней атмосфере получены при изучении растворимой и твердой фаз снежного покрова.

Масса пыли в снеговой пробе служила основой для определения пылевой нагрузки P_n в $\text{мг}/(\text{м}^2 \text{ сут})$, т.е. количества твердых выпадений за единицу времени на единицу площади (Сае́т и др., 1990). Расчет проводился по формуле: $P_n = P/(St)$, где: P – масса пыли в пробе (мг); S – площадь шурфа (0.0053 м^2); t – время от начала снегостава до отбора проб снега (196 сут).

Аналитическая обработка геохимических проб проведена в лаборатории подземных вод и геохимии криолитозоны ИМЗ СО РАН (аналитики Л.Ю. Бойцова, Е.С. Петрова, О.В. Шепелева) и в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН. Содержание Th и U определялось масс-спек-

тральным (Х-7, Thermo Elemental, США) методом анализа.

Все анализы были выполнены по аттестованным методикам с использованием стандартных образцов сравнения и с необходимыми процедурами внутреннего и внешнего аналитического контроля.

ОПИСАНИЕ РАЙОНА

Город Якутск располагается в среднем течении р. Лена, в широкой долине Туймаада и протягивается вдоль левого берега реки на 20 км. Якутск является крупнейшим и старейшим городом, расположенном в сплошной криолитозоне. По величине он является третьим городом в Дальневосточном федеральном округе после Владивостока и Хабаровска. Город интенсивно развивается, за последние годы численность населения возросла со 195 тыс. человек в 2000 г. до 331 тыс. человек в 2021 г.

Планировочная структура города радиально-кольцевая. Частая сетка улиц образует значительное количество небольших по площади кварталов (от 2 до 8 га). Проезжая часть улиц в основном приподнята. Характер застройки не ровный: на окраинах города — это преимущественно одно- и двухэтажные строения, в центральной части города — капитальная застройка каменными зданиями (от 4–5 до 9–16 этажей).

По классификации климатов (Григорьев, Бudyко, 1959) Якутск находится в зоне действия климата недостаточно влажного (индекс сухости от 1.0 до 2.0), умеренно теплого (в летний период), с суровой малоснежной зимой. Преобладающими, в основные сезоны, являются континентальный воздух умеренных широт и арктический воздух. В районе города это ветра северного и северо-западного направления. Отличительной чертой ветрового режима является большая повторяемость штилей, особенно в декабре–феврале. Средняя скорость ветра в этот период составляет 0.8 м/с, при среднегодовых значениях — 2.4 м/с.

Среднегодовая температура воздуха за период непрерывных метеонаблюдений (1883–2020 гг.) варьирует в пределах от -7.2 до -12.1°C , среднегодовое количество осадков — 235 мм.

Мощность многолетнемерзлых пород на территории города 250–450 м, сезонного слоя (СТС) — 1.5–2.0 м

В городе насчитывается порядка 160 крупных предприятий, имеющих стационарные источники выбросов в атмосферу, и выбрасывающих ежегодно 11700 тонн загрязняющих веществ (Госдоклад, 2021). Стационарные источники выбросов преимущественно объекты теплоэнергетики: купные электростанции и многочисленные котельные, в основном работающие на газовом топливе, и предприятия стройиндустрии.

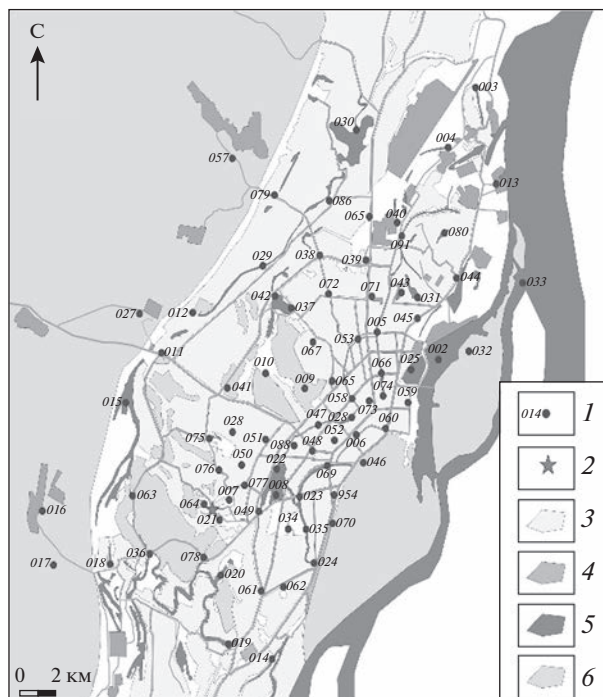


Рис. 2. Схема отбора ВВ в зимнее время. 1 — пункты отбора снега; 2 — стационар “Туймада”; 3–6 — рис. 1.

По данным ГИБДД Якутска, в 2018 г. в столице и пригородах зарегистрировано порядка 119 тысяч единиц автотранспорта, выбрасывающих в атмосферу около 34 тыс. т загрязнителей. Уровень загрязнения атмосферного воздуха г. Якутска оценивается как повышенный.

Геологическое строение района определяется его положением в зоне стыка двух крупных структур Сибирской платформы: Алданской антеклизы и Вилюйской синеклизы. В геохимическом отношении территория относится к Вилюйской лито-сидерофильной области с накоплением V, Ti, Mn, P, Sb, Sn, Li, Nb, U и Лено-Алданской халькофильной зоне с накоплением Se, Pb, Ag, Bi, Au (Геология ..., 2002) относительно кларка земной коры. Геохимический состав компонентов зоны гипергенеза, которые могут быть источниками вещества привносимого в атмосферу приведен в табл. 1.

Аллювиальный комплекс голоцена представлен в нижней части разреза комплекса галечниками и песками, а в верхней состоит из песков, супесей и суглинков. В почвенном покрове на территории города доминируют урбаноземы и экраноземы различной мощности и характера образования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным анализа материала, собранного пылесборниками, ВВ в приземной летней атмосфере

Таблица 1. Коэффициент концентрации элементов в геологических составляющих зоны гипергенеза (Макаров, 2016; Подъячев, 2009)

Компоненты зоны гипергенеза	Коэффициент концентрации относительно кларка земной коры (Виноградов, 1962)					Кол-во проб
	0.7–1.0	1.0–1.5	1.5–2.0	>2.0	>5.0	
Аллювий, Q	P, V, Cr, Ni, Mn, Y, Zn, Cu, Ca, Ge, Nb, La, Yb, Sc, Ti, U, Th	Li, Be, Sn, B Mo, Au	Ag, Pb, W	Co	–	124
Почвы города	Li, P, V, Cr, Ni, Cu, Ca, Ge, Nb, Sn, La	Ti, Mn, Zn, Y, Mo, Tl, U, Th	W	B, Ag, Pb, Co	Hg	1769

полидисперсны и представляют собой совокупность твердых частиц разного размера. Дисперсный состав ВВ в основном относится к собственно пыли: фракция PM_{10-100} – около 70% (PM – аббревиатура “particulate matter”, цифра показывает содержание всех частиц диаметром 10–100 мкм). Для Th и U наблюдается преимущественное накопление в пылеватых фракциях, в комплексе с группой сидерофильных элементов – Ti, Mn, Co, Ni, Zn, Ga, Sr, Zr, Sn, La, W, поступающих в атмосферу в основном с минералами группы железа. В более дисперсных частицах PM_{10} концентрируются халькофильные – Cu, Cd, Pb, Sc, Y. Остаются инертными, присутствующими примерно в равных концентрациях в различных фракциях ВВ, лито-

фильные породообразующие элементы – Be, V, Cr, Nb, Mo, Ag.

Поступление из атмосферы ВВ на почвенную поверхность в центральной части города в теплое время года составляет среднем 5 г/м^2 сут (медиана – 4.3) и колеблется от 1.6 до 9.5 в районах высокой транспортной нагрузки.

Минералогический состав основной массы “летних” ВВ (PM_{10-100}) в атмосфере города представлен в легкой фракции: кварцем и карбонатами (по 36%) и полевым шпатом (24%); в тяжелой: преимущественно амфиболами (49%), эпидотом и пироксенами (10–11%), ильменитом и гранатами (около 7%).

Более дисперсная “зимняя” пыль (PM_{10}) сложена в основном карбонатами (около 70%), углистыми соединениями (15%), включениями кварца и полевого шпата (10%) и ожелезненного растительного детрита (5%). Специфичными минеральными фазами ВВ коррелирующими с актиноидами, осевшими на почвенный покров в зоне техногенного воздействия, являются: для Th пироксены и амфиболы, для U карбонаты и амфиболы.

Наиболее высокие содержания в “зимней” пыли (нерастворимой фазе снега) характерны для комплекса тяжелых металлов, редких, редкоземельных и радиоактивных элементов: Li, Mg, Al, P, S, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Zr, Mo, Sb, Hf, Pt, Hg, R, U. Максимальная техногенная трансформация в городской “зимней” пыли (коэффициент концентрации относительно фоновых содержаний, $KK > 50$) характерна для As, Na, V, Co, Ta и W.

Химический состав городских снеговых вод хлоридно-гидрокарбонатный, с резко возрастающей по сравнению с фоном ролью кальция и щелочностью. Техногенное воздействие городского хозяйства отражается на повышении концентрации в снежном покрове большинства химических компонентов: кальция, магния и натрия, аммония, сульфатов, карбонатов, хлоридов. Распределение химических компонентов в снежном покрове Якутска приведено в табл. 2.

По уровню техногенной трансформации аэрозольно-газовой составляющей зимних выпадений макрокомпоненты и актиноиды группиру-

Таблица 2. Распределение макрокомпонентов, соединений азота и актиноидов в снежном покрове (зима 2019–2020 г.)

Компоненты	Ед. изм.	$C_{\text{мин}}$	$C_{\text{макс}}$	$C_{\text{арифм}}$	$C_{\text{геом}}$
pH	–	6.77	7.70	7.30	7.29
Eh, мВ	мВ	441	553	494	493
Ca^{2+}	мг/л	1.40	17.71	8.53	7.62
Mg^{2+}	»	0.40	24.89	1.87	1.42
Na^+	»	0.01	110.0	3.06	1.41
K^+	»	0.10	2.10	0.47	0.41
NH_4^+	»	0.60	12.0	1.85	1.50
HCO_3^-	»	10.72	87.4	31.17	28.80
SO_4^{2-}	»	0.70	104.0	3.17	1.80
Cl^-	»	1.11	133.9	5.28	3.42
NO_2^-	»	0.01	1.00	0.38	0.28
NO_3^-	»	0.86	2.50	1.43	1.40
Минерализация	»	14.68	74.41	41.61	35.77
Th	нг/л	0.9	25.0	7.6	6.3
U	»	8.6	844.5	67.8	43.9

Примечания. Содержание: $C_{\text{мин}}$ – минимальное, $C_{\text{макс}}$ – максимальное, $C_{\text{арифм}}$ – среднее арифметическое, $C_{\text{геом}}$ – среднее геометрическое.

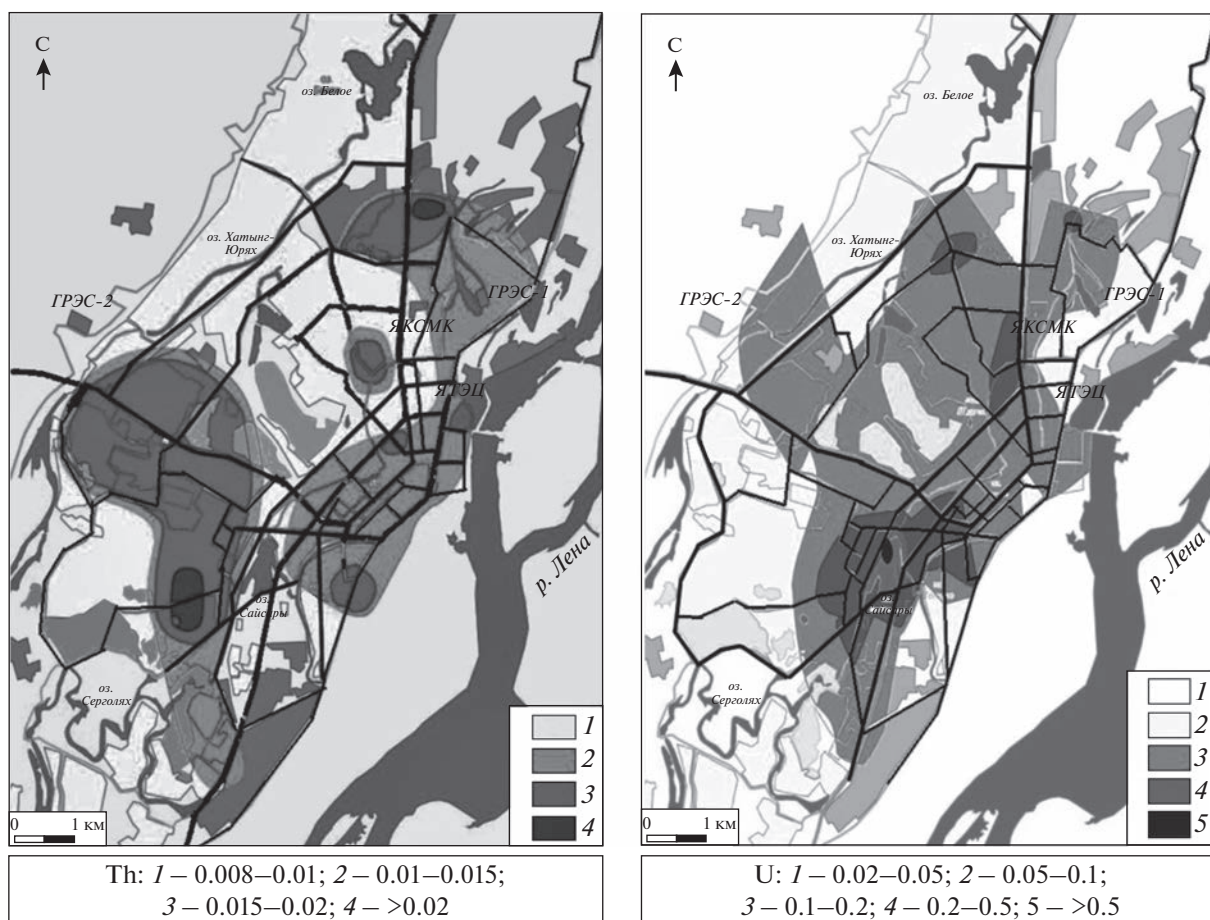


Рис. 3. Содержание актиноидов в растворимой фазе снежного покрова, мкг/л.

ются от максимальных значений коэффициента концентрации относительно фона для $\text{Ca}^{2+} = 12$ до минимальных для $\text{K}^+ = 1.3$ ($U = 6.6$; $\text{Th} = 3.3$):

$\text{Ca} > \text{NH}_4 > \text{SO}_4 > \text{U}$, Mg , Na , $\text{Cl} > \text{NO}_2$, $\text{Th} > \text{NO}_3 > \text{K}$.

Величина газово-аэрозольной нагрузки макроэлементов растворимой фазы снега колеблется в пределах от $0.0n$ (Mg , S , K , Si , Al), n (Cl , N , Na) и $10n$ $\text{мг}/(\text{м}^2 \text{сут})$ для C и Ca – основных компонентов зимних атмосферных выпадений. Величина нагрузки микроэлементов изменяется от $0.0n$ (F , Ba , P , Mn , Fe , Cu , Zn , Sr) до минимальных значений $0.00000n$ (Be , Ag , Tl , Th , Pt , Au) $\text{мг}/(\text{м}^2 \text{сут})$.

На долю макрокомпонентов и соединений азота приходится 90–95% от общего объема газово-аэрозольных продуктов выпадений. Соотношение макрокомпонентов по величине плотности выпадений в пересчете на элемент $\text{C} > \text{N} > \text{S}$, показывает преобладание углерода, на долю которого приходится около 72% общего объема зимних выпадений. По средней концентрации и плотности атмосферных выпадений Якутск можно назвать “углеродным” городом.

Как в летней, так и в зимней приземной атмосфере Якутска формируются техногенные геохимические аномалии тяжелых металлов, редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Изученные актиноиды формируют обширные малоcontrastные ореолы в центральной части города – U или локальные точечные аномалии на его территории – Th (рис. 3).

Среднее содержание актиноидов в компонентах атмосферы и литосферы в районе Якутска представлено в табл. 3.

Наблюдается равномерное понижение концентрации Th и U в системе почвы–ВВ летние–ВВ зимние–аэрозоли и газы. В почвах, летних и зимних ВВ преобладает Th , в водной фазе снега содержание U становится на порядок выше, чем Th .

Величина коэффициента аэрозольной аккумуляции показывает, что при формировании аэрозолей концентрация актиноидов в ВВ понижается на один математический порядок по сравнению с аллювиальными почвами Центральной Якутии. Как U , так и Th , являются элементами с отрицательной интенсивностью аэрозольного обогащения. Пониженная концентрация Th и U в

Таблица 3. Среднее содержание актиноидов в компонентах окружающей среды, мг/кг

Природная среда	Th	U	Источники
Атмосфера			
Аэрозоли зима (снег), Якутск	0.6×10^{-5}	4.4×10^{-5}	Автор
ВВ зима (снег), Якутск	1.45	0.52	
ВВ лето, Якутск	5.5	1.54	
Литосфера			
Земная кора	13.0	2.5	Виноградов, 1962
Пески, песчаники	6.7	2.0	Григорьев, 2009
Почво-грунты, Центральная Якутия	7.3	1.72	Chevychelov, Sobakin, 2020
Почво-грунты, Туймаада	10.6	2.4	

Таблица 4. Ежесуточное поступление актиноидов из атмосферы

Актиноиды	Статистические параметры	Летний период. Взвешенные вещества		Зимний период. Снег				Сумма выпаждений
		мг/(м ² сут)	%	пыль		аэрозоли, газы		
				мг/(м ² сут)	%	мг/(м ² сут)	%	мг/(м ² год)
Th	C _{арифм}	0.233	89	0.028	11	0.9×10^{-7}	$n \times 10^{-7}$	46.5
	C _{макс}	0.934	95	0.053	5	0.3×10^{-6}	$n \times 10^{-6}$	169
U	C _{арифм}	0.084	91	0.008	9	0.8×10^{-6}	$n \times 10^{-6}$	16.4
	C _{макс}	0.274	97	0.009	3	1.0×10^{-5}	$n \times 10^{-5}$	48

Примечания. Содержание: C_{макс} – максимальное, C_{арифм} – среднее арифметическое.

континентальных аэрозолях района обусловлена составом исходного материала – преимущественно песков, поступающих в тропосферу в качестве аэрозольных частиц.

Основная масса актиноидов – около 90% выпадает из атмосферы в теплый период года. Ежесуточное поступление актиноидов из атмосферы в это время составляет в среднем Th = 0.233 мг/(м² сут), U = 0.084 мг/(м² сут) (отношение Th/U = 2.8) и достигает максимальных значений, соответственно, 0.934 и 0.274 мг/(м² сут).

На зимние твердые выпадения ВВ (преимущественно фракция РМ₁₀) приходится около 10% от общей массы поступления актиноидов из атмосферы на территорию города. Ежесуточное поступление актиноидов из атмосферы в холодный период на порядок ниже, чем летом для Th и на два порядка для U (отношение Th/U = 3.5) и составляет: Th = 0.028, U = 0.008 мг/(м² сут).

С аэрозольными и газовыми выпадениями – растворимая фаза снега из зимней атмосферы поступают минимальные объемы актиноидов: в среднем Th = 0.9×10^{-7} и U = 8×10^{-7} мг/(м² сут) (табл. 4).

В аэрозольно-газовых выпадениях концентрация U преобладает (отношение Th/U = 0.11) благодаря высокой миграционной способности этого элемента (Евсеева и др., 1974).

Общий объем атмосферного поступления актиноидов на территорию города оценивается

цифрой около 63 мг/м² год, 2/3 которой составляет Th. На участках контрастных аномалий эта величина может возрасти более чем в три раза, достигая 217 мг/м² год, основная часть которой также представлена Th.

Суммарное выпадение актиноидов на территорию города составляет примерно $n \times 10^{-3}\%$ от общего годового объема загрязняющих веществ поступающих из атмосферы.

В почвы и грунты сезонного слоя (СТС) большая часть актиноидов поступает из атмосферы. Преимущественное поступление Th и U с пылевыми фракциями ВВ ограничивает их миграционную способность в основном поверхностью почв, в то время как присутствие этих металлов в растворимой фазе снежного покрова позволяет им, при таянии снега, проникать в более глубокие горизонты СТС, концентрируясь в надмерзлотных водах. Наблюдается взаимосвязь концентрации актиноидов в снежном покрове и в надмерзлотных водах СТС (рис. 4).

Способствуют подвижности U в грунтах СТС и надмерзлотных водах слабощелочные значения рН (7.2–7.7) и определенная открытость грунтов, окислительно-восстановительный потенциал которых в СТС равен в среднем 419 мВ.

Уровень загрязнения зимней атмосферы практически на всей территории города по суммарному показателю загрязнения снежного покрова оценивается как низкий и умеренно опасный в зонах

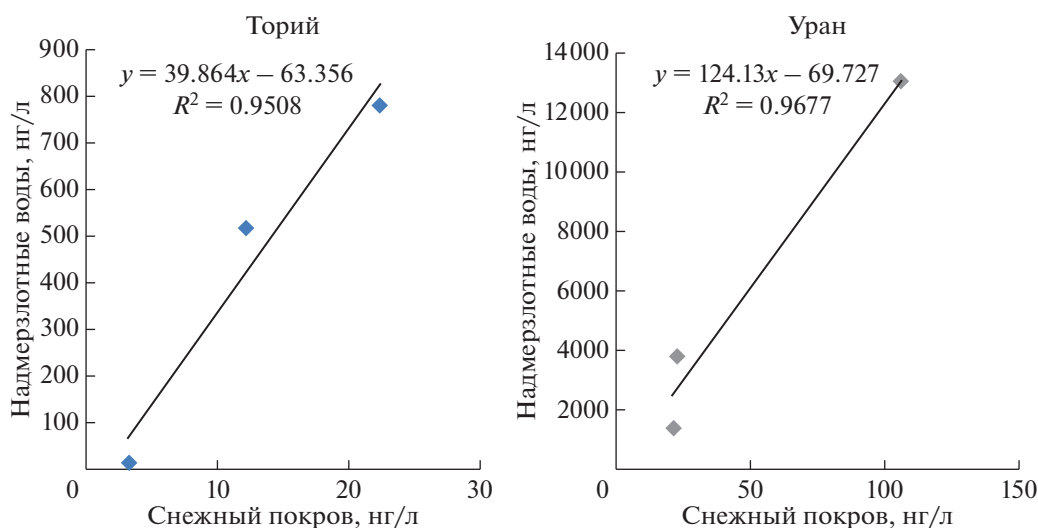


Рис. 4. Концентрация актиноидов в надмерзлотных водах и снежном покрове.

интенсивного движения транспорта и вблизи объектов энергетики, где содержание актиноидов превышает фоновые значения в 20–30 раз.

По сравнению с содержанием актиноидов в зимней атмосфере (в растворимой фазе снежного покрова) ряда городов Восточной Сибири и Монголии (Благовещенск, Братск, Иркутск, Улан-Батор), для Якутска характерны значительно меньшие показатели (табл. 5).

Рассматриваемые населенные пункты расположены в восточной части страны, которая считается неблагоприятной для рассеивания вредных примесей. Во всех них, кроме Якутска, находятся крупные промышленные предприятия. Это города с высоким и очень высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха (Госдоклад, 2019). Несмотря на неблагоприятные природные факторы: геоморфологические – расположение города в котловине и климатические – направления ветров, температурная инверсия и длительные штили в зимний период, атмосфера Якутска менее насыщена актиноидами. Этому способ-

ствуют геологические условия – средние содержания Th и U в литогенной составляющей зоны гипергенеза и низкая техногенная нагрузка в зимний период, которая обеспечивается в основном автотранспортом, энергетические же предприятия работают на газе. Уровень накопления актиноидов в снежном покрове Якутска близок к показателям северной части озера Байкал, которая считается фоновым районом наименее затронутым техногенным воздействием (Ветров, Кузнецова, 1997). Уровень концентрации актиноидов в снежном покрове Якутска может рассматриваться как фоновый для крупного региона Восточной Сибири–Центральной Якутии, искаженный слабым техногенным воздействием городской инфраструктуры Якутска.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На территории города было проведено геохимическое изучение ВВ в летней и зимней (растворимой и твердой фазах снежного покрова) приземной атмосфере.

Таблица 5. Среднее содержание актиноидов в снежном покрове городов Восточной Сибири

Города	Содержание актиноидов				Источники
	Твердая фаза, мг/кг		Жидкая фаза, мкг/л		
	Th	U	Th	U	
Якутск ($n = 80$)	1.45	0.52	0.0076	0.068	Автор
Благовещенск ($n = 33$)	—	4.03	—	0.26	Радомская и др., 2019
Улан-Батор ($n = 17$)	166	96	20	70	Сорокина и др., 2013
Иркутск ($n = 21$)	—	—	0.010	0.040	Гребенщикова, 2013
Братск ($n = 18$)	—	—	0.013	0.017	
Байкал, северная часть ($n = 7$)	4	3	0.0037	0.030	Ветров, Кузнецова, 1997

Установлено, что в приземной атмосфере Якутска формируются техногенные геохимические аномалии тяжелых металлов, редких и радиоактивных элементов. Изученные актиноиды формируют обширные малоконтрастные ореолы в центральной части города (U) и локальные точечные аномалии на его территории (Th).

ВВ в приземной летней атмосфере полидисперсны и представляют собой совокупность твердых частиц разного размера. В летней атмосфере Th и U концентрируются преимущественно в пылевой фракции ВВ (PM₁₀₋₁₀₀), в комплексе с группой сидерофильных элементов. Зимние ВВ более однородны по размерам частиц и в основном представлены фракцией PM₁₀.

Специфичными минеральными фазами ВВ коррелирующими с актиноидами, осевшими на почвенный покров в зоне техногенного воздействия, являются: для Th пироксены и амфиболы, для U карбонаты и амфиболы.

Концентрация Th и U равномерно понижается в системе: почвы—ВВ летние—ВВ зимние (снег)—аэрозоли и газы (снег). В почвах, летних и зимних ВВ преобладает Th, в аэрозольно-газовой составляющей, содержание U, благодаря высокой миграционной способности, становится на порядок выше, чем Th.

Основная масса актиноидов — около 90% выпадает из атмосферы в теплый период. На зимние твердые впадения ВВ приходится около 10% от общей массы поступления актиноидов из атмосферы на территорию города. С аэрозольными и газовыми выпадениями из зимней атмосферы на поверхность поступают минимальные объемы Th и U.

Общий объем атмосферного поступления актиноидов на территорию города составляет около 63 мг/м² год, 2/3 которого приходится на Th. На участках контрастных аномалий эта величина может возрастать до 200 мг/м² год, основная часть которой также представлена Th.

Основными источниками поступления актиноидов в приземную атмосферу Якутска являются пыление с поверхности почв и выбросы автотранспорта. В меньшей степени — выбросы объектов энергетики и стройиндустрии.

Поступление Th и U из атмосферы в миграционных аэрозольно-газовых формах (в растворимой фазе снежного покрова) позволяет актиноидам при таянии снега, проникать в поверхностные горизонты СТС, концентрируясь в надмерзлотных водах.

Уровень загрязнения зимней атмосферы практически на всей территории города по суммарному показателю загрязнения снежного покрова оценивается как низкий и умеренно опасный в зонах интенсивного движения транспорта и вблизи объектов энергетики.

Уровень концентрации актиноидов в снежном покрове Якутска может рассматриваться как фоновый для Центральной Якутии, искаженный слабым техногенным воздействием городской инфраструктуры Якутска.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ветров В.А., Кузнецова А.И. (1997) *Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 234 с.
- Виноградов А.П. (1962) Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. *Геохимия*. (7), 555-571.
- Геология и полезные ископаемые России. Т. 3. *Восточная Сибирь* (2002). СПб.: ВСЕГЕИ, 396 с.
- Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году”. (2019) М.: Минприроды России; НПП “Кадастр”, 844 с.
- Государственный доклад об экологической ситуации в Республике Саха (Якутия) в 2019 г.: <https://minpriroda.sakha.gov.ru> (дата обращения: 15.02.2021).
- Гребенщикова В.И. (2013) Геохимическая специфика состава снеговой воды некоторых городов Иркутской области. *Вода: химия и экология*. (2), 19-25.
- Григорьев Н.А. (2009) *Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры*. Екатеринбург: УрО РАН, 382 с.
- Григорьев А.А., Будыко М.И. (1959) Классификация климатов СССР. *Известия АН СССР. Серия географическая*. (3), 3-19.
- Евсеева Л.С., Перельман А.И., Иванов К.Е. (1974) Геохимия урана в зоне гипергенеза. — 2-е изд., перераб. и доп. М.: Атомиздат, 280 с.
- Макаров В.Н. (2016) Экогеохимия окружающей среды города, расположенного в криолитозоне (на примере Якутска). *Региональная экология*. 4(46), 7-21.
- Подъячев Б.П. (2009) Геохимические аномалии благородных металлов в осадочных отложениях Якутского поднятия. *Система коренной источник—россыпь*. Якутск: Изд-во ЯНЦ СО РАН, 166-173.
- Радомская В.И., Юсупов Д.В., Павлова Л.М., Сергеева А.Г., Бородин Н.А. (2018) Многомерный статистический анализ содержаний элементов в снеговом покрове г. Благовещенска. *Региональная экология*. 2(52), 15-28.
- Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П., Смирнова Р.С., Башаркевич И.Л., Онищенко Т.Л., Павлова Л.Н., Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И., Саркисян С.Ш. (1990) *Геохимия окружающей среды*. М.: Недра, 335 с.
- Сорокина О.И., Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Голованов Д.Л., Бажа С.Н., Доржготов Д., Энх-Амгалан С. (2013) Тяжелые металлы в воздухе и снежном покрове Улан-Батора. *География и природные ресурсы*. (3), 159-170.
- Chevychelov A.P., Sobakin P.I. (2020) The Contents and Distributions of Natural Radionuclides ²³⁸U, ²³²Th, ⁴⁰K in Permafrost Soils of Central Yakutia. *J. Siberian Federal University. Biology*. 13(1), 109-123.
- Urban airborne particulate matter: origin, chemistry, fate and health impacts* (2011). Eds.: F. Zereini, C.L.S. Wiseman. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 656 p.