

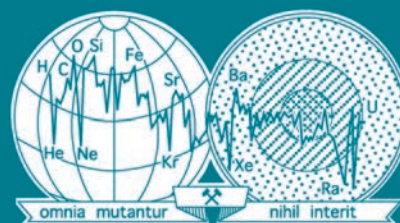
ISSN 0016-7525

Том 68, Номер 4

Апрель 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 4, 2023

Распределение редких элементов между оливином и расплавом: обобщение экспериментальных данных <i>А. В. Гирнис</i>	327
Изотопная (Sm–Nd) и геохимическая (Nb/Y–Zr/Y) систематика базит-гипербазитовых комплексов Сихотэ-Алиня <i>В. Т. Казаченко, Е. В. Перевозникова</i>	341
Изучение химического состава наночастиц пепла вулканов Камчатки <i>М. С. Ермолин, С. Н. Шиловцева, П. С. Федотов</i>	367
Метагаббро-долериты центральной части Карской депрессии (Ненецкий автономный округ, Россия): влияние импактного события и U–Pb (LA-ICP-MS) возраст <i>Р. И. Шайбеков, Н. С. Уляшева, В. Б. Хубанов, С. И. Исаенко, Е. М. Тропников, Г. В. Игнатьев</i>	379
Оценка реализации углеводородного потенциала нефтегазоматеринских пород юго-западного борта Коротайхинской впадины, Тимано-Печорский бассейн <i>Ю. И. Галушкин, И. С. Котик</i>	395
Биогеохимические изменения арктических озер в условиях потепления климата: региональные особенности <i>Т. И. Моисеенко, М. М. Базова, Е. О. Льюмменс</i>	409
Оценка подвижности Zn, Cu, Ni, Co в почвах Валдайского национального парка <i>Д. Ю. Баранов</i>	424

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ ОЛИВИНОМ И РАСПЛАВОМ: ОБОБЩЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ¹

© 2023 г. А. В. Гирнис*

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомошенский пер., 35, Москва, 119017 Россия

*e-mail: girmis@igem.ru

Поступила в редакцию 18.08.2022 г.

После доработки 25.09.2022 г.

Принята к публикации 29.10.2022 г.

Знание коэффициентов распределения элементов (D) между минералами и расплавом необходимо для моделирования геохимических особенностей образования и эволюции магм. Основным источником данных являются эксперименты по равновесию минералов и силикатных расплавов. Существующая база данных постоянно расширяется, что позволяет уточнять значения коэффициентов распределения и выявлять наиболее важные факторы, влияющие на них. В данной работе проведен анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных по распределению элементов между оливином и расплавом (использовано более 7000 экспериментов из 587 публикаций). На основании статистической обработки массива данных оценены зависимости D от состава расплава и оливина, а также *P–T* условий. Установлено, что для большинства несовместимых элементов вариации этих параметров оказывают пренебрежимо малое или умеренное влияние. Наиболее заметный эффект связан с концентрацией CaO в расплаве. Показано, что для уточнения оценок D важно использовать отношения значений D для разных элементов. Отношения значений D часто не зависят от экспериментальных параметров и характеризуются значительно меньшей вариативностью по сравнению с значениями для отдельных элементов. Оценки D для базальтовых составов варьируют в пределах 6 порядков, от $<10^{-5}$ (U, Th, La) до $\sim 5\text{--}10$ для Co и Ni. Низкие значения D (<0.1) для большинства элементов свидетельствуют о том, что отношения концентраций в расплавах слабо меняются даже при высоких степенях кристаллизации оливина из расплава. Проведено сравнение с данными по распределению элементов между высокобарными модификациями $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ (вадслеит и рингвудит) и силикатным расплавом, а также оливином и карбонатно-силикатным расплавом. В обоих случаях наблюдается близкое соответствие с данными по распределению между оливином и силикатным расплавом. Исключение составляют редкоземельные элементы. Значения D для систем вадслеит/рингвудит-расплав и оливин-карбонатный расплав примерно на порядок ниже, чем средние значения для пары оливин-силикатный расплав.

Ключевые слова: коэффициент распределения, равновесие оливин–расплав, эксперимент, согласование данных

DOI: 10.31857/S0016752523040052, **EDN:** JIQYSP

ВВЕДЕНИЕ

Редкие элементы являются важнейшими индикаторами происхождения и эволюции магм. Для интерпретации геохимических данных необходимо знание особенностей распределения элементов между минералами и расплавами. Главный источник такой информации — экспериментальные исследования. Начиная с 1960-х гг., проведены многочисленные исследования в этом направлении (обзоры Irving, 1978; Green, 1994; Wood, Blundy, 2014). Широкую известность получила база данных

GERM (Geochemical Earth Reference Model; <https://earthref.org/GERM>), включающая компиляцию экспериментальных и природных данных по коэффициентам распределения элементов между минералами и расплавами. Предпринимались многочисленные попытки систематизации коэффициентов распределения для надежного выбора оптимальных значений в зависимости от условий и составов фаз (Navrotsky, 1978; Nielsen, 1988; Colson et al., 1988; Allan et al., 2003). Значительный прогресс связан с применением модели деформации кристаллической решетки, в которой основная роль отводится разнице размеров основного и примесного катионов (Blundy, Wood, 1994, 2003 и др.). Этот подход позволяет описать

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752523040052 для авторизованных пользователей.

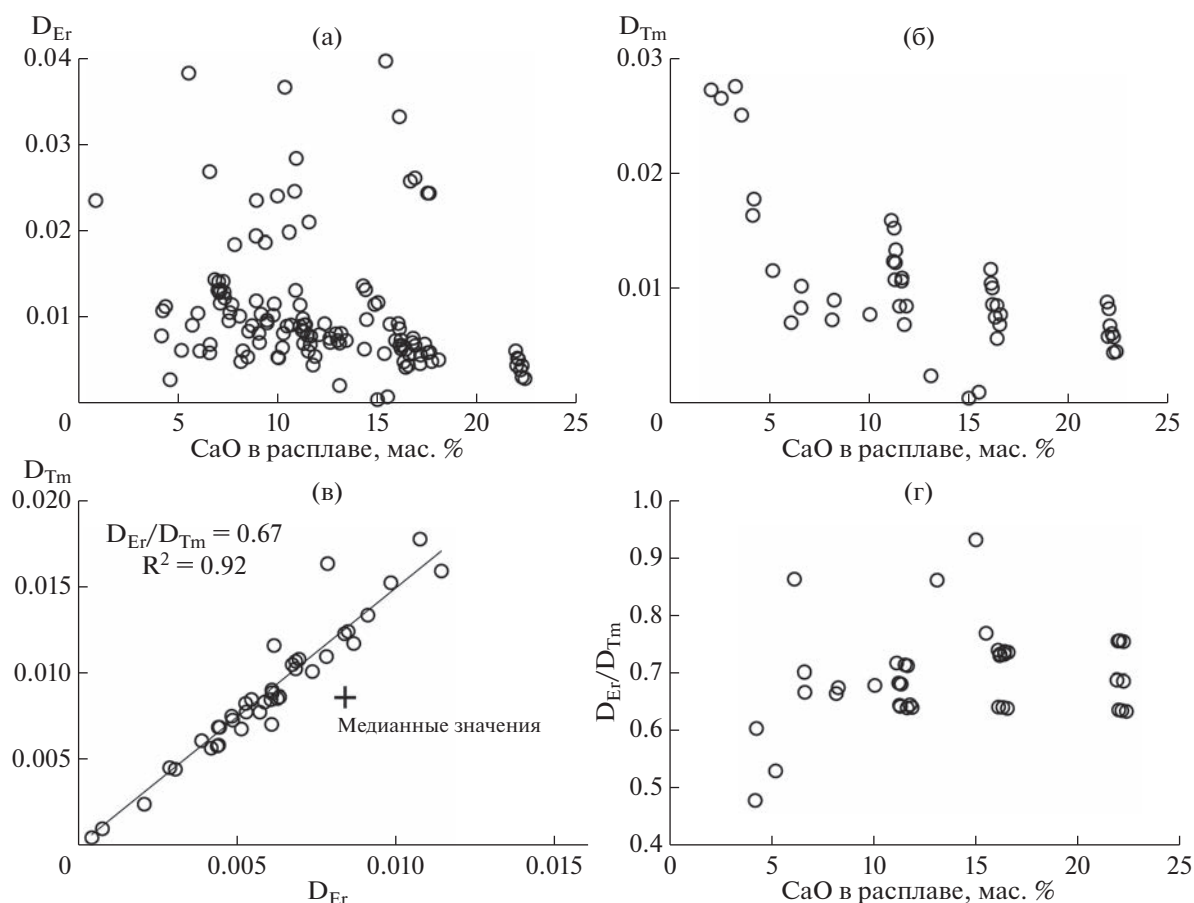


Рис. 1. Корреляция коэффициентов распределения элементов между оливином и расплавом на примере E_r и T_m . (а) Зависимость D_{Er} от содержания CaO в расплаве. Если отбросить высокие значения D_{Er} (>0.015), негативная корреляция параметров становится очевидной. (б) Отрицательная корреляция D_{Tm} и CaO в расплаве. Характерны значительные вариации D_{Er} и D_{Tm} , превышающие один порядок. (в) Корреляция D_{Er} и D_{Tm} . Медианные значения коэффициентов распределения рассчитаны для всей выборки, включая опыты, где проанализирован только один элемент. Очевидно, что отношение медианных значений (~ 1) значительно отличается от среднего значения $D_{Er}/D_{Tm} = 0.67$. (г) Независимость отношения D_{Er}/D_{Tm} от состава расплава (содержания CaO). Отметим значительно меньшие вариации D_{Er}/D_{Tm} (от ~ 0.5 до 0.9), причем большая часть точек попадает в интервал $0.6-0.8$.

простыми уравнениями с небольшим количеством параметров зависимости коэффициентов распределения от ионного радиуса (диаграммы Онумы; Onuma et al., 1968) для многих минералов.

В литературе существует ряд обзоров экспериментальных данных по распределению редких элементов между минералами (в том числе оливином) и силикатными и иными расплавами (Colson et al., 1988; Beattie, 1994; Bedard, 2005). Появление новых обобщений мотивируется, в первую очередь, накоплением экспериментальных данных и совершенствованием экспериментальных и аналитических подходов. Кроме того, расширение базы данных и интервала условий и составов расплавов и минералов позволяет уточнить зависимость и выявлять новые важные факторы, которые ранее не могли быть количественно оценены из-за малого количества измерений.

В данной статье оценивается влияние термодинамических условий и составов фаз на коэффициенты распределения редких элементов между оливином и расплавом на основании анализа имеющегося экспериментального материала. Важной особенностью нашего подхода является использование в качестве исходных данных не только коэффициентов распределения, но и их отношений, что позволяет уточнить характеристики распределения для многих элементов.

Проиллюстрируем это на примере двух редкоземельных элементов (РЗЭ) — E_r и T_m . На рис. 1 приводятся зависимости коэффициентов распределения ($D_i = C_i^{Ol}/C_i^L$, где C_i^{Ol} и C_i^L — массовые концентрации элемента i в оливине и расплаве, соответственно) от содержания CaO в расплавах и корреляция между D_{Er} и D_{Tm} . Имеется всего 129 экспериментальных определений D_{Er} и 46 D_{Tm} .

В 40 опытах определены оба элемента. Средние (медианные) значения коэффициентов распределения практически одинаковы: $\bar{D}_{\text{Er}} = 0.0084$ и $\bar{D}_{\text{Tm}} = 0.0086$. Для обоих элементов наблюдается значительный разброс значений (более чем на порядок) и значимая корреляция с содержанием CaO в расплаве. На диаграмме $D_{\text{Er}} - D_{\text{Tm}}$ наблюдается четкая линейная зависимость с наклоном примерно 0.7, что однозначно указывает на большую некогерентность Er по сравнению с Tm. Отношение $D_{\text{Er}}/D_{\text{Tm}}$ значительно менее вариативно, чем значения D_{Er} и D_{Tm} , и не зависит от состава расплава (во всяком случае, от содержания CaO). Приведенное сопоставление приводит к важному выводу: в общем случае, отношение средних значений D_i и D_j не равно среднему значению D_i/D_j .

Важность использования отношений коэффициентов распределения связана со следующими обстоятельствами. (1) Вариации отношений D_i/D_j часто значительно меньше, чем вариации D_i и D_j . Это обстоятельство давно известно и успешно используется для описания распределения Fe и Mg между оливином и расплавом. Значения D_{Fe} и D_{Mg} меняются очень значительно в зависимости от многих параметров, в то время как их отношение $K_D = D_{\text{Fe}}/D_{\text{Mg}}$ сохраняется на уровне 0.3 ± 0.03 в очень большом интервале условий и составов (Roeder, Emslie, 1970). Корреляции коэффициентов распределения, не зависящие от температуры и состава, были отмечены также для Mg, Fe, Mn и Ni (Jones, 1984). То же самое наблюдается и для многих пар редких элементов. (2) По сравнению с D_i и D_j , значения D_i/D_j значительно менее чувствительны к аналитическим ошибкам и, вероятно, отклонениям от равновесия в экспериментах. Последнее обстоятельство важно, поскольку для редких элементов практически никогда не используется поход к равновесию с двух сторон, и единственными критериями равновесности являются однородный состав минералов и расплава и независимость коэффициента распределения от длительности опытов.

БАЗА ДАННЫХ

Существуют различные подходы к анализу экспериментальных данных по коэффициентам распределения редких элементов между минералами и расплавом. Учитывая недостатки и неопределенности аналитических и экспериментальных методов, в некоторых случаях используются данные одного или очень ограниченного числа экспериментальных исследований, наиболее близко соответствующие рассматриваемым процессам и условиям или основанные на оптимальных экспериментальных и аналитических подходах (Borisov et al., 2008; Condamine et al.,

2022). Другой подход основан на использовании компиляций существующих экспериментальных данных и выявлении факторов, влияющих на распределение элементов (Nielsen, 1992; Beattie et al., 1991; Bedard, 2005). Первый подход позволяет получить более надежные и точные данные для заданного интервала условий и составов и, как правило, ограниченного числа элементов. Мы считаем, что для выявления общих тенденций в поведении редких элементов и оценки средних значений рационально использовать всю имеющуюся информацию. Большинство сводок, включая базу данных GERM, не дают возможности учитывать влияние разных факторов на коэффициенты распределения, поэтому проведенное нами обобщение может быть интересно специалистам по геохимии мафических и ультрамафических пород.

Предполагается, что при увеличении числа определений D выборочные средние приближаются к истинным значениям, а влияние систематических ошибок в отдельных работах снижается. Тем не менее, учитывая значительные вариации точности и надежности экспериментальных данных, на некотором этапе необходима процедура отбраковки явно ошибочных результатов.

В данной статье использовалась наша база данных MELT по составам фаз из экспериментов с расплавами. Вся база в настоящее время включает результаты ~41700 экспериментов из ~1980 публикаций. Краткая характеристика базы данных приводится в Электронном приложении. Выборка составов оливинов и сосуществующих расплавов включает 7228 опытов, опубликованных в 587 работах (табл. S1). Как можно видеть на рис. 2 и табл. S1, существующий материал перекрывает большой интервал $P-T$ условий и составов расплавов. Во всех экспериментах был определен состав расплава и хотя бы один второстепенный или редкий элемент в составе оливина, включая некоторые породообразующие элементы: Ti, Al, Mn, Ca, Na, Sr и R. Количество опытов для разных элементов варьирует от нескольких тысяч (Ti, Al, Mn, Ca и Cr) до менее 10 (Cs, Pd, Rb, Rh, Ru и S). Данные для породообразующих и некоторых второстепенных элементов получены главным образом электронно-зондовым анализом, и точность определения концентраций этих элементов в оливине (напр., Al, Na) может быть невысокой. Для редких элементов основным аналитическим методом в настоящее время является масс-спектрометрия в сочетании с лазерной абляцией. Этот метод обладает очень большой чувствительностью, но по локальности значительно уступает электронному зонду. Первоначально в расчетах использовались почти все эксперименты, за исключением совершенно очевидных выбросов (например, значения $D > 1$ для некогерентных элементов).

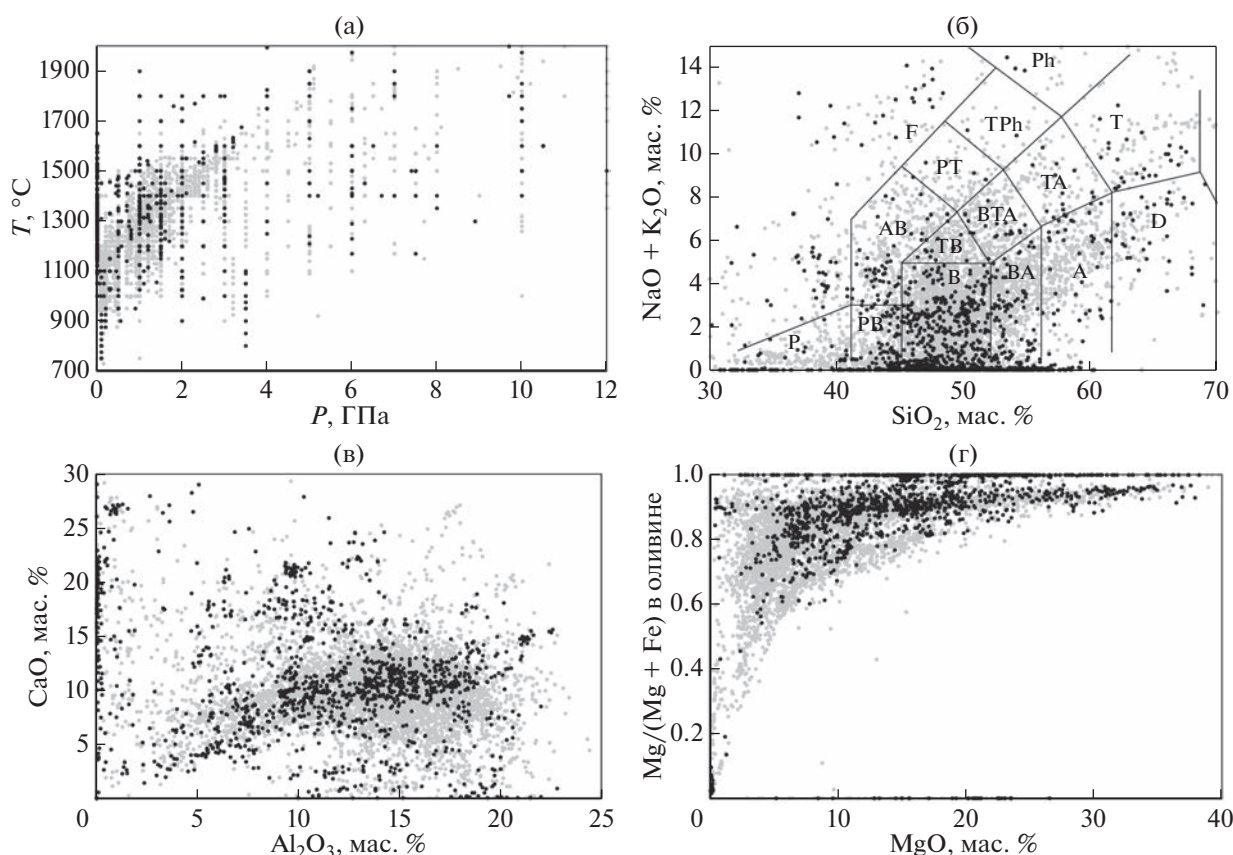


Рис. 2. Условия экспериментов и параметры состава расплавов, использованные при анализе вариаций коэффициентов распределения элементов между оливином и расплавом: (а) температура–давление; (б) сумма щелочей– SiO_2 в расплаве, линиями показаны границы полей магматических пород (Le Bas et al., 1986): P – пикриты, PB – пикробазальты, B – базальты, BA – андезибазальты, A – андезиты, D – дациты, AB – щелочные базальты, TB – трахибазальты, BTA – трахиандезибазальты, TA – трахиандезиты, T – трахиты, F – фойдиты, PhT – фонотефриты, TPh – тейфрофолиты, Ph – фолиты; (в) CaO – Al_2O_3 в расплаве и (г) магнезиальность оливина– MgO в расплаве. Серые точки – эксперименты, в которых приведены только породообразующие элементы в составе оливина (Al, Ti, Mn, Ca, Na, K, P, Cr, Ni), преимущественно с помощью электронного микронзонда; черные символы – эксперименты, в которых приведен анализ хотя бы одного из оставшихся редких элементов.

На первой стадии производился выбор факторов, которые могут влиять на коэффициенты распределения. Часть экспериментов проводилась в присутствии летучих компонентов. Анализ имеющихся данных показал, что в пределах имеющихся вариаций влияние летучих компонентов (H_2O , CO_2 , F и Cl) на коэффициенты распределения не существенно, что показано на рис. 3 на примере Na. В связи с этим, все составы расплавов приводились к суммам главных компонентов (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO общее, MnO, MgO, CaO, Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Cr_2O_3) 100 мас. %. Соответственно корректировались и содержания редких элементов в расплавах. В ряде экспериментов H_2O и CO_2 присутствовали в значительных количествах (до 10 и более массовых процентов), но их учет в качестве компонентов затруднен. Содержания летучих определяются часто с большими неопре-

деленностями, а во многих случаях отмечается только факт присутствия их в расплаве без оценок содержания.

Ряд элементов характеризуется переменной валентностью, причем разные валентные формы могут входить в оливин в разных количествах, что подразумевает зависимость D от потенциала кислорода. Для оливина подобная зависимость, например, может наблюдаться для Cr из-за различия $D_{\text{Cr}^{2+}}$ и $D_{\text{Cr}^{3+}}$ (Hanson, Jones, 1998). Но для всей выборки зависимости D_{Cr} от f_{O_2} не наблюдается. Это может быть связано с тем, что в большинстве случаев потенциал кислорода был достаточно высок для того, чтобы большая часть Cr оставалась в форме Cr^{3+} . Отсутствие явной зависимости от f_{O_2} отмечается для большинства других элементов переменной валентности: Mn, Eu, Ce, W. Только для V наблюдается четкая зависи-

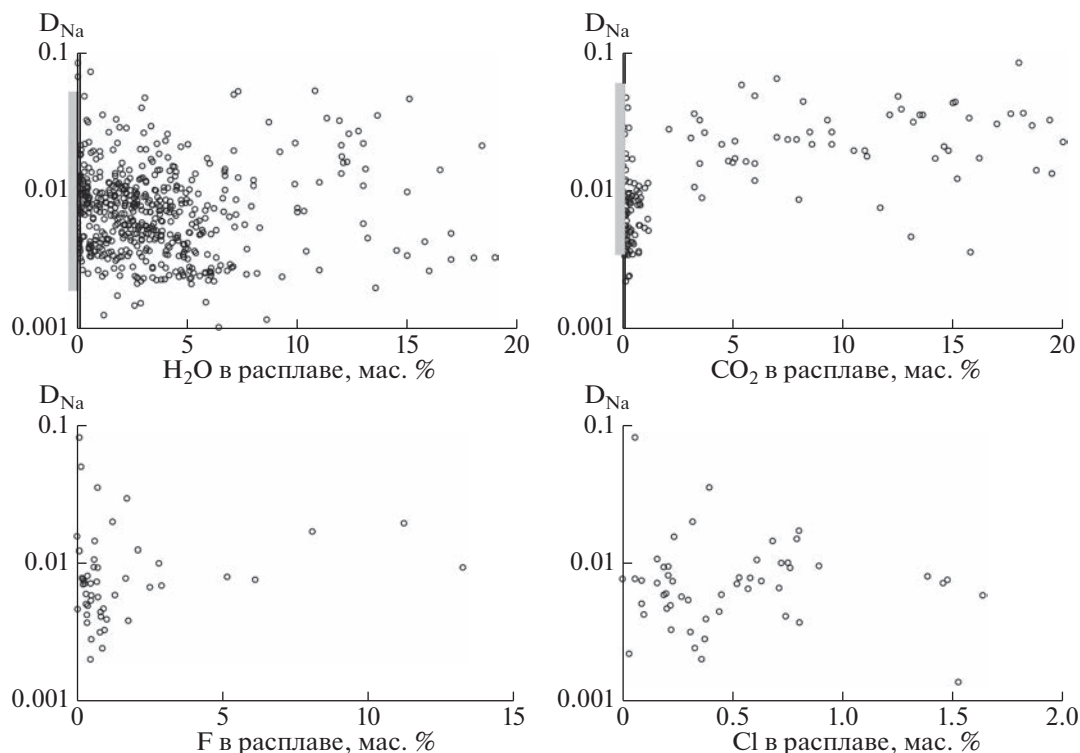


Рис. 3. Отсутствие значимой корреляции коэффициентов распределения Na между оливином и расплавом от содержания летучих компонентов в расплаве. На приведен в качестве примера, такие же соотношения характерны для других элементов. Серые прямоугольники в левой части диаграмм $D_{\text{Na}}-\text{H}_2\text{O}$ и $D_{\text{Na}}-\text{CO}_2$ показывают интервалы D_{Na} в опытах с расплавами, содержащими H_2O или CO_2 , в которых содержание летучих компонентов не определялось.

мость D от f_{O_2} , причем потенциал кислорода является, вероятно, главным фактором, контролирующим значение D_V . В зависимости от f_{O_2} , поведение V меняется от сильно некогерентного ($D_V < 0.01$) в окислительных условиях до когерентного ($D_V > 1$) в восстановительных условиях (рис. 4). Эта зависимость успешно использовалась для создания кислородных барометров (Canil, 1997; Canil, Fedortchouk, 2002; Mallmann, O'Neill, 2013). В данной работе мы не рассматриваем влияние f_{O_2} , и поэтому исключили V из числа рассматриваемых элементов. Соответствующие эффекты могут быть описаны при анализе распределения V также между другими фазами (пироксены, гранаты), что требует специального исследования.

СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В данной статье коэффициент распределения определяется как $D_i = C_i^{\text{Ol}} / C_i^{\text{L}}$, где C_i^j — массовая концентрация элемента i в фазе j , в пересчете на 100% без летучих (см. выше). В качестве первого шага, оценивались средние значения и разброс значений D для каждого элемента. При оценке

этих показателей надо учитывать следующие обстоятельства. (1) Среди опубликованных данных с большой вероятности присутствуют значения, смещенные за счет контаминации и других аналитических ошибок (это показывает, например, рис. 1). (2) Для многих элементов мы имеем очень небольшое количество определений. (3) Распределение значений заведомо не является нормальным, хотя бы уже из-за очевидного ограничения $D > 0$. В результате, можно ожидать завышения оценок популяционных характеристик при использовании средних арифметических значений и стандартного отклонения. Для уменьшения влияния выбросов мы использовали медианы в качестве оценки популяционного среднего и межквартильный размах ($\text{IQR} = Q3 - Q1$, где $Q1$ и $Q3$ — первый и третий квартили соответственно) в качестве характеристики разброса значений. Эти параметры значительно менее чувствительны к величинам выбросов и предпочтительны для малых выборок с неизвестным распределением. В табл. S1 приведены медианы, средние арифметические, стандартные отклонения, первый и третий квартили, минимальные и максимальные значения, а также источники данных.

При обработке данных были использованы также медианы наиболее стабильных отношений

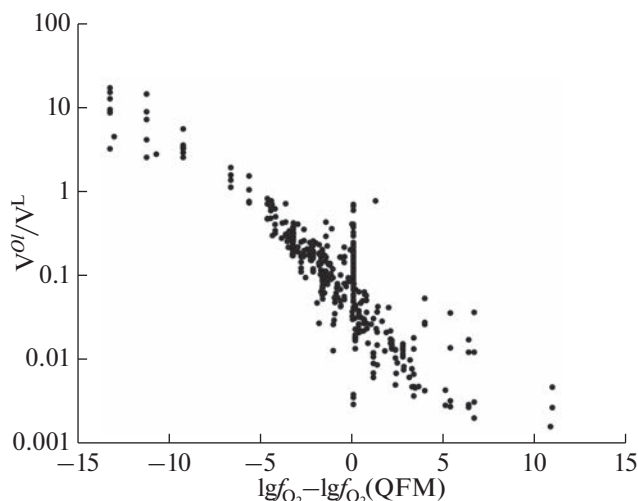


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения V от летучести кислорода, выраженной в логарифмических единицах относительно значения для буфера кварц–фаялит–магнетит (QFM). Диаграмма показывает очень значительный эффект потенциала кислорода на распределение в связи с нахождением V в разных валентных формах.

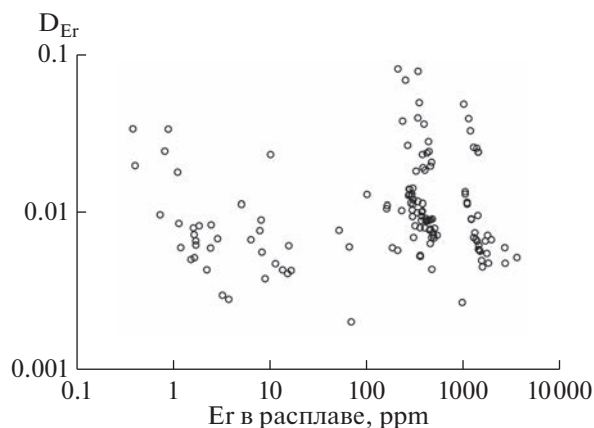


Рис. 5. Отсутствие значимой корреляции коэффициента распределения E_r между оливином и расплавом с концентрацией E_r в расплаве. Диаграмма показывает, что закон Генри соблюдается в интервале содержания элемента более 4 десятичных порядков. Аналогичные соотношения были получены для других некогерентных элементов.

коэффициентов распределения. Для определения таких отношений составлялась корреляционная матрица значений D_i , и выбирались пары элементов с коэффициентами корреляции более 0.5. После этого на основании парных диаграмм отсеивались те пары элементов, для которых высокие степени корреляции могут быть связаны с контаминацией анализов минералов включениями расплава. Случаи контаминации выявляются до-

статочно просто, поскольку это приводит к завышенным значениям D для обоих элементов, причем наклон трендов на графике составляет примерно 1 : 1. Статистические характеристики выбранных отношений также приведены в электронном приложении (табл. S1).

В ранней литературе по распределению элементов между минералами и расплавом большое внимание уделялось соблюдению закона Генри, т.е. независимости D_i от содержания элемента. Значимая зависимость была установлена для ряда минералов и элементов в области низких (Harrison, Wood, 1980; Harrison, 1981) и высоких (Guo, Green, 1989; Horn et al., 1994; Prowatke, Klemme, 2006) концентраций. Наблюдаемые отклонения от закона Генри при низких концентрациях во многих случаях, вероятно, связаны с аналитическими ошибками (Beattie, 1993). В нашей выборке отклонения от закона Генри отсутствовали для всех некогерентных элементов. В качестве примера рис. 5 показывает независимость D_{Er} от концентрации E_r в расплаве в интервале от <1 до >1000 ppm. Поэтому, в дальнейшем мы считаем, что для рассматриваемых элементов закон Генри соблюдается.

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОТ УСЛОВИЙ И СОСТАВА

Распределение элемента i между оливином и расплавом можно представить в виде простой химической реакции

$$i^L = i^{Ol}. \quad (1)$$

При этом вопрос о механизме вхождения элемента в структуру оливина мы не рассматриваем. Термодинамическое условие равновесия для реакции (1) можно записать в следующем виде:

$$\Delta G_{T,P}^0 + RT \ln(a_i^{Ol}/a_i^L) = 0, \quad (2)$$

где $\Delta G_{T,P}^0$ — изменение свободной энергии реакции (1), T — температура, P — давление, a_i^{Ol} и a_i^L — активности i в оливине и расплаве, соответственно.

Предполагая независимость энтропийного (ΔS) и объемного (ΔV) эффектов реакции от температуры и давления, свободную энергию реакции можно записать в виде

$$\Delta G_{T,P}^0 = \Delta G_{298.16\text{ap}}^0 - (T - 298)\Delta S + (P - 1)\Delta V. \quad (3)$$

Отношение a_i^{Ol}/a_i^L можно представить в виде отношения массовых концентраций ($C_i^{Ol}/C_i^L = D_i$) с поправками на состав оливина и расплава. В ре-

зультате получаем следующее выражение для аппроксимации коэффициента распределения:

$$\ln D = A(1/T) + B + C(P/T) + \phi_1(Y^{Ol}) + \phi_2(Y^L), \quad (4)$$

где ϕ_1 и ϕ_2 — функции параметров состава оливина (Y^{Ol}) и расплава (Y^L). В качестве характеристики состава оливина использовалось мольное отношение $Mg\# = MgO/(MgO + FeO)$, а для расплава — атомные доли петрогенных катионов (X_i). Для Fe использовалось только общее железо в форме FeO. Вид функций ϕ_1 и ϕ_2 не известен. Мы принимали, что вклады разных параметров независимы, и использовали для каждого параметра полином второго порядка.

$$\begin{aligned} \phi_1 &= a_1 + bMg\# + cMg\#^2 \\ \text{и } \phi_2 &= a_2 + \sum d_j X_j + \sum e_j X_j^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Использование в качестве характеристик состава расплава других параметров (напр., NBO/T или $Al/(Na + K)$) не приводит к заметному улучшению моделей.

Для наглядности уравнение (3) было преобразовано к выражению, включающему среднее значение $\bar{D}$ и поправки на отклонение от средних значений T , P и параметров составов, $\Delta M = M - \bar{M}$, где $\bar{M}$ — среднее (медианное) значение параметра M .

$$\begin{aligned} \ln D &= \ln(\bar{D}) + g\Delta(1000/T) + h\Delta(P/T) + \\ &+ k\Delta(Mg\#) + m\Delta(Mg\#^2) + \sum f_i \Delta(X_i) + \sum q_i \Delta(X_i^2). \end{aligned} \quad (6)$$

Отметим, что средние значения P , T и параметров состава различные для разных элементов.

Значения неизвестных коэффициентов уравнения (6) оценивались методом наименьших квадратов. При этом в итоговой модели большая часть коэффициентов уравнения обнулялась, поскольку имеющиеся данные не выявляют значимые зависимости D от параметров состава. Отбор значимых параметров осуществлялся методом пошаговой регрессии, начиная с наиболее сложной модели. Учитывая большую неопределенность исходных данных и возможность систематических ошибок, в модели оставляли только коэффициенты значимые на уровне не менее 99% (стандартное отклонение не более 1/3 от значения соответствующего параметра). На этом этапе проводилась наиболее значительная отбраковка анализов. Отбрасывались опыты со значениями D , отклоняющимися более чем на 3σ от модели. После этого модель снова пересчитывалась. Окончательные результаты представлены в электронном приложении (табл. S2).

Для некоторых элементов принимались постоянные значения D , поскольку значимых корреляций с другими параметрами не было обнаружено. Для большинства элементов зависимости

D от температуры и давления не являются значимыми. Из параметров состава расплава, наиболее существенное влияние на D оказывает X_{Ca} . Значительное влияние этого параметра отмечалось и другими исследователями (Di Stefano et al., 2019). Для некоторых элементов значимо также влияние Na, Si и др. Теоретически показано, что коэффициент распределения Ni между оливином и расплавом должен зависеть от основности расплава (Френкель и др., 1988; Beattie et al., 1991). Нелинейная зависимость от содержания SiO_2 в расплаве подтверждается результатами нашего исследования (табл. S2) и Li, Ripley (2010).

Состав оливина ($Mg\#$) в большинстве случаев не оказывает заметного влияния на D . Следует иметь в виду, что некоторые зависимости могут быть кажущимися. Так, возможно, что влияние X_{Ca} на самом деле связано с эффектом кальциево-оливина. Корреляции значений D с содержанием Ca в оливине действительно существуют для некоторых элементов, но они значительно слабее, чем корреляции с содержанием Ca в расплаве. Это может быть результатом того, что содержания Ca в расплаве определяются на электронном зонде значительно точнее, чем Ca в оливине. В некоторых случаях, влияние компонентов может быть существенным для экспериментальных выборок, но пренебрежимо малым для практических приложений. Так, для некоторых элементов устанавливается значимая корреляция D с X_{Ti} (Zr, Hf, PЗЭ). Но надо иметь в виду, что в ряде экспериментальных исследований использовались искусственные смеси с очень высоким содержанием TiO_2 (до 30 мас. %). Значимые корреляции, полученные для всего интервала содержаний Ti оказываются несущественными для составов природных магм (<5 мас. % TiO_2).

На последнем этапе средние значения коэффициентов распределения были скорректированы с учетом оценок медианных значений отношений $\bar{D}_i/\bar{D}_j$. Для этого была минимизирована функция

$$\begin{aligned} &\sum (D_i - \bar{D}_i) * n_i^{0.5} / IQR_i]^2 + \\ &+ \sum (\bar{D}_i / D_j) * n_{ij}^{0.5} / IQR_{ij}]^2, \end{aligned} \quad (7)$$

где n_i и n_{ij} — количество точек для соответствующих коэффициентов распределения и отношений, IQR — межквартильный размах. Множитель $n^{0.5}/IQR$ важен для приведения вкладов D_i и $\bar{D}_i/D_j$ к одному масштабу, поскольку сами значения для разных элементов могут различаться на много порядков. Наибольший вклад в целевую функцию обеспечивают значения с небольшими относительными вариациями и опирающиеся на большое количество опытов.

Таблица 1. Составы модельных расплавов, использованные в качестве примеров для оценки вариаций коэффициентов распределения элементов между оливином и расплавом в природных системах

Параметр	MORB (White, Klein, 2014)	Коматиит (Green et al., 1975)	Ol мелилитит (Keller et al., 2006)
мас. %			
SiO ₂	50	46	37.7
TiO ₂	1.5	0.2	4.5
Al ₂ O ₃	15	3.7	7.4
FeO	10.4	11.3	13.6
MgO	7.7	32.8	15.2
CaO	11.5	5.4	14.4
Na ₂ O	2.5	0.4	3.7
K ₂ O	0.2	0.2	2.5
P ₂ O ₅	0.16	0	1
Mg# Ol	0.9	0.94	0.9
T°C	1200	1600	1300
P, бар	1	1	1
Атомные доли			
Si	0.46	0.4	0.34
Ti	0.01	0.001	0.03
Al	0.17	0.04	0.08
Fe	0.08	0.08	0.1
Mg	0.11	0.42	0.21
Ca	0.12	0.05	0.14
Na	0.05	0.007	0.06
K	0.002	0.002	0.03
P	0.001	0	0.008

Полученные зависимости и средние значения соответствуют средним составам расплава и средним P – T параметрам, которые для разных элементов существенно различаются. Для сопоставления результатов и оценки значимости полученных зависимостей для практических приложений, значения D были рассчитаны для трех составов расплава (табл. 1): среднего состава базальтов срединно-океанических хребтов (MORB), коматиита, как наиболее магнезиального и горячего природного расплава с низкими концентрациями ряда главных элементов (Al, Ti, Ca, Na, K), и оливинового мелилитита с высокими содержаниями ряда второстепенных компонентов – TiO₂, Na₂O, K₂O, P₂O₅ и умеренными содержаниями MgO и SiO₂. Рассчитанные коэффициенты распределения для этих составов, а также зависимости коэффициентов распределения от состава приведены в табл. 2 и S2. Разница между оцененными коэффициентами распределения для этих трех составов для большинства элементов не превышает одного стандартного отклонения модели. Таким обра-

зом, в очень многих случаях для расчетов поведения элементов при кристаллизации оливина коэффициенты распределения можно считать постоянными. Существенные вариации получены для Na и наиболее когерентных элементов – Ni и Co, коэффициенты распределения которых зависят от температуры.

В дополнительных материалах (табл. S3) приведен также модуль для расчета D для произвольных значений температуры, давления и состава расплава. Следует иметь в виду, что, поскольку полученные зависимости являются эмпирическими, их применение должно быть ограничено экспериментально исследованной областью (табл. S1).

На основании значений D_i для состава MORB все элементы можно условно разбить на три группы (рис. 6). В первую попадают наиболее некогерентные элементы с $D < 0.001$: легкие P3Э, U, Th, Ba, W, Ta, Nb, Zr, Hf и др. Отношения этих элементов не меняются даже при очень высоких степенях кристаллизации оливина. Во вторую группу попадают средние P3Э, Rb, Y, Mo, Al, Ti, Na и

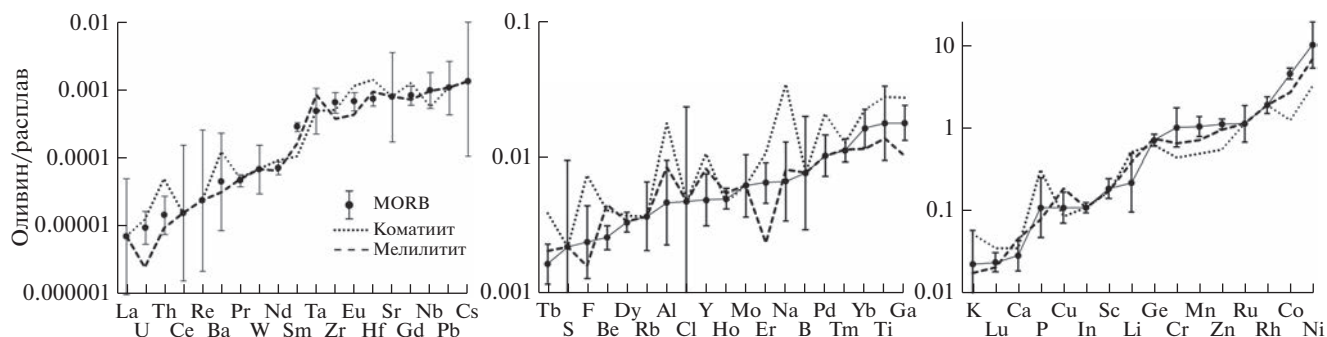


Рис. 6. Коэффициенты распределения элементов между оливином и расплавом для трех составов расплавов, приведенных в табл. 1. Вертикальные линии показывают стандартные отклонения значений D для состава MORB.

Таблица 2. Коэффициенты распределения элементов между оливином и силикатным расплавом для трех модельных расплавов (табл. 1)

Элемент	n	MORB	+1 σ	-1 σ	Коматиит	Ol мелилитит	Элемент	n	MORB	+1 σ	-1 σ	Коматиит	Ol мелилитит
La	22	7.30E-06	4.40E-05	6.20E-06	7.30E-06	7.30E-06	Y	257	0.0049	0.0027	0.0017	0.011	0.0082
U	24	9.70E-06	7.00E-06	4.00E-06	1.30E-05	2.50E-06	Ho	40	0.005	0.0009	0.0008	0.0047	0.0054
Th	28	1.50E-05	1.40E-05	7.00E-06	5.00E-05	9.60E-06	Mo	15	0.0062	0.004	0.0025	0.0062	0.0062
Ce	13	1.60E-05	1.40E-04	1.40E-05	1.60E-05	1.60E-05	Er	123	0.0065	0.0026	0.0019	0.011	0.0023
Re	7	2.40E-05	2.40E-04	2.20E-05	2.40E-05	2.40E-05	Na	1652	0.0066	0.0063	0.0032	0.035	0.0081
Ba	30	4.60E-05	1.90E-04	3.70E-05	1.30E-04	3.20E-05	B	13	0.0076	0.012	0.0047	0.0076	0.0076
Pr	20	4.80E-05	1.10E-05	8.80E-06	5.20E-05	5.00E-05	Pd	9	0.01	0.0044	0.0031	0.021	0.01
W	21	7.00E-05	8.90E-05	4.00E-05	7.00E-05	7.00E-05	Tm	40	0.011	0.0024	0.002	0.013	0.011
Nd	27	7.30E-05	1.80E-05	1.40E-05	9.50E-05	6.70E-05	Yb	170	0.016	0.0062	0.0045	0.022	0.011
Sm	36	0.0003	0.000047	0.000041	0.00011	0.00017	Ti	3081	0.018	0.016	0.008	0.028	0.014
Ta	35	0.0005	0.00059	0.00027	0.0005	0.00085	Ga	51	0.018	0.0062	0.0046	0.028	0.01
Zr	230	0.00067	0.00028	0.0002	0.0005	0.00038	K	880	0.023	0.036	0.014	0.052	0.018
Eu	44	0.00069	0.00025	0.00018	0.0012	0.00043	Lu	57	0.024	0.0072	0.0055	0.035	0.021
Hf	96	0.00075	0.00019	0.00015	0.0014	0.00095	Ca	6377	0.029	0.015	0.01	0.035	0.046
Sr	37	0.00081	0.0029	0.0006	0.0008	0.00081	P	701	0.11	0.14	0.06	0.32	0.08
Gd	45	0.00085	0.0003	0.0002	0.0013	0.00073	Cu	48	0.11	0.06	0.04	0.09	0.19
Nb	62	0.001	0.0008	0.0005	0.00057	0.00098	In	18	0.11	0.018	0.015	0.11	0.11
Pb	10	0.0011	0.0016	0.0007	0.0011	0.0011	Sc	412	0.19	0.06	0.045	0.17	0.17
Cs	9	0.0014	0.016	0.0013	0.0014	0.0014	Li	92	0.22	0.27	0.12	0.51	0.39
Tb	121	0.0016	0.0007	0.0005	0.0039	0.0021	Ge	30	0.71	0.13	0.11	0.63	0.76
S	5	0.0022	0.007	0.0017	0.0022	0.0022	Cr	2770	1.02	0.74	0.43	0.44	0.65
F	23	0.0024	0.002	0.001	0.0073	0.0016	Mn	4463	1.05	0.34	0.25	0.49	0.72
Be	24	0.0026	0.0006	0.0005	0.0041	0.0045	Ru	83	1.12	0.18	0.15	0.55	0.96
Dy	33	0.0033	0.0006	0.0005	0.0037	0.0034	Zn	4	1.14	0.78	0.46	1.14	1.14
Rb	8	0.0037	0.0028	0.0016	0.0037	0.0037	Rh	7	1.9	0.51	0.4	1.9	1.9
Al	4540	0.0047	0.005	0.0024	0.018	0.0085	Co	388	4.6	0.8	0.68	1.25	2.7
Cl	18	0.0048	0.019	0.0038	0.0048	0.0048	Ni	1131	10.3	9.5	5	3.3	7.1

Примечания. n – число экспериментальных точек, использованное при расчете заключительной модели.

1 σ – стандартное отклонение, отрицательные и положительные отклонения отличаются, поскольку в уравнении (6) определяется логарифм коэффициента распределения.

Элементы расположены в порядке возрастания D для состава MORB.

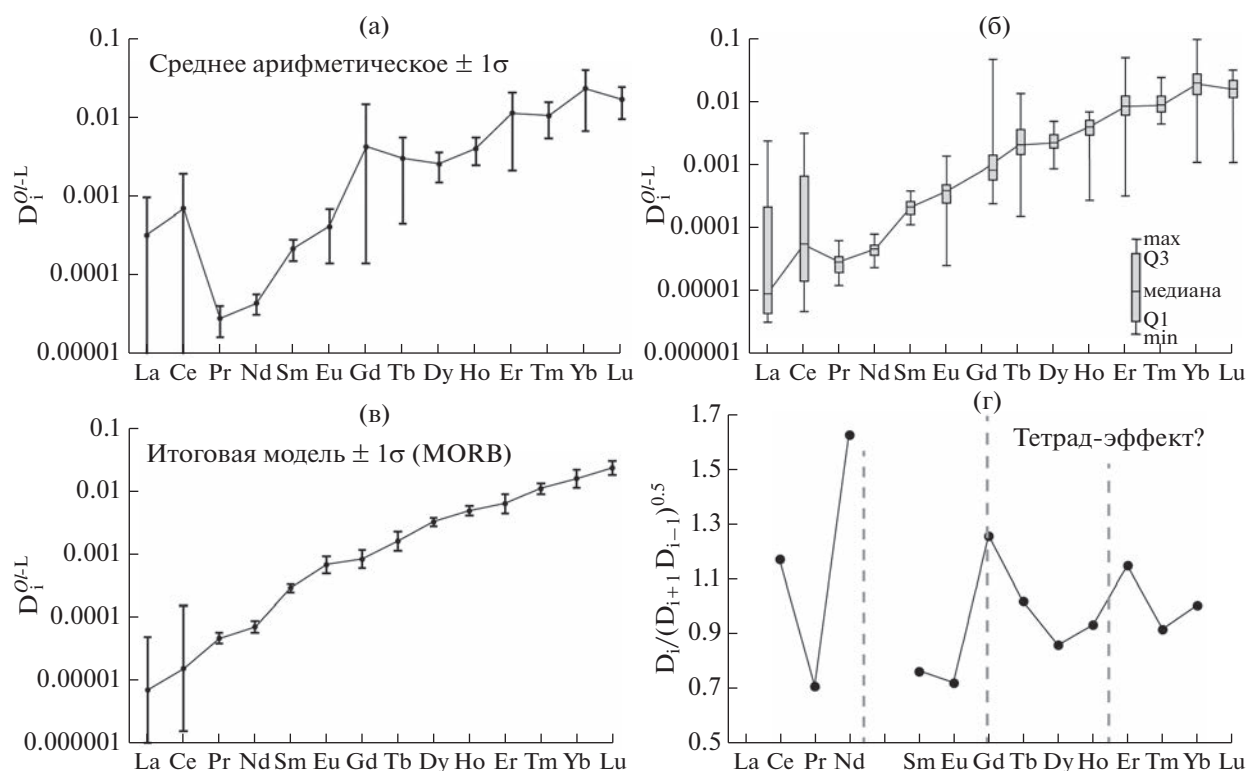


Рис. 7. Коэффициенты распределения РЗЭ между оливином и расплавом, полученные на разных стадиях анализа. (а) Средние арифметические значения и стандартное отклонение для всех значений выборки. (б) Медианы, межквартильный размах, минимальные и максимальные значения для всех значений выборки. (в) Оптимизированные значения коэффициентов распределения для состава MORB (табл. 1) после введения зависимости коэффициентов от состава расплава, отбраковки выбросов и учета постоянства отношений коэффициентов распределения ряда элементов (табл. S1). (г) Отклонение коэффициентов распределения от линейности по отношению к двум соседним элементам. Пунктирные линии разделяют тетрады РЗЭ. Периодичность изменения параметра указывает на возможность проявления тетрад-эффекта (Masuda et al., 1987) в вариациях коэффициентов распределения.

другие, характеризующиеся значениями $0.001 < D < 0.01$. Отношения таких элементов друг с другом, а также с содержаниями элементов первой группы также очень слабо меняются при кристаллизации оливина. Умеренно некогерентные ($0.01 < D < 1$: Lu, Ca, P, Sc, Li, Cr) и когерентные ($D > 1$: Mn, Zn, Co, Ni) элементы могут испытывать значительное фракционирование при кристаллизации оливина.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение РЗЭ между оливином и расплавом

Рассмотрим подробнее результаты, полученные для РЗЭ, для того, чтобы наглядно продемонстрировать особенности нашего подхода.

Существует довольно большое количество измерений РЗЭ в сосуществующих оливинах и расплавах, но распределены они неравномерно (табл. S1). Для некоторых элементов (Tb, Er, Yb) имеется более 100 определений, а для легких РЗЭ общее количество точек не превышает 30, что связано с очень низкими содержаниями этих эле-

ментов в оливине. На рис. 7 показаны средние значения D и стандартные отклонения для всей выборки. В целом наблюдается повышение D с увеличением атомной массы, но есть отклонения от этого тренда. В первую очередь это — высокие средние значения D для La и Ce, превышающие значения для Pr. Менее значительное нарушение общего тренда наблюдается для других пар элементов: Gd–Tb, Tb–Dy, Er–Tm, Yb–Lu. Некоторые из этих нарушений (в частности, для La и Ce) связаны, скорее всего, с захватом стекла при анализе оливина. Переход от средних значений и стандартных отклонений к медианам и межквартильным интервалам заметно улучшает ситуацию (рис. 7). В частности, La становится наиболее некогерентным элементом, хотя аномальное положение Ce сохраняется.

Существенное уточнение параметров в итоговой модели (рис. 7) связано с тремя факторами. (1) Учтена зависимость значений D от состава расплава, (2) отброшены данные, явно выпадающие из общей зависимости, и (3) проведена оптимизация с учетом отношений коэффициентов

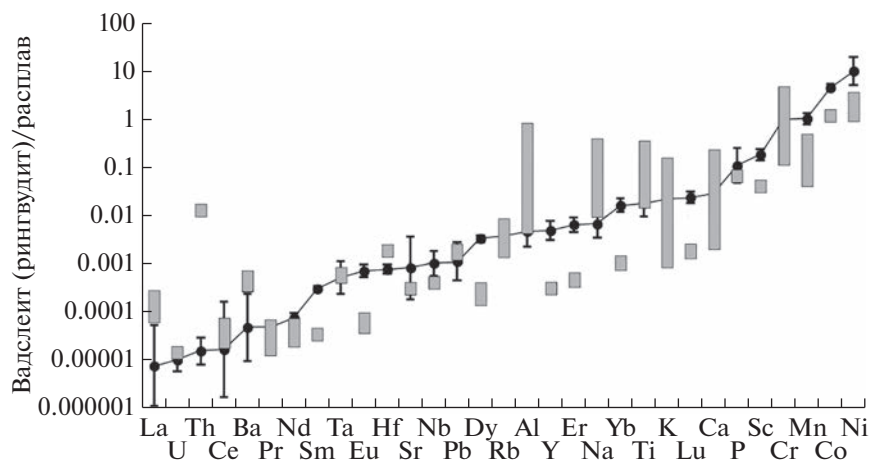


Рис. 8. Сравнение коэффициентов распределения элементов между высокобарными модификациями $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ (в основном по Mibe et al., 2006) (серые прямоугольники показывают интервал значений) с данными для распределения элементов между оливином и расплавом для состава MORB (табл. 1), показанные залитыми кружками (вертикальные линии показывают стандартное отклонение значений).

распределения. Заключительная модель характеризуется очень небольшими стандартными отклонениями для большинства элементов. Значительные ошибки для La и Ce связаны с тем, что для этих элементов не удалось выявить достоверные зависимости D от состава расплава.

Форма спектра на рис. 7в является плавной, но некоторые изломы все же наблюдаются. С учетом неопределенностей модели этими отклонениями можно было бы пренебречь (во всяком случае, на уровне 2σ), но представляется интересным рассмотреть вопрос о возможной связи отклонений с лантаноидным тетрад-эффектом. Этот эффект связан с особенностями заполнения электронных оболочек и проявляется в тонких отличиях распределения РЗЭ в 4-элементных группах: La–Ce–Pr–Nd, Pm–Sm–Eu–Gd, Gd–Tb–Dy–Ho и Er–Tm–Yb–Lu (Masuda et al., 1987). Тетрад-эффект был установлен как в геохимических характеристиках пород и растворов (Bau, 1996; Irber, 1999), так и в экспериментах по распределению РЗЭ между фазами (Kagi et al., 1993; Veksler et al., 2005). Надо отметить, что все эти данные относятся к сравнительно низкотемпературным взаимодействиям минералов с растворами или солевыми расплавами. Возможность обнаружения тетрадного эффекта в разнородном большом массиве данных по распределению элементов между оливином и расплавом при высокой температуре вызывает сомнение. Однако для проверки такого предположения благоприятны высокая воспроизводимость значений $D_{\text{РЗЭ}}$ (рис. 7в) и незначительные вариации отношений D разных РЗЭ (табл. S1).

Для выявления тетрадного эффекта мы использовали отклонение от линейных соотношений по сравнению с двумя соседними элементами: $\text{TE}_i = D_i / (D_{i+1}^* D_{i-1})^{0.5}$. Результаты для значе-

ний для расплавов состава MORB приведены на рис. 7г. Полученная картинка представляется любопытной. Значения TE_i меняются в пределах тетрад однотипно, с минимумом вблизи центра тетрады (для 1, 3 и 4 тетрады, вторая тетрада представлена только двумя элементами). Наверное, было бы преждевременно делать вывод о влиянии тетрад эффекта на распределение РЗЭ между оливином и расплавом. В качестве осторожного вывода, можно говорить о том, что экспериментальные данные по распределению РЗЭ между оливином и расплавом не противоречат возможности проявления тетрадного эффекта.

Сравнение с данными для высокобарных модификаций $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$

Эксперименты, использованные для анализа распределения элементов, ограничены давлением ~ 12 ГПа, поскольку при более высоком давлении оливин переходит в высокобарные фазы того же состава – вадслеит и рингвудит (Jacobs et al., 2019). Данные по распределению редких элементов между этими фазами и расплавом скудны. Для большинства редких элементов существуют только единичные определения (Mibe et al., 2006). Сравнение этих данных с результатами для оливина показано на рис. 8. Несмотря на радикальное изменение структуры, коэффициенты распределения не очень значительно отличаются от данных для оливина для большинства элементов. Учитывая ограниченность данных, высокие значения D_{La} и D_{Th} могут быть результатом контаминации. С другой стороны, высокие D_{Al} и D_{Ti} могут быть связаны с особенностями шпинелевой структуры. Интересны сравнительно низкие значения D для редкоземельных элементов. Интерпретация этого наблюдения требует дополни-

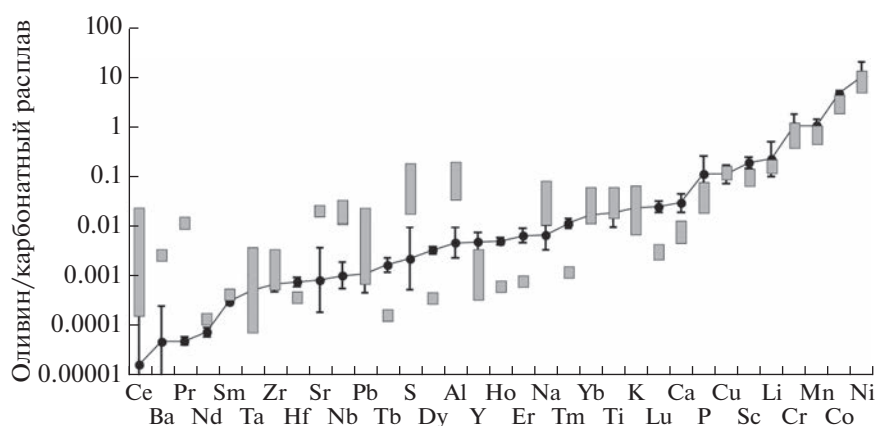


Рис. 9. Сравнение коэффициентов распределения элементов между оливином и карбонатно-силикатным расплавом (Blundy, Dalton, 2000; Girnis et al., 2013; Woodland et al., 2018; и др.) (серые прямоугольники показывают интервал значений) с данными для распределения элементов между оливином и расплавом для состава MORB (табл. 1), показанные залитыми кружками (вертикальные линии показывают стандартное отклонение значений).

тельного экспериментального подтверждения. Если такой эффект действительно существует, он может приводить к образованию обогащенных РЗЭ зон в мантии на границе перехода оливин – вадслеит.

Сравнение с распределением элементов между оливином и карбонатным расплавом

Сравнение полученных значений D с данными по распределению оливин – карбонатный расплав интересно в связи с предполагаемым участием карбонатных расплавов в процессах мантийного метасоматоза (Green, Wallace, 1988; Yaxley et al., 1991; и др.). По мнению многих исследователей, “карбонатный” метасоматоз отличается от “силикатного” вследствие разной растворимости некоторых элементов в силикатных и карбонатно-силикатных расплавах (Rudnick et al., 1993; Dupuy et al., 1992). Данные по распределению элементов между оливином и карбонатным расплавом немногочисленны (Blundy, Dalton, 2000; Girnis et al., 2013; и др.). Это связано с тем, что содержания редких элементов в оливине очень низки, и во многих экспериментальных работах по распределению элементов в карбонат-содержащих перидотитовых системах результаты для оливина не приводятся. Имеющиеся данные показаны на рис. 9 в сравнении с результатами для силикатных расплавов. Большой разброс и иногда завышенные значения наблюдаются для некоторых наиболее некогерентных элементов (Ce, Ba, Pr), но для большинства из максимально некогерентных элементов разница между значениями D в силикатных и карбонатно-силикатных системах не является статистически значимой на уровне вероятности 95%. Низкие значения $D_{\text{РЗЭ}}$ были получены для карбонатных расплавов. Разница с дан-

ными для расплавов MORB составляет около одного порядка. Это свидетельствует об эффективном переносе РЗЭ карбонатными расплавами и подтверждает возможность изменения отношений высоkozарядных элементов к РЗЭ (напр. Ti/Eu) при карбонатном метасоматозе (Rudnick et al., 1993). Для умеренно некогерентных и когерентных элементов значения D для карбонатно-силикатных расплавов практически идентичны значениям для силикатных расплавов. Учитывая малое количество данных для карбонатно-силикатных расплавов, вопрос о специфических метках карбонатного метасоматизма нужно решать с анализом данных для других минералов – в первую очередь, пироксенов и граната.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных по распределению редких элементов между оливином и расплавом планировался, как первая часть обобщения экспериментальных данных по поведению редких элементов при плавлении мантии и кристаллизации мантийных расплавов. Это определило особенности данного сообщения. С одной стороны, приведено подробное описание нашего подхода к отбору и систематизации экспериментальных данных. При этом большое значение придается отношениям коэффициентов распределения, которые определяются значительно надежнее, чем сами коэффициенты распределения. С другой стороны, в статье уделяется сравнительно мало внимания сравнению полученных оценок с другими моделями. Также за рамками исследования остались приложения полученных значений к проблемам магматической петрологии и геохимии. Эти вопросы будут более подробно рассмотрены в последующих публикациях по-

сле оценки коэффициентов распределения между другими мантийными минералами и расплавом.

Автор благодарен А.А. Арискину (МГУ) и Г.С. Николаеву (ГЕОХИ РАН) за внимательный анализ рукописи и полезные замечания и советы.

Работа выполнена в рамках темы Государственного задания ИГЕМ РАН (FMMN-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Френкель М.Я., Ярошевский А.А., Арискин А.А., Бармина Г.С., Коптев-Дворников Е.В., Киреев Б.С. (1988) *Динамика внутрикамерной дифференциации базитовых магм*. М.: Наука. 214 с.
- Allan N.L., Du Z., Lavrentiev M.Y., Blundy J.D., Purton J.A., van Westrenen W. (2003) Atomistic simulation of mineral–melt trace-element partitioning. *Phys. Earth Planet. Int.* **139**, 93–111.
- Bau M. (1996) Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.* **123**, 323–333.
- Beattie P. (1993) On the occurrence of apparent non-Henry's Law behaviour in experimental partitioning studies. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**, 47–55.
- 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.
- Beattie P., Ford C., Russell D. (1991) Partition coefficients for olivine–melt and orthopyroxene–melt systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* **109**, 212–224.
- Bedard J.H. (2005) Partitioning coefficients between olivine and silicate melts. *Lithos.* **83**, 394–419.
- Blundy J., Dalton J. (2000) Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **139**, 356–371.
- Blundy J.D., Wood B.J. (1994) Prediction of crystal–melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature.* **372**, 452–454.
- Blundy J., Wood B. (2003) Partitioning of trace elements between crystals and melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **210**, 383–397.
- Borisov A., Pack A., Kropf A., Palme H. (2008) Partitioning of Na between olivine and melt: An experimental study with application to the formation of meteoritic Na₂O-rich chondrule glass and refractory forsterite grains. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**, 5558–5573.
- Canil D. (1997) Vanadium partitioning and the oxidation state of Archean komatiite magmas. *Nature.* **389**, 842–845.
- Canil D., Fedortchouk Y. (2001) Olivine–liquid partitioning of vanadium and other trace elements, with applications to modern and ancient picrites. *Can. Mineral.* **39**, 319–330.
- Colson R.O., McKay G.A., Taylor L.A. (1988) Temperature and composition dependencies of trace element partitioning: Olivine/melt and low-Ca pyroxene/melt. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **52**, 539–553.
- Condamine P., Couzinie S., Fabbriozio A., Devidal J.-L., Medard E. (2022) Trace element partitioning during incipient melting of phlogopite-peridotite in the spinel and garnet stability fields. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **327**, 53–78.
- Di Stefano F., Mollo S., Blundy J., Scarlato P., Nazzari M., Bachmann O. (2019) The effect of CaO on the partitioning behavior of REE, Y and Sc between olivine and melt: Implications for basalt–carbonate interaction processes. *Lithos.* **326–327**, 327–340.
- Dupuy C., Liotard J.M., Dostal J. (1992) Zr/Hf fractionation in intraplate basaltic rocks: carbonate metasomatism in the mantle source. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **56**, 2417–2423.
- Girnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P., Gerdes A., Höfer H.E. (2013) Trace element partitioning between mantle minerals and silico–carbonate melts at 6–12 GPa and applications to mantle metasomatism and kimberlite genesis. *Lithos.* **160–161**, 183–200.
- Green D.H., Wallace M.E. (1988) Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts, *Nature.* **336**, 459–462.
- Green T.H. (1994) Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis—Sedona 16 years later. *Chem. Geol.* **117**, 1–36.
- Guo J., Green T.H. (1989) Barium partitioning between alkali feldspar and silicate liquid at high temperature and pressure. *Contrib. Mineral. Petrol.* **102**, 328–335.
- Hanson B., Jones J.H. (1998) The systematics of Cr³⁺ and Cr²⁺ partitioning between olivine and liquid in the presence of spinel. *Am. Mineral.* **83**, 669–684.
- Harrison W.J. (1981) Partition coefficients for REE between garnets and liquids: implications of non-Henry's law behaviour for models of basalt origin and evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **45**, 1529–1544.
- Harrison W.J., Wood B.J. (1980) An Experimental investigation of the partitioning of REE between garnet and liquid with reference to the role of defect equilibria. *Contrib. Mineral. Petrol.* **72**, 145–155.
- Horn I., Foley S.F., Jackson S.E., Jenner G.A. (1994) Experimentally determined partitioning of high field strength and selected transition elements between spinel and basaltic melt. *Chem. Geol.* **117**, 193–218.
- Irber W. (1999) The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **63**, 489–508.
- Irving A.J. (1978) A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**, 743–770.
- Jacobs M.H.G., Schmid-Fetzer R., van den Berg A.P. (2019) Thermophysical properties and phase diagrams in the system MgO–SiO₂–FeO at upper mantle and transition zone conditions derived from a multiple-Einstein method. *Phys. Chem. Minerals.* **46**, 513–534.
- Jones J.H. (1984) Temperature- and pressure-independent correlations of olivine–liquid partition coefficients and their application to trace element partitioning. *Contrib. Mineral. Petrol.* **88**, 126–132.
- Kagi H., Dohmoto Y., Takano S., Masuda A. (1993) Tetrad effect in lanthanide partitioning between calcium sulfate crystal and its saturated solution. *Chem. Geol.* **107**, 71–82.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.N., Streckeisen, A. and Zanettin, B. (1986) *A Chemical*

Classification of Volcanic Rock Based on Total Silica Diagram. *Journal of Petrology*, 27, 745–750.

- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.N., Streckeisen, A. and Zanettin, B. (1986) A Chemical Classification of Volcanic Rock Based on Total Silica Diagram. *Journal of Petrology*, **27**, 745-750.
- Le Bas M.J., Le Maitre R.N., Streckeisen A., Zanettin B. (1986) A Chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J. Petrol.* **27**, 745-750.
- Li C., Ripley E.M. (2010) The relative effects of composition and temperature on olivine-liquid Ni partitioning: Statistical deconvolution and implications for petrologic modeling. *Chem. Geol.* **275**, 99-104.
- Mallmann G., O'Neill H.St.C. (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**, 933-949.
- Masuda A., Kawakami O., Dohmoto Y., Takenaka T. (1987) Lanthanide tetrad effects in nature: Two mutually opposite types W and M. *Geochem. J.* **21**, 119-124.
- Mibe K., Orihashi Y., Nakai S., Fujii T. (2006) Element partitioning between transition-zone minerals and ultramafic melt under hydrous conditions. *Geophys. Res. Lett.* **33**, L16307.
<https://doi.org/10.1029/2006GL026999>
- Navrotsky A. (1978) Thermodynamics of element partitioning: (1) Systematics of transition metals in crystalline and molten silicates and (2) defect chemistry and "the Henry's law problem". *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**, 887-902.
- Nielsen, R.L. (1988) A model for the simulation of combined major and trace element liquid lines of descent. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **52**, 27-38.
- Nielsen R.L. (1992) BIGD.FOR: A Fortran program to calculate trace-element partition coefficients for natural mafic and intermediate composition magmas. *Comput. Geosci.* **18**, 773-788.
- Prowatke S., Klemme S. (2006) Rare earth element partitioning between titanite and silicate melts: Henry's law revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 4997-5012.
- Roeder P.L., Emslie R.F. (1970) Olivine-liquid equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.* **29**, 275-289.
- Rudnick R.L., McDonough W.F., Chappell B.W. (1993) Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **114**, 463-475.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingwell D.B. (2005) Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**, 2847-2860.
- Wood B.J., Blundy J.D. (2014) Trace element partitioning: The influences of ionic radius, cation charge, pressure, and temperature. *Treatise on Geochemistry* 2nd. ed. **3**, 421-448.
- Woodland A.B., Bulatov V.K., Brey G.P., Gurnis A.V., Höfer H.E., Gerdes A. (2018) Subduction factory in an ampoule: Experiments on sediment-peridotite interaction under temperature gradient conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **223**, 319-349.
- Yaxley G.M., Crawford A.J., Green D.H. (1991) Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.* **107**, 305-317.

ИЗОТОПНАЯ (Sm–Nd) И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ (Nb/Y–Zr/Y) СИСТЕМАТИКА БАЗИТ-ГИПЕРБАЗИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ СИХОТЭ-АЛИНЯ¹

© 2023 г. В. Т. Казаченко^{а, *}, Е. В. Перевозникова^{а, **}

^аДальневосточный геологический институт ДВО РАН,
проспект 100-летия Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: vkazachenko@mail.ru

**e-mail: elenavalper@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.03.2022 г.

После доработки 15.09.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

В работе показана возможность использования диаграмм $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ –Sm/Nd и Nb/Y–Zr/Y для систематики базит-гипербазитовых комплексов Сихотэ-Алиня разного возраста: палеозойского (калиновский), кембрийского (сергеевский и владими́ро-александровский), юрского и палеоценового. Положение точек пород калиновского, сергеевского и владими́ро-александровского комплексов указывает на мантийный резервуар, близкий к примитивной мантии (BSE), с производными которой нередко связано сульфидное с Cu, Ni, Co и платиноидами оруденение. Положение точек метабазитов авдокимовского комплекса и перидотитовых пород массива Дальнего Кута на диаграммах $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ –Sm/Nd и Nb/Y–Zr/Y свидетельствует об источнике, близком к деплетированной мантии и перспективах обнаружения хромитового с платиноидами оруденения. Точки пород палеоценовых эксплозивных структур Сихотэ-Алиня на диаграмме Nb/Y–Zr/Y располагаются на тренде рециклированной коры в качестве источника вещества. Этим объясняется щелочной (до субщелочного) характер магматизма и высокая газонасыщенность магм. Характерным является сходство строения эксплозивных структур с лампроитовыми трубками, присутствие в их составе пород, по геохимии и минералогии близких как к лампроитам, так и к кимберлитам.

Ключевые слова: мантийные источники, офиолиты, габброиды, эксплозивные структуры, Сихотэ-Алинь

DOI: 10.31857/S0016752523040064, **EDN:** JKWVTJ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших проблем петрологии магматических комплексов является выяснение источников вещества. Для региональной геологии большое значение имеет систематика магматических пород по источникам вещества, способствующая решению вопросов образования и эволюции крупных геологических структур, металлогении и прогноза месторождений полезных ископаемых. Актуальность обозначенной выше проблемы определяется практически полным отсутствием достоверных сведений об источниках вещества базит-гипербазитовых комплексов Сихотэ-Алиня. Последнее обстоятельство связано со слабой степенью изученности пород современными геохимическими и изотопными методами. До насто-

ящего времени отсутствовали изотопные данные, за исключением единичных определений изотопных отношений Sm и Nd (Крук и др., 2014) и Rb и Sr (Коваленко, Давыдов, 1991) в породах сергеевского комплекса. В геохимическом отношении в достаточной мере охарактеризованы только юрский меймечит-пикритовый и позднемiocен-плиоценовый платобазальтовый комплексы (Геодинамика..., 2006).

Современные представления о мантийных резервуарах, служивших источниками вещества магматических пород, базируются на результатах изучения Sm–Nd, U–Pb, Rb–Sr и некоторых других изотопных систем в хондритовых метеоритах, а также в молодых магматических породах (DePaolo, Wasserburg, 1976; Hamet et al., 1978; Jacobsen, Wasserburg, 1980; DePaolo et al., 1991). В последнем случае принимается во внимание практическая идентичность изотопных характеристик ис-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752523040064 для авторизованных пользователей.

точников вещества и характеристик генетически связанных с ними молодых магматических пород из-за незначительного времени, прошедшего с момента образования последних.

При анализе эволюции Sm–Nd изотопной системы в качестве мантийного резервуара принимается примитивная мантия или валовый состав силикатной Земли (BSE), который обычно принято отождествлять с однородным хондритовым резервуаром (CHUR) с современными значениями $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1967$ ($\text{Sm}/\text{Nd} = 0.325$) и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512638$ (Wasserburg et al., 1981; Фор, 1989). Мантийный резервуар с более высокими (относительно CHUR) значениями $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и $\epsilon_{\text{Nd}} > 0$ рассматривается как деплетированная мантия (DM). Преобладает мнение, что часть легких REE из нее была вынесена при частичном плавлении в процессе образования земной коры (Hofmann, 1988), но некоторые ученые склонны связывать образование DM с процессами обособления ядра от CHUR 4.5–4.3 млрд лет назад (Allegre et al., 2001; Попов, 2003).

Кроме примитивной и деплетированной мантий существуют и другие мантийные резервуары (Zindler, Hart, 1986) – обогащенная мантия (EM) (с пониженными относительно CHUR значениями $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и $\epsilon_{\text{Nd}} < 0$), HIMU (аномально обогащенный U и Th относительно Pb), PREMA (Prevalent Mantle) (преобладающая мантия) (Zindler, Hart, 1986) и другие, образование которых обычно трактуется с позиций динамической модели взаимодействия коры и мантии (Hart, 1984).

Для идентификации основных мантийных и иных источников (DM, PM, EM и др.) наряду с изотопными отношениями широко применяются также геохимические параметры и построенные с их использованием разнообразные геохимические диаграммы. В данной работе для этих целей использованы диаграммы $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ –Sm/Nd и Zr/Y–Nb/Y, позволяющие получать согласующиеся между собой выводы.

Основной целью данных исследований являлась систематика базит-гипербазитовых комплексов Сихотэ-Алиня по источникам магм (на основе изотопных и геохимических данных) и предварительная общая оценка перспектив обнаружения генетически связанных с ними месторождений полезных ископаемых. Основными задачами исследований являлись: 1) выявление на основе собственных и литературных данных закономерностей в изменении изотопных (Nd) и геохимических (Sm/Nd, Nb/Y, Zr/Y) параметров базит-гипербазитовых комплексов, однозначно указывающих на тот или иной мантийный источник вещества; 2) выяснение возможной металлогенической специализации базит-гипербазитовых комплексов в зависимости от типа мантийного источника.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ ИЗУЧЕННЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Основные и ультраосновные породы играют определяющую роль в некоторых магматических комплексах Сихотэ-Алиня: древних калиновском (палеозой), сергеевском (кембрий?) и владими́ро-александровском (кембрий?), юрском меймечит-пикритовом, палеоценовом ультраосновном-среднем (щелочном-субщелочном) и позднемиоцен-плиоценовом платобазальтовом. Авторами непосредственно изучены породы калиновского, сергеевского, владими́ро-александровского и палеоценового комплексов, а также перидотитового массива окрестностей села Дальний Кут неизвестного возраста, которые, главным образом, и рассматриваются в данной публикации.

Габброиды сергеевского и калиновского комплексов слагают две цепочки аллохтонов (Казаченко и др., 2015), вблизи восточной и западной границ Самаркинского террейна (рис.1), соответственно. Самый крупный аллохтон восточной цепочки, расположенный на юге Сихотэ-Алиня, известен в качестве Окраинско-Сергеевского террейна. Значительную часть этого террейна слагают габброиды сергеевского и рвущие их позднекембрийские-раннеордовикские гранито-гнейсы таудеминского комплексов (Ханчук, 2000; Коваленко, Давыдов, 1991; Крук и др., 2014). Габброиды содержат тектонические блоки (размером до 1×3 км) и ксенолиты глубоко метаморфизованных пород авдокимовского комплекса. Он представлен амфиболитами, плагиоклаз-амфиболовыми и кварц-плагиоклазовыми сланцами, кальцифирами (Коваленко, Давыдов, 1991), а также другими породами, иногда сохранившими структурные признаки габброидов или базальтов. На габброидах сергеевского комплекса залегают верхнедевонские туфы (Синица, 2004), а на гранитах – пермские морские, наземные, вулканические и осадочные отложения (Ханчук, 2000). На древних породах Окраинско-Сергеевского террейна сформировались палеозойские рифовые массивы Таухинского террейна (Казаченко и др., 2015). Габброиды сергеевского комплекса считаются метагаббро (Коваленко, Давыдов, 1991) или амфиболовыми габбро- и диорито-гнейсами (Ханчук, 2000). По данным С.М. Синицы (Синица, 2004) по химическому составу они относятся к ряду “габбро-кварцевый диорит”. Породы метаморфизованы в эпидот-амфиболитовой фации (Коваленко, Давыдов, 1991) и во многих случаях имеют гнейсовидную или полосчатую текстуру, обусловленную изменчивостью количественных соотношений амфибола и плагиоклаза. Для пород сергеевского комплекса являются характерными зоны дробления, перекристаллизации и ре-

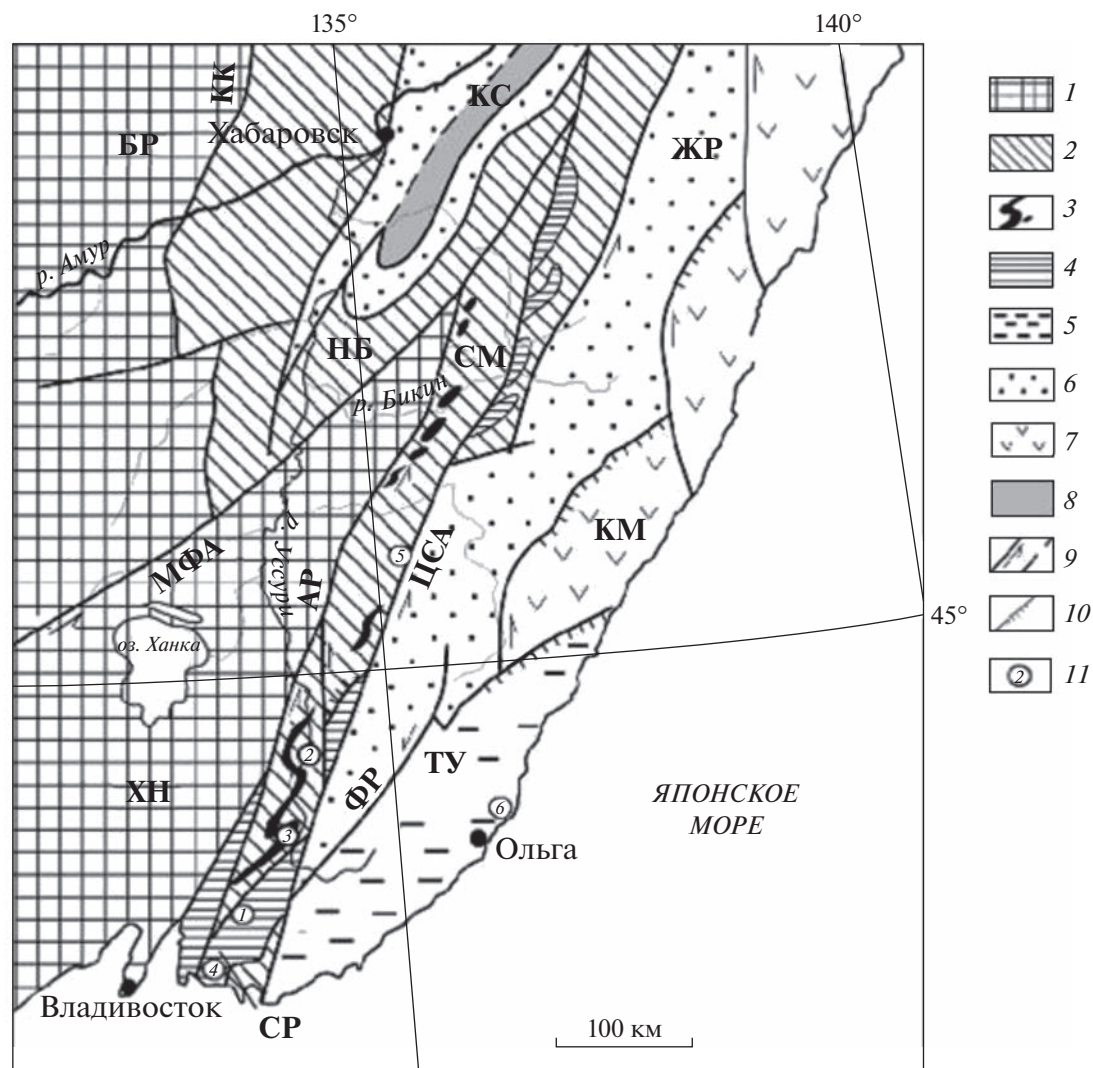


Рис. 1. Положение изученных объектов в Сихотэ-Алине. Тектоническая основа по Ханчуку А.И. (Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России, 2006) с авторскими изменениями. 1 – ХН – Ханкайский массив, БР – Буринский массив; 2 – юрские террейны (фрагменты аккреционных призм); СМ – Самаркинский, НБ – Наданьхада-Бикинский; 3 – калиновские габброиды (девон?); 4 – Окраинско-Сергеевский террейн (СР) и его фрагменты, включенные в структуры юрской аккреционной призмы и испытавшие вместе с ними цикл син- и постааккреционных преобразований; 5, 6 – раннемеловые террейны-фрагменты: 5 – неокомовской аккреционной призмы (ТУ – Таухинский); 6 – приконтинентального спредингового турбидитового бассейна (ЖР – Журавлевско-Амурский); 7 – баррем-альбской островодужной системы (КМ – Кемский); 8 – альбской аккреционной призмы (КС – Киселевско-Маноминский); 9 – левые сдвиги, в том числе: КК – Куканский, АР – Арсеньевский, МФА – Мишань-Фушуньский (Алчанский), ЦСА – Центральный Сихотэ-Алинский, ФР – Фурмановский; 10 – надвиги; 11 – места отбора образцов: 1 – окрестности с. Сергеевка (породы сергеевского и авдокимовского комплексов), 2 – окрестности с. Каменка (сергеевский и авдокимовский комплексы), 3 – окрестности с. Верхняя Бреевка (бреевский карьер, калиновский комплекс), 4 – окрестности с. Владимиро-Александровское (Владими́ро-Александровский массив), 5 – окрестности с. Дальний Кут (массив Дальнего Кута), 6 – Мокрушинская площадь (палеоценовый комплекс, эксплозивная структура).

тропоградного метаморфизма в условиях фации зеленых сланцев (Крук и др., 2018), как правило, конформные полосчатости. Согласно С.М. Синице (Синица, 2004), габброиды сергеевского комплекса имеют додевонский возраст, так как в некоторых местах выступают из-под базальных девонских отложений. Окраинско-Сергеевский террейн образует тектонические покровы и клиппы на Самаркинском террейне юрской аккрецион-

ной призмы и совместно с последним смят в складки (Ханчук, 2000). На юге Окраинско-Сергеевского террейна присутствуют выходы серпентинитового меланжа (бухты Мелководная, Каплунова и др.) и перидотитового Владимиро-Александровского массива, а в северной части расположен базит-гипербазитовый массив ключа Кириенкова. Владимиро-Александровский расслоенный массив ($0.1\text{--}0.7 \times 3$ км) сложен, главным об-

разом, перидотитами, пироксенитами и габбро. Снизу вверх оливиновые разности сменяются пироксен-роговообманковыми, а наиболее поздние габброидные, троктолитовые и анортозитовые разности образуют маломощные (10–20 см) полосы и, иногда, секущие жилы (Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1000000 (третье поколение). Лист (L-(52), 53; (K-52, 53) — оз. Ханка. Объяснительная записка. — СПб.: картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2011. 684 с). Радиологический возраст пород (К—Аг метод) составляет 563 и 572 млн лет, на основании чего возраст принимается как кембрийский. Породы Владимиро-Александровского массива по Р.А. Октябрьскому прорывают габброиды сергеевского комплекса (Октябрьский, 1971), однако, по современным представлениям, они слагают тектоническую пластину (Государственная геологическая карта РФ, 2011). Аллохтоны относимого к среднему палеозою калиновского комплекса (Самаркинский, Чугуевский, Бреевский и др.) состоят из сильно измененных кортландитов, верлитов, вебстеритов, пироксенитов, габброноритов, норитов, габбро, дунитов, троктолитов и лерцолитов (Октябрьский, 1971). По данным А.И. Ханчука и С.В. Высоцкого (Ханчук, Высоцкий, 2016), в пределах аллохтонов сохранились фрагменты разрезов. Их нижние части сложены серпентинизированными гарцбургитами и дунитами. Выше залегают плагиоклазовые дуниты, верлиты, клинопироксениты, троктолиты и оливиновые габбронориты. Габброидная часть разреза представлена двупироксеновыми и клинопироксеновыми габбро. Первичные взаимоотношения между отдельными частями ассоциации, которую упомянутые выше авторы относят к офиолитовой, нарушены наложенными тектоническими процессами (Ханчук и др., 1989). В Бреевском аллохтоне, в нижней части разреза залегают серпентинизированные дуниты и лерцолиты, которые выше через плагиоклазовые перидотиты постепенно переходят в троктолиты с полосчатой текстурой, в верхней части распространены полосчатые роговообманковые габбро-нориты и габбро (Щека и др., 1973). В переходной зоне присутствуют тела верлитов и пироксенитов. Разнообразные по форме жилы и тела габбро-пегматитов пересекают породы расслоенного комплекса. По наиболее ранним представлениям калиновские габброиды и габброиды Украинско-Сергеевского террейна слагали единый комплекс меланократового основания, на котором были заложены структуры Сихотэ-Алиня. По А.И. Ханчуку габброиды калиновского комплекса образовались в основании океанического плато (Ханчук, Панченко, 1991). По результатам предыдущих исследований (Казаченко и др., 2015) габброиды сергеевского и калиновского комплексов, а также породы Владимиро-Александровского массива имеют об-

щий мантийный источник магматического материала — примитивную мантию (BSE). Значения возраста габброидов, полученные методами абсолютной геохронологии, изменяются в широких пределах. Для сергеевского комплекса они составляют около 2.1 млрд лет (Rb—Sr метод, Коваленко, Давыдов, 1991), 463.1 млн лет и 1.9 млрд лет (возраст циркона, U—Pb метод, Аленичева и др., 2009), 486.2 млн лет (возраст метаморфизма и мигматизации по амфиболу из жилы лейкосомы мигматита, Ag—Ag метод, Крук и др., 2011), 479–489 млн лет (возраст цирконов, U—Pb метод, Крук, 2018) и др. Для калиновского комплекса указывались значения 410 млн лет (возраст роговой обманки из пегматоидного габбро, K—Ag метод, Кемкин, Ханчук, 1993), 230 млн лет (возраст роговой обманки из метагаббро, K—Ag метод, Ishiwatari, Tsujimori, 2003) и 255 млн лет (возраст циркона, U—Pb метод; близкие значения получены Ag—Ag методом для плагиоклаза, амфибола и биотита, а также амфибола и ортопироксена в одной навеске из амфиболового габбро, Голич, Высоцкий, 2020).

Базит-гипербазитовый массив окрестностей села Дальний Кут сложен однообразными серпентинизированными оливинитами и дунитами (Щека и др., 1973). В его краевых частях встречается клинопироксен, слагающий иногда мономинеральные мелкозернистые гнезда и жилоподобные сегрегации с эмульсионной вкрапленностью сульфидов. Изредка встречаются секущие жилы крупнокристаллического пироксенита. Вдоль разрывных тектонических нарушений породы массива были подвергнуты интенсивной карбонатизации, а по богатым клинопироксеном участкам образовались мономинеральные зоны, состоящие из пренита или датолита.

Палеоценовые эксплозивные структуры, сложенные породами ультраосновного-среднего и субщелочного-щелочного состава (Перевозникова и др., 2018), с которыми связаны родингиты и Au—Pd—Pt минерализация (Перевозникова, Казаченко, 2017), присутствуют на Мокрушинской и Широкопаднинской площадях Ольгинского рудного района (рис. 1). Они сложены флюидолитами, лампроитоподобными флогопит-оливиновыми, а также слюдисто-полевошпатовыми (расслоенными) и амфибол-полевошпатовыми породами, которые по минеральному составу, в основном, соответствуют керсантитам, минеттам и амфиболовым лампрофитам, но отличаются от классических представителей этих пород текстурными и структурными особенностями. К этому же комплексу относятся субщелочные горнблендиты и карбонатитоподобные породы. K—Ag возраст флогопита из флогопит-оливиновых пород составляет 64.03 ± 3.2 млн лет (Перевозникова и др., 2018). Близкие к нему значения возраста получены K—Ag методом (по породам) для слюдисто-полевошпатовых пород (59.7 ± 1.9 ; 56.7 ± 1.9 ; 61.8 ± 1.9). Име-

ющиеся в настоящее время данные (Казаченко и др., 2019) указывают на присутствие в Таухинском террейне палеоценовых структур, содержащих все основные элементы трубок взрыва – диатремы (флюидолиты и карбонатитоподобные породы), жерла (горнблендиты, слюдисто-полевошпатовые и амфибол-полевошпатовые породы), а также корневой части, представленной дайками флогопит-оливиновых пород.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для минералогических и геохимических исследований были использованы представительные образцы и пробы магматических пород. Определение содержаний редких элементов (табл. 1) выполнено в лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Agilent 7500 с (Agilent Technologies, США). Особенностью пробоподготовки являлось сплавление навески с метабора́том лития. В качестве внутренних стандартов использовались In и Bi при конечной концентрации их в растворе 10 ppb. Для контроля качества результатов измерений применялись стандартные образцы состава горных пород: JG-3, JB-3, JA-2 Геологической службы Японии и СГ-3 (ГСО № 3333-85), СТ-2 А (ГСО № 8671-2005), Россия. Значения относительного среднеквадратичного отклонения для большинства элементов составляют 5–15% (для Hf – 15–20%), что соответствует критериям качества выполнения элементного анализа, принятых в геохимических исследованиях. Пределы обнаружения составляли (г/г): Y, Nb, La, Ce – 0.01, Zr – 0.02, Pr, Sm, Eu, Tb, Er, Yb, Lu – 0.002, Nd – 0.005, Gd, Ho, Tm – 0.003, Dy – 0.001, Hf – 0.004, Cr – 0.9, Co – 0.03, Ni, Zn – 0.3, Cu – 0.1.

Пробоподготовка и измерения изотопного состава Nd в породах сергеевского, владимиро-александровского и калиновского комплексов (табл. 1) выполнены в Геологическом институте Кольского научного центра РАН по методике, описанной в (Кунакузин и др., 2015). Для химического разложения проб использовалась навеска массой 50–100 мг, к которой добавлялось соответствующее количество раствора смешанного трассера ^{149}Sm – ^{150}Nd . После этого она обрабатывалась концентрированной плавиковой кислотой (5–10 мл) и выдерживалась сначала 1.5–2 ч при комнатной температуре, а затем в тefлоновом вкладыше автоклава в сушильном шкафу при температуре 170°C в течение нескольких часов. После разложения выпаривали досуха HF и образовавшиеся фториды переводили в хлориды путем упаривания образца 2–3 раза в 4.5–6 N HCl. Сухой остаток растворяли в 1 мл 2.3 N HCl и загружали на первую хроматографическую колонку с катионитом Dowex 50W-8 (200–400 меш). Выде-

ленную с применением ступенчатого элюирования 2.3 и 4.5 N HCl фракцию РЗЭ выпаривали досуха, растворяли в 0.1 N HCl и загружали на вторую колонку с ионитом HDEHP на твердом носителе KEL-F. Отобранные фракции Sm и Nd выпаривали, после чего они уже были готовы для последующего масс-спектрометрического анализа. Анализы выполнялись на 7-канальном твердофазном масс-спектрометре Finnigan-MAT 262 (RPQ) в статическом двухленточном режиме с использованием ренийевых и танталовых лент. Среднее значение отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в стандарте LaJolla за периоды измерений составило 0.511835 ± 18 (N = 15). Погрешность измерения изотопного состава Nd в индивидуальном анализе не превышала 0.004%. Холостое внутрилабораторное загрязнение по Nd и Sm составляло 0.3 и 0.06 нг, соответственно, а точность определения их концентраций – $\pm 0.5\%$. Изотопные отношения нормализованы по $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ и пересчитаны на принятую величину $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в стандарте LaJolla = 0.511860.

Определение изотопного состава Nd в породах палеоценового комплекса (табл. 2) проводилось в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (г. Санкт-Петербург) на многоколлекторном твердофазном масс-спектрометре Triton по методике, описанной в (Саватенков и др., 2004). Разложение образцов в присутствии Rb-Sr и Sm-Nd трассера проводилось смесью концентрированных кислот HF и HNO₃ в пропорции 5 : 1 при температуре 115°C в течение 48 ч в плотно закрытых тefлоновых бюксах. Фториды, оставшиеся после разложения и выпаривания, удалялись концентрированной HCl на горячей плитке. Химическое разделение Rb, Sr и РЗЭ проводилось на стандартных катионообменных колонках (Bio-Rad AG 50 Wx8-200-400 mesh) объемом 2 мл с последующей очисткой стронция на этих же колонках. Sm и Nd из фракции РЗЭ выделялись по методике, описанной в (Richard et al., 1976).

Воспроизводимость результатов определения концентраций Sm и Nd, вычисленная на основании многократных анализов стандарта BCR-1, составляла $\pm 0.5\%$, а величина холостого опыта – 0.5 нг, соответственно. В результате анализа стандартного образца BCR-1 (по 6 измерениям) получены следующие значения: [Nd] = 28.13 мкг/г, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512642 \pm 14$. За период измерений величина $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в стандарте La Jolla составила 0.511847 ± 8 (2σ, 12 измерений). Изотопный состав Nd нормализован по величине $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ и приведен к табличному значению стандарта La Jolla $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511860$.

Диагностика минералов производилась под микроскопом в проходящем и отраженном свете и подтверждалась определением их составов. Анализы минералов (в аншлифах) выполнены в

Таблица 1. Содержание некоторых редких элементов в габброидах Сихотэ-Алиня, г/т

Элемент	Проба														
	C-10-09-Б	C-10-12-В	C-10-12-Д	C-10-18	C-10-26-А	C-10-08-Д	C-10-26-Б	C-10-19	C-10-08-Е	C-10-09-А	Л-10-2-В	Л-10-2-Г	Л-10-1	Л-10-1-А	ВА-1
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Y	28.11	21.35	11.88	15.02	37.24	18.42	36.79	29.39	29.08	35.12	21.06	20.79	54.21	52.41	3.689
Zr	191.9	32.33	14.77	82.34	152.2	52.54	69.64	79.14	70.79	83.09	803.2	519.7	132.3	137.5	9.924
Nb	20.62	4.528	1.008	2.714	7.295	3.890	4.672	1.236	2.014	2.386	3.440	4.541	2.806	3.326	0.4606
Nd	25.14	18.55	5.555	10.25	32.10	13.77	26.91	7.655	11.38	9.326	17.35	19.29	12.86	13.291	2.310
Sm	5.054	4.402	1.787	2.197	6.624	2.827	6.794	2.686	3.305	3.073	4.008	4.059	4.472	4.652	0.5156
Cr	556.8	237.1	28.57	96.20	294.7	116.2	62.55	381.0	160.2	250.8	27.72	30.12	153.1	0.4718	262.2
Co	35.76	39.05	37.27	45.40	31.39	36.22	29.49	52.30	39.04	50.82	13.39	14.37	43.92	54.11	109.5
Ni	178.6	26.42	31.35	5.703	51.70	28.43	6.89	53.40	20.60	57.75	5.244	4.219	49.95	0.4718	311.3
Cu	63.81	76.96	66.36	27.73	21.50	41.22	24.89	45.61	62.07	555.1	19.22	11.21	42.97	54.11	10.28
Zn	88.18	76.43	22.34	87.93	80.28	73.61	79.83	70.48	71.31	234.2	56.11	55.61	88.01	0.4718	71.43
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	0.512518	0.512435	0.512554	0.512407	0.512466	0.512424	0.512335	0.513103	0.512972	0.513141	0.512575	0.512547	0.513214	0.513171	0.512596
Err	10	5	14	9	10	4	16	18	3	10	11	10	5	7	17

Элемент	Проба														
	ВА-6	ВА-11	ВА-12	ВА-13	12_6_6	12_6_2	12_6_8	12_6_10	12_6_11	12_6_15	12_7_1	12_6_16	12_6_20	12_Дк_2	12_Дк_3
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Y	0.5662	1.094	0.4115	1.149	1.569	1.576	3.406	17.94	13.10	9.138	11.48	1.031	2.333	5.213	2.528
Zr	2.052	2.072	2.130	4.704	1.241	1.028	3.298	11.89	16.76	5.367	6.557	1.277	3.272	13.44	3.446
Nb	0.1398	0.1461	0.1354	0.1974	0.1203	0.0524	0.2254	0.8825	1.103	0.4625	0.5195	0.2059	1.070	0.673	0.058
Nd	0.5445	0.6155	0.7995	1.369	0.7120	0.3801	1.593	6.316	5.651	3.358	3.587	0.6610	1.209	3.574	1.344
Sm	0.0946	0.1786	0.0880	0.2135	0.2963	0.1256	0.7952	3.051	2.201	1.569	2.174	0.2053	0.6412	1.475	0.4376
Cr	498.3	481.3	68.80	96.10	463	528.4	420.4	78	457	27.10	19.10	46.80	563.5	1252	3331
Co	119.15	163.4	11.77	44.11	99.23	124.4	51.93	46.90	63.78	38.98	35.34	41.03	107.1	105.0	147.0
Ni	512.7	694.2	48.70	161.3	397.8	551.4	182.0	58.50	185.9	69.20	43.40	159.3	411.4	1149	1241
Cu	15.99	17.91	32.15	38.71	5.050	36.20	34.85	105.9	108.9	226.2	129.1	43.80	107.8	685.6	653.6
Zn	89.33	107.4	18.86	33.83	35.69	48.64	32.59	59.64	46.69	23.40	23.50	26.25	58.64	71.54	83.79
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	0.512510	0.512646	0.512464	0.512562	0.512681	0.512668	0.512626	0.512635	0.512727	0.512711	0.512689	0.512423	0.512639	0.512777	0.512929
Err	18	15	18	14	19	13	4	13	5	13	18	16	18	19	5

Примечания. 1–10 – Украинско-Сергеевский террейн: габбро (1–6) и троктолит (?) (7) сергеевского комплекса и базиты (8–10) авдокимовского комплекса из включений (см. текст); 11–14 – Каменский аллохтон: габбро (11, 12) сергеевского комплекса и породы (13, 14) авдокимовского комплекса из включений (см. текст), 15–32 – габброиды: владими́ро-александровские (15–20), боре́вские (21–29) и окрестностей с. Дальний Кут (30–32). Использованы измеренные отношения изотопов и концен-трации элементов. Аналитики: Н.В. Зарубина, Ю.М. Иванова, М.Г. Блохин.

Таблица 2. Результаты Sm–Nd изотопного анализа палеоценовых магматических пород Мокрушинской площади

№	№ пробы	Nd, мкг/г	Sm, мкг/г	Sm/Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	+/–2σ
1	17	18.449	5.035	0.2729	0.512877	8
2	М-11-31-Б	57.570	12.440	0.2161	0.512519	2
3	М-86-31	0.775	0.222	0.2865	0.512607	10
4	11-28	76.869	15.385	0.2001	0.512788	4
5	11-29	88.319	17.640	0.1997	0.512791	3
6	М-11-Л 1	51.519	10.855	0.2107	0.512807	5
7	М-11-104	52.420	11.520	0.2198	0.512785	8

Примечания. 1 – горнблендит, 2 – амфибол-полевошпатовая порода, 3 – флогопит-оливиновая порода, 4–7 – слюдисто-полевошпатовые породы. Использованы измеренные отношения изотопов.

ДВГИ ДВО РАН на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA8100 с тремя волновыми спектрометрами и энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCAx-sight (табл. 3–6) при ускоряющем напряжении 20 kV и токе 1×10^{-8} А. Содержания всех элементов определялись с помощью ЭДС. Угол отбора излучения составлял 45°, локальность анализа – 1 мкм. Количественный анализ производился по процедуре PhyRoZ (стандартной программе энергодисперсионного анализатора Link ISIS) с применением пользовательского (не заводского) набора эталонов. Стандартами являлись: на O, Mg, Si, Ca – CaMgSi₂O₆ (голубой диопсид); F, Ba – BaF₂; Na, Al – NaAlSi₃O₈ (альбит); P – InP; S, Fe – FeS₂; Cl – Cs₂ReCl₆; K – KNbO₃; Cr – Cr₂O₃; Mn, Ti – MnTiO₃; Co – Co (металл); V – V (металл); Zn – ZnS; Zr – ZrSiO₄; Hf – Hf₂O₃; La – LaPO₄; Ce – CePO₄; Nd – NdPO₄; Pr – PrPO₄; Pt – Pt (металл).

Аналитическая погрешность (относительное стандартное отклонение) не превышала: 1) при концентрациях элемента от 1 до 5 мас. % – ±10 отн. %; 2) от 5 до 10 мас. % – ±5 отн. %; 3) свыше 10 мас. % – ±2 отн. %. Предел обнаружения, в зависимости от элемента, изменялся от 0.04 до 0.1 мас. %. Для обеспечения электропроводимости применялось графитовое напыление.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Статья базируется на результатах анализа и обобщения петрохимических, геохимических и изотопных данных, как собственных, так и заимствованных из публикаций других авторов (Геодинамика, ..., 2006; Октябрьский, 1971; Ханчук, Панченко, 1991; Коваленко, Давыдов, 1993; Сеница, 2004). Используются также материалы минералого-петрографических исследований образцов пород изученных комплексов, особенно сергеевского и авдокимовского, наиболее сильно измененных метаморфическими процессами.

Минералого-петрографическая характеристика изученных комплексов

Петрография, петрохимия и минералогия габброидов калиновского и сергеевского комплексов с разной степенью детальности рассматривались в работах Р.А. Октябрьского (Октябрьский, 1971), А.И. Ханчука с соавторами (Ханчук, Высоцкий, 2016; Ханчук, Панченко, 1991), С.В. Коваленко и И.А. Давыдова (Коваленко, Давыдов, 1991), С.Н. Сеницы (Сеница, 2004), В.Т. Казаченко с савторами (Казаченко и др., 2015) и других авторов.

Из-за метаморфизма пород Бреевского аллохтона (далее, бреевские габброиды) (калиновский комплекс) и окрестностей с. Дальний Кут, а также окрестностей сел Сергеевка и Каменка (далее, сергеевские и каменские габброиды) (Окраинско-Сergieвский террейн и Каменский аллохтон), их диагностика по минеральному составу во многих случаях затруднительна. В сергеевских и каменских габброидах (сергеевский комплекс) иногда встречаются альбит-хлорит-эпидот-амфиболовые (с Ti-магнетитом, титанитом, рутилом и апатитом) сланцы и разности, частично сохранившие структурные признаки базальтов. Эти породы, вместе с измененными габбро слагают включения в сергеевских и каменских габброидах и относятся к авдокимовскому комплексу (Коваленко, Давыдов, 1991).

Среди изученных авторами образцов габброидов сергеевского комплекса присутствуют габбро и, в меньшей мере, породы, близкие по химическому составу к троктолитам. Образцы сергеевского габбро сложены, в основном, сильно измененным, неоднородным по составу идиоморфным плагиоклазом (до 65 мол. % An) с мельчайшими включениями целъзиана и ксеноморфным паргаситом с рассеянными в них мелкими кристаллами апатита и титанита (рис. 2а). Анализы основного плагиоклаза и целъзиана из-за изменений плохо рассчитываются на кристаллохимические формулы (табл. 3). Паргасит (табл. 3) вдоль трещин и плос-

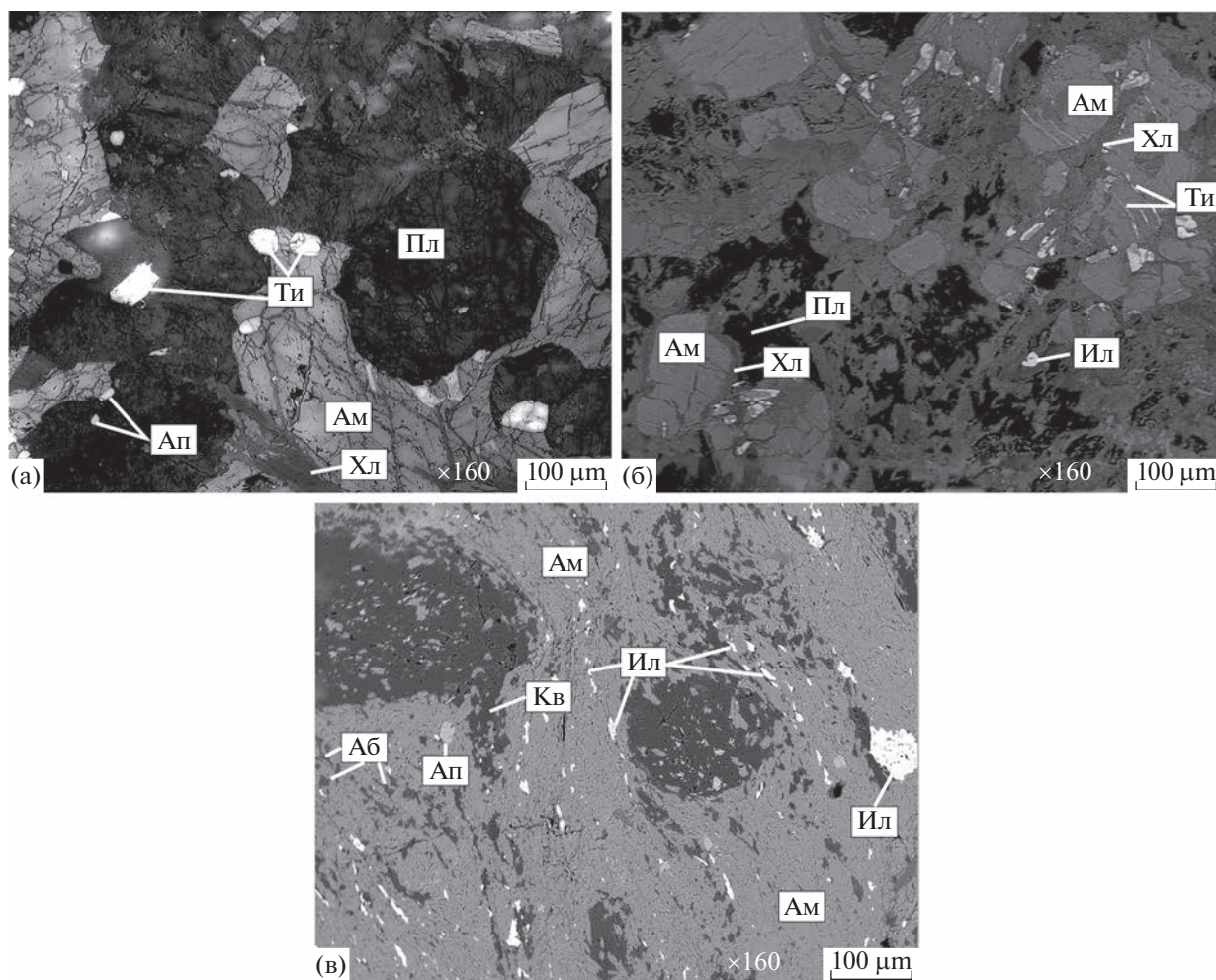


Рис. 2. Внутреннее строение древних габброидов Сихотэ-Алиня. а, б — измененное габбро сергеевского комплекса: Окраинско-Сергеевского террейна (на рис. 2б — по плоскостям спайности паргасита более светлые пластинчатые выделения сложены титанитом); в — измененная порода авдокимовского комплекса (из включений в габброидах Каменского аллохтона); символы минералов: Аб — альбит, Ам — амфибол, Ап — апатит, Ил — ильменит, Кв — кварц, Пл — плагиоклаз, Ти — титанит, Хл — хлорит.

костей спайности местами замещен хлоритом. С возрастанием степени изменения породы в паргасите появляются включения ильменита, а по плоскостям спайности — пластинки титанита (рис. 2б). Первичный плагиоклаз иногда не сохраняется, но присутствуют многочисленные участки позднего альбита и червеобразные выделения кварца. Иногда порода представлена реликтовыми кристаллами паргасита и полуразложного пироксена в мелкокристаллической массе из паргасита, пирротина ($\text{Fe}_{0.84}\text{Ni}_{0.02}\text{S}_{1.00}$), циркона, апатита, эпидота, алланиита (Се-) и титанита (с включениями ильменита). Пироксен — салит (табл. 3). Отдельные участки породы состоят из эпидота или альбита. Встречаются участки мелкокристаллического (более магнезиального по сравнению с упомянутым реликтовым) пироксена с червеобразными выделениями альбита. Циркон присутствует в виде кристаллов

диаметром доли мкм, трассирующих прерывистые линейные зонки.

Встречаются также единичные более крупные (диаметром 100–150 мкм) кристаллы. Измененная порода сергеевского комплекса, по содержанию SiO_2 и Al_2O_3 близкая к троктолиту, сложена паргаситом с включениями измененного плагиоклаза непостоянного состава (75–46 мол. % An) и его богатой Ва разновидностью (табл. 3). Во всем объеме породы присутствует “сыпь” из мельчайших выделений ильменита и апатита. Встречаются также эпидот, ильменит, апатит, V-содержащий титанит, пирит и пирротин. Габбро Каменского аллохтона сложено андезин-лабрадором и ферропаргаситом (табл. 4). Встречаются циркон, фтор- и гидроксилapatит, ильменит, хлорит, эпидот и другие минералы. Обнаружено мелкое зерно платины, возможно, содержащей некоторое количество Fe.

Таблица 3. Химический состав минералов габбро и троктолитов (?) сергеевского комплекса (Украинско-Сергеевский террейн), мас. %

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	Минерал	Формула
1	44.56	1.47	9.72	14.15	0.49	12.25	11.74	2.02	0.51	96.91	Паргасит	(Na _{0,46} K _{0,10}) _{0,56} (Ca _{1,87} Na _{0,13}) _{2,00} (Fe _{1,76} Mg _{2,71} Mn _{0,06} Ti _{0,16} Al _{0,31}) _{5,00} (Si _{6,61} Al _{1,39}) _{8,00} O ₂₂ (OH) ₂
2	45.65	–	29.67	–	–	–	12.17	3.49	–	90.98	Плагноклаз	(Ca _{0,64} Na _{0,34}) _{0,98} Al _{1,02} (Si _{2,27} Al _{0,73}) _{3,00} O ₈
3	37.51	–	23.54	–	–	–	0.56	1.00	3.24	84.96	Цельзиан	(Ba _{0,47} Ca _{0,04} K _{0,26} Na _{0,13}) _{0,90} Al _{1,10} (Si _{2,35} Al _{0,65}) _{3,00} O ₈
4	51.91	–	0.90	7.58	0.36	12.62	24.27	0.45	–	98.09	Пироксен	(Ca _{0,99} Na _{0,03}) _{1,02} (Mg _{0,72} Fe _{0,24} Mn _{0,01} Al _{0,01}) _{0,98} (Si _{1,97} Al _{0,03}) _{2,00} O ₆
5	50.39	–	1.89	14.41	–	8.80	23.84	0.66	–	100.00	Пироксен	(Na _{0,05} Ca _{0,97}) _{1,02} (Mg _{0,50} Fe _{0,46} Al _{0,02}) _{0,98} (Si _{1,93} Al _{0,07}) _{2,00} O ₆
6	36.73	–	24.46	10.16	–	–	23.33	–	–	94.68	Эпидот	Ca _{2,02} (Fe _{0,69} Al _{2,33}) _{3,02} Si _{2,96} O ₁₂ (OH)
7	32.01	–	18.79	10.71	–	0.88	14.57	–	–	92.96	Алланит	(Ca _{1,46} Ce _{0,30} La _{0,19} Nd _{0,05}) _{2,00} (Mg _{0,12} Fe _{0,84} Al _{2,06}) _{3,02} Si _{2,98} O ₁₂ (OH)
8	–	51.89	–	44.29	3.10	–	0.66	–	–	99.94	Ильменит	(Fe _{0,93} Mn _{0,07} Ca _{0,02}) _{1,02} Ti _{0,98} O ₃
9	40.10	1.73	14.8	16.76	0.28	9.81	11.55	2.32	0.91	98.26	Паргасит	(Na _{0,50} K _{0,17}) _{0,67} (Ca _{1,83} Na _{0,17}) _{2,00} (Mg _{2,17} Fe _{2,08} Mn _{0,03} Al _{0,53} Ti _{0,19}) _{5,00} (Si _{5,94} Al _{2,06}) _{8,00} O ₂₂ (OH) ₂
10	39.49	–	30.18	–	–	–	7.7	0.82	1.65	94.19	Плагноклаз	(Na _{0,09} K _{0,11} Ca _{0,46} Ba _{0,30}) _{0,96} Al _{1,04} (Si _{2,13} Al _{0,87}) _{3,00} O ₈
11	47.58	–	32.84	0.29	–	–	16.19	2.98	–	99.88	Плагноклаз	(Ca _{0,79} Na _{0,26}) _{1,05} (Al _{0,94} Fe _{0,01}) _{0,95} (Si _{2,18} Al _{0,82}) _{3,00} O ₈
12	29.05	40.43	2.36	1.31	–	–	27.74	–	–	101.63	Титанит	Ca _{0,95} (Ti _{0,97} Al _{0,09} Fe _{0,04} V _{0,02}) _{1,12} Si _{0,93} O ₄ O _{0,85} (OH) _{0,15}

Примечания. Кроме того, в анализах: 3 – 19.11BaO, 7 – 5.53La₂O₃, 1.59Nd₂O₃ и 8.88Ce₂O₃, 10 – 14.36BaO, 12 – 0.74V₂O₅; 1–8 – габбро (2, 3 – обр. С-10-12В; прочие – обр. С-10-26А); 9–12 – троктолит (?) (обр. С-10-26Б).

Порядковые номера соответствуют номерам точек, в которых производились анализы. Здесь и далее названия амфиболов приведены в соответствии с номенклатурой, принятой комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (Leake, 1997).

Таблица 4. Результаты изучения составов минералов габбро сергеевского комплекса (Каменский аллохтон) с помощью рентгеноспектрального микроанализатора, мас. %

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Pt	Сумма	Минерал	Формула
1	39.51	0.62	14.87	19.46	0.38	7.46	11.89	1.76	0.79	—	—	96.74	Ферропаргасит	(Na _{0.46} K _{0.15}) _{0.61} (Ca _{1.94} Na _{0.06}) _{2.00} (Mg _{1.70} Fe _{2.48} Mn _{0.05} Al _{0.70} Ti _{0.07}) _{5.00} (Si _{6.02} Al _{1.98}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂
2	53.82	—	27.84	0.62	—	—	14.37	5.61	—	—	—	102.26	Плагноклаз	(Na _{0.48} Ca _{0.68}) _{1.16} (Al _{0.82} Fe _{0.02}) _{0.84} (Si _{2.37} Al _{0.63})O ₈
3	57.46	—	25.94	—	—	—	8.51	7.06	—	—	—	98.97	Плагноклаз	(Na _{0.61} Ca _{0.41}) _{1.02} Al _{0.98} (Si _{2.59} Al _{0.40}) _{3.00} O ₈
4	60.16	—	25.41	—	—	—	1.44	7.7	3.53	—	—	98.24	Анальцим (?)	(K _{0.15} Ca _{0.05}) _{0.20} Na _{0.50} Al _{1.00} Si _{2.00} O ₆ *H ₂ O
5	24.55	—	20.08	26.71	0.46	14.38	—	—	—	—	—	86.18	Хлорит	(Mg _{2.33} Fe _{2.43} Mn _{0.04} Al _{1.09}) _{5.89} Al(Si _{2.67} Al _{0.33}) _{3.00} O ₁₀ (OH) ₈
6	37.05	—	25.34	9.51	—	—	24.16	—	—	—	—	96.06	Эпидот	Ca _{2.05} (Al _{2.37} Fe _{0.63}) _{3.00} Si _{2.95} O ₁₂ (OH)
7	0.74	—	—	—	—	—	55.91	—	—	41.95	—	101.79*	Апатит	Ca _{5.02} (PO ₄) _{2.98} F _{0.88} (OH) _{0.12}
8	—	—	—	—	—	—	56.62	—	—	42.83	—	99.45	Апатит	Ca _{5.01} (PO ₄) _{2.99} (OH)
9	0.57	—	—	—	—	—	55.06	—	—	41.89	—	99.94**	Апатит	(Ca _{4.98} Sc _{0.03}) _{5.01} (PO ₄) _{2.99} F _{0.44} Cl _{0.04} (OH) _{0.52}
10	25.72	—	9.57	8.56	—	0.9	6.45	2.52	0.25	—	48.44	102.41	Платина	Pt _{1.00}

Примечания. Кроме того, в анализках: 7 — 3.19F, 9 — 1.64F, 0.31Cl и 0.47Sc₂O₃, * —O=F₂, Σ = 101.79–1.34 = 100.45, ** —O=(F + Cl)₂, Σ = 99.94–0.76 = 99.18. Все железо как двухвалентное. Обр. Л1–10–2в. Порядковые номера соответствуют номерам точек, в которых производились анализы.

Габбро из включений в сергеевских габброидах метаморфизованы и в некоторых случаях почти превращены в сланцы. Эти породы, вероятно, совсем не содержащие первичных минералов, сложены, главным образом, амфиболом переменного состава — от чермакита и феррочермакита до магнезиальной роговой обманки, альбитом, хлоритом, эпидотом и пренитом (табл. 5). Встречаются V-, Cr- и Co-содержащий титаномагнетит, магнетит, рутил, пирит, апатит и кальцит. В магнезиальной роговой обманке иногда присутствуют кристаллы V-содержащего титанита (с включениями ильменита) и более раннего чермакита с решеткой распада твердого раствора, выполненной ильменитом. По амфиболу обеих генераций развиты хлорит, эпидот и альбит-эпидотовые агрегаты с мелкими зернами циркона, вкрапленностью и гнездами пирротина и халькопирита. Ильменит иногда образует каемки замещения вокруг кристаллов рутила. Альбит содержит до 5 мол. % анортитового минала. Базальты из включений в сергеевских габброидах нацело превращены в амфибол-альбит-хлоритовую породу с большим количеством мелких выделений магнетита, включениями титанита (табл. 5), апатита, рутила, циркона и прожилками хлорит-эпидотового состава. Встречаются крупные кальцитовые участки с халькопиритом. Габбро из включений в габброидах Каменского аллохтона сложены амфиболом, состав которого изменяется от чермакита до эденита, альбитом-олигоклазом (1–14 мол. % An), хлоритом, эпидотом, магнетитом, ильменитом, V-содержащими титаномагнетитом (табл. 6) и титанитом, а также апатитом и бастнезитом. Отличительной особенностью, по сравнению с габбро из включений в сергеевских габброидах, является только присутствие фтористой разновидности апатита и редкоземельного карбоната. Иногда эти породы в результате метаморфизма практически превращены в ильменит (титаномагнетит)-альбит-хлорит-амфиболовые сланцы (рис. 2в). Отдельные прослои имеют титанит-магнетит-амфиболовый (с эпидотом и кварцем), амфибол-эпидотовый (с магнетитом), кварц-эпидотовый и магнетит-амфибол-кварц-эпидотовый состав. Встречаются прожилки кальцита.

Вультрабазитах Бреевского аллохтона и окрестностей с. Дальний Кут из первичных минералов лишь изредка встречаются реликтовые оливин, пироксен и шпинель. Первичный плагиоклаз обычно нацело замещен смесью кварца, альбита, слюды, карбоната и других минералов. В изначальном богатых оливином разностях резко преобладают серпентин и магнетит. Для остальных характерно обилие роговой обманки в виде крупных таблитчатых кристаллов и более мелких, явно более поздних выделений.

Эксплозивные структуры Мокрушинской и Широкопаднинской площадей Ольгинского района сложены породами палеоценового комплекса

(Перевозникова и др., 2018). Флогопит-оливиновые породы дайковой фации содержат фенокристаллы, представленные богатым Cl флогопитом, титаномагнетитом, богатым Mn ильменитом и Cl-содержащим F-апатитом. Основная масса сложена марганцовистым гортонолитом, богатым Cl флогопитом, пирофанитом и Cl-содержащим F-апатитом. В породах присутствует комплекс более поздних минералов — серпентин, тальк, карбонаты, магнетит, хлорит, брейтгауптит, кобальтин, соединения Bi и Te, палладистое и т. н. “медистое золото”, выполняющие межзерновое пространство, маломощные зонки эксплозивного дробления и прожилки. Слюдисто-полевошпатовые породы жерловой фации характеризуются присутствием автолитов. Главными минералами являются биотит, плагиоклаз, калиевый полевой шпат; второстепенными — марганцовистый ильменит, титанит, магнетит, апатит, алланит, циркон и монацит. Эти щелочные породы слагают расслоенные тела. Состав прослоев изменяется от слюдистого до полевошпатового с небольшим количеством слюды. Горнблендиты жерловой фации, содержащие автолиты и обломки рутил-титанитовых симплектитов, сложены Cl-содержащим амфиболом паргасит-актинолитового состава. Горнблендиты содержат зерна марганцовистого ильменита, V-содержащего рутила и титанита. Амфибол-полевошпатовые породы жерловой фации состоят из фенокристаллов амфибола и амфибол-полевошпатовой (лабрадор-битовнитовой) основной массы с обильными выделениями ильменита. В карбонатитоподобных породах встречаются кристаллы богатого V и Zn хромшпинелида и V-, Cr-, Zn-содержащего магнетита, а также прожилки и гнезда обогащенного V и Cr хлорита. Флюидолиты внешне напоминают туфы, туффизиты, туфобрекчии и брекчии с обломками осадочных и магматических пород. Цемент флюидолитов состоит из раздробленного и перекристаллизованного материала осадочных пород или представляет собой продукты кристаллизации “кашицы” или “грязевой” смеси, состоящие из мелких обломков пород, зерен калиевого полевого шпата, плагиоклаза, кварца и других минералов в калишпатовой матрице. Родингитовые ассоциации развивались по раздробленным микрокристаллическим амфибол-полевошпатовым породам и горнблендитам жерловых фаций, по магматическому цементу брекчий с обломками вмещающих осадочных пород и по присутствующим в флюидолитах обломкам горнблендитов. Присутствуют, кроме того, небольшие тела массивных родингитов в осадочных отложениях, образовавшиеся в результате замещения мелких интрузивных тел основного состава. Родингиты сложены пироксеном, гранатом, везувианом, эпидотом, пренитом, амфиболом, хлоритом, плагиоклазом, калиевым полевым шпатом, апатитом, цирконом, титанитом и другими минералами.

Таблица 5. Химический состав минералов из пород авдикимовского комплекса (Окраинско-Сергеевский террейн), мас. %

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	V ₂ O ₃	Total	Минерал	Формула
1	41.43	2.11	9.83	19.40	0.57	8.18	9.28	2.55	—	93.35	Чермакит	Na _{0,32} (Ca _{1,55} Na _{0,45}) _{2,00} (Fe _{2,51} Mg _{1,90} Mn _{0,08} Al _{0,26} Ti _{0,25}) _{5,00} (Si _{6,45} Al _{1,55}) _{8,00} O ₂₂ (OH) ₂
2	44.83	1.1	7.3	14.47	0.35	12.19	9.32	1.89	—	91.45	Магнезиальная роговая обманка	Na _{0,09} (Ca _{1,33} Na _{0,47}) _{2,00} (Fe _{1,85} Mg _{2,78} Al _{0,19} Mn _{0,05} Ti _{0,13}) _{5,00} (Si _{6,87} Al _{1,13}) _{8,00} O ₂₂ (OH) ₂
3	49.41	0.46	2.2	7.88	—	16.17	19.25	—	—	95.66	Пироксен	(Ca _{0,80} Mg _{0,93} Fe _{0,25} Ti _{0,01} Cr _{0,01}) _{2,00} (Si _{1,90} Al _{0,10}) _{2,00} O ₆
4	41.63	—	22.26	2.63	—	1.06	23.85	—	—	91.43	Пренит	(Ca _{1,84} Mg _{0,11}) _{1,95} (Al _{1,89} Fe _{0,16}) _{2,05} Si _{3,00} O ₁₀ (OH) ₂
5	23.74	—	18.56	29.32	0.4	7.58	—	—	—	79.60	Хлорит	(Fe _{2,93} Mn _{0,04} Mg _{1,36} Al _{1,48}) _{5,83} Al _{1,00} (Si _{2,85} Al _{0,15}) _{4,00} O ₁₀ (OH) ₈
6	28.82	25.95	4.88	4.87	—	1.61	23.46	—	1.12	90.71	Титанит	(Ca _{0,87} Mg _{0,08}) _{0,95} (Ti _{0,68} Al _{0,20} Fe _{0,14} V _{0,03}) _{1,05} Si _{1,00} O ₄ O _{0,63} (OH) _{0,37}
7	45.69	0.36	10.32	13.68	—	12.44	10.24	2.65	—	95.62	Магнезиальная роговая обманка	(Na _{0,38} K _{0,03}) _{0,43} (Ca _{1,62} Na _{0,38}) _{2,00} (Mg _{2,74} Fe _{1,69} Al _{0,53} Ti _{0,04}) _{5,00} (Si _{6,74} Al _{1,26}) _{8,00} O ₂₂ (OH) ₂
8	37.52	—	22.41	13.52	0.61	—	23.15	—	—	97.21	Эпилот	(Ca _{1,97} Mn _{0,03}) _{2,00} (Al _{2,10} Fe _{0,89} Mn _{0,01}) _{3,00} Si _{3,00} O ₁₂ (OH)
9	27.13	—	19.26	22.1	0.35	18.22	—	—	—	87.30	Хлорит	(Fe _{1,93} Mn _{0,03} Mg _{2,83} Co _{0,02} Al _{1,18}) _{5,99} Al _{1,00} (Si _{2,82} Al _{0,18}) _{4,00} O ₁₀ (OH) ₈
10	30.59	34.04	2.54	2.28	—	0.85	26.88	—	—	97.18	Титанит	(Ca _{0,95} Mg _{0,04}) _{0,99} (Ti _{0,84} Al _{0,10} Fe _{0,06}) _{1,00} Si _{1,01} O ₄ O _{0,84} (OH) _{0,16}
11	—	11.98	—	78.08	—	—	—	—	0.71	91.27	Магнетит	(Fe _{2,60} Ti _{0,36} V _{0,02} Co _{0,02}) _{3,00} O ₄
12	49.62	—	4.62	16.04	0.51	12.79	12.25	0.64	—	96.47	Магнезиальная роговая обманка	Na _{0,19} (Ca _{1,94} Na _{0,06}) _{2,00} (Mg _{2,83} Fe _{1,98} Mn _{0,06} Al _{0,13}) _{5,00} (Si _{7,33} Al _{0,67}) _{8,00} O ₂₂ (OH) ₂
13	41.04	1.53	12.95	20.32	0.54	7.68	11.4	1.72	—	97.18	Феррочермакит	(Na _{0,36} K _{0,14}) _{0,50} (Ca _{1,84} Na _{0,16}) _{2,00} (Mg _{1,71} Fe _{2,56} Mn _{0,07} Al _{0,48} Ti _{0,18}) _{5,00} (Si _{6,18} Al _{1,82}) _{8,00} O ₂₂ (OH) ₂
14	65.89	—	20.3	0.98	—	—	1.25	10.92	—	99.34	Альбит	(Na _{0,94} Ca _{0,06}) _{1,00} (Al _{0,98} Fe _{0,04}) _{1,02} (Si _{2,92} Al _{0,08}) _{3,00} O ₈
15	28.69	—	17.4	21.23	0.51	18.96	—	—	—	86.79	Хлорит	(Fe _{1,83} Mn _{0,06} Mg _{2,94} Co _{0,02} Al _{1,11}) _{5,96} Al _{1,00} (Si _{2,98} Al _{0,02}) _{4,00} O ₁₀ (OH) ₈
16	30.69	30.52	4.31	2.84	—	0.66	27.26	—	—	96.28	Титанит	(Ca _{0,96} Mg _{0,03}) _{0,99} (Ti _{0,75} Al _{0,17} Fe _{0,08}) _{1,00} Si _{1,01} O ₄ O _{0,75} (OH) _{0,25}

Примечания. Кроме того, в анализах: 3 – 0.29Cr₂O₃, 7 – 0.24K₂O, 9 и 11 – 0.24 и 0.50CoO, соответственно; 1–6 – измененное габбро (обр. С-10-08Е), 7–11 – измененный базальт (С-10-19А), прочие – сланец (С-10-09А).
Все железо как двухвалентное. Порядковые номера соответствуют номерам точек, в которых производились анализы.

Таблица 6. Химический состав минералов габбро авдокимовского комплекса из включений (Каменский аллохтон), мас. %

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Минерал	Формула
1	43.12	0.31	11.24	19.66	0.31	10.02	11.03	1.40	0.30	97.39	Чермакит	(Na _{0.14} K _{0.06}) _{0.20} (Ca _{1.74} Na _{0.26}) _{2.00} (Fe _{2.42} Mg _{2.21} Mn _{0.04} Al _{0.30} Ti _{0.03}) _{5.00} (Si _{6.35} Al _{1.65}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂
2	45.41	0.41	8.78	16.52	0.38	11.98	11.54	1.56	0.43	97.01	Магнезиальная роговая обманка	(Na _{0.37} K _{0.08}) _{0.45} (Ca _{1.83} Na _{0.17}) _{2.00} (Fe _{2.04} Mg _{2.63} Mn _{0.05} Al _{0.23} Ti _{0.05}) _{5.00} (Si _{6.70} Al _{1.30}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂
3	38.08	–	23.59	12.04	0.36	–	23.91	–	–	97.98	Эпидот	Ca _{2.01} (Al _{2.18} Fe _{0.79} Mn _{0.02}) _{2.99} Si _{3.00} O ₁₂ (OH)
4	27.14	–	20.46	22.40	–	17.74	–	–	–	87.74	Хлорит	(Mg _{2.73} Fe _{1.93} Al _{1.29}) _{5.95} Al _{1.00} (Si _{2.80} Al _{0.20}) _{3.00} O ₁₀ (OH) ₈
5	26.74	–	15.84	26.15	0.51	13.97	0.19	–	–	83.40	Хлорит	(Mg _{2.34} Fe _{2.46} Mn _{0.05} Al _{1.10}) _{5.85} Al _{1.00} Si _{3.00} O ₁₀ (OH) ₈
6	–	–	–	0.34	–	–	56.30	–	–	102.80*	Апатит	Ca _{5.01} (PO ₄) _{2.99} F _{0.96} (OH) _{0.04}
7	–	44.44	–	52.74	2.24	–	–	–	–	99.42	Ильменит	(Fe _{1.11} Mn _{0.05}) _{1.16} (TiO ₃) _{0.84}
8	27.37	36.47	0.88	1.56	–	–	28.60	–	–	95.83	Титанит	Ca _{1.04} (Ti _{0.93} Fe _{0.04} Al _{0.04} Sc _{0.01} V _{0.01}) _{1.03} Si _{0.93} O ₄ O _{0.90} (OH) _{0.10}
9	0.86	8.94	–	80.61	–	–	0.91	–	–	92.00	Магнетит	(Fe _{2.71} Ti _{0.27} V _{0.02}) _{3.00} O ₄

Примечания. 6 – 3.64F и 42.52P₂O₅, 8 – 0.56V₂O₅ и 0.39Sc₂O₃, 9 – 0.68V₂O₅;* – O=F₂; Σ = 102.80 – 1.53 = 101.27; 2, 5, 6, 8, 9 – обр. Л-10-1, прочие – обр. Л-10-1А. Все железо как двухвалентное. Порядковые номера соответствуют номерам точек, в которых производились анализы.

Подробно породы палеоценового комплекса рассмотрены в предыдущих публикациях (Казаченко и др., 2013; Перевозникова и др., 2018; Перевозникова, Казаченко, 2017; Казаченко и др., 2019).

Результаты петрохимических, геохимических и изотопных исследований

В результате выполненных в последние годы исследований определены содержания породообразующих и редких элементов (Приложение, табл. 1–5), и изотопные отношения Nd (табл. 1, 2) в базитах и ультрабазитах массивов Владимиро-Александровский и Дальнего Кута, сергеевского, авдокимовского и калиновского комплексов, а также в породах палеоценовых эксплозивных структур Сихотэ-Алиня. Базиты сергеевского и калиновского комплексов относятся преимущественно к толеитовой и высококалиевой известково-щелочной сериям. На разнообразных петрохимических диаграммах (Приложение, рис. 1) габброиды Владимиро-Александровского массива, калиновского и сергеевского комплексов обычно образуют три общих тренда или поля — ультрабазитов малоглиноземистой (дунит-перидотит-пироксенитовой) и глиноземистой (дунит-троктолит-анортозитовой) серий, а также габбро, базальтов и диабазов. Судя по REE-спектрам для пород Владимиро-Александровского массива, сергеевских и каменных габброидов характерно обогащение легкими REE относительно тяжелых, а для присутствующих в них включений базитов авдокимовского комплекса, а также для ультрабазитов Бреевского аллохтона и дунитового массива с. Дальний Кут — тяжелыми относительно легких (Приложение, рис. 2, табл. 4). Ультрабазиты Бреевского аллохтона отличаются от основных пород окрестностей с. Сергеевка и Каменка высокими содержаниями Cr, Ni, Cu, Zn (табл. 1).

Состав слагающих палеоценовые эксплозивные структуры магматических пород, согласно петрохимическим данным (Приложение, табл. 2, 3) изменяется от ультраосновного до среднего и от субщелочного до щелочного (Приложение, рис. 3). Магматические породы характеризуются преобладанием K над Na ($K_2O/Na_2O = 1.1–10.2$, а иногда и более). За редким исключением, они обогащены Cl, содержание которого иногда достигает 0.77 мас. %. Породам палеоценового комплекса свойственно переменное, но в целом высокое содержание Fe, Ti и P, постоянное наличие Cl (десятичные доли мас. %) в слюдах, амфиболах и в апатите.

Флогопит-оливиновые породы дайковой фации относятся к щелочным ультраосновным, ультражелезистым и высокомагнезиальным породам калиевой серии ($K_2O/Na_2O \geq 9$). Для них характерно низкое содержание TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , CaO и Na_2O и необычайно высокое содержание

MnO (Приложение, табл. 2, 3). Флогопит-оливиновые породы обогащены Cl, Co, Ni, Zn, Nb, Rb, Zr, Sn и Ba (Приложение, табл. 5).

Слюдисто-полевошпатовые породы слагают расслоенные тела с мощностью прослоев от десятых долей мм до нескольких десятков см. Минеральный состав прослоев изменяется от слюдистого до полевошпатового с небольшим количеством слюды (Приложение, рис. 4). Химический состав прослоев изучен на микроанализаторе методом многократного площадного сканирования разных участков и определения средних содержаний породообразующих оксидов (Приложение, табл. 2). Согласно полученным данным (Приложение, табл. 2, 3), слюдисто-полевошпатовые породы, отличающиеся низким содержанием MgO , переменным, но в целом высоким содержанием ($FeO + Fe_2O_3$), P_2O_5 и TiO_2 , располагаются в поле щелочных пород (Приложение, рис. 3). Калий обычно преобладает над Na ($K_2O/Na_2O = 1.01–6.57$), но встречаются и обратные соотношения. Эти породы являются продуктами кристаллизации не расслоенной магмы основного состава (поле I на рис. 3 Приложения) и расслоенной в потоке — на ультраосновную богатую летучими и Fe (поле II на рис. 3 Приложения) и среднюю, бедную ими (поле III на рис. 3 Приложения) (Перевозникова и др., 2018).

Горнблендиты — субщелочные породы, обогащены Cl, V, Cr, Ni и Zn, а амфибол-полевошпатовые породы, имеющие основной состав — Ca, Ti, V, Cr, Ni, Sr, Zr, Nb, Mo, Ba, REE и W (Перевозникова и др., 2018).

Из имеющегося на данный момент авторского аналитического материала по базит-гипербазитовым комплексам Сихотэ-Алиня для данной статьи основное значение имеют величины $^{143}Nd/^{144}Nd$ и Sm/Nd , а также Zr/Y и Nb/Y , сопряженное изменение которых, как следует из анализа большого объема литературных данных (см. ниже), позволяет получить информацию об источнике вещества.

Значения $^{143}Nd/^{144}Nd$ в породах Владимиро-Александровского массива и калиновского и сергеевского комплексов изменяются в относительно небольших пределах, несколько отличаясь от современного значения в примитивной мантии (BSE), главным образом, в большую (калиновский комплекс) или меньшую (прочие) сторону. Габброиды авдокимовского комплекса из включений в породах сергеевского комплекса отличаются более высокими значениями $^{143}Nd/^{144}Nd$, в отдельных случаях приближающимися к значениям в деплетированной мантии. Породы палеоценового комплекса по значениям этого параметра занимают промежуточное положение. Для пород Владимиро-Александровского массива, калиновского комплекса и включений базитов в породах сергеевского комплекса характерным является за-

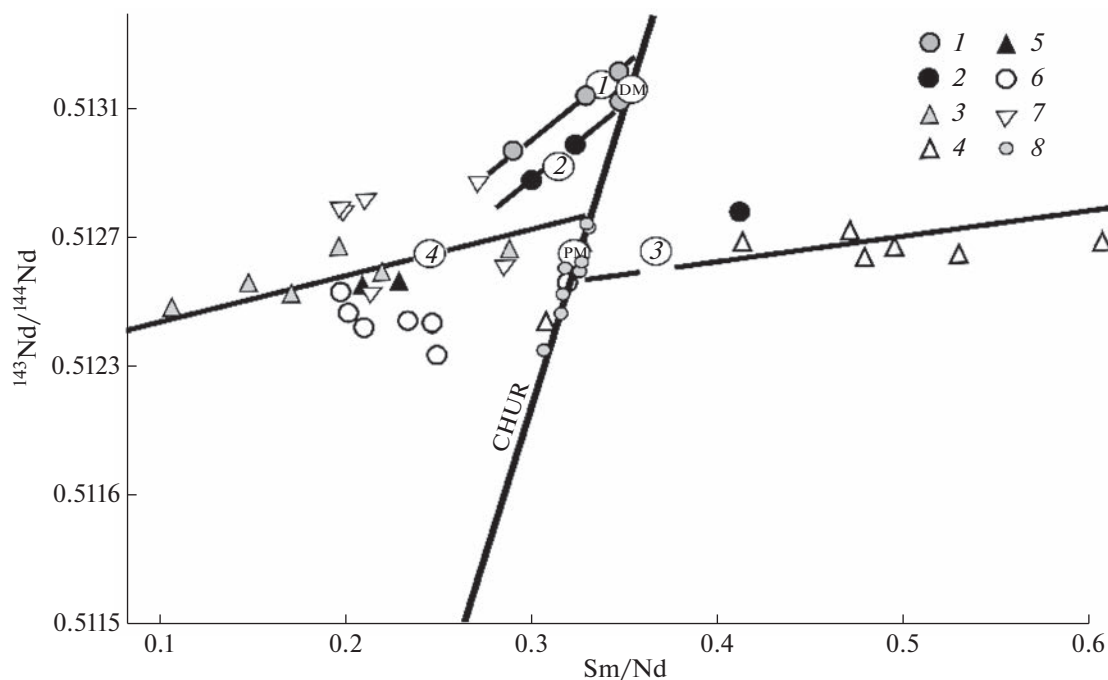


Рис. 3. Положение точек пород некоторых базит-гипербазитовых комплексов Сихотэ-Алиня на диаграмме $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ – Sm/Nd . 1, 2: Метагаббро авдокимовского комплекса из включений в базитах сергеевского комплекса (1), перидотиты массива окрестностей с. Дальний Кут (2); 3–6: дуниты, троктолиты и анортозиты Владимиро-Александровского массива (3), бреевские троктолиты, оливиниты и другие породы (4), каменные (5) и сергеевские (6) габбро; 7 – горнблендиты, флогопит-оливиновые, слюдисто-полевошпатовые, амфибол-полевошпатовые и другие породы палеоценового комплекса; 8 – хондриты по (Костицын, 2004); DM и PM (в кружках) – деплетированная по (DePaolo et al., 1991) и примитивная (Wasserburg et al., 1981) мантии, соответственно; цифры в кружках – номера трендов. Используются измеренные отношения изотопов и концентрации элементов.

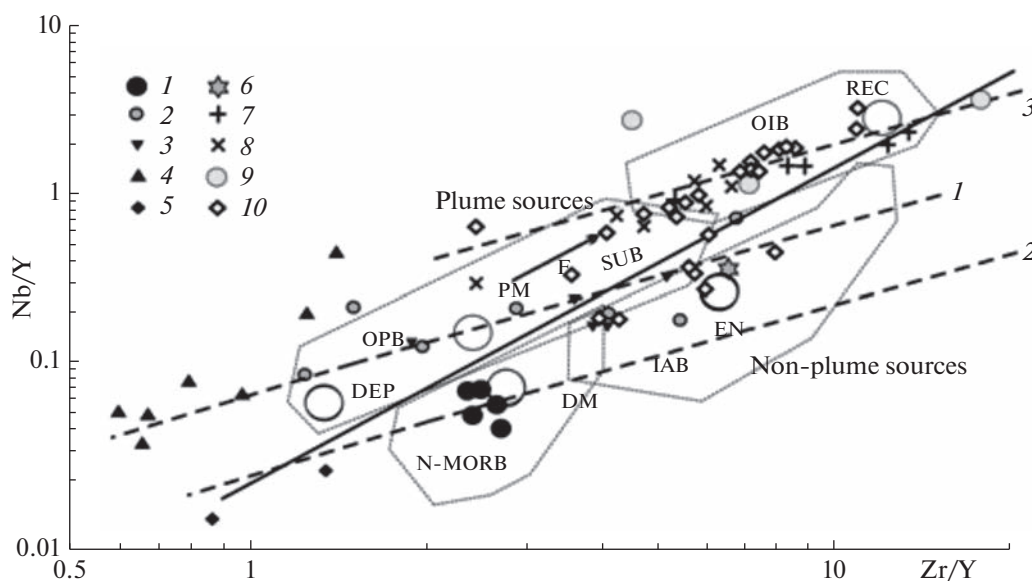


Рис. 4. Положение точек габброидов Сихотэ-Алиня на диаграмме Nb/Y – Zr/Y (Condie, 2005). 1–6 – габброиды Сихотэ-Алиня: метабазиты авдокимовского комплекса (1), сергеевские и каменные габброиды (2), габброиды владимиро-александровские (3), бреевские (4), Дальнего Кута (5), диориты бухты Мелководной (6); 7, 8 – породы взрывчатых структур палеоценового ультраосновного-среднего щелочного-субщелочного комплекса Таухинского террейна Сихотэ-Алиня (Перевозникова, Казаченко, 2017); родиниты (7) и магматические амфибол-полевошпатовые и слюдисто-полевошпатовые породы (8); 9, 10 – меймечиты (9) и платобазальты (10) Сихотэ-Алиня (Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России, 2006). Тренды 1–3 выделены на основании закономерного расположения точек пород базит-гипербазитовых комплексов на диаграммах Nb/Y – Zr/Y , построенных по литературным данным (см. ниже).

кономерное сопряженное изменение параметров $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и Sm/Nd , вследствие чего их точки на диаграмме $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}-\text{Sm}/\text{Nd}$ (рис. 3) образуют хорошо выраженные тренды. Для пород палеоценового комплекса, точки которых на диаграмме образуют поле, подобная закономерность не характерна.

Большинство точек пород авдокимовского комплекса из включений в сергеевских и каменных габброидах на диаграмме (рис. 4) размещены вблизи точки верхней деплетированной мантии (в поле N-MORB). На диаграмме, кроме того, четко проявлен тренд (1), начинающийся вблизи точки примитивной мантии, на котором располагаются все точки сергеевских габброидов и владими́ро-александровских ультрабазитов. Две точки каменных габброидов из-за высокого Zr/Y -отношения расположены примерно на продолжении этого тренда за пределами рисунка. Точки магматических пород Мокрушинской площади на диаграмме $\text{Nb}/\text{Y}-\text{Zr}/\text{Y}$ образуют тренд, начинающийся в точке рециклированной коры (рис. 4). Исключение составляют флогопит-оливиновые породы Мокрушинской площади с очень высоким значением Zr/Y (точка расположена за пределами диаграммы).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На диаграмме (рис. 5) точки пород офиолитовых комплексов, трапповых провинций, отдельных расслоенных интрузий, базальтов крупных изверженных провинций, с мантийными по авторам публикаций источниками вещества образуют две обособленные друг от друга группы хорошо выраженных трендов. Тренды начинаются (или их продолжения проходят) вблизи точки DM или РМ (в зависимости от источника магматического материала) и протягиваются в область с более высокими, характерными для реститов (Фор, 1989) и более низкими (для магматических пород) значениями $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и Sm/Nd . Магматические образования Довыренского комплекса на диаграмме образуют два тренда, соответствующих относительно близким (судя по углам наклона) по возрасту интрузивным породам и базальтам или высокотитанистым базальтам с двумя разными источниками магматического материала — сильно деплетированным (DM) и сильно обогащенным, что в полной мере соответствует выводам авторов публикации (Арискин и др., 2015). Точки подушечных лав, габбро офиолитового комплекса и породы пикробазальт-тоналитовой серии силло-дайкавого комплекса хр. Дариби образуют три отдельных тренда, указывающих на источник вещества, близкий к DM. Для пикробазальт-тоналитовой серии силло-дайкавого комплекса характерен значительный разброс точек на диаграмме из-за контаминации коровым материа-

лом (или сложного, по авторам, взаимодействия расплавов из разных источников). Точки палеозойских долеритов дайковых “роев” восточной части Фенноскандинавского щита, тоже связанных с мантийным источником магм, вместо тренда образуют поле, вытянутое в сторону точки DM. Разброс точек в этом случае связан, очевидно, с тем, что, как отмечают авторы (Арзамасцев, Ву, 2014), типичные для дайковых тел широкие вариации первичных изотопных составов Nd обусловлены, по-видимому, контаминацией коровым материалом в процессе подъема к поверхности и при консолидации в условиях относительно маломощных расколов докембрийского фундамента. Несколько различающиеся по возрасту метагабброиды, трахитоидные габбро-нориты и массивные габбро-нориты Монче-Тундры образуют самостоятельные сближенные тренды, положение которых указывает на общий источник, близкий к РМ.

Магматические породы, тренды которых на диаграмме $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}-\text{Sm}/\text{Nd}$ начинаются вблизи точки DM, отнесены авторами публикаций, в основном, к офиолитовым комплексам. На диаграмме $\text{Nb}/\text{Y}-\text{Zr}/\text{Y}$ их точки, нередко с большим разбросом, группируются около условно выделенного тренда 2 (рис. 6а), проходящего через точку DM.

Точки, относящиеся к трендам второй группы (рис. 5), включающей породы трапповых формаций, отдельных расслоенных и нерасслоенных базит-гипербазитовых интрузий и базальтов крупных изверженных провинций на диаграмме $\text{Nb}/\text{Y}-\text{Zr}/\text{Y}$ образуют хорошо выраженные тренды, начинающиеся, как правило, у точки РМ и совпадающие с условно выделяемым трендом 1. Рис. 6б, 7, 8 в качестве примеров иллюстрируют положение точек вулканических и интрузивных пород трапповой формации Норильского района, интрузивных пород массивов и даек друзитового комплекса (рис. 8а) и расслоенных массивов (рис. 8б) Карело-Кольского района, Чинейского, Дунгжугурского и Довыренского комплексов. На этом же тренде располагаются точки долеритов Кольского полуострова, пермо-триасовых базальтов Сибирской крупной изверженной провинции — по данным из работы А.Э. Исоха с соавторами (Изох и др., 2016), Онексского интрузивного комплекса трапповой формации Сибири — по данным Ю.Р. Васильева с соавторами (Васильев и др., 2008), и многих других магматических образований.

На этом же тренде, как исключение, располагаются и точки пород Дунгжугурского офиолитового комплекса (Восточные Саяны). Е.В. Скляр с соавторами (Скляр и др., 2016) отмечают, что возможной причиной формирования пород дунгжугурского офиолитового комплекса с низкими

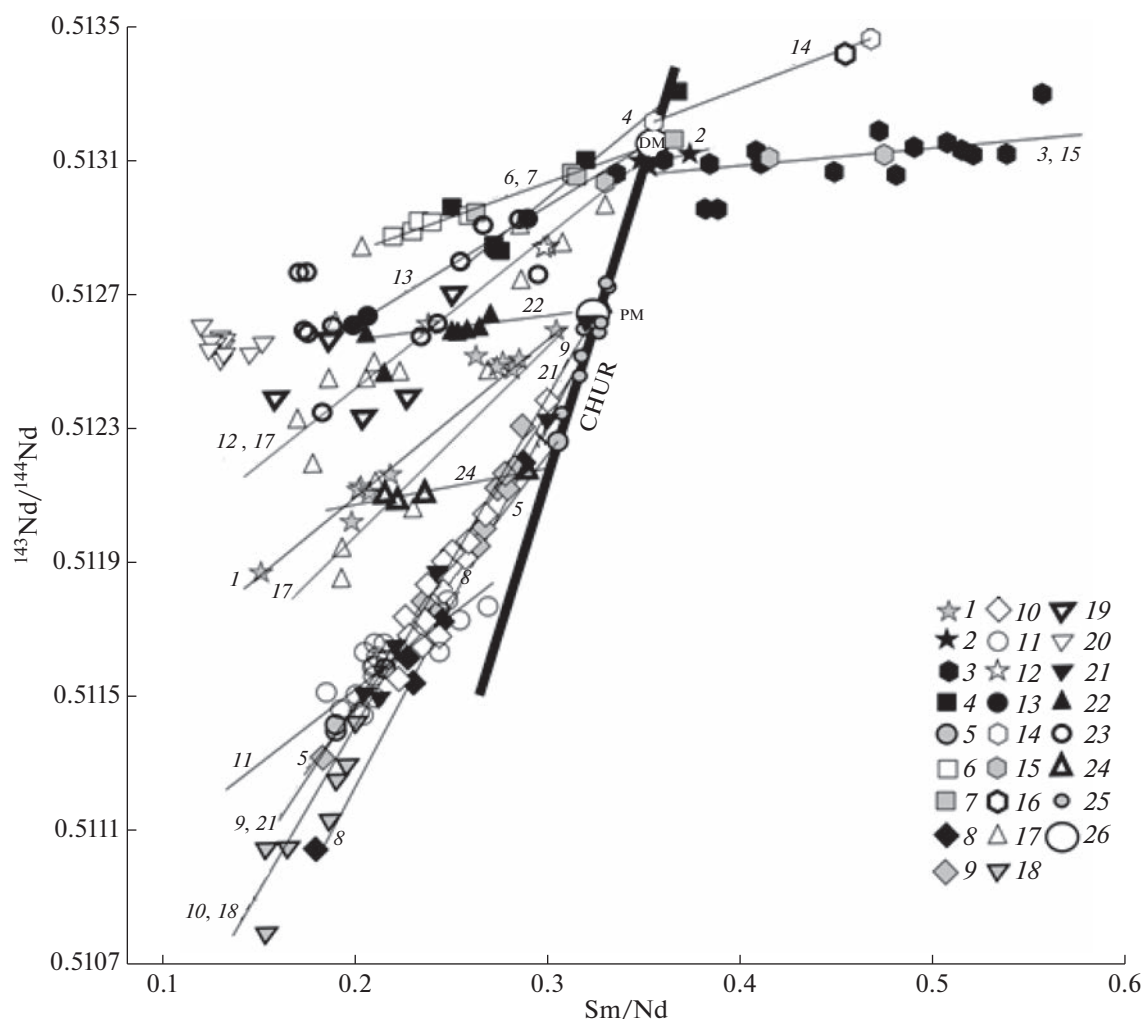


Рис. 5. Положение точек пород некоторых базит-гипербазитовых комплексов с мантийными источниками вещества на диаграмме $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ – Sm/Nd (использованы измеренные отношения изотопов и концентрации элементов). 1 – базальты, андезитобазальты, андезиты, бониниты, диабазы, габбро и другие породы Дунгжугурского офиолитового комплекса, Восточные Саяны (Скляр и др., 2016); 2 – метабазальты офиолитового комплекса Солунд-Стафьорда в Западной Норвегии (Furnes et al., 2003); 3 – габброидные (габбро-нориты, габбро) интрузии офиолитов Хигазе, Тибет (Liu et al., 2018); 4 – раннекембрийские базальты Озерной зоны Монголии (Коваленко и др., 2016); 5 – анортозиты и габбро-нориты Чинейского массива (Гонгальский, 2012); 6, 7 – Хорасюрский массив: гранитоиды, монцодиориты и плагиограниты (6) и габбро и габбро-нориты (7) (Ронкин и др., 2012), 8–10 – Монче-Тундра: метагабброиды (8), трахитоидные габбро-нориты (9) и массивные габбро-нориты (10) (Кунакузин и др., 2015); Довыренский интрузивный комплекс, Северное Прибайкалье (Арискин и др., 2015); 11, 12 – габбро-нориты, дуниты, пикродолериты, верлиты, лерцолиты, диабазы и базальты (11), высокотитанистые базальты (12); 13 – субщелочные габбро, тералиты, основные фойдолиты и карбонатиты Верхнепетропавловского щелочно-базитового интрузивного массива (Врублевский, 2015); 14–17 – породы хребта Дариби, Монголия (Коваленко и др., 2014): подушечные лавы (базальты) (14), офиолиты – габбро (15) и пироксенит (16), породы пикробазальт-тоналитовой серии силло-дайкового комплекса (базальты, пикробазальты, андезитобазальты, андезидациты, диориты, тоналиты, риолиты, диабазы, граниты, трондjemиты (17); 18 – Низъявский массив (Петровский, 2019); 19 – фойлиты, фойлит-пегматиты, щелочные сиениты и трахитобазальты Среднетатарского и Ягоднинского щелочных массивов Енисейского кряжа (Романова и др., 2012); 20 – кимберлиты Якутии (Каргин и др., 2010); 21 – плагиоклазовые лерцолиты Сорайокского и метагаббро и оливиновые габбро-нориты Пойойвского массивов Южно-Ковдорского района, Карело-Кольский регион (Кривоуцкая, 2013); 22 – габбро-долериты Хараелахского интрузива, СКВ. ЗФ-12 (Кривоуцкая, 2013); 23 – палеозойские “рои” долеритовых даек Кольского п-ва (Арзамасцев и др., 2017); 24 – толетитовые базальты Надеждинской свиты Микчангинского покрова трапповой формации Карело-Кольского района (Кривоуцкая, 2013); 25 – хондриты по (Костицын, 2004); 26 – точки мантийных источников; PM (BSE) – примитивная мантия (однородный хондритовый резервуар) (Wasserburg et al., 1981); DM – деплетированная мантия по (DePaolo et al., 1991). Номера у трендов на рисунке соответствуют номерам условных обозначений.

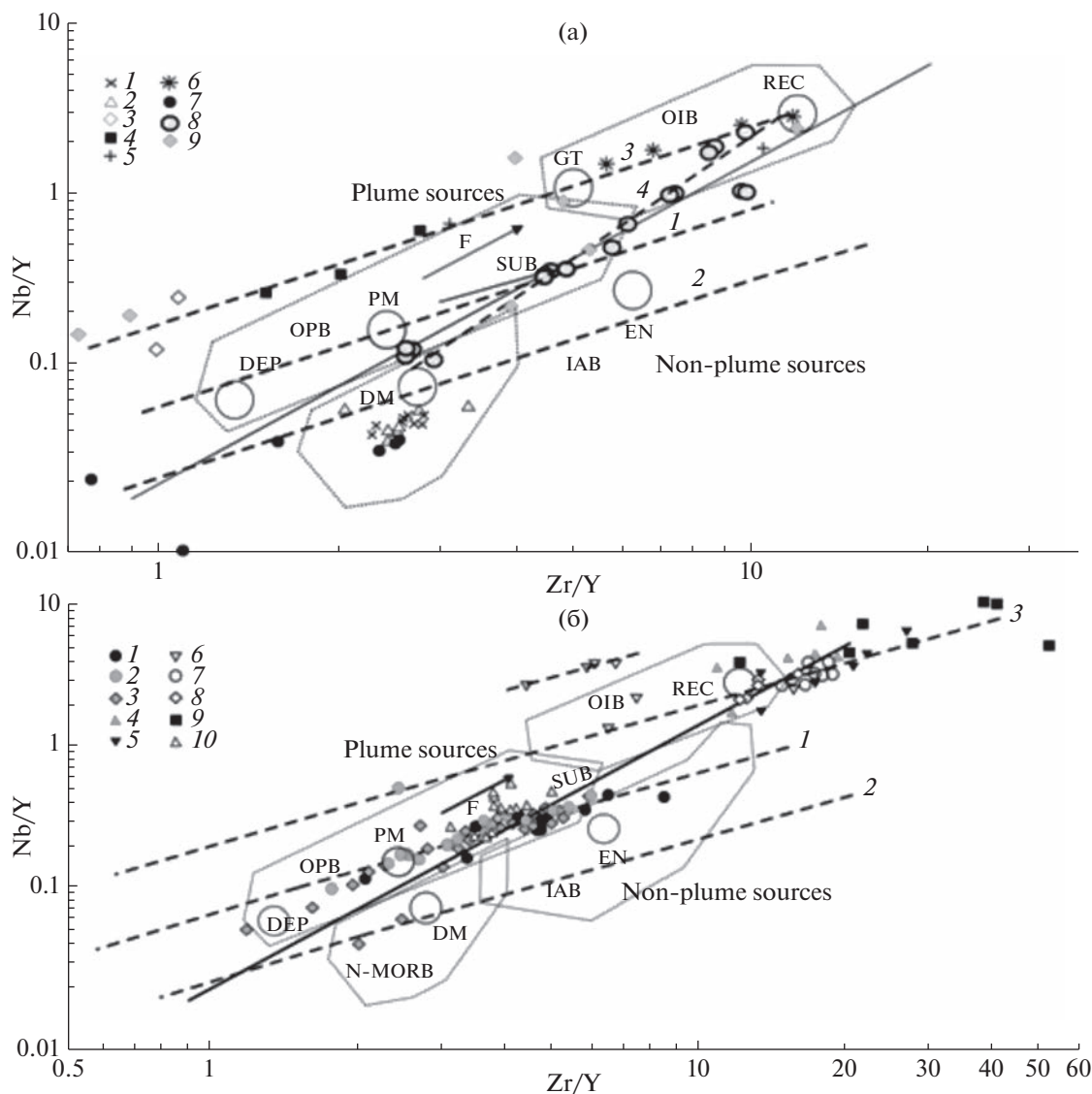


Рис. 6. Положение точек пород некоторых комплексов на диаграмме $Nb/Y-Zr/Y$ (Condie, 2005). а – 1–7 – магматические породы офиолитов шовной зоны Ярлунг Цангпо, Тибет (Yarlung-Zangbosuturezone, Tibet): 1–6 – по данным Б. Ся с соавторами (Xia et al., 2003): базальты (1), диабазы (2), габбро (3), гарцбургиты и дуниты (4), перидотиты (5) и троктолиты (6); 7 – по данным Г. Чана с соавторами (Chan et al., 2013) – габбро и диабазы; 8 – толеиты Императорско-Гавайской цепи вулканов по данным М. Регелоса с соавторами (Regelous et al., 2003); 9 – Верхнепетропавловский массив (Врублевский, 2015). б – 1 – чинейский комплекс: габброиды Майлавского, Чинейского и Луктурского массивов, габбронориты Главной дайки Удоканского месторождения и трахидолериты дайковой серии Удоканской мульды (Гонгальский, 2010); 2 – базальты, андезибазальты, адезиты, бониниты, диабазы, габбро и другие породы Дунгжугурского офиолитового комплекса (Восточные Саяны) по данным Е.В. Склярова с соавторами (Скляров и др., 2016); 3 – Довыренский магматический комплекс (Арискин и др., 2015): интрузивные габброиды, вулканические базальты и диабазы; 4 – щелочные сиениты Низзявского щелочного массива (Кольский п-ов) (Петровский, 2019); 5, 6 – фойяиты, щелочные сиениты и трахибазальты Среднетатарского (5) и Ягоднинского (6) щелочных массивов Енисейского края (Романова и др., 2012); 7, 8 – меймечиты Маймеча-Котуйской провинции Сибири: по данным Ю.Р. Васильева и М.П. Горы (Васильев, Гора, 2014) (7) и (дуниты и меймечиты Гулинского массива) по данным А.В. Соболева с соавторами (Соболев и др., 2009) (8); 9 – кимберлиты Карелии (Устинов и др., 2009); 10 – долериты Кольского п-ва (Арзамасцев и др., 2017). Пунктирными линиями показаны тренды состава пород. Арабские цифры соответствуют номерам трендов (см. текст). Поля пород и точки составов по К. Конди (Condie, 2005): OIB – базальты океанических островов, OPB – базальты океанических плато, MORB – базальты срединно-океанических хребтов, IAB – островодужные базальты, REC – рециклированная компонента, EN – обогащенная компонента, EM1 и EM2 – обогащенная мантия двух типов, HIMU – обогащенная U + Th/Pb мантия; PM – примитивная мантия, DM – верхняя деплетированная мантия, DEP – нижняя деплетированная мантия.

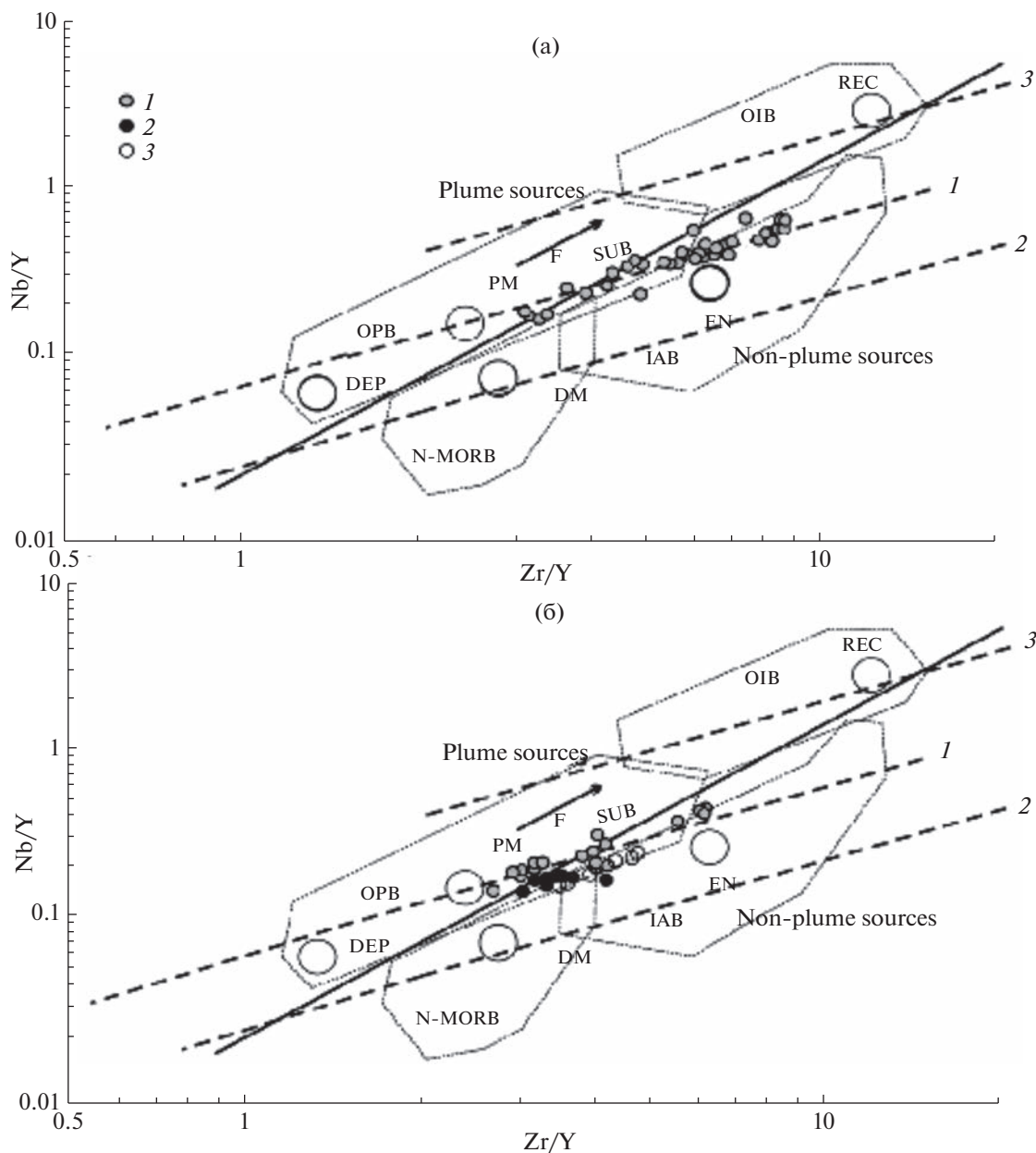


Рис. 7. Положение точек базальтов туфо-лавова толщи (а) и габбро-долеритов Норильской мульды, Микчандинского и Масловского массивов (б) Норильского района на диаграмме Nb/Y–Zr/Y (Condie, 2005). 1 – базальты туфо-лавова толщи (на рис. 7а) и габбро-долериты Норильской мульды (на рис. 7б); 2, 3 – габбро-долериты Микчиданского (2) и Масловского (3) массивов. Исходные данные заимствованы из (Кривошук, 2013).

относительно деплетированной мантии ($\epsilon Nd(1020) = +7.8$) величинами $\epsilon Nd(T)$ может быть участие плюмового источника. Это, по нашим данным, согласуется с положением точек пород как на диаграмме $^{143}Nd/^{144}Nd$ –Sm/Nd (рис. 5), так и на диаграмме Nb/Y–Zr/Y (рис. 6б), что указывает на мантийный источник, по изотопным соотношениям Sm и Nd и соотношениям значений Nb/Y и Zr/Y, близкий к примитивной мантии (см. ниже). Однако, такому предположению, по мнению Е.В. Складорова с соавторами, противоречит нали-

чие отрицательной Nb–Ta аномалии и положение пород на диаграмме Ce/Nb–Th/Nb вблизи линии надсубдукционных выплавов. Они предполагают, что формирование расплавов пород дунжурского офиолитового комплекса происходило посредством частичного плавления верхней мантии, измененной расплавами и флюидами, продуцированными при плавлении субдуцирующей океанической плиты, в состав которой входили осадочные породы с древними коровыми Nd изотопными характеристиками.

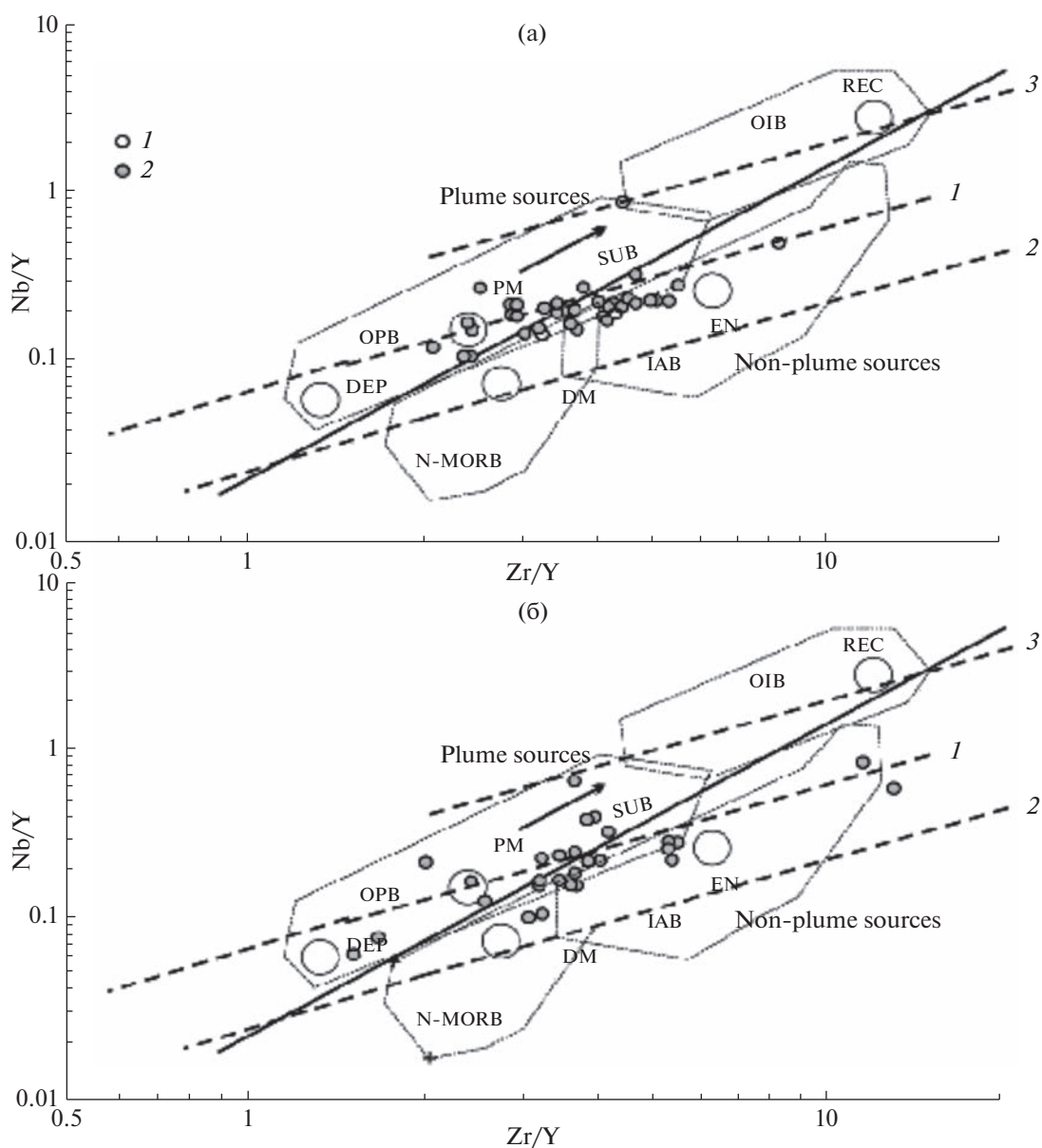


Рис. 8. Положение точек интрузивных пород массивов и даек друзитового комплекса (а) и расслоенных массивов (б) Карело-Кольского района на диаграмме Nb/Y–Zr/Y (Condie, 2005). а – 1 – плагиоклазовые лерцолиты и другие породы Сорайокского и метагаббро и оливиновые габбро-нориты Пойойвского массивов, 2 – метагабброиды и плагиоамфиболиты высоты 403 м, габбро-нориты и лерцолиты г. Перчатка, р. Каменка, гранатовые амфиболиты и плагиоамфиболиты г. Крутая, лерцолиты и оливиновые габбро в. 463.9 м, амфиболовые метагаббро, амфиболиты и плагиоамфиболиты г. Нора и г. Рагутчане, Гроб-Тундра, г. Левова, г. Рестивара, р. Нора, г. Коитиовара, в. 408.8 м, в. 391.2 м и г. Лайст-Тундра. Исходные данные заимствованы из (Криволуцкая, 2013). б – габбро, габбро-нориты, пироксениты, перидотиты и другие породы расслоенных массивов Мончегорского, г. Травяной, г. Монча, г. Сопча, Главного Хребта, Умбареченского, Панского, Федоровская тундра, Кивакского, Бураковского. Исходные данные заимствованы из (Криволуцкая, 2013).

Породы с мантийным источником, по изотопным отношениям Sm и Nd и соотношениям значений Nb/Y и Zr/Y близким к PM (см. ниже), нередко присутствуют в составе надсубдукционных офиолитовых комплексов вместе с породами, образовавшимися в результате частичного плавления мантийного источника, близкого по этим характе-

ристикам к DM. По данным Г.Б. Ферштатера с соавторами (Ферштатер и др., 1999), существование разных по составу мантийного источника серий свойственно большинству ультрамафит-мафитовых ассоциаций. На диаграмме $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ –Sm/Nd точки платиноносной (по Ю.Л. Ронкину с соавторами) ассоциации (габбро амфиболовое, габб-

ро-норит и два образца оливинового габбро) Харасюртовского массива образуют тренд, указывающий на источник, близкий к DM (рис. 5), что согласуется с выводами авторов публикации (Ронкин и др., 2012), предполагающих для этих пород значительно истощенный мантийный источник.

Возникновение пород, точки которых на диаграмме Nb/Y–Zr/Y располагаются на тренде 2 (рис. 6б, 7, 8), обычно связывают с процессами образования крупных рифтовых систем. Можно полагать, что такие породы, тренды которых на диаграмме $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ –Sm/Nd начинаются вблизи точки РМ, имеют более глубокий по сравнению с верхней мантией или DM источник магматического материала. Этот источник по соотношению значений Nb/Y и Zr/Y и по изотопным отношениям Sm и Nd, ближе к РМ (BSE), чем к DM.

На диаграмме Nb/Y–Zr/Y присутствует еще один тренд (3), параллельный двум упомянутым выше (рис. 6а, 6б). Он проходит через точку рециклированной коры. На этом тренде располагаются, в частности, точки щелочных сиенитов Низъяврского щелочного массива (Кольский п-ов), пород Среднетатарского и Ягоднинского щелочных массивов Енисейского кряжа, Верхнепетропавловского щелочно-базитового массива Кузнецкого Алатау, меймечитов Маймеча-Котуйской провинции Сибири, кимберлитов Карелии (рис. 6б), алмазоносных районов Якутии, Средне-Мархинского района, Золотицкого поля и других регионов (точки пород не вынесены на диаграмму), а также мантийных перидотитов надсубдукционного офиолитового комплекса Южного Тибета. Легко заметить, что тренды пород магматических комплексов начинаются у точки рециклированной компоненты и протягиваются от нее вправо или влево вдоль тренда 3. На диаграмме (рис. 5) точки пород, источником магм которых являлась рециклированная кора (?), редко образуют хорошо выраженные тренды и обычно располагаются на удалении от точек мантийных резервуаров. Отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ –Sm/Nd в таких породах, по-видимому, могут существенно изменяться. Во многих случаях, как видно из рис. 5, они, возможно, наследуют преимущественно характеристики либо продуктов частичного плавления мантийного источника (РМ) (Низъяврский щелочной массив), либо магматических пород рециклировавшейся океанической коры (продуктов плавления DM) (Низъяврский, Среднетатарский и Ягоднинский щелочные массивы). Известны породы, образовавшиеся в результате смешения магм двух источников. Примером являются толеиты Императорско-Гавайской цепи вулканов, образовавшиеся в результате смешения продуктов частичного плавления вещества рециклированной коры (?) и деплетированной мантии, или по М. Регелосу с соавторами (Regelous et al., 2003) гавайских

лав и MORB Восточно-Тихоокеанского хребта. На диаграмме Nb/Y–Zr/Y их точки образуют тренд, протягивающийся от точки рециклированной коры к точке деплетированной мантии (рис. 6а, тренд 4).

Таким образом, на приведенных выше диаграммах $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ –Sm/Nd и Zr/Y–Nb/Y, построенных на большом литературном материале, видны эмпирические закономерности, позволяющие систематизировать породы по источникам вещества. На диаграмме $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ –Sm/Nd тренды состава пород представляют собой изохроны в координатах $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ –Sm/Nd. В первом приближении (без учета разницы между модельными и изохронными возрастными) они всегда проходят через точку с современными значениями $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и Sm/Nd в источнике, т.е. прямо указывают на него. Их наклон зависит от возраста пород. Диаграмма Zr/Y–Nb/Y (Condie, 2005) обычно применяется для определения геодинмических обстановок образования и источников вещества толеитовых базальтов. В данной статье предложен ее модифицированный вариант с тремя выделенными трендами в зависимости от мантийного резервуара, применимый в случае любых пород с мантийным источником вещества, в том числе реститов, кумулятов и пород расслоенных магматических комплексов. Закономерности, позволяющие использовать диаграмму Zr/Y–Nb/Y для систематики любых пород по мантийным источникам вещества, выражаются в сопряженном изменении значений Zr/Y и Nb/Y с образованием параллельных трендов, на продолжении которых располагаются точки источников вещества. Базирующиеся на них выводы об источниках вещества согласуются с выводами, вытекающими из положения точек пород на диаграмме $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ –Sm/Nd, и, самое главное, с выводами авторов публикаций (из которых для построения трендов заимствованы исходные данные), полученными другими способами. Использование эмпирических закономерностей предпочтительнее любых умозрительных заключений, так как позволяет избежать грубых ошибок, связанных с неверными посылками.

Закономерности, позволяющие использовать диаграмму Zr/Y–Nb/Y для систематики любых пород по мантийным источникам вещества, обусловлены общими особенностями фракционирования Zr и Nb в магматических процессах. Частичное плавление источника сопровождается изменением минерального состава и перекристаллизацией кристаллического остатка, а также обменом его компонентами с расплавом, то есть стремлением системы в целом к термодинамическому равновесию. Факторами состояния такой системы и отдельных ее частей (после отделения расплавов от реститов), определяющими степень

плавления источника, минеральный состав реститов и кристаллизующихся из выплавок пород, являются состав мантийного резервуара, температура и давление. Ими же, а не наличием того или иного минерала (циркона, граната и др.) в источнике или в кристаллизующихся породах определяются и концентрации элементов в расплавах (в том числе, и в остаточных), реститах и в кристаллизующихся из магмы породах.

Частичное плавление сопровождается возрастанием в расплавах и понижением в реститах относительно источника концентраций (активностей) щелочей, от которых зависят концентрации (активности) Zr и Nb в расплавах (а, следовательно, и в реститах) в силу геохимических особенностей этих элементов. Точки источника, рестита и выплавки на диаграмме $Zr/Y-Nb/Y$ будут располагаться на одной линии (точка источника между точками рестита и выплавки). Наклон этой линии (тренда) определяется разной степенью зависимости содержаний Zr и Nb в расплаве от содержания щелочей. Изменение содержания Y не влияет на наличие или отсутствие таких трендов и их положение на диаграмме $Zr/Y-Nb/Y$. Оно приводит только к изменению положения точек рестита и выплавки на том же самом тренде. Положение этой линии (тренда) на диаграмме однозначно определяется ее наклоном и положением точки источника. Понижение степени плавления источника с понижением температуры при прочих равных условиях сопровождается возрастанием в расплавах и понижением в реститах концентраций щелочей, и, соответственно, концентраций (активностей) Zr и Nb. Точно также, по мере понижения температуры будет происходить возрастание концентраций щелочей, и, соответственно, сопряженное возрастание концентраций Zr и Nb и в кристаллизующихся из выплавок породах.

Таким образом, точки реститов и выплавок (независимо от степени плавления), магматических пород, кумулуса и остаточных расплавов (если процесс кристаллизации магмы не завершен) на диаграмме $Zr/Y-Nb/Y$ будут располагаться на общем прямолинейном тренде, так как для этих пород и расплавов характерен общий источник и они связаны общими зависимостями содержаний Zr и Nb от содержаний щелочей, определяющими его наклон. Следствием этого является, в частности, закономерное расположение точек образовавшихся пород в виде трендов на диаграмме $Zr/Y-Nb/Y$. Если бы в приведенных выше рассуждениях были ошибочные посылки, то на присутствующих в статье диаграммах $Zr/Y-Nb/Y$ (построенных по литературным данным) отсутствовали бы единые тренды 1–3 или точки мантийных резервуаров располагались бы в стороне от них.

Таким образом, причиной одинакового наклона трендов, проходящих через точки мантийных резервуаров на приведенных в статье диаграммах $Zr/Y-Nb/Y$ является геохимическая связь в расплавах как Zr, так и Nb со щелочами. Присутствие нескольких параллельных трендов связано с разным соотношением концентраций Zr и Nb в разных мантийных резервуарах. Изменение степени плавления приводит только к изменению положения точек реститов и выплавок (и, соответственно, кристаллизующихся из выплавок пород) относительно точки источника на том же самом тренде.

Если смешать все вещество образовавшихся пород (включая реститы) и остаточного расплава (если процесс кристаллизации магмы еще не завершился), точки которых располагаются на таком тренде, то, очевидно, мы получим состав, отвечающий точке источника (резервуара) на тренде. Если смешать две породы с составами, соответствующими двум любым точкам на тренде, то мы получим состав, отвечающий точке на этом же тренде, расположенной между точками смешиваемых пород в зависимости от их количественного соотношения. Если смешать вещество любой породы (или кумулуса), точка которой расположена на тренде, и остаточный расплав (даже неравновесный с кумулусом, как это происходит в кумюлятах), то мы получим состав, отвечающий точке, расположенной между точками породы (или кристаллического осадка) и остаточного расплава (в зависимости от их количественного соотношения), на том же самом тренде, проходящем через точку источника вещества. Другими словами, независимо от того, являются ли породы продуктами кристаллизации недифференцированного расплава, кумюлятами или реститами, относятся ли они к расслоенным или нерасслоенным массивам, ничего не меняется в отношении возможности использования диаграммы $Zr/Y-Nb/Y$ для их систематики по источникам вещества. Если бы имели место ограничения в использовании диаграммы из-за присутствия циркона в габброидах или разной степени плавления, то они были бы обусловлены существенным смещением точек пород относительно выделенных по литературным данным трендов на диаграмме $Zr/Y-Nb/Y$. Однако, перечисленные обстоятельства, не являющиеся факторами состояния системы, сами зависят от последних и поэтому не могут привести к отклонению точек от тренда. Случаи отклонения точек из-за присутствия циркона в магматических породах, разной степени плавления или по другим причинам, которое ставило бы под сомнение выводы об источниках (подтвержденные положением точек на диаграмме $^{143}Nd/^{144}Nd-Sm/Nd$ и согласующиеся с выводами авторов использованных публика-

ций) не отмечались, несмотря на большой объем использованных литературных данных.

С магматическими комплексами, точки пород которых располагаются на разных трендах диаграммы Nb/Y–Zr/Y (соответственно, комплексы имеют разные источники магм) генетически связаны многочисленные, нередко очень крупные, разные по составу месторождения важнейших полезных ископаемых. С магматическими комплексами трапповой формации и отдельными расчлененными интрузиями, точки которых располагаются на тренде 1 (рис. 6–8), связаны многочисленные крупные месторождения сульфидных (с Cu, Ni, Co и платиноидами) (Криволуцкая, 2013) и железотитановых (с V) (Гонгальский, 2010) руд. С офиолитовыми комплексами, точки которых обычно приурочены к тренду 2, связаны месторождения хрома и платиноидов (Lorand et al., 2013; Савельев, Философова, 2017; Смирнова, 1974). С кимберлитовыми трубками и щелочными массивами, точки пород которых, как правило, приурочены к тренду 3, связаны месторождения алмазов (Устинов и др., 2009), редких металлов и редкоземельных элементов (Владыкин, 2016).

Положение на диаграмме $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ –Sm/Nd точек магматических пород массива Дальнего Кута также, как и пород авдокимовского комплекса, слагающих включения в базитах сергеевского комплекса (Окраинско-Сергеевского террейна и Каменского аллохтона) (тренд 1 на рис. 3), свидетельствует о том, что они, очевидно, относятся к комплексу с источником магм DM и заслуживают внимания с точки зрения возможного обнаружения хромитового с платиноидами оруденения. На диаграмме Nb/Y–Zr/Y точки этих пород располагаются в пределах поля N-MORB и несколько левее его (точки ультрабазитов), что тоже соответствует источнику вещества, близкого по этим параметрам к DM (рис. 4). Породы массива окрестностей с. Дальний Кут отличаются очень высоким уровнем содержаний Cr, Ni, Co и Cu.

На диаграмме $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ –Sm/Nd точки бревесских (рис. 3), а также владими́ро-александровских ультрабазитов (последние вместе с точками базитов каменского аллохтона) образуют хорошо выраженные тренды, начинающиеся вблизи точки РМ. Значительная часть точек сергеевских базитов из-за влияния морской воды на $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и Sm/Nd при региональном метаморфизме несколько смещена вниз относительно тренда 4 (рис. 3). На участие морской воды в метаморфических процессах указывает изменение этих характеристик от значений в породах владими́ро-александровского комплекса до значений в хемогенных осадках триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня (неопубликованные данные). Таким образом, источником вещества бревесских и владими́ро-александровских ультрабазитов, а

также, вероятно, базитов сергеевского комплекса, включая каменский аллохтон, являлся мантийный резервуар, который по изотопным отношениям Sm и Nd близок к примитивной мантии. Такое заключение согласуется и с расположением точек этих пород на тренде 1 (рис. 4) диаграммы Nb/Y–Zr/Y, правее (сергеевские, каменские и владими́ро-александровские габброиды) и левее (калиновские) точки РМ. Форма REE-спектров тоже различна. Она отражает обогащение и обеднение легкими REE относительно тяжелых REE, соответственно (Казаченко и др., 2015). Эти породы заслуживают внимания с точки зрения возможного обнаружения сульфидного с Cu, Ni, Co и платиноидами оруденения.

Точки пород палеоценовых эксплозивных структур Сихотэ-Алиня на диаграмме $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ –Sm/Nd образуют поле около тренда 4 (рис. 3). На диаграмме Nb/Y–Zr/Y (рис. 4) точки этих пород располагаются на тренде 3. Этим обстоятельством, очевидно, объясняется щелочной (до субщелочного) характер магматизма и высокая газонасыщенность магм. Положение точек этих пород на тренде 3, сходство строения эксплозивных структур с лампроитовыми трубками, а также присутствие в их составе магматических флогопит-оливиновых пород, по геохимии и минералогии во многом близких как к лампроитам, так и к кимберлитам, а также лампрофироподобных пород, заслуживает особого внимания с точки зрения возможного обнаружения алмазов и представляющих практический интерес проявлений благородных металлов.

Точки пород юрского мэймечит-пикритового и позднемиоцен-плиоценового платобазальтового комплексов Сихотэ-Алиня тоже приурочены, главным образом, к тренду 3 диаграммы Nb/Y–Zr/Y (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перидотитовые породы массива Дальнего Кута не установленного возраста и наиболее древние в Сихотэ-Алине (судя по взаимоотношениям с сергеевскими) авдокимовские габброиды являются производными мантийного резервуара, близкого по изотопным и геохимическим характеристикам к деплетированной мантии. Они заслуживают внимания с точки зрения возможного обнаружения хромитового с платиноидами оруденения.

Габброиды сергеевского, калиновского и владими́ро-александровского комплексов имеют общий мантийный источник, близкий по изотопным и геохимическим характеристикам к примитивной мантии. Их образование связано с процессами рифтогенеза и плюмового магматизма. Породы названных базит-гипербазитовых комплексов за-

служивают внимания с точки зрения возможного присутствия сульфидного (с Cu, Ni, Co и платиноидами) или титанового (с V) оруденения. Особый интерес представляют базиты сергеевского комплекса из-за обнаружения в них самородной платины.

Палеоценовые эксплозивные структуры Сихотэ-Алиня имеют сходство с лампроитовыми трубками, а по геохимии и минералогии близки к лампроитам и кимберлитам, что определяет интерес с точки зрения обнаружения генетически связанных с ними алмазов и благородных металлов.

Авторы выражают благодарность д. г.-м. н. Т.Б. Баяновой (ГИ КНЦ РАН), Е.В. Макаровой (ГИ КНЦ РАН) и к. г.-м. н. В.М. Саватенкову (ИГГД РАН) за изотопные исследования проб, к. г.-м. н. Н.В. Зарубиной, к.б.н. М.Г. Блохину, Ю.М. Ивановой и Молчановой (ДВГИ ДВО РАН) за определение содержаний редких элементов в породах и химического состава минералов.

Авторы признательны рецензентам и научному редактору журнала *Геохимия* за конструктивные замечания и ценные предложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Азбель И.Я., Толстихин И.Н. (1988) Радиогенные изотопы и эволюция мантии Земли, коры и атмосферы. Апатиты: КФАН СССР, 140 с.
- Аленичева А.А., Лохов К.И., Капитонов И.Н., Богомолов Е.С., Адамская Е.В., Сергеев С.А. (2009) U-Pb, Hf изотопные и REE систематики цирконов из сергеевского комплекса Сихотэ-Алиня: генезис кристаллов минерала-геохронометра и возраст этапов становления пород. Материалы IV Российской конференции по изотопной геохронологии: "Изотопные системы и время геологических процессов". Санкт-Петербург. 1, 26-28.
- Андреева Е.Д., Богатиков О.А., Бородаевская М.Б., Гоньшакова В.И., Егоров Л.С., Ефремова С.В. и др. (1981) Классификация и номенклатура магматических горных пород. Изд-во "Недра", 160 с.
- Арзамасцев А.А., Веселовский Р.В., Травин А.В., Юдин Д.С., Беляцкий Б.В. (2017) Палеозойский толеитовый магматизм в Кольской провинции: ареал распространения, возраст, связь со щелочным магматизмом. *Петрология*. 25(1), 46-70.
- Арзамасцев А.А., Ву Фу-Ян. (2014) U-Pb геохронология и изотопная (Sr, Nd) систематика минералов щелочно-ультраосновных массивов Кольской провинции. *Петрология*. 22(5), 496-515.
- Арискин А.А., Данюшевский Л.В., Конников Э.Г., Маас Р., Костицын Ю.А., Мак-Нил Э., Меффре С., Николаев Г.С., Кислов Е.В. (2015) Довыренский интрузивный комплекс (Северное Прибайкалье, Россия): изотопно-геохимические маркеры контаминации исходных магм и экстремальной обогащенности источника. *Геология и геофизика*. 56(3), 528-556.
- Васильев Ю.Р., Гора М.П. (2014) Меймечит-пикритовые ассоциации Сибири, Приморья и Камчатки (сравнительный анализ, вопросы петрогенезиса). *Геология и геофизика*. 55(8), 1211-1225.
- Васильев Ю.Р., Прусская С.Н., Мазуров М.П., Медведев А.Я., Альмухамедов А.И., Гора М.П. (2008) Онекский интрузивный комплекс — новый структурный тип крупнообъемных проявлений интрузивного траппового магматизма на Сибирской платформе. *Геология и геофизика*. 49(5), 395-409.
- Владыкин Н.В. (2016) Модель зарождения и кристаллизации ультраосновных-щелочных-карбонатитовых магм Сибирского региона, проблемы их рудоносности, мантийные источники и связь с плюмовым процессом. *Геология и геофизика*. 57(5), 889-905.
- Врублевский В.В. (2015) Источники и геодинамические условия петрогенезиса Верхнепетропавловского щелочно-базитового интрузивного массива (средний кембрий, Кузнецкий Алатау, Сибирь). *Геология и геофизика*. 56(3), 488-515.
- Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. (2006) (под ред. Ханчука А.И.) Владивосток: Дальнаук., Кн. 1, 572 с.
- Голич А.Н., Высоцкий С.В. (2020) Возраст и геохимические особенности габброидов калиновских офиолитов (Самаркинский террейн юрской аккреционной призм Сихотэ-Алиня). Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту). 18, 75-77.
- Голозубов В.В., Мельников Н.Г. (1986) Тектоника геосинклинальных комплексов Южного Сихотэ-Алиня. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 128 с.
- Гонгальский Б.И. (2010) Особенности основного магматизма Удокан-Чинейского рудного района (Северное Забайкалье). *Литосфера*. 3, 87-94.
- Гонгальский Б.И. (2012) Протерозойская металлогения Удокан-Чинейского рудного района (Северное Забайкалье). Автореф. дис. соиск. уч. степ. д. г.-м. н. М: ИГЕМ РАН, 43 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. (2011) Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Лист (L-(52), 53; (K-52), 53) — оз. Ханка. Объяснительная записка. — СПб.: картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 684 + 8 вкл. (Минприроды России, Роснедра, ФГУП "ВСЕГЕИ", ФГУП "Приморская ПСЭ").
- Изох А.Э., Медведев А.Я., Федосеев Г.С., Поляков Г.В., Николаева И.В., Палесский С.В. (2016) Распределение элементов платиновой группы в пермотриасовых базальтах Сибирской крупной изверженной провинции. *Геология и геофизика*. 57(5), 1028-1042.
- Казаченко В.Т., Лаврик С.Н., Перевозникова Е.В., Скосарева Н.В. (2015) Габброиды сергеевского и калиновского комплексов Сихотэ-Алиня: геохимия и изотопные отношения самария, неодима, стронция и свинца. *Вестник Кольского научного центра РАН*. 3(22), 21-39.
- Казаченко В.Т., Ханчук А.И., Лаврик С.Н., Перевозникова Е.В. (2013) Флогопит-оливиновые породы Таухинского террейна (Юго-Восточный Сихотэ-Алинь). *Тихоокеанская геология*. 32(5), 35-51.
- Казаченко В.Т., Перевозникова Е.В., Лаврик С.Н. (2019) Минералогия флюидолитов и генетически родственных им магматических пород Мокрушинской

- площади Таухинского террейна (Сихотэ-Алинь). *Тихоокеанская геология*. **38**(1), 64–85.
- Каргин А.В., Голубева Ю.Ю., Кононова В.А. (2010) Зональность кимберлитовых полей: изотопные данные (на примере кимберлитов Далдыно-Алакитского района, Якутия). Тезисы докладов XI Всероссийского петрографического совещания. **1**, 289–290.
- Кемкин И.В., Ханчук А.И. (1993) Юрский аккреционный комплекс Южного Сихотэ-Алиня. *Тихоокеанская геология*. **5**, 31–42.
- Коваленко С.В., Давыдов И.А. (1991) Сергеевский выступ – древняя структура Южного Сихотэ-Алиня. *ДАН СССР*. **319**(5), 1173–1177.
- Коваленко Д.В., Монгуш А.А., Агеева О.А., Ээнжин Г. (2014) Источники и геодинамические обстановки формирования венд-раннепалеозойских магматических комплексов хребта Дариби, Западная Монголия. *Петрология*. **22**(4), 414–444.
- Коваленко Д.В., Лебедев В.И., Монгуш А.А., Сат Х.Н., Агеева О.А., Ковальчук Е.В. (2016) Геодинамические условия формирования и источники раннекембрийских доаккреционных магматических комплексов Западной Монголии. *Петрология*. **24**(2), 194–211.
- Костицын Ю.А. (2004) Sm–Nd и Lu–Hf изотопные системы Земли: отвечают ли они хондритам? *Петрология*. **12**(5), 451–466.
- Криволуцкая Н.А. (2013) Эволюция траппового магматизма и Pt–Cu–Ni рудообразование в Норильском районе. М.: Товарищество научных изданий КМК, 306 с.
- Крук Н.Н., Голозубов В.В., Ханчук А.И., Александров И.А., Чашин А.А., Скляров Е.В. (2018) Интрузивные комплексы Сергеевского террейна – древнейшего блока Южного Приморья. Владивосток: Дальнаука, 56 с.
- Крук Н.Н., Ковач В.П., Голозубов В.В., Касаткин С.А., Терентьева Л.Б., Лаврик С.Н. (2014) Изотопная Nd-систематика метаморфических пород Юга Дальнего Востока. *ДАН*. **455**(1), 62–66.
- Крук Н.Н., Симаненко В.П., Голозубов В.В., Ковач В.П., Лаврик С.Н., Касаткин С.А., Терентьева Л.Б. (2011) Первые данные по изотопному составу неодима в метаморфических породах южного Приморья. Тектоника, магматизм и геодинамика Востока Азии. VII Косыгинские чтения. Хабаровск, ИТиГ ДВО РАН, 66–68.
- Кунакузин Е.Л., Баянова Т.Б., Нерович Л.И., Борисенко Е.С., Серов П.А., Елизаров Д.В. (2015) Новые Nd–Sr изотопно-геохимические исследования пород палеопротерозойского ЭПГ-содержащего массива Мончетундра (Фенноскандинавский щит). *Вестник МГТУ*. **18**(2), 269–279.
- Октябрьский Р.А. (1971) Петрология палеозойских интрузивных базитов Южного Приморья. Канд. дис. Владивосток, 256 с.
- Перевозникова Е.В., Казаченко В.Т. (2017) Первая находка родинитов с золото-палладий-платиновой минерализацией в Сихотэ-Алине. *Литосфера*. **17**(5), 127–146.
- Перевозникова Е.В., Казаченко В.Т., Лаврик С.Н. (2018) Магматические породы, флюидолиты и родиниты палеоценовых эксплозивных структур Таухинского террейна (Сихотэ-Алинь). *Записки Российского минералогического общества*. **CXLVII**(1), 24–43.
- Петровский М.Н. (2019) Низъявровский щелочной массив: возраст, изотопные характеристики и редкометалльное оруденение. *Записки РМО*. **CXLVIII**(4), 17–29.
- Попов В.С. (2003) Sm–Nd и Rb–Sr изотопная систематика верхнемантийных и коровых резервуаров. *Записки РМО*. **CXXXII**(4), 38–49.
- Пушкарев Ю.Д. (1990) *Мегациклы в эволюции системы кора–мантия*. Л.: Наука, 217 с.
- Романова И.В., Верниковская А.Е., Верниковский В.А., Матушкин Н.Ю., Ларионов А.Н. (2012) Неопротерозойский щелочной и ассоциирующий с ним магматизм в западном обрамлении Сибирского кратона: петрография, геохимия и геохронология. *Геология и геофизика*. **53**(11), 1530–1555.
- Ронкин Ю.Л., Иванов К.С., Лепихина О.П. (2012) Возрастная и генетическая идентификация пород Харасюрского массива: Sm–NdIDTIMS и U–PbSRIMP-II ограничения. *Вестник*. **2**, 6–10.
- Саватенков В.М., Морозова И.М., Левский Л.К. (2004) Поведение изотопных систем (Sm–Nd; Rb–Sr; K–Ar; U–Pb) при щелочном метасоматозе (фениты зоны экзоконтакта щелочно-ультраосновной интрузии). *Геохимия*. (10), 1027–1049. Savatenkov V.M., Morozova I.M., Levsky L.K. (2004) Behavior of the Sm–Nd, Rb–Sr, K–Ar, and U–Pb Isotopic Systems during Alkaline. Metasomatism: Fenites in the Outer-Contact Zone of an Ultramafic–Alkaline Intrusion. *Geochem. Int.* **42**(10), 899–920.
- Савельев Д.П., Философова Т.М. (2017) Микровключения элементов платиновой группы и золота в породах офиолитового комплекса п-ва Камчатский Мыс. *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*. **2**(34), 5–13.
- Синица С.М. (2004) О происхождении гнейсовой фации сергеевских габброидов (Южное Приморье). *Тихоокеанская геология*. **23**(3), 32–36.
- Скляров Е.В., Ковач В.П., Котов А.Б., Кузьмичев А.Б., Лавренчук А.В. Переляев В.И., Щипанский А.А. (2016) Бониниты и офиолиты: проблемы их соотношения и петрогенезиса бонинитов. *Геология и геофизика*. **57**(1), 163–180.
- Смирнова Т.А. (1974) *Хромитовосность ультрабазитов Чукотки. Хромиты Урала, Казахстана, Сибири и Дальнего Востока*. М.: ВИМС. 176–185.
- Соболев А.В., Соболев С.В., Кузьмин Д.В., Малич К.Н., Петрунин А.Г. (2009) Механизм образования сибирских меймечитов и природа их связи с траппами и кимберлитами. *Геология и геофизика*. **50**(12), 1293–1334.
- Устинов В.Н., Загайный А.К., Смит К.Б., Ушков В.В., Лазыко Е.Е., Лукьянова Л.И., Лобкова Л.П. (2009) Раннепротерозойские алмазоносные кимберлиты Карелии и особенности их формирования. *Геология и геофизика*. **50**(9), 963–977.
- Ферштатер Г.Б., Беа Ф., Пушкарев Е.В., Гарути Д.Ж., Монтеро П., Заккарини Ф. (1999) Новые данные по геохимии Платиноносного пояса Урала: вклад в понимание петрогенезиса. *Геохимия*. **4**, 352–370.
- Фор Г. (1989) *Основы изотопной геологии (пер. с англ.)*. М.: Мир, 590 с.
- Ханчук А.И. (2000) Палеогеодинамический анализ формирования рудных месторождений Дальнего Востока России. Рудные месторождения континентальных окраин. Владивосток: Дальнаука, 276 с.

- Ханчук А.И., Высоцкий С.В. (2016) Разноглубинные габбро-гипербазитовые ассоциации в офиолитах Сихотэ-Алиня (Дальний Восток России). *Геология и геофизика*. **57**(1), 181-198.
- Ханчук А.И., Панченко И.В. (1991) Гранатовое габбро в офиолитах Южного Сихотэ-Алиня. *ДАН СССР*. **321**(4), 800-803.
- Ханчук А.И., Панченко И.В., Кемкин И.В. (1989) *Геодинамическая эволюция Сихотэ-Алиня и Сахалина в палеозое и мезозое. Тихоокеанская окраина Азии*. Геология. М., Наука, 218-254.
- Щека С.А., Октябрьский Р.А., Вржосек А.А., Старков Г.Н. (1973) Основные закономерности эволюции базит-гипербазитового магматизма в Приморье. В сб. Магматические породы Дальнего Востока. Владивосток, 24-29.
- Allegre C., Mantes G., Lewin E. (2001) Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **185**, 49-69.
- Chan G.H.N., Aitchison J.C., Crowley Q.G., Horstwood M.S.A., Searle M.P., Parrish R.R., Chan J.S.L. (2013) U-Pb zircon ages for Yarlung Tsangpo suture zone ophiolites, southwestern Tibet and their tectonic implications. *Gondwana Research*, <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.06.016>
- Condie K.C. (2005) High field strength element ratios in Archean basalts: a window to evolving sources of mantle plumes? *Lithos*. **79**, 491-504.
- DePaolo D.J. and Wasserburg G.J. (1976). Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophys. Res. Letters*. **3**, 249-252.
- DePaolo D.J., Linn A.M., Schubert G. (1991) The continental crust age distribution: methods of determining mantle separation ages from Sm-Nd isotopic data and application to the southwestern United States. *J. Geophys. Res.* **96**(B2), 2071-2088.
- Furnes H., Hellevang B., Robins B., Gudmundsson A. (2003) Geochemical stratigraphy of the lavas of the Solund-Stavfjord Ophiolite Complex, W. Norway, and magma-chamber dynamics. *Bull. Volcanol.* **65**, 441-457.
- Gill J.B. (1981) *Orogenic andesites and plate tectonics*. Berlin: Springer. 396 p.
- Hamet J., Nakamura N., Unruh D.M., Tatsumoto M. (1978). Origin and history of the adcumulate eucrite, Moama as inferred from REE abundances, Sm-Nd and U-Pb systematic. *Proc. 9th Lunar Science Conf., Geochim. Cosmochim. Acta*. 1115-1136.
- Hart S.R. (1984) A large-scale isotope anomaly in the southern hemisphere mantle. *Nature*. **309**, 753-756.
- Hofmann A.W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 297-314.
- Ishiwatari A., Tsujimori T. (2003) Paleozoic ophiolites and blueschists in Japan and Russian Primorye in the tectonic framework of East Asia: A synthesis. *The Island Arc*. **12**, 190-206.
- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. (1980). Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth Planet. Sci. Letters*. **50**, 139-155.
- Leake B.E. (1997) Номенклатура амфиболов: доклад подкомитета по амфиболом комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНММ ММА). ЗВМО, PROC. RMS. **6**, 82-102.
- Liu T., Wu F.Yu., Liu Hu.Zh., Tribuzio R., Ji W.B., Zhang Ch., Xu Ya., Zhang W.Q. (2018) Variably evolved gabbroic intrusions within the Xigaze ophiolite (Tibet): new insights into the origin of ophiolite diversity. *Contrib. Mineral. Petrol.* **173**, 91. DOI.org/10.1007/s00410-018-1518-6
- 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.
- McDonough W.F., Sun S., Ringwood A.E., Jagoutz E., Hofmann A.W. (1991) K, Rb and Cs in the earth and moon and the evolution of the earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta, Ross Taylor Symposium*. **56**, 1001-1012.
- McCulloch M.T., Gamble J.A. (1991) Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism. *Earth Planet. Sci. Lett.* **102**, 358-374
- Palme H., O'Neill H.St.C. (2003) The Mantle and Core. *Treatise Geochem.* **2**, 1-38.
- Regelious M., Hofmann A.W., Abouchami W. (2003) Geochemistry of lavas from the Emperor seamounts, and the geochemical evolution of Hawaiian magmatism from 85 to 42 Ma. *J. Petrol.* **44**(1), 113-140.
- Richard P., Shimizu N., Allegre C.J. (1976) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ a natural tracer. *An application to oceanic basalts Earth Planet. Sci. Lett.* **31**, 269-278.
- Rollinson H. (1993) *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. H. Rollinson — N.Y. 345 p.
- Sun S.S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: A.D. Saunders and M.J. Norry, Eds. *Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society Special Publication*, London. **42**, 313-345.
- Wasserburg G.J., Jacobsen S.B., De Paolo D.J., McCulloch M.T., Wen T. (1981) Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **45**, 2311-2323.
- Wood D.A., Joron J.L., Treuil M., Norry M., Tarney J. (1979) Elemental and Sr isotope variations in basalt from Iceland and surrounding ocean floor. *Contrib. Mineral. Petrol.* **70**, 319-339.
- Xia B., Yu H.X., Chen G.W., Qi L., Zao T.P., Zhou M.F. (2003) Geochemistry and tectonic environment of the Dagzuka ophiolite in the Yarlung-Zangbo suture zone, Tibet. *Geochemical J.* **37**, 311-324.
- Zindler A., Hart S.R. (1986) Chemical geodynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. **14**, 493-571.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ ПЕПЛА ВУЛКАНОВ КАМЧАТКИ

© 2023 г. М. С. Ермолин^а, С. Н. Шиловарева^а, П. С. Федотов^{а, *}

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

*e-mail: fedotov_ps@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2021 г.

После доработки 28.10.2022 г.

Принята к публикации 02.11.2022 г.

Обобщены результаты изучения состава и свойств наночастиц пепла вулканов Ключевской, Толбачик, Кизимен и Шивелуч (Камчатка, Россия). Показано, что концентрация токсичных и потенциально токсичных металлов и металлоидов (Ni, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Hg, Tl, Pb, Bi) в наночастицах вулканического пепла может в 10–535 раз превышать их концентрацию в исходных полидисперсных образцах. Для наиболее летучих элементов, таких как As, Te, Hg и Bi, выявлены самые высокие коэффициенты концентрирования в диапазоне 100–535. На основании данных, полученных с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в режиме анализа единичных частиц, сделано предположение, что концентрирование перечисленных металлов и металлоидов во фракции наночастиц вулканического пепла происходит, в основном, в результате конденсации данных элементов или их соединений из газовой фазы и образования индивидуальных (отдельных) фаз со средним размером в диапазоне 12–74 нм. Следует отметить, что из вулканических пеплов кислого состава (Кизимена и Шивелуча) наночастиц было выделено примерно на порядок меньше по сравнению с пеплами основного состава (вулканов Толбачика и Ключевского). Данный факт идет вразрез с опубликованными данными, показывающими, что доля тонких фракций пеплов обычно больше для кислых эксплозивных извержений по сравнению с базальтовыми извержениями. Рассчитаны коэффициенты корреляции Пирсона между основностью вулканических пеплов и концентрацией более чем 50 элементов в пеплах и наночастицах пеплов. Найдены элементы с коэффициентом корреляции $|R| > 0.7$, который в соответствии со шкалой Чеддока свидетельствует о высокой степени корреляции. Отмечено, что ряд элементов имеет противоположную корреляцию между основностью пепла и концентрацией элементов в пеплах и наночастицах пеплов. Например, Hg и Tl в пепле имеют отрицательную корреляцию, то есть их концентрация уменьшается с увеличением основности пепла, тогда как для наночастиц отмечена положительная корреляция их концентрации и основности пепла. Концентрация Ca, No и Eg в пепле увеличивается с увеличением основности пепла, тогда как для наночастиц пепла отмечена обратная зависимость. Выявленные закономерности являются неожиданными, они подтверждают уникальные особенности наноструктур и ставят новые вопросы наногеохимии.

Ключевые слова: наночастицы, вулканический пепел, металлы, металлоиды

DOI: 10.31857/S0016752523040040, **EDN:** JGHJSW

ВВЕДЕНИЕ

Природные наночастицы, образующиеся в результате геохимических процессов, повсеместно встречаются в окружающей среде и являются неотъемлемой составляющей Земных экосистем. Однако природные наночастицы стали объектом исследования геохимии только в последние два десятилетия, что связано с развитием новых инструментальных методов анализа. Предложено новое научное направление — наногеохимия (Wang, 2014; Alekseyev, 2019), предметом изучения которой являются геохимические реакции, протекающие в нанометровом размерном диапазоне, особенности образования наноструктур в геологических системах и их влияние на геохимические

процессы (Wang, 2014). Известно, что природные наночастицы могут играть важную роль в природных процессах (Hochella et al., 2019). Например, сделано предположение, что наноминеральные поверхности принимали участие в процессах самосборки протоклетки ранней эволюции стенок клеток бактерий (Xu et al., 2012; Sahai et al., 2017). Показано, что железосодержащие наночастицы как источник питательных элементов способны увеличивать биопродуктивность фитопланктона (Lindenthal et al., 2013; Olgun et al., 2013; Maters et al., 2016) и влиять на геохимический цикл углерода (Bains et al., 2000; Sigman, Boyle, 2000) и, следовательно, на изменение климата (Hochella et al., 2019).

Одним из основных источников природных наночастиц в окружающей среде являются вулканические извержения. По последним оценкам, ежегодный вклад извержений вулканов в общее количество природных наночастиц составляет около 22 млн тонн (Hochella et al., 2019). Во время извержения наночастицы вулканического пепла могут быть выброшены на высоту десятков километров и достигать стратосферы, где затем распространяются вокруг всего Земного шара, годами воздействуя на различные его регионы (Taylor, 2002). Известно, например, что периоды активного вулканизма на нашей планете совпадают с ее глобальным охлаждением (Cather et al., 2009), которое было вызвано поглощением и рассеянием солнечной радиации частицами вулканического пепла в атмосфере (Houghton, 2005).

Огромное количество наночастиц, попадающих в окружающую среду, также оказывает неблагоприятное воздействие на здоровье человека. Известно, что наночастицы пыли и вулканического пепла токсичны для живых существ и могут иметь канцерогенный эффект (Buzea et al., 2007; Ernst, 2012; Trovato et al., 2018). Наночастицы пепла, обладающие высокой проникающей способностью в организм человека при дыхании, могут вызывать различные заболевания органов дыхания. Важную роль при этом играет химический состав наночастиц (Ernst, 2012; Trovato et al., 2018). Например, показано, что вулканический пепел с высоким содержанием железосодержащих наночастиц может вызывать окислительное повреждение ДНК в мононуклеарных клетках периферической кровеносной системы человека (Horwell, 2007), поскольку железо способствует образованию вредного гидроксильного радикала при контакте с перекисью водорода (Horwell, 2007).

Проблема изучения элементного состава микрочастиц вулканического пепла уже давно привлекает внимание ученых. Так, например, более 40 лет назад (Миклишанский и др., 1979) изучен элементный состав частиц пепла, отобранных во время извержения вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) в августе–сентябре 1976 г. Частицы вулканического пепла отбирали из атмосферы на небольшой высоте вблизи текущей лавы на разном расстоянии (до 8 км) от эруптивного центра под газопепловым облаком. Взвешенные в атмосфере частицы пепла пропускали через трехслойный фильтр с размером пор 1.0 и 0.5 мкм для внешнего и внутреннего слоя, соответственно. Кроме этого, образцы частиц отбирали с поверхности земли из свежес выпавшего пепла, после чего просеивали через набор сит (400 и 50 мкм). Полученные в данном исследовании результаты показали, что вулканические газы обогащены Rb, Cs, Pb, Hg, Cu, Zn, Cd, As и Sb по сравнению со средним составом излившихся лав (Миклишанский и др., 1979). Было также продемонстрировано, что та-

кие элементы, как As, Sb, Cu, Zn и Hg, аккумулируются на поверхности субмикронных частиц вулканического пепла из газовой фазы (Миклишанский и др., 1979). Вследствие этого установлено, что вулканические газы и субмикронные частицы пепла оказывают влияние на поступление данных элементов (As, Sb, Cu, Zn и Hg) в наземные экосистемы (Миклишанский и др., 1979). Тенденция частиц вулканического пепла к аккумуляции Hg, Cu, Zn, Cd, As и других микроэлементов также подтверждена рядом других исследований (Smichowski, 2003; Stracquadanio et al., 2003; Ohki et al., 2016; Ermolin et al., 2018). Следует, однако, отметить, что подавляющее большинство работ посвящено изучению микрочастиц вулканического пепла, в то время как наночастицы по составу и свойствам могут существенно отличаться от микрочастиц в силу уникальных особенностей наноструктур (Ermolin et al., 2018).

Несмотря на развитие новых инструментальных методов анализа и аналитического оборудования, до сих пор существует заметный пробел в исследовании химического состава природных наночастиц и их поведения в окружающей среде. Одной из основных причин этого является сложность выделения наночастиц из полидисперсных образцов окружающей среды для дальнейшего изучения и количественного анализа. Доля наночастиц в полидисперсных образцах окружающей среды, таких как пыль (Ermolin et al., 2017a) и вулканический пепел (Ermolin et al., 2017b), может быть лишь порядка 10^{-2} мас. %, поэтому выделение фракций наночастиц, достаточных для последующего количественного анализа, является непростой и при этом очень важной задачей.

Настоящая работа направлена на выделение и изучение элементного состава наночастиц пепла ряда вулканов Камчатки, а именно Толбачика, Ключевского, Кизимена и Шивелуча.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы

В работе использовали образцы выпавшего пепла извержений вулканов: Толбачик (извержение 2012 г.), Ключевской (извержение 2015 г.), Кизимен (извержение 2011 г.) и Шивелуч (извержение 2010 г.).

Трещинное извержение Толбачика (2012–2013 гг.), начавшееся 27 ноября 2012, было преимущественно эффузивным со средним коэффициентом эксплозивности 15 об. %. Извержение Толбачика началось с раскрытия трещины и фонтанирования лавы в прорыве Меньилова, который функционировал в течение трех дней (Волынец и др., 2014). Мощные эксплозии, формирующие протяженные пепловые шлейфы, в основном наблюдались в начале извержения. Общая масса

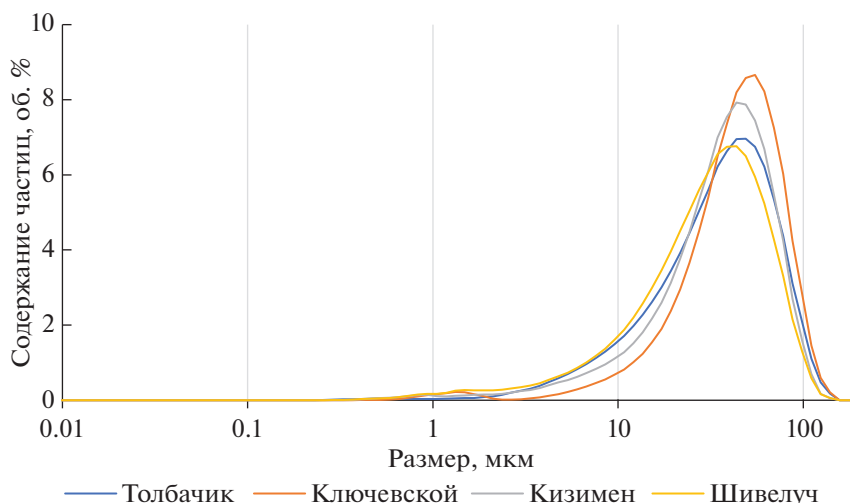


Рис. 1. Размерные распределения пеплов Толбачика, Ключевского, Кизимена и Шивелуча по данным лазерной дифракции.

тефры, изверженной в течение первой недели, оценена примерно в 10^7 т, более половины которой ($5\text{--}6 \times 10^6$ т) было отложено пеплопадами первых двух дней в северном секторе (Малик, 2019). Исследуемый образец пепла Толбачика был отобран 29 ноября 2012. Породы, извергнутые в первые три дня извержения, представлены глиноземистыми трахиандезибазами с содержаниями SiO_2 до 55.35% и K_2O до 2.67% (Волынец и др., 2014). Макроскопически это субафировые черные достаточно плотные лавы с редкими фенокристаллами плагиоклаза и субфенокристаллами плагиоклаза, оливина и пироксена (Волынец и др., 2014).

Извержение Ключевского (2015–2016 гг.) началось 4 января 2015 и происходило по стромболианскому типу (Жаринов и др., 2018). С 4 по 13 января на начальном этапе извержения мощные выбросы раскаленных бомб высотой до 300 м были направлены на северо-западный желоб вулкана. С 31 января выбросы происходили в трех направлениях: на юго-восточный, восточный и северо-западный склоны вулкана. Вторая половина извержения характеризуется переходом в эксплозивную фазу. Всего за 63 дня извержения отмечено 14 дней эксплозивной деятельности с выбросами пепла: 4 дня в конце января, 9 дней в период с 15 по 28 февраля и один день — 5 марта перед окончанием извержения. Наиболее мощная эруптивная колонна высотой до 5.5 км над кратером вулкана наблюдалась 15 февраля. Исследуемый образец пепла Ключевского был отобран 14 февраля 2015. По химическому составу пеплы извержения Ключевского 2015 г. относятся к глиноземистым андезибазам; по гранулометрическому составу (по классификации песков Е.М. Сергеева) — к пескам мелким (Гирина и др., 2015).

Извержение Кизимена (2010–2013 гг.) началось в ноябре 2010. В феврале 2011 эксплозивная

активность вулкана дополнилась излиянием вязкого лавового потока. Интенсивность эксплозивной деятельности при этом несколько снизилась, а в декабре 2011 прекратилась. Особенностью эксплозивной активности явилось интенсивное, временами непрерывное формирование пирокластических потоков, даже при слабых пепловых выбросах. Общая масса изверженного за 3 мес. пепла составила ~ 10 млн т (Малик, 2019). Исследуемый образец пепла Кизимена был отобран 7 января 2011.

Извержение Шивелуча (2010 г.) началось 28 октября 2010 г. произошло одно из крупнейших извержений после 1980 г. По расчетам (Жаринов, Демянчук, 2013), отложения пепла покрыли площадь 2000 км^2 , а его масса составила 7.8 млн т. По оценкам минимальный объем тефры составил 15 млн т (Малик, 2019). Исследуемый образец пепла Шивелуча был отобран 30 октября 2010.

В настоящей работе оценено размерное распределение исследуемых образцов пепла (рис. 1). Согласно данным, полученным методом лазерной дифракции (Shimadzu SALD-7500nano), все исследуемые образцы пеплов содержат частицы размером до 140 мкм с максимумами кривых распределения в диапазоне 50–55 мкм. Содержание частиц размером <1 мкм составляет менее 1%, частиц размером 1–50 мкм — 60–75%, а частиц размером >50 мкм — 25–40%.

Выделение наночастиц вулканического пепла

Выделение наночастиц вулканического пепла проводили с использованием метода проточного фракционирования частиц во вращающейся спиральной колонке. Использовали вращающуюся спиральную колонку с внутренним диаметром 1.6 мм и общим объемом 22.5 мл (Институт

аналитического приборостроения РАН, Россия). Соотношение радиусов вращения и обращения барабана колонки составляло 0.55. Перед началом фракционирования навеску образца ВП массой 1 г диспергировали в 10 мл воды. Полученную суспензию образца пепла вводили в колонку с помощью перистальтического насоса (Watson Marlow 120U/DV, Великобритания) со скоростью потока 30 мл/мин. Далее колонку приводили во вращение ($\omega = 800$ об./мин) и на вход колонки подавали жидкость-носитель (воду). Фракцию наночастиц пепла объемом 22.5 мл выделяли при скорости потока жидкости-носителя 0.3 мл/мин. Для детектирования частиц в элюате колонки при длине волны $\lambda = 254$ нм применяли проточный спектрофотометрический детектор (Институт аналитического приборостроения РАН, Россия).

Для последующего анализа выделенные фракции частиц фильтровали и осаждали на мембраны 20 кДа (Владипор, Россия). Осаждение проводили в фильтрационной ячейке (Millipore, Франция) объемом 10 мл при давлении 3 бар. Фильтры с осажденными частицами высушивали в эксикаторе с силикагелем в течение нескольких суток для последующего кислотного разложения и элементного анализа. Методика выделения наночастиц вулканического пепла подробно описана ранее (Ермолин и др., 2017b).

На всех этапах исследования использовали сверхчистую воду (Type I, ASTM D1193) с удельным сопротивлением 18.2 МОм см (Millipore Simplicity, Франция).

Разложение и элементный анализ наночастиц вулканического пепла и исходных образцов пепла

Метод разложения наночастиц вулканического пепла подробно описан в статье (Ермолин и др., 2017b). Разложение проводили партиями с использованием системы автоклавного вскрытия с резистивным нагревом. Мембраны с осажденными наночастицами пепла помещали в тefлоновые реакционные емкости автоклавов и добавляли 0.5 мл конц. HNO_3 и 1 мл HCl . Автоклавы помещали в электронагреватель и выдерживали по 1 ч при 160, 180 и 200°C. После охлаждения автоклавы открывали, полученные растворы переносили в полиэтиленовые бюксы, добавляли 0.1 мл раствора, содержащего 1 мг/л In (внутренний стандарт при масс-спектральных измерениях), разбавляли водой до 10 мл. В качестве контрольных опытов описанные выше процедуры проводили в тefлоновых реакционных емкостях без образца; конечные растворы использовали как контрольные. В полученных после разложения наночастиц пепла растворах не наблюдалось взвешенных частиц, что, очевидно, свидетельствует о полном их разложении. К сожалению, полное отсутствие на рынке стандартных образцов минеральных наночастиц не позволяет объективно оценить полноту

разложения наночастиц пеплов в смеси азотной и хлористоводородной кислот.

Для разложения исходных образцов вулканических пеплов использовали другую методику, включающую добавление плавиковой кислоты для разрушения силикатной матрицы. Образцы разлагали в автоклавах в смеси азотной, плавиковой и хлорной кислот по методике, подробно описанной в работе (Karandashev et al., 2017).

Определение элементного состава наночастиц вулканического пепла и исходных образцов вулканического пепла

Для определения элементного состава растворов, полученных после разложения образцов как исходных образцов пепла, так и фракций наночастиц, использовали методы АЭС-ИСП и МС-ИСП. Методики анализа растворов, полученных при разложении исходных образцов пепла и фракций наночастиц, не отличались.

Содержание Li, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr и Ba в пробах определяли методом АЭС-ИСП (iCAP-6500 Duo, ThermoScientific, США) при следующих параметрах работы: выходная мощность генератора 1250 Вт, распылитель VeeSpray, стеклянная распылительная камера циклонного типа, расход плазмообразующего потока аргона 12 л/мин, расход вспомогательного потока аргона 0.5 л/мин, расход потока аргона в распылителе 0.57 л/мин, расход анализируемого образца 1.8 мл/мин.

Содержание Li, Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th и U в образцах определяли методом МС-ИСП (X-7, ThermoScientific, США) при следующих параметрах работы X-7: выходная мощность генератора 1250 Вт, распылитель концентрический PolyCon, кварцевая охлаждаемая распылительная камера (3°C), расход плазмообразующего потока аргона 13 л/мин, расход вспомогательного потока аргона 0.9 л/мин, расход потока аргона в распылителе 0.89 л/мин, расход анализируемого образца 0.8 мл/мин, разрешение 0.8 М.

Для проверки правильности результатов анализа образца ВП использовали стандартный образец Granodiorite, SilverPlume, Colorado, GSP-2 (United States Geological Survey). Для всех определяемых элементов результаты их определения в пределах погрешности совпали с аттестованными значениями.

Оценка массы выделенных наночастиц вулканического пепла

Массу выделенных наночастиц вулканического пепла оценивали путем пересчета полученных

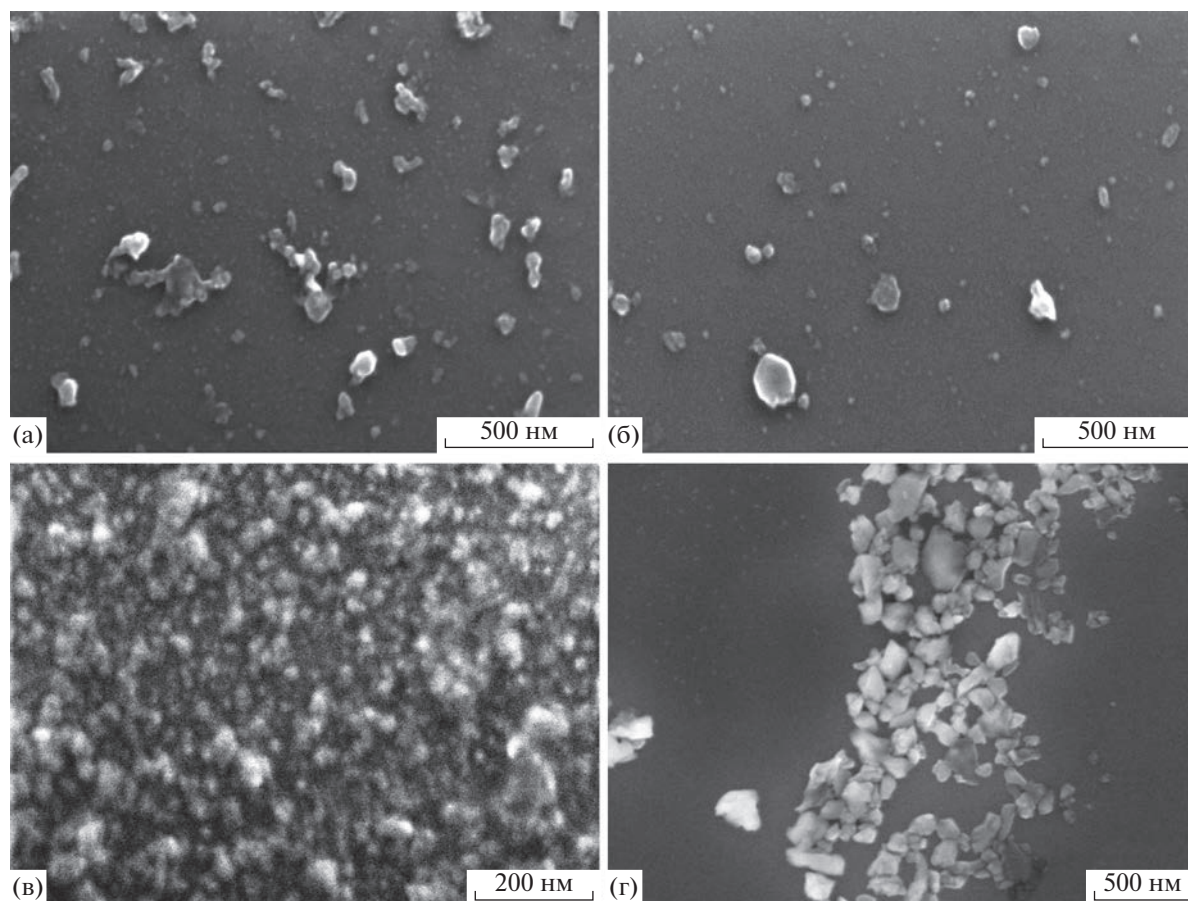


Рис. 2. Микрофотографии наночастиц пеплов Толбачика (а), Ключевского (б), Кизимена (в) и Шивелуча (г).

в результате анализа абсолютных количеств поро-
дообразующих элементов на их оксиды и после-
дующего суммирования полученных масс:

$$m_{\text{наночастицы}} = m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \\ + m_{\text{CaO}} + m_{\text{K}_2\text{O}} + m_{\text{Na}_2\text{O}} + m_{\text{MgO}} + m_{\text{MnO}}.$$

Расчет концентрации элементов в наночастицах вулканического пепла

Концентрации элементов во фракции наноча-
стиц вулканического пепла рассчитывали как от-
ношение абсолютного количества конкретного
элемента к рассчитанной массе фракции наноча-
стиц пепла:

$$C_{\text{элемент}} = m_{\text{элемент}} / m_{\text{наночастицы}}.$$

Расчет основности вулканического пепла

Основность вулканического пепла, согласно
(Pearce 1964), рассчитывали по формуле:

$$\text{Основность} = (\chi_{\text{Na}_2\text{O}} + \chi_{\text{K}_2\text{O}} + \chi_{\text{CaO}} + \\ + \chi_{\text{MnO}}) / (\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \chi_{\text{P}_2\text{O}_5} + \chi_{\text{TiO}_2} + \chi_{\text{SiO}_2}),$$

где χ — мольная доля оксида. Поскольку SiO_2 не
определяли в процессе анализа вследствие ис-

пользования HF для разложения пеплов, содер-
жание SiO_2 рассчитывали, вычитая сумму содер-
жаний оксидов всех порообразующих элемен-
тов из 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Размер и морфология выделенных наночастиц вулканических пеплов

На рис. 2 представлены микрофотографии вы-
деленных фракций наночастиц пеплов вулканов
Толбачик, Ключевской, Кизимен и Шивелуч. Ча-
стицы пепла в выделенных фракциях имеют раз-
мер в диапазоне от 50 до 300 нм, при этом наи-
большее количество частиц имеют размер поряд-
ка 100 нм.

Элементный состав наночастиц вулканического пепла и исходных образцов пепла

Результаты элементного анализа исходных об-
разцов вулканического пепла и соответствующих
фракций наночастиц представлены в табл. 1. Вы-
явлено, что концентрация таких металлов и ме-
таллоидов, как Ni, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Hg,

Таблица 1. Элементный состав исходных образцов и наночастиц пеплов вулканов Толбачик, Ключевской, Кизимен, Шивелуч

Оксид	Концентрация, мас. %											
	Толбачик			Ключевской			Кизимен			Шивелуч		
	исходный пепел	фракция нано- частиц	КК*	исходный пепел	фракция нано- частиц	КК	исходный пепел	фракция нано- частиц	КК	исходный пепел	фракция нано- частиц	КК
Na ₂ O	3.8	1.4	<1	3.4	3.2	1	3.5	—	—	4.6	6.2	1
MgO	—	4.4	—	—	4.0	—	—	3.6	—	—	3.8	—
Al ₂ O ₃	16.3	12.2	1	12.7	22.3	2	16.2	20.2	1	14.6	14.3	1
P ₂ O ₅	0.7	4.7	6	0.2	0.4	2	0.14	—	—	0.17	—	—
K ₂ O	2.6	0.7	<1	1.1	0.6	1	1.9	—	—	1.5	—	—
CaO	7.5	4.0	1	8.6	8.8	1	5.4	16.6	3	4.8	24.8	5
TiO ₂	1.9	—	—	1.1	—	—	0.6	—	—	0.5	—	—
MnO	0.2	0.3	2	0.2	0.3	1	0.1	—	—	0.08	—	—
Fe ₂ O ₃	10.5	28.6	3	9.8	14.4	1	5.7	9.1	2	3.9	4.2	1
Элемент	Концентрация, мкг/г											
Li	20	27	1	14	33	2	17	—	—	14	27	2
Be	1.8	1.1	1	0.7	0.6	1	0.9	—	—	1.1	—	—
Sc	23	75	3	16	67	4	12	—	—	12	—	—
V	276	488	2	257	294	1	112	1723	15	89	651	7
Cr	4	—	—	35	—	—	7	—	—	55	—	—
Co	22	56	3	27	33	1	12	—	—	12	—	—
Ni	9	279	31	22	—	—	6	—	—	24	—	—
Cu	242	2351	10	68	921	14	23	—	—	41	1366	34
Zn	103	290	3	84	210	2	48	—	—	59	—	—
Ga	19	32	2	18	26	1	15	—	—	17	—	—
As	3.4	724.8	214	0.6	—	—	1.0	—	—	5.2	—	—
Se	<2.5	305	>122	<0.7	—	—	<1.1	—	—	—	—	—
Rb	64	38	1	15	15	1	36	85	2	27	56	2
Sr	329	261	1	329	493	2	279	903	3	468	986	2
Y	40	51	1	22	27	1	18	28	2	11	57	5
Zr	237	727	3	92	195	2	85	—	—	113	—	—
Nb	7	20	3	2	10	5	3	—	—	2	—	—
Mo	7	35	5	0.8	—	—	1.6	—	—	1.5	—	—
Rh	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ag	0.1	6.4	63	0.07	3.1	46	0.09	—	—	0.07	—	—
Cd	—	1.8	—	0.10	3.3	34	—	—	—	0.05	—	—
Sn	1.6	64.6	39	0.9	38	44	0.7	178	264	0.5	66	136
Sb	0.46	—	—	0.32	—	—	0.27	—	—	0.84	—	—
Te	<0.05	27	>535	<0.05	9	>187	—	—	—	—	—	—
Cs	2.2	3.0	1	0.5	1.1	2	1.5	4.1	3	1.0	3.1	3
Ba	582	1047	2	424	713	2	647	3099	5	459	824	2
La	21	38	2	7	13	2	11	40	4	8	32	4
Ce	51	96	2	18	31	2	24	96	4	18	78	4
Pr	7.5	14	2	2.8	4.5	2	3.1	13	4	2.4	11	5
Nd	33	63	2	13	22	2	12	50	4	10	47	5
Sm	7.9	13.5	2	3.5	5.1	1	2.9	10.1	3	2.2	—	—

Таблица 1. Окончание

Оксид	Концентрация, мас. %											
	Толбачик			Ключевской			Кизимен			Шивелуч		
	исходный пепел	фракция нано- частиц	КК*	исходный пепел	фракция нано- частиц	КК	исходный пепел	фракция нано- частиц	КК	исходный пепел	фракция нано- частиц	КК
Eu	2.1	3.2	2	1.1	1.8	2	0.8	—	—	0.7	—	—
Gd	7.7	12.3	2	3.9	5.6	1	2.8	9.2	3	2.2	9.4	4
Tb	1.2	1.8	2	0.7	0.9	1	0.4	—	—	0.3	—	—
Dy	7.2	9.8	1	4.0	5.4	1	2.9	8.8	3	1.8	—	—
Ho	1.5	2.0	1	0.9	1.1	1	0.6	2.6	4	0.4	—	—
Er	4.2	6.1	1	2.5	3.9	2	1.8	10.4	6	1.1	—	—
Tm	0.6	0.8	1	0.4	0.4	1	0.3	—	—	0.2	—	—
Yb	4.0	5.5	1	2.4	3.0	1	1.9	3.3	2	1.1	—	—
Lu	0.64	0.85	1	0.37	0.46	1	0.31	—	—	0.17	—	—
Hf	6.3	16	2	2.5	4.2	2	2.6	—	—	3.1	—	—
Ta	0.47	—	—	0.16	—	—	0.36	—	—	0.21	—	—
W	0.51	—	—	0.12	—	—	0.31	—	—	0.24	—	—
Re	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ir	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hg	0.07	29	400	0.08	36	482	0.10	—	—	—	13	—
Tl	0.2	19	99	0.1	6	82	0.3	4	15	0.2	0.9	4
Pb	7	238	33	3	62	21	4	—	—	7	—	—
Bi	0.10	35	354	0.06	6	106	0.13	—	—	0.08	11	137
Th	3.2	7.9	2	0.6	1.5	2	2.9	—	—	1.3	1.6	1
U	1.7	1.8	1	0.5	0.9	2	1.4	2.3	2	0.8	1.8	2

* Коэффициент концентрирования — отношение концентрации элемента в наночастицах к его концентрации в исходных образцах пепла. Коэффициенты концентрирования округлены до целых значений.

Tl, Pb, Bi в наночастицах вулканического пепла значительно превышает их общую концентрацию в исходных полидисперсных образцах пепла. Коэффициенты концентрирования (КК) Ni, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Hg, Tl, Pb, Bi в наночастицах вулканического пепла относительно их валового содержания варьируют в диапазоне от 10 до 535 в зависимости от элемента (рис. 3). Для таких элементов как As, Se, Sn, Te, Hg, Tl и Bi выявлены самые высокие коэффициенты концентрирования, достигающие и превышающие 100. Отмечено, что данные элементы (за исключением Sn) обладают наибольшей летучестью по сравнению с другими изучаемыми элементами. Температура кипения исследуемых элементов как параметр, отражающий их летучесть, увеличивается в следующем порядке $Hg < As < Se < Cd < Te < Tl < Bi < Pb < Ag < Cu < Sn < Ni$ (Haynes, 2011). Например, температуры кипения Hg, Te, As, Se, имеющих коэффициенты концентрирования на уровне со-

тен, находятся в диапазоне 350–1000°C. В то же время для редкоземельных элементов, урана и тория (температуры кипения более 3000–4000°C) обнаружены низкие коэффициенты концентрирования, как правило от 1 до 3 (табл. 1). Поскольку элементы, обладающие наибольшей летучестью, концентрируются во фракции наночастиц пепла, можно сделать вывод, что наиболее вероятный механизм их образования — это конденсация данных элементов или их соединений из газовой фазы (Zelenski et al., 2020). Например, в работе (Zelenski et al., 2020) были идентифицированы конденсационные аэрозоли Толбачика следующего состава Ag_2S , Cd, CuO, $PbCl_2$, $PbSO_4$, Se, TeO_2 , TlI и др. Недавно с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в режиме анализа единичных частиц также было показано, что в пеплах вулканов Толбачик и Ключевской Ni, Zn, Ag, Cd, Tl, Pb, Bi, Te и Hg содержатся в виде

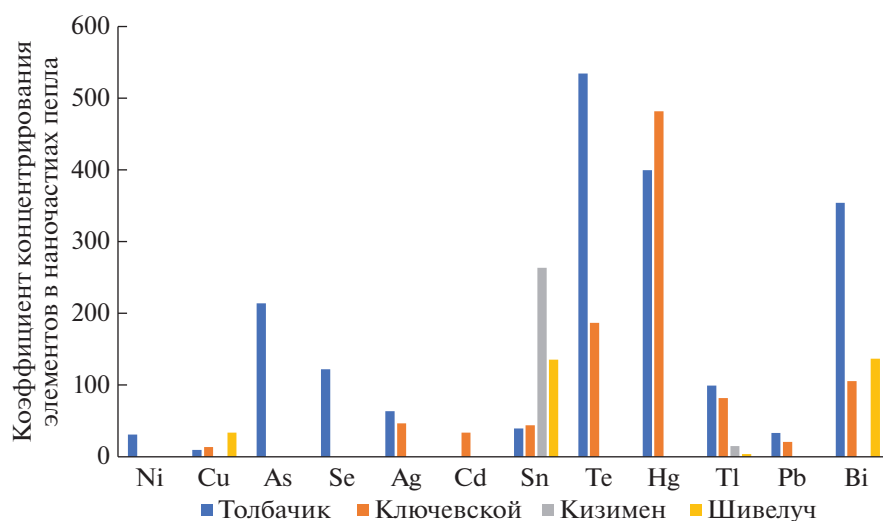


Рис. 3. Коэффициенты концентрирования некоторых элементов в наночастицах вулканического пепла относительно исходных образцов пепла.

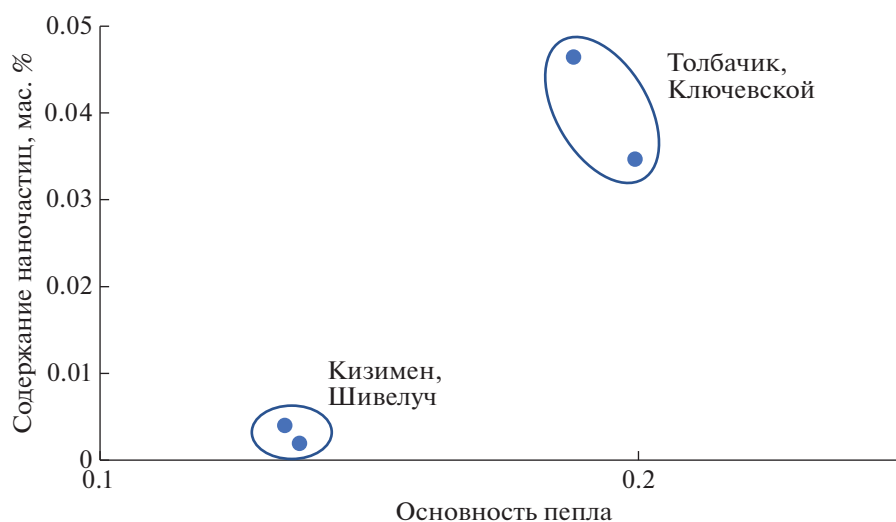


Рис. 4. Зависимость содержания наночастиц в вулканическом пепле от его основности.

индивидуальных (отдельных) наноразмерных фаз со средним размером в диапазоне 12–74 нм в зависимости от элемента (Ermolin et al., 2021). Таким образом, можно предположить, что концентрирование перечисленных металлов и металлоидов во фракции наночастиц вулканического пепла происходит, в основном, в результате образования наночастиц данных элементов.

Содержание наночастиц в вулканическом пепле

Содержание наночастиц, выделенных из полидисперсных образцов пеплов Толбачика, Ключевского, Кизимена и Шивелуча, составило

0.035, 0.046, 0.002 и 0.004% от исходных образцов пепла, соответственно. Построена зависимость содержания наночастиц в пепле от основности вулканического пепла (рис. 4). Показано, что в пеплах кислого состава (вулканов Кизимена, Шивелуча) содержание наночастиц примерно на порядок меньше по сравнению с пеплами основного состава (Толбачик, Ключевской). Данный факт идет вразрез с данными, показывающими, что доля тонких фракций пеплов больше для кислых эксплозивных извержениями, по сравнению с базальтовыми извержениями, вероятно, по причине большего содержания газов и вязкости магмы, а также образования большого количества мелкой фракции за счет истирания при движении

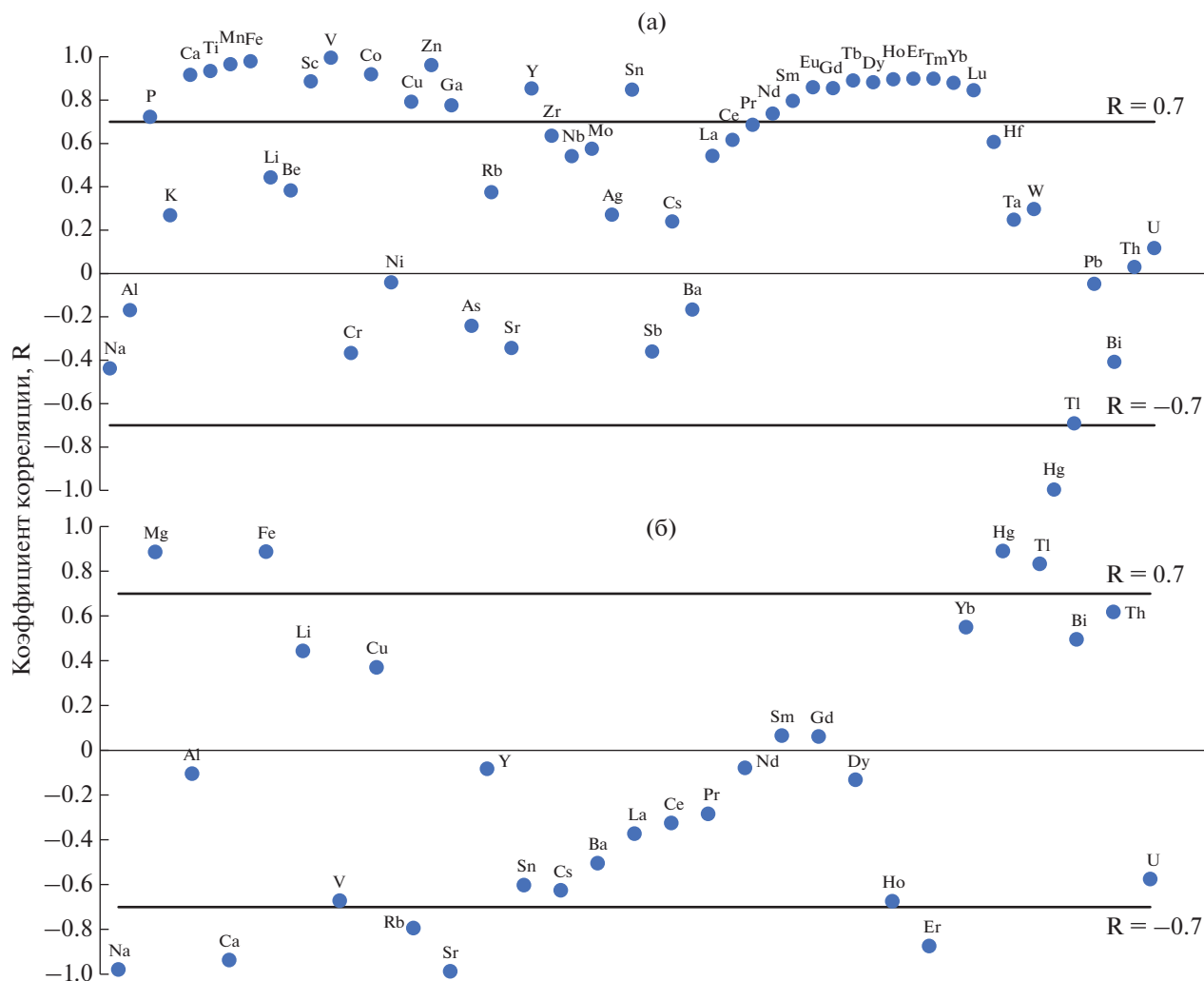


Рис. 5. Корреляция между основностью пеплов и концентрацией различных элементов в пеплах (а) и наночастицах пеплов (б). Элементы приведены на рисунке в порядке увеличения атомной массы.

пирокластического потока (Rose, Durant, 2009). Ранее было показано, что в пеплах кислого состава вулканов Кизимен и Шивелуч независимо от расстояния отбора пробы от вулкана содержится значительно больше пылеватых фракций по сравнению с пеплами базальтовых вулканов Ключевской и Толбачик даже на значительном удалении от вулкана (30–50 км) (Малик, 2019). Кроме того, продемонстрировано, что содержание фракций <10 и <4 мкм в пеплах кислого состава (Кизимена и Шивелуча) составляет 13–24 и 7–13%, соответственно, тогда как в пеплах основного состава (вулканов Толбачика и Ключевского) порядка 6 и 2.7% соответственно (Малик, 2019).

Более низкое содержание фракции наночастиц в пеплах Кизимена и Шивелуча можно отнести к неполному извлечению наночастиц вследствие их агрегирования. При выделении наночастиц с исходного образца также смывается водорастворимая фракция, таким образом, фракцию наночастиц

пепла в ВСК выделяют вместе с водорастворимой фракцией пепла. При этом процесс агрегации наночастиц сильно зависит не только от химического состава самих наночастиц, но и от параметров водной фазы, а именно, ионной силы и pH. Следовательно, водорастворимая фракция пеплов Кизимена и Шивелуча может вызывать агрегацию наночастиц, что приводит к снижению выхода наночастиц. Однако это только предположение, и вопрос оценки содержания наночастиц в пеплах кислого и основного состава требует дальнейшего изучения.

Зависимость элементного состава наночастиц от основности вулканического пепла

Рассчитаны коэффициенты корреляции Пирсона между основностью вулканических пеплов и концентрацией различных элементов в пеплах и наночастицах пеплов (рис. 5), а также проведен

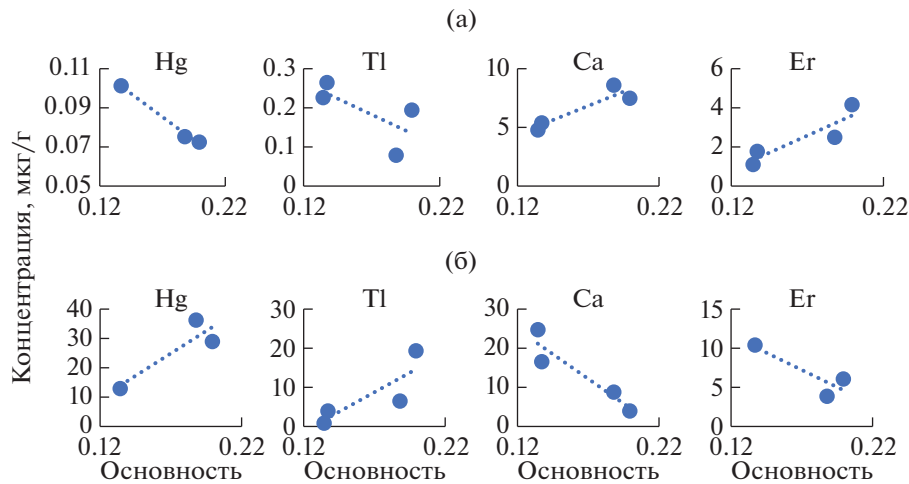


Рис. 6. Зависимость концентрации некоторых элементов в пепле (а) и наночастицах пепла (б) от основности.

линейный регрессионный анализ (рис. 6). Необходимо отметить, что вследствие недостаточной представительности выборки нельзя оценить ее распределение, поэтому следует учитывать, что результаты корреляционного анализа могут быть искажены. Выделены элементы с коэффициентом корреляции $|R| > 0.7$, который в соответствии со шкалой Чеддока свидетельствует о высокой степени корреляции (табл. 2). Отмечено, что ряд элементов имеют различную корреляцию между основностью пепла и концентрацией элементов в пеплах и наночастицах пеплов (табл. 2). Например, Hg и Tl в пепле имеют отрицательную корреляцию, то есть их концентрация уменьшается с увеличением основности пепла, тогда как для наночастиц отмечена положительная корреляция их концентрации и основности пепла (рис. 6). Концентрация, например, Ca, Ho и Er в пепле увеличивается с увеличением основности пепла, тогда как для наночастиц пепла наблюдается обратная зависимость (рис. 6). Возможно, это связано с различными соотношениями минеральных фаз и стекла в пеплах и наночастицах пеплов и, соответственно, с их различными составами. В целом, выявленные закономерности являются неожиданными, однако они подтверждают уни-

кальные особенности наноструктур, в частности, наночастиц вулканического пепла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа является первой попыткой найти корреляции между свойствами и составом вулканического пепла и выделенных из них наночастиц. Выявленные закономерности, в частности, прямо противоположная корреляция между основностью пепла и концентрацией элементов в пеплах и наночастицах пеплов, являются неожиданными и ставят ряд новых вопросов наногеохимии. Исследования, описанные в настоящей работе, несомненно, требуют продолжения. Целесообразным представляется, прежде всего, сравнительное изучение лав, пеплов и наночастиц пеплов вулканов различных типов из различных регионов Земного шара. Важным также представляется изучение образцов пепла, отобранных на разном расстоянии от эпицентра извержения, поскольку при распространении облака пепла и оседании частиц может происходить их естественное фракционирование. Особенно это имеет значение для высокоэксплозивных извержений, с которыми связано формирование пирокластических потоков, поскольку

Таблица 2. Элементы, имеющие положительную и отрицательную корреляцию $|R| > 0.7$ между основностью пепла и их концентрацией в исходном пепле и наночастицах пепла

Коэффициент корреляции, R	Пепел	Наночастицы пепла
>0.7	P, Ca, Ti, Mn, Fe, Sc, V, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Sn, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu,	Mg, Fe, Hg, Tl
<-0.7	Hg, Tl	Na, Ca, Rb, Sr, Ho, Er

распространение эруптивных шлейфов от кратерных эксплозий и пепловых облаков пирокластических потоков имеет различный характер, при этом составы кратерных пеплов и пеплов облаков пирокластических потоков также различаются.

Авторы выражают благодарность Н.А. Малик (Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский) за предоставленные образцы вулканических пеплов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.А. (2019) Наночастицы и нанофлюиды при взаимодействиях “вода–порода”. *Геохимия*. **64**(4), 343–355.
- Alekseyev V.A. (2019) Nanoparticles and nanofluids in “water–rock” interactions. *Geochem. Int.* **64**(4), 343–355.
- Волынец А.О., Мельников Д.В., Якушев А.И., Грибоедова И.Г. (2014) Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога “Вулканизм и связанные с ним процессы”, 32–37.
- Гирина О.А., Демянчук Ю.В., Мельников Д.В., Маневич А.Г., Маневич Т.М., Нуждаев А.А., Муравьев Я.Д. (2015) Извержение вулкана Ключевской в 2015 г. и его опасность для авиации. Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога “Вулканизм и связанные с ним процессы”, 16–20.
- Ермолин М.С., Федотов П.С., Иванеев А.И., Карандашев В.К., Федюнина Н.Н., Еськина В.В. (2017а) Выделение и количественный анализ наночастиц дорожной пыли. *Журн. аналитической химии*. **72**(5), 448–461.
- Ермолин М.С., Федотов П.С., Карандашев В.К., Шкинев В.М. (2017б) Методология выделения и элементного анализа наночастиц вулканического пепла. *Журн. аналитической химии*. **72**(5), 462–471.
- Жаринов Н.А., Демянчук Ю.В. (2013) Крупные эксплозивные извержения вулкана Шивелуч (Камчатка) с частичным разрушением экструзивного купола 28 февраля 2005 г. и 27 октября 2010 г. *Вулканология и сейсмология*, 48–62.
- Жаринов Н.А., Демянчук Ю.В., Борисов И.А. (2018) Извержения вулкана Ключевской в 2015–2016 гг. *Вулканология и сейсмология*, 3–13.
- Малик Н.А., (2019) Пеплы извержений вулканов Камчатки (2006–2013 гг.): состав, масса и водорастворимый комплекс. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Петропавловск-Камчатский: Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 160 с.
- Миклишанский А.З., Яковлев Ю.В., Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Савельев Б.В. (1979) О геохимической роли поступления химических элементов с летучей компонентой активного вулканизма. *Геохимия*, 1652–1661.
- Buzea C., Pacheco I.I., Robbie K. (2007) Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*. **2**(4), MR17–MR71.
- Cather S.M., Dunbar N.W., McDowell F.W., McIntosh W.C., Scholle P.A. (2009) Climate forcing by iron fertilization from repeated ignimbrite eruptions: The icehouse-silicic large igneous province (SLIP) hypothesis. *Geosphere*. **5**(3), 315–324.
- Ermolin M.S., Fedotov P.S., Malik N.A., Karandashev V.K. (2018) Nanoparticles of volcanic ash as a carrier for toxic elements on the global scale. *Chemosphere*. **200**, 16–22.
- Ermolin M.S., Ivaneev A.I., Fedyunina N.N., Fedotov P.S. (2021) Nanospeciation of metals and metalloids in volcanic ash using single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemosphere*. **281**, 130950.
- Ernst W.G. (2012) Overview of naturally occurring Earth materials and human health concerns. *J. Asian Earth Sci.* **59**, 108–126.
- Haynes W.M. (2011) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd Ed.
- Hochella M.F., Mogk D.W., Ranville J., Allen I.C., Luther G.W., Marr L.C., McGrail B.P., Murayama M., Qafoku N.P., Rosso K.M., Sahai N., Schroeder P.A., Vikesland P., Westerhoff P., Yang Y. (2019) Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system. *Science*. **363**(6434), 1414.
- Horwell C.J. (2007) Grain-size analysis of volcanic ash for the rapid assessment of respiratory health hazard. *J. Environ. Monit.* **9**(10), 1107–1115.
- Houghton J. (2005) Global warming. *Reports Prog. Phys.* **68**(6), 1343–1403.
- Karandashev V.K., Khvostikov V.A., Nosenko S.V., Burmii Z.P. (2017) Stable Highly Enriched Isotopes in Routine Analysis of Rocks, Soils, Grounds, and Sediments by ICP-MS. *Inorg. Mater.* **53**, 1432–1441.
- Lindenthal A., Langmann B., Pätzsch J., Lorkowski I., Hort M. (2013) The ocean response to volcanic iron fertilisation after the eruption of Kasatochi volcano: A regional-scale biogeochemical ocean model study. *Biogeosciences*. **10**(6), 3715–3729.
- Maters E.C., Delmelle P., Bonneville S. (2016) Atmospheric Processing of Volcanic Glass: Effects on Iron Solubility and Redox Speciation. *Environ. Sci. Technol.* **50**(10), 5033–5040.
- Ohki A., Nakajima T., Hayashi K. et al. (2016) Levels of Hg and other chemical elements in volcanic ash fall samples erupted from Mt. Sakurajima, Japan. *Toxicol. Environ. Chem.* **2248**, 1–9.
- Olgun N., Duggen S., Andronico D., Kutterolf S., Croot P.L., Giammanco S., Censi P., Randazzo L. (2013) Possible impacts of volcanic ash emissions of Mount Etna on the primary productivity in the oligotrophic Mediterranean Sea: Results from nutrient-release experiments in seawater. *Mar. Chem.* **152**, 32–42.
- Pearce M.L. (1964) Solubility of Carbon Dioxide and Variation of Oxygen Ion Activity in Soda-Silica Melts. *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 342–347.
- Poulton S.W., Raiswell R. (2005) Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments. *Chem. Geol.* **218**(3–4), 203–221.
- Rose W.I., Durant A.J. (2009) Fine ash content of explosive eruptions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **186**, 32–39.
- Sahai N., Kaddour H., Dalai P., Wang Z., Bass G., Gao M. (2017) Mineral Surface Chemistry and Nanoparticle-ag-

- gregation Control Membrane Self-Assembly. *Sci. Rep.* **7**, 434128.
- Smichowski P. (2003) Trace elements content in size-classified volcanic ashes as determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Microchem. J.* **75**, 109-117.
- Stracquadanio M., Dinelli E., Trombini C. (2003) Role of volcanic dust in the atmospheric transport and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury. *J. Environ. Monit.* **5**, 984-988.
- Taylor D.A. (2002) Dust in the wind. *Environ. Health Perspect.* **110**(2), A80-A87.
- Trovato M.C., Andronico D., Sciacchitano S., Ruggeri R.M., Picerno I., Di Pietro A., Visalli G. (2018) Nanostructures: Between natural environment and medical practice. *Rev. Environ. Health.* **33**(3), 295-307.
- Wang Y. (2014) Nanogeochemistry: Nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers. *Chem. Geol.* **378**, 1-23.
- Xu J., Campbell J.M., Zhang N., Hickey W.J., Sahai N. (2012) Did Mineral Surface Chemistry and Toxicity Contribute to Evolution of Microbial Extracellular Polymeric Substances? *Astrobiology.* **12**(8), 785-798.
- Zelenski M., Kamenetsky V.S., Taran Y., Kovalskii A.M. (2020) Mineralogy and Origin of Aerosol From an Arc Basaltic Eruption: Case Study of Tolbachik Volcano, Kamchatka. *Geochemistry, Geophys Geosystems.* **21**, 1-30.

МЕТАГАББРО-ДОЛЕРИТЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ КАРСКОЙ ДЕПРЕССИИ (НЕНЕЦКИЙ АВТОНОМНЫЙ ОКРУГ, РОССИЯ): ВЛИЯНИЕ ИМПАКТНОГО СОБЫТИЯ И U-Pb (LA-ICP-MS) ВОЗРАСТ¹

© 2023 г. Р. И. Шайбеков^{a, *}, Н. С. Уляшева^a, В. Б. Хубанов^b, С. И. Исаенко^a,
Е. М. Тропников^a, Г. В. Игнатьев^a

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

^b ГИН СО РАН, ул. Сахьяновой, 6а, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: shaybekov@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 03.06.2022 г.

После доработки 01.11.2022 г.

Принята к публикации 14.11.2022 г.

В статье представлены результаты петрографического, геохимического, минералогического и изотопно-геохронологического изучения метагаббро-долеритов центральной части Карской депрессии, располагающихся в среднем течении р. Сопчаю в пределах Югорского полуострова (Ненецкий автономный округ, Россия). Среди метагаббро-долеритов можно выделить две разновидности — кварцевые и бескварцевые. Рассмотрено влияние ударного события на породообразующие и акцессорные минералы. Показано отсутствие влияния импактного метаморфизма на изотопную систему циркона из метагаббро-долеритов. По результатам U-Pb (LA-ICP-MS) датирования циркона получен диапазон возрастов по минералам магматического генезиса от 365.3 до 390.8 млн лет, характеризующих, по-видимому, время становления массива. Средневзвешенный возраст составляет — 375.5 ± 2.6 млн лет, что соответствует времени формирования пород хенгурского комплекса.

Ключевые слова: петрохимия, геохронология, цирконы, планарные деформации, габбро-долериты, центр Карской депрессии, Пай-Хой

DOI: 10.31857/S0016752523040118, EDN: JWAGXY

ВВЕДЕНИЕ

Интрузивные образования на Пай-Хое сосредоточены, в основном, в приосевой части Пай-хойского антиклинория и протягиваются в северо-западном направлении вдоль всего Югорского полуострова. Пластовые тела представляют собой многочисленные силлы, реже дайки в составе двух разновозрастных гипабиссальных комплексов хенгурского и оюского (Заборин О.В., 1972), прорывающих осадочные отложения ордовика — нижнего-среднего девона. Главной причиной выделения этих комплексов послужили установленные минералогические и петрохимические отличия, а также предполагаемая приуроченность последнего к другой (Бельско-Елецкой) структурно-фациальной зоне. В настоящее время возраст хенгурского комплекса оценивается на основании U-Pb (SHRIMP-II) датировок как позднедевонский и ограничивается диапазоном 381–369 млн

лет (Шайбеков, 2006; Шишкин и др., 2009). Эти значения хорошо коррелируются с периодом тектоно-магматической активизации, характерной для Пай-Хоя, западного склона Урала, острова Вайгач и архипелага Новая Земля (Тимонин и др., 2004; Государственная..., 2012). Возраст же оюского комплекса, оцениваемый ранее по структурным взаимоотношениям, как идентичный хенгурскому, был в последнее время поставлен под сомнение, так как датирования циркона (U-Pb, SHRIMP-II) из габбро-долеритов осевой части южного окончания хр. Ямб-Пэ показали среднекарбовое время со значением 313.2 ± 2.6 млн лет (Жегунов и др., 2019).

Кроме центрального и северо-западного Пай-Хоя габбро-долеритовые тела были установлены в центре Карской депрессии в нижнем течении р. Сопчаю и на левом ее притоке, в нескольких десятках километров от места скопления магматитов хенгурского комплекса (Устрицкий, 1951). В пойме реки были встречены изолированные зеленатовато-серые породы типа долеритов, напоминающих по окатанной их форме “бараньи лбы”.

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752523040118 для авторизованных пользователей.

Кроме выходов в естественных обнажениях в долине р. Сопчаю магматические породы основного состава были отмечены в двух картировочных скважинах ГГК-2 и ГГК-4 (Маслов, Пономарев, 1976). До настоящего времени возраст габбро-долеритов центра Карской депрессии оценивался только на основании структурных взаимоотношений с осадочными породами, как синхронный хенгурскому комплексу. Эти породы — уникальные объекты, обнажающиеся в радиусе 25 км от центра Карской депрессии в составе, скорее всего, одного долеритового тела и являющиеся результатом выноса части глубинной интрузии на поверхность в результате ударного события и до настоящего времени не имеющие ни одной возрастной датировки.

С целью установления возраста габбро-долеритов и влияния на них импактного события проведены петрографические, минералогические и изотопно-геохронологические исследования этих пород (р. Сопчаю). Впервые приводятся сведения о возрасте габбро-долеритов по результатам U-Pb (LA-ICP-MS) датирования циркона из них.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА И КАРСКОЙ ДЕПРЕССИИ

В строении района участвуют неопротерозойские и палеозойские осадочные отложения. Неопротерозойские образования имеют мощность более 6 км и на поверхности обнажаются лишь в ядре Пай-Хойского антиклинория и частично вскрыты скважинами ГГК-2 и ГГК-4 в центре Карской депрессии на глубинах более 500 м. Породы представлены слюдисто-глинистыми, кремнистыми и актинолитовыми филлитовидными сланцами с линзами метаморфизованных риолитов и их туфов, и смяты в крутопадающие складки преимущественно северо-западного простирания. Палеозойские образования ограничены двумя возрастными интервалами: 1. от ордовика до карбона с мощностью около 3.5 км и 2. отделен от первого структурным несогласием и представлен отложениями пермского возраста с мощностью около 2 км. Наиболее широко представлены породы ордовика, которые обнажаются в осевой части Пайхойского антиклинория в скважинах (ГГК-(1-4)) и присутствуют в естественных обнажениях в центре Карской депрессии. В их составе отмечаются глинисто-кремнистые, слюдисто-кремнистые, известково-глинистые сланцы, окремненные, глинистые и слюдистые известняки среднего и верхнего отделов с общей мощностью 1.2–1.5 км. Отложения пермского возраста имеют широкое распространение от северо-востока Пай-Хойского антиклинория до побережья Карского моря. Породы представлены полимиктовыми песчаниками, алевролитами, аргиллитами и глинистыми сланцами с

линзами и прослоями известняков, углей и конгломератов. При этом мощность отложений в восточной части не превышает 1.7 км, а западной достигает 2.1 км. Но в отличие от пород первого интервала они менее дислоцированы и по форме представляют собой различно ориентированные симметричные складки с углами падения на крыльях 15°–20°, реже 40°–60°. Меловые отложения в пределах рассматриваемого района не сохранились и отмечаются лишь в виде обломков песчаников, алевролитов, глин, известняков, опок, углей и сидеритов в импактных породах Карской депрессии. Палеозойские отложения перекрыты рыхлыми осадками плиоцен-четвертичного возраста. Наиболее молодыми образованиям в пределах Карской депрессии являются средние и верхнечетвертичные отложения (Машак, 1990а).

Карская депрессия локализуется в сложнодислоцированных породах палеозоя и имеет округлую, характеризующуюся отрицательным макрорельефом, форму с диаметром 50–56 км и глубиной около 3.5 км, являясь, в настоящее время, одной из крупнейших метеоритных кратеров мира (Машак, 1990б; Маслов, Пономарев, 1976; Масайтис и др., 1977; Импактиты, 1981; Масайтис, 1990; и др.). В её составе выделяется “Сопчинское центральное поднятие” или по-другому “Центральное поднятие/горка” (рис. 1).

Слагают данное поднятие породы позднего протерозоя, ордовика, прорванные габбро-долеритами, а также импактные породы. Его окружает кольцевой желоб “Кратерная воронка” шириной 22–26 км (Машак, 1990б). Он выполнен аллогенными брекчиями, зювитами и тагамитами. Далее фиксируется кольцеобразная зона околokrатерного дробления шириной 2–4 км, которая обрамляет Карскую депрессию и наложена, в основном, на пермские осадочные породы (Импактиты, 1981). В настоящее время в строении Карской депрессии выделяют 5 структурно-литологических комплекса: цокольный (в пределах центрального поднятия и зоны околokrатерного дробления), коптогенный (в кратерной воронке), инъекционный, заполняющий (мезозойские и кайнозойские отложения в кратерной воронке) и перекрывающий (кайнозойские и современные образования на площади депрессии и вокруг нее) (Машак, 1990б). Возраст Карской депрессии до сих пор является дискуссионным, так по геохронологическим данным он варьирует от 57 ± 3 до 80.7 ± 0.7 млн лет (Колесников и др., 1990; Машак, 1990; Назаров и др., 1993; Фишман, 1974; Koeberl et al., 1990; Trierloff et al., 1998 и др.), тогда как по фаунистическим остаткам относят к поздне-меловым образованиям (граница сантона и кампана) (Зархидзе и др., 2017).

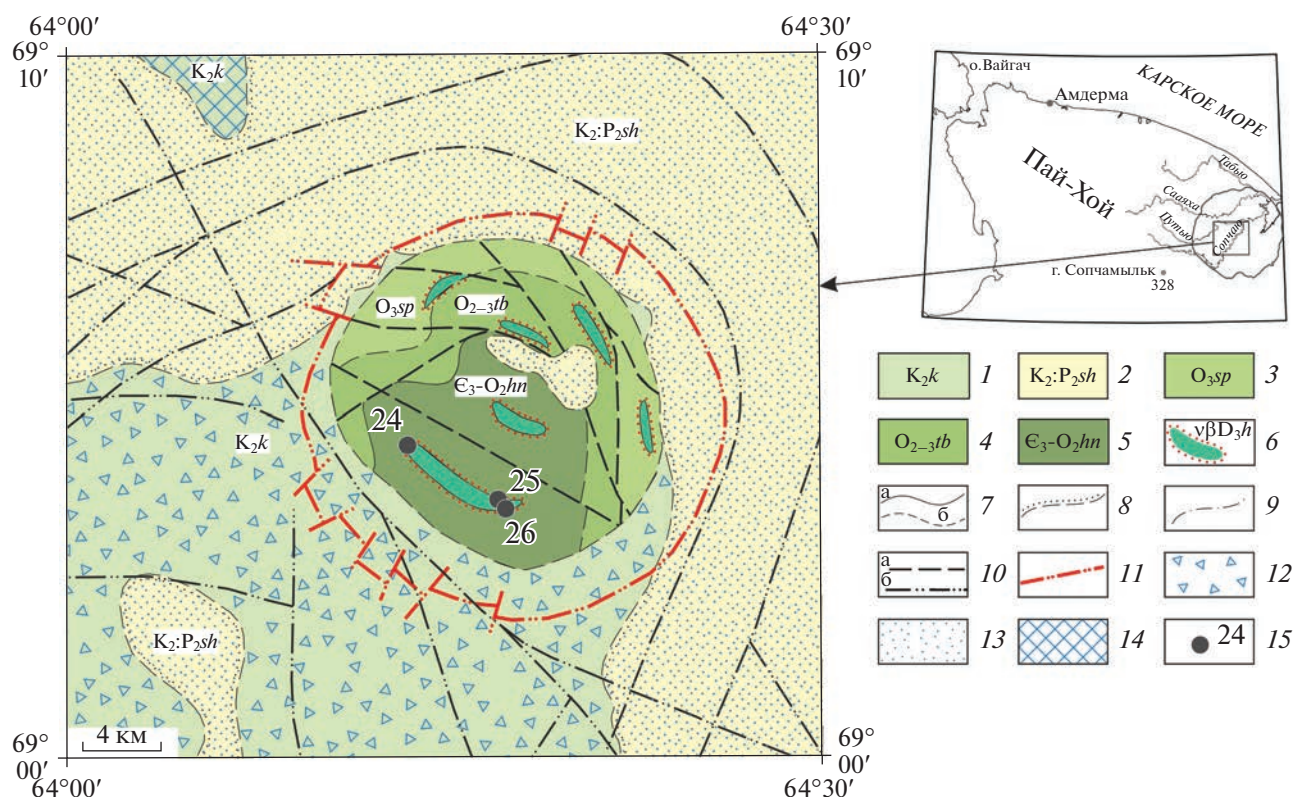


Рис. 1. Геологическая карта центра Карской депрессии (Зархидзе и др., 2017) с дополнениями. Условные обозначения: 1 – Карский коптогенный комплекс: зювиты, тагамиты, брекчии, кластические дайки; 2 – Саяхинская толща. Опоки, глины, аргиллиты, опоковидные аргиллиты и алевроитовые глины, алевроиты, конгломераты и тонкозернистые пески, песчаники; 3 – Сопчинская свита. В основании – известняки кремнистые с прослоями органогенно-обломочных известняков и сланцев глинисто-кремнистых, кремнисто-глинистых; выше тонкослоистые известняки, часто биотурбированные, с прослоями и пачками силицитов, глинисто-кремнистых сланцев; в прикровельной части – ритмичное переслаивание глинисто-кремнистых известняков и сланцев глинисто-кремнистых, кремнисто-глинистых; 4 – Тальбейтвиская свита. Ритмичное переслаивание известняковых гравелитов, известковистых песчаников, алевропесчаных известняков, глинисто-кремнистых, кремнисто-глинистых, известковисто-кремнисто-глинистых сланцев; 5 – Хенгурская свита. Внизу – известняки глинисто-кремнистые петельчатые, песчанистые известняки с прослоями глинисто-известковистых и глинисто-углистых сланцев; локально в основании – конгломераты, гравелиты, песчаники; сверху сланцы глинисто-кремнистые, кремнисто-глинистые и их углеродистые разновидности; редкие прослои известняков; 6 – Хенгурский комплекс долерититовый, габбро-долеритовый. Силлы и дайки габбро-долеритов, долеритов и оливиновых габбро-норитов, обрамленные контактными роговиками; 7–9 – Геологические границы (а – установленные, б – предполагаемые); 7 – согласно залегания и интрузивные контакты, 8 – несогласного залегания стратиграфических подразделений, 9 – предполагаемые по геофизическим данным согласно залегания, скрытые под вышележащими образованиями (без возрастной привязки); 10–11 – Разрывные нарушения, выходящие на картографируемую поверхность (а – предполагаемые, б – скрытые под вышележащими образованиями); 10 – без разделения по морфокинетическим особенностям, 11 – разломы, предполагаемые на глубине по геофизическим данным; 12–14 – Импактные (коптогенные) породы: 12 – лапиллиево-агломератные зювиты, 13 – щебенчато-дресвянные и псаммо-алевритовые зювиты, 14 – клиппеновые брекчии, мегабрекчии; 15 – место отбора пробы и ее номер.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оптические свойства минералов в шлифах изучались с использованием микроскопов Nikon Eclipse LV100ND и БиОптик CP-400.

Химический состав пород получен методами мокрой химии и РФА на приборе MESA–500W.

Содержания редких, рассеянных и редкоземельных элементов и аналитические погрешности (Приложение. ICP-MS) установлены на масс-спектрометре с индуктивной связной плазмой Agilent 7700x – (ICP-MS). Для аналитических работ использовали навески массой от 70 до 100 мг.

Навеску помещали в фторопластовый виал и заливали смесью концентрированной азотной, плавиковой и соляной кислоты (в соотношении $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{HCl} = 2 : 4 : 2$). Разложение проводилось в микроволновой системе пробоподготовки Sineo MDS-10. Виалы равномерно распределяли в печи и нагревали в течении 180 мин с мощностью излучения 400 Вт. Полученные растворы упаривали до сухих солей и переводили фториды в хлориды с последующим многократным разбавлением. В качестве стандартов были использованы: BHVO-2 (базальт), DTS-2b (дунит), GSP-2 (гранодиорит), SY-2 (сиенит).

Электронно-микроскопические исследования проведены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3 LMN. Изображения получены в режиме обратно рассеянных электронов (BSE). Химический состав минералов определен в режиме EDS с использованием приставки INCA X-MAX 50 мм фирмы Oxford Instruments с напряжением 20 кВ, силой тока 15 нА, вакуумом 0.05 Па и диаметром пучка 2 мкм. Время экспозиции — 500000 импульсов.

Регистрация КР-спектров минералов проводилась на высокоразрешающем микроспектрометре LabRam HR 800 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре. Условия регистрации спектров: решетка монохроматора — 600 ш/мм, конфокальное отверстие 300 мкм, щель 100 мкм, время экспозиции 1–10 с, количество циклов накопления сигнала — 10, мощность возбуждающего излучения для He-Ne-лазера ($\lambda = 632.8$ нм) 2 мВт. В полученных спектрах изученных образцов с помощью стандартной программы обработки спектров LabSpec 5.39 были определены положения максимумов полос с помощью свертки функций Гаусса–Лоренца (функция псевдо-Фойгта).

Циркон выделялся путем дробления исходной пробы с последующей ее промывкой, затем производилась магнитная сепарация, разделение в тяжелой жидкости, ручной отбор циркона из тяжелой фракции под биноклем. Отобранные зерна минерала сначала изучались с поверхности, затем имплантировались в эпоксидную смолу с последующим шлифованием и полировкой приблизительно на половину своей толщины. Выбор точек датирования на поверхности зерен проходил с использованием оптических (в проходящем и отраженном свете на микроскопе Nikon Eclipse LV100ND) и катодолюминесцентных изображений, отражающих внутреннюю структуру и зональность циркона.

Катодолюминесцентные изображения (CL) циркона получены на сканирующем электронном микроскопе ThermoFischer Scientific Axia ChemiSEM с выдвижным детектором катодолюминесценции RGB (цветная) с диапазоном обнаружения длин волн 350–850 нм (аналитик А.С. Шуйский). Вышеперечисленные исследования проводились в ЦКП “Геонаука” ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар.

U-Pb датирование циркона выполнено методом лазерной абляции на масс-спектрометре высокого разрешения Element XR (Thermo Fisher Scientific), соединенным с приставкой для лазерного прибора UP-213 с длиной волны излучения 213 нм (New Wave Research) в ЦКП “Геоспектр” Геологического института СО РАН, г. Улан-Удэ. Инструментальные параметры приборов и методика измерений описаны в (Хубанов и др., 2016; Буянтуев и др., 2017). В качестве внешнего стан-

дарта измерялись эталонная проба циркона 91 500 (1065 млн лет) (Wiedenbeck et al., 1995), в качестве контрольного образца — эталоны Plešovice (337 млн лет) (Sláma et al., 2008) и GJ-1 (Jackson et al., 2004). Относительные погрешности измерения изотопных отношений в контрольных образцах варьировали в пределах: 1–3% для $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, 2–3% для $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 1–2.5% для $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и для $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Значения относительной погрешности средневзвешенных конкордатных возрастов циркона Plešovice и GJ-1, определенных LA-ICP-MS методом, составляли менее 2% от их аттестованного значения возраста. Обработка выполненных измерений проводилась в программах GLITTER (Griffin et al., 2008), Gtail (Буянтуев, ГИН СО РАН) и ISOPLOT (Ludwig, 2003). С помощью последней программы рассчитывались значения средневзвешенных возрастов и строились графики распределения изотопных отношений с U-Pb конкордией. Кроме того, проводилась ^{207}Pb -коррекция на присутствие в $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ изотопной системе обыкновенного свинца (Williams, 1998; Chew et al., 2011). При этом изотопные отношения общего свинца определялись с помощью двухстадийной модели эволюции свинца по (Stacey, Kramers, 1975). Учитывались только результаты анализов, для которых величина дискордантности (D) не превышала 3%. Аббревиатуры минералов приведены в соответствии с последними рекомендациями IMA–CNMNC (Warr, 2021).

КРАТКАЯ ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ И ПЕТРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД

Петрография

Петрографические исследования габбро-долеритов, слагающих одно гипабиссальное тело позволили разделить их на две разновидности: метагаббро-долериты (правый берег р. Сопчаю) и кварцевые метагаббро-долериты (левый приток р. Сопчаю, рис. 1).

Метагаббро-долериты представляют собой породы с реликтовой магматической офитовой, пойкилоофитовой мелко- и тонкозернистой структурой, массивной текстурой (рис. 2а). В результате метаморфических изменений породы приобрели гранолепидонематобластовую и брекчиевую структуры и сланцеватую текстуру (рис. 2б).

Первичные магматические минералы представлены (в об. %) плагиоклазом (25–45), клинопироксеном (20–60), ильменитом (1–2), роговой обманкой (0–1) и апатитом (до 1). Вторичными минералами являются амфибол актинолит-тремолитового ряда (5–20), альбит (2–7), хлорит (2–10), кварц (1–2), клиноцоизит (1–5), лейкоксен (2–3), карбонат (до 10), редко магнетит (0–1) и сульфиды (0–1).

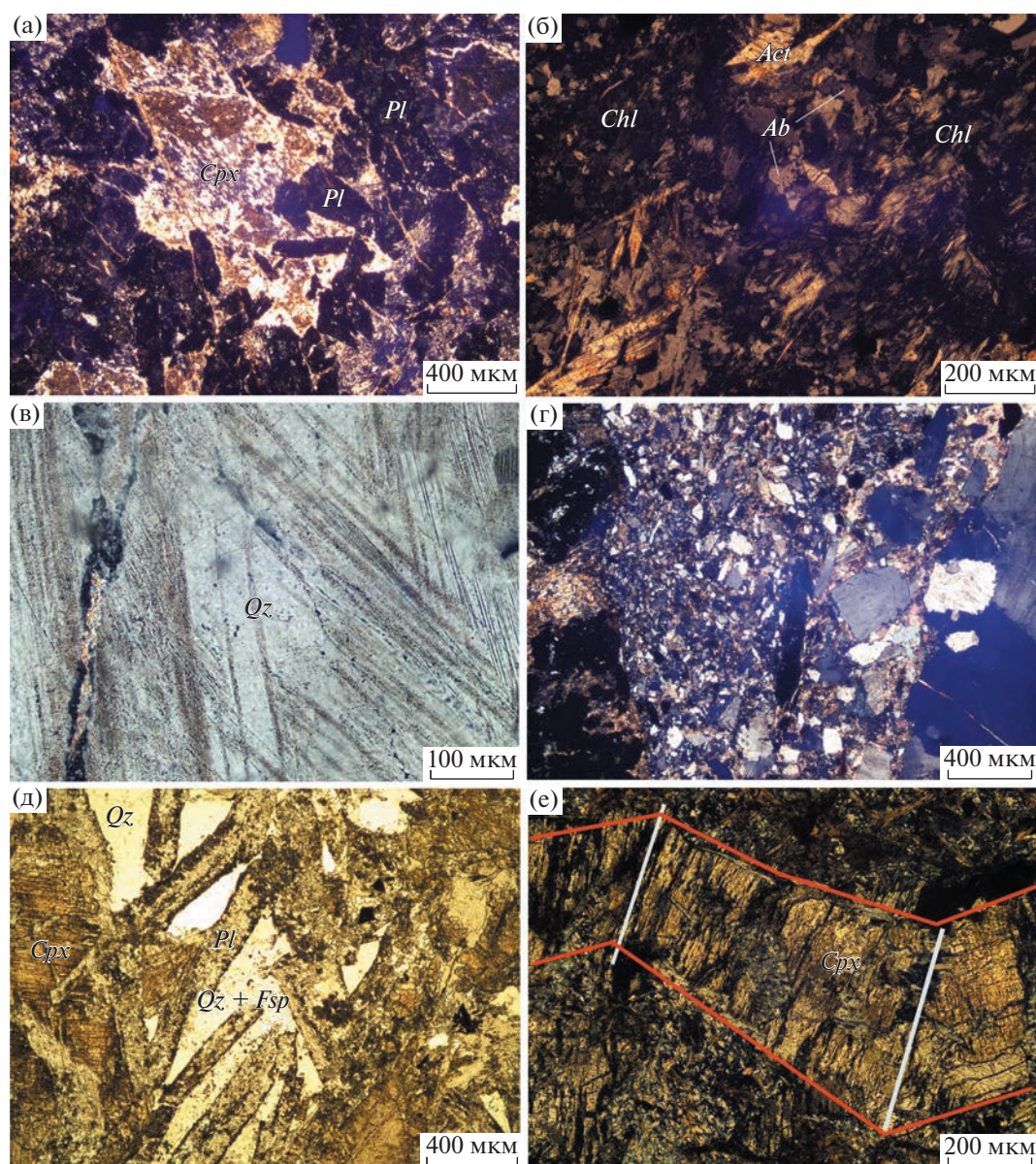


Рис. 2. Структурные особенности метагаббро-долеритов (а, б, в, г) и кварцевых метагаббро-долеритов (д, е). а — пойкилоофитовая первично-магматическая структура, б — гранолепидонематобластовая метаморфическая структура, в — системы планарных элементов в кварце, г — брекчирование породы между кварцевым прожилком (справа) и габбро-долеритом (слева), д — офитовая структура, е — пластические полосы излома в клинопироксене (красные линии — контуры минерала, белые линии — полосы излома). А, б, в, г, е — с анализатором, д — без анализатора. Аббревиатуры: *Pl* — плагиоклаз, *Cpx* — клинопироксен, *Act* — актинолит, *Ab* — альбит, *Fsp* — полевошпат, *Qz* — кварц, *Chl* — хлорит.

Порода состоит из удлиненных лейст и таблитчатых выделений грязно-темно-коричневого сосюритизированного плагиоклаза, размером до 1.5 мм, между которыми располагаются широкопризматические и длиннопризматические выделения более крупного уралитизированного бесцветного и бледно-зеленого клинопироксена (авгит $Mg_{0.79-0.92}Ca_{0.49-0.84}Fe_{0.20-0.41}Al_{0.05-0.26}Na_{0.01-0.08}Cr_{0-0.02}Ti_{0-0.02}Mn_{0.01}Si_{1.92-2.06}O_6$) размером до 2.5 мм. Местами наблюдается полный распад плагиоклаза на скопления зерен клиноцоизита,

альбита и кварца. Некоторые зерна клинопироксена практически полностью псевдоморфно замещены волокнистыми и радиально-лучистыми агрегатами актинолита. В породе имеются участки (2 × 3 мм) метаморфизованной породы, где развиваются альбит, хлорит, актинолит и кварц, формируя сланцеватую текстуру. Пироксен и амфиболы деформированы, в них наблюдаются полосы излома, волнистое погасание и параллельные трещинки. В метагаббро-долеритах наблюдаются прожилки, представленные деформированными

зернами кварца. В кварце просматриваются более 4 систем декорированных планарных элементов и недекорированные планарные элементы (рис. 2в). Крупные зерна кварца фрагментированы, изотропизированы и превращены в диаплектовое стекло, показатель преломления таких зерен ниже показателя преломления соседних изотропизированных минералов кварца. На контакте с кварцевыми прожилками метагаббро-долерит брекчирован: обломки порообразующих минералов сцементированы мелким перетертым материалом этих же минералов и карбонатом (рис. 2г).

Кварцевые метагаббро-долериты имеют реликтовую магматическую офитовую (рис. 2д), пойкилоофитовую гранофировую мелко- и среднезернистую, метаморфическую нематолепидобластовую структуры, массивную текстуру. Первичные магматические минералы представлены плагиоклазом (40–45), клинопироксеном (30–35), ортопироксеном (0–1), кварцем (3–15), ПШ (1–3), ильменитом (1–2) и апатитом (1). Вторичными метаморфическими минералами являются актинолит (1–8), хлорит (1–10), стильпномеллан (0–20), клиноцоизит (эпидот) (3–15), альбит (1), лейкоксен (1–4), магнетит (0–1).

Порода состоит из длинных лейст и таблитчатых кристаллов серицитизированного и сосюритизированного плагиоклаза размером до 2.5 мм, между которыми заключены призматические изометричные и длиннопризматические выделения бесцветного и бледно-зеленого клинопироксена (авгит $\text{Ca}_{0.84-0.91}\text{Mg}_{0.71-0.87}\text{Fe}_{0.20-0.37}\text{Al}_{0.02-0.08}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_{0-0.02}\text{Mn}_{0.01-0.02}\text{Si}_{1.95-2.01}\text{O}_6$) размером до 5 мм. В некоторых сильно измененных породах плагиоклаз псевдоморфно замещен призматическими зернами клиноцоизита. Интерстиции между плагиоклазом и пироксеном занимают угловатые образования кварца размером 0.2–2 мм, нередко в сростании с калиевым полевым шпатом ($\text{K}_{0.96}\text{Na}_{0.01-0.02}\text{Ba}_{0.01-0.02}\text{O}_{0.98-1}(\text{Al}_{1.02-1.04}\text{Fe}_{0.01})_{1.03-1.05}\text{Si}_{2.97-2.98}\text{O}_8$ и кислым плагиоклазом (рис. 2д). Вторичные метаморфические минералы: эпидот, альбит, клиноцоизит, хлорит и актинолит развиваются как по первичным магматическим минералам, так и образуют скопления в отдельных участках породы. В некоторых метабазах наблюдается высокое содержание стильпномеллана. Он развивается по первично магматическим образованиям, концентрируется на контактах зерен и в трещинках.

В кварце наблюдаются декорированные (2 системы) планарные элементы, а также полосы излома. Длиннопризматические зерна клинопироксена и актинолита изогнуты, в них появляются параллельные трещинки или кливаж и полосы излома (рис. 2е). В этих минералах, как и в кварце наблюдается волнистое, неравномерное, блоковое погасание. Некоторые зерна апатита изотропны.

Породы разбиты сетью трещин мощностью до 0.05 мм, по которым развивается карбонат.

Петрогеохимия пород

Метагаббро-долериты и их кварцевые разновидности на TAS диаграмме обнаруживают сходство с базальтами нормальной щелочности (рис. 3а). Метагаббро-долериты относятся к натриевой серии, а кварцевые разновидности – к натриевой и калиево-натриевой. Породы являются низко- и умеренноглиноземистыми ($\text{al}' = 0.35-0.89$), низко и умеренно-калиевыми образованиями толеитовой серии (рис. 3б). Кварцевые метабазиты имеют повышенные содержания SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 общ и K_2O по сравнению с бескварцевыми образованиями (табл. 1). Для метагаббро-долеритов характерна высокая магнезиальность ($\text{Mg}\# = 0.72-0.81$), а для кварцевых разновидностей – средняя и низкая ($\text{Mg}\# = 0.29-0.63$).

На диаграмме, где содержания REE в породах нормированы относительно состава хондрита, для метабазитов характерны наклонные спектры (рис. 4а) распределения элементов $((\text{La}/\text{Yb})_n = 2.1-3.7$; $(\text{La}/\text{Sm})_n = 1.2-1.7$; $(\text{Gd}/\text{Yb})_n = 1.6-1.9$) без выраженной аномалии по европию ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.83-1.13$) с преобладанием LREE над HREE ($\Sigma\text{LREE} = 19-90$ г/т; $\Sigma\text{HREE} = 16-57$ г/т). В кварцевых метабазах содержания (рис. 4а, 4б) редкоземельных элементов ($\Sigma\text{REE} = 60-147$ г/т) выше по сравнению с метагаббро-долеритами ($\Sigma\text{REE} = 36-83$ г/т). В породах наблюдается небольшая знакопеременная европиевая аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.83-1.13$). На спайдер-диаграмме (рис. 4б) также наблюдаются наклонные спектры содержаний редких и редкоземельных элементов с повышенным количеством LILE и отрицательными аномалиями Ta, Nb, Zr и Ti.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗОТОПНО-ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКОГО ДАТИРОВАНИЯ ЦИРКОНОВ

Циркон представлен преимущественно короткопризматическими кристаллами и их обломками, редко сростками и изометричными зернами размером от 25 до 170 мкм. Зерна циркона трещиноваты, в них отсутствует пространственная ориентация трещин. Цвет зерен циркона характеризуется преобладанием черного (непрозрачные или полупрозрачные), также отмечаются зерна от бледно-розового до розового. Состав элементов примесей в цирконе довольно устойчивый как в кварцевых метагаббро-долеритах, так и в метагаббро-долеритах (Приложение. Цирконы). Присутствуют характерные для этого минерала примеси Th, Hf, U, в единичном случае отмечена примесь Ca. Нередко циркон находится в сростках с кварцем, эпидотом, амфиболом, хлоритом,

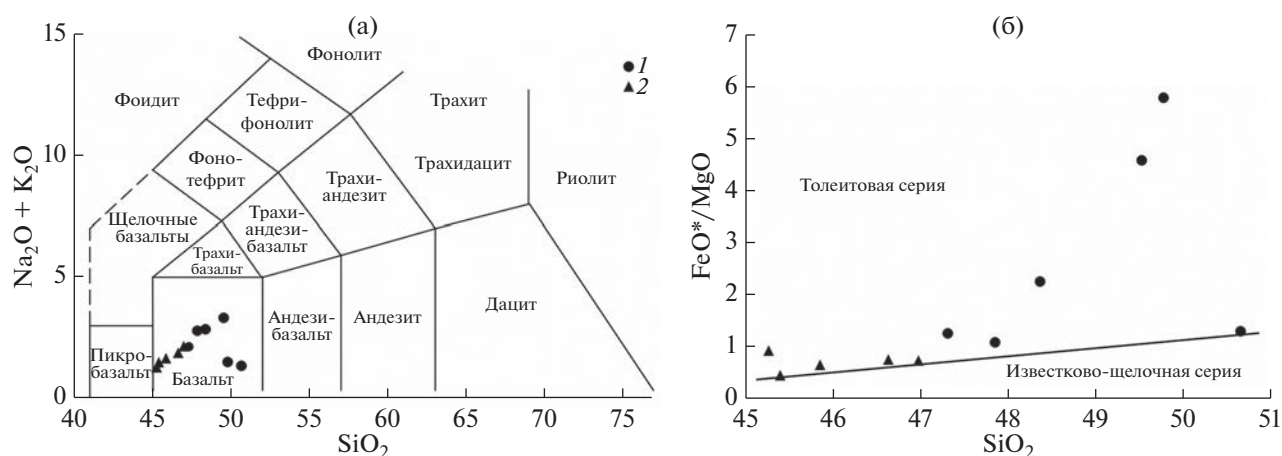


Рис. 3. Классификационные диаграммы. а – TAS-диаграмма ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) для вулканических пород (Igneous..., 2002); б – диаграмма $\text{FeO}^*/\text{MgO}-\text{SiO}_2$ (Miyashiro, 1974); условные обозначения (здесь и далее): 1 – кварцевый метагаббро-долерит, 2 – метагаббро-долерит.

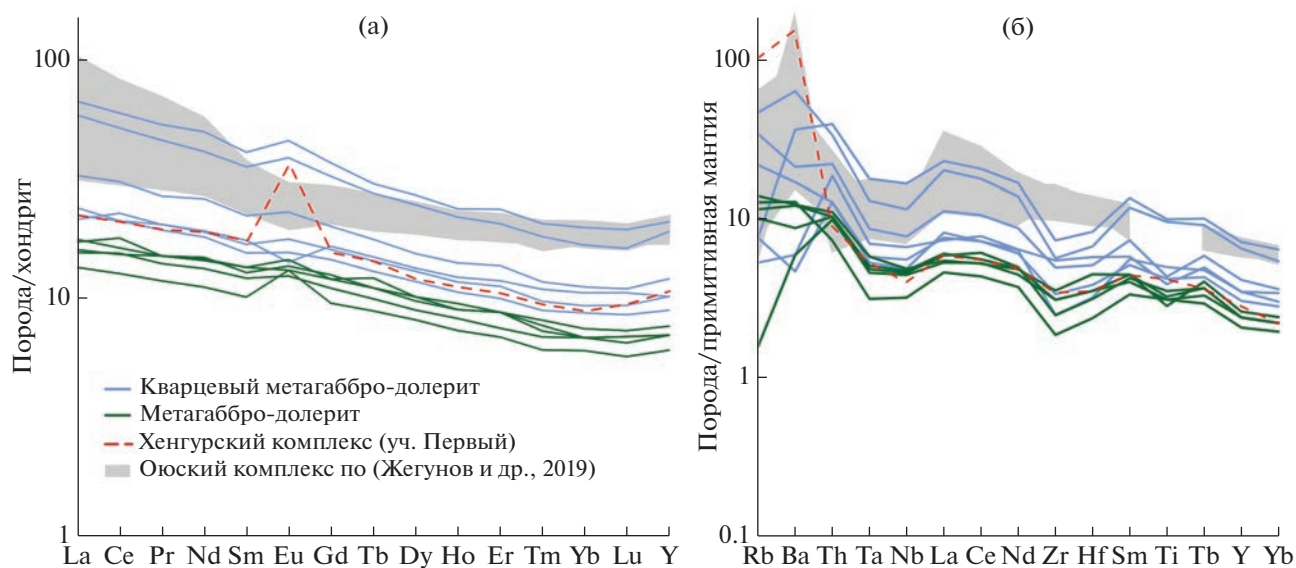


Рис. 4. Классификационные диаграммы метагаббро-долеритов центра Карской депрессии: а – спектры распределения редкоземельных элементов, нормированных по хондриту (McDonough, Sun, 1995); б – содержания редких и редкоземельных элементов, нормированных на состав примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989).

кальцитом, пироксеном. В качестве минеральных фаз в нем присутствуют многочисленные зерна торита, галенита, в единичном случае отмечена самородная медь. Довольно часто в виде включений в цирконе отмечается минеральная фаза, размером в первые микроны, состава HgSe (нередко с примесью S), отвечающий минералу тиманнит. Ранее на Пай-Хое уже отмечались микровключения тиманнита (с высокими содержаниями примеси серы) в ксенотимах черных сланцев окружения Карской астроблемы (Ковальчук, Шумилова, 2020). Кроме того, в цирконе были впервые

выявлены планарные деформации как в виде одной системы планарных трещин (ПЭ), так и двух пересекающихся под углом $41^\circ-43^\circ$. Планарные трещины распространены локально, фрагментарно и отмечены всего в двух зернах из кварцевых метагаббро-долеритов (рис. 5а–5г). Ширина между трещинами варьирует в пределах 1–5 мкм (рис. 5б, 5г, 5д). В некоторых зернах циркона (зерна 2, 3, 11, 14, 17, 18, 21, 25, 29, 39) наблюдаются краевые зоны с системой перпендикулярных трещин. Циркон с четко выраженными планарными деформациями распространен в породах

Таблица 1. Химический состав пород, мас. %

Компонент	Содержание компонентов, % (воздушно-сухая навеска)			
	центр Карской депрессии		хенгурский комплекс (Шайбеков, 2013)	оюский комплекс (Жегунов и др., 2019)
	кварцевый метагаббро-долерит	метагаббро-долерит	долерит	долерит
	среднее ($n = 12$)	среднее ($n = 8$)	среднее ($n = 108$)	среднее ($n = 8$)
SiO ₂	48.91	46.02	49.04	47.64
TiO ₂	1.35	0.69	1.44	1.66
Al ₂ O ₃	13.11	13.09	13.55	16.28
Fe ₂ O ₃	4.05	2.51	3.12	1.92
FeO	8.33	5.64	8.41	6.74
MnO	0.22	0.19	0.19	0.14
MgO	5.93	11.84	7.19	7.51
CaO	11.32	12.77	10.15	7.64
Na ₂ O	1.72	1.44	2.20	4.08
K ₂ O	0.62	0.26	0.63	0.64
P ₂ O ₅	0.13	0.07	0.09	0.34
Cr ₂ O ₃	—	0.20 (единичный)	н/д	н/д
NiO	—	0.03 (единичный)	н/д	н/д
п.п.п.	4.33	5.46	4.01	4.63
Сумма	100	99.97 (без учета единичных)	100.02	99.23
Fe ₂ O ₃ общ	13.29	8.77	13.46	н/д
H ₂ O _—	0.60	1.08	0.37	н/д
CO ₂	0.51	0.64	н/д	н/д

Примечание. — не обнаружено, н/д — нет данных.

северо-западной части интрузии. В юго-восточной ветви минерал имеет слабо выраженные деформации.

Геохронологическое датирование 9 проб габбро-долеритов из единственного выходящего на поверхность интрузивного тела в пределах центрального поднятия Карской депрессии, позволило получить возрастные характеристики по 30 зернам циркона. Результаты анализов отражены в табл. 2. Согласно 33 анализам полученные возраста варьируют от 2544 до 365.3 млн лет.

Наиболее древние датировки (2544 ± 32.9 и 493 ± 6 млн лет) получены по зернам циркона с округленными, резорбированными и оплавленными поверхностями.

Возраст оплавленного обломка циркона с хорошо выраженными реликтами боковых граней с размером 80×110 мкм соответствует неоархео 2544 ± 32.9 млн лет (рис. 6). Значение отношения Th/U составляет 0.55 и характерно для магматического циркона. Зерно по CL и BSE снимкам

характеризуется размытой осцилляционной зональностью.

3 анализа по двум резорбированным зернам циркона показали конкордантный возраст 493.1 ± 6.0 млн лет при СКВО = 0.91 (рис. 7а). Корректированный средневзвешенный возраст по $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ изотопному отношению составил 492.0 ± 22 млн лет при СКВО = 2.5 (рис. 7б). Полученная датировка соответствует верхнему кембрию.

Один из анализов принадлежит округлому лишнему первичных морфологических особенностей зерну циркона с осцилляционной зональностью размером 140 мкм, значение отношения Th/U равно 1.2, что характерно для магматического циркона. Два других анализа из одного зерна со стертыми гранями, признаками первичного удлиненно-призматического габитуса, с осцилляционной зональностью и размером 80×170 мкм, имеют значения отношений Th/U в диапазоне 0.36–0.49, что также характерно для магматического циркона.

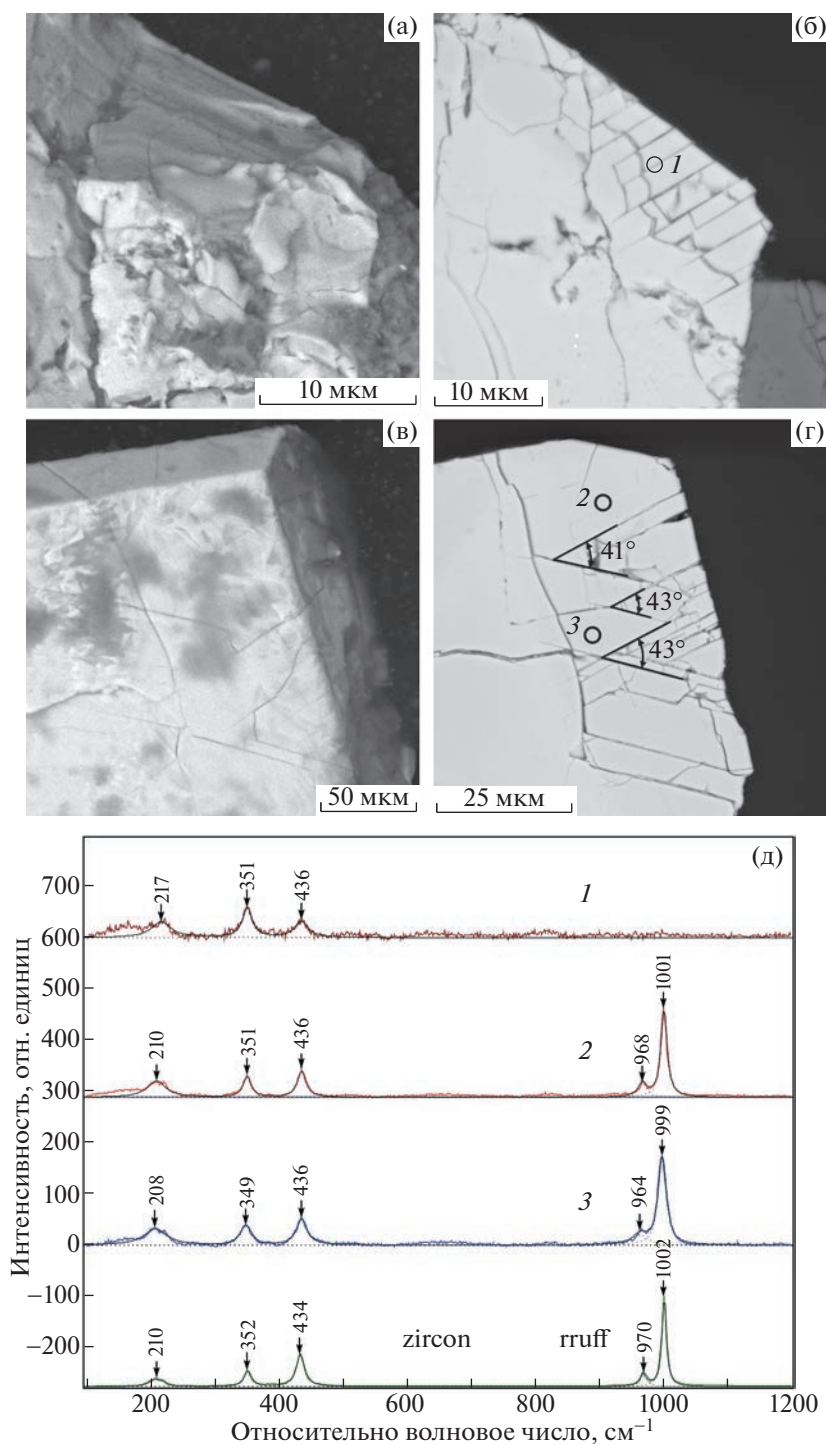


Рис. 5. Планарные элементы в цирконах из пробы 24Р-04-2: а, в — естественная поверхность, б, г — полировка, д — КР-спектры. Изображения а–г получены в режиме BSE. Пиками с номерами обозначены точки анализов, отраженных на рис. д.

Значения датировок 28 проанализированных зерен циркона с коротко- и длиннопризматическими формами и гладкой поверхностью, на CL и BSE снимках которых наблюдается слабое свечение и ростовая, секториальная и неясная осцилляционная зональности, варьируют от 365.3 до

390.8 млн лет. По ним можно привести средневзвешенный возраст 375.5 ± 2.6 млн лет при СКВО = 3.8 (рис. 8) или два конкордантных возраста 387.7 ± 2.2 (СКВО = 1.3) и 368 ± 1.6 (СКВО = 1.5) млн лет с разницей около 20 млн лет. Полученные датировки попадают в область от

Таблица 2. Результаты U-Pb (LA-ICP-MS) датирования зерен циркона из габродолеритов центральной части Карской депрессии

Номер пробы	Номер анализа	Pb	Th	U	Th/U	Изотопные отношения ± 1σ			Rho	Возраст, млн лет ± 1σ		
						²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U		²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	D
24P-04-2	PRB002	232	7211	3766	1.76	0.4389 ± 0.0068	0.0584 ± 0.0005	370 ± 5	0.191	366 ± 3	365.3 ± 3.3	1
24P-04-2	PRB017	90	2998	1457	1.89	0.4412 ± 0.0082	0.0586 ± 0.0006	371 ± 6	0.194	367 ± 4	366.5 ± 3.6	1
24P-04-2	PRB012	117	4369	1898	2.13	0.4343 ± 0.0076	0.0585 ± 0.0006	366 ± 5	0.212	367 ± 3	366.6 ± 3.5	0
25P-04-4	PRB038	30	827	499	1.52	0.4436 ± 0.0127	0.0587 ± 0.0007	373 ± 9	0.199	367 ± 4	367 ± 4.3	1
24P-04-3	PRB020	386	16519	6262	2.42	0.4235 ± 0.0077	0.0585 ± 0.0006	359 ± 5	0.218	366 ± 4	367 ± 3.6	-2
24P-04-2	PRB015	77	2801	1239	2.08	0.439 ± 0.0083	0.0586 ± 0.0006	370 ± 6	0.204	367 ± 4	367.1 ± 3.6	1
25P-04-4	PRB039	25	669	418	1.47	0.4375 ± 0.0124	0.0586 ± 0.0007	369 ± 9	0.216	367 ± 4	367.3 ± 4.3	0
24P-04-2	PRB010	74	2363	1186	1.85	0.4433 ± 0.0078	0.0587 ± 0.0006	373 ± 6	0.186	368 ± 3	367.3 ± 3.5	1
25P-04-4	PRB034 центр	34	821	547	1.36	0.4405 ± 0.0117	0.0587 ± 0.0007	371 ± 8	0.210	368 ± 4	367.5 ± 4.2	1
Однород.	PRB035 край	17	400	279	1.31	0.437 ± 0.0119	0.059 ± 0.0007	368 ± 8	0.176	370 ± 4	369.6 ± 4.2	0
25P-04-4	PRB033	92	3216	1484	1.30	0.4401 ± 0.0128	0.0587 ± 0.0007	370 ± 9	0.195	368 ± 4	367.6 ± 4.2	1
24P-04-2	PRB011	205	10601	3288	2.01	0.4494 ± 0.008	0.0589 ± 0.0006	377 ± 6	0.207	369 ± 3	368.3 ± 3.5	2
24P-04-2	PRB005	52	1142	840	2.97	0.4354 ± 0.007	0.0589 ± 0.0006	367 ± 5	0.169	369 ± 3	368.9 ± 3.4	0
24P-04-2	PRB004	55	1384	889	1.25	0.4412 ± 0.008	0.059 ± 0.0006	371 ± 6	0.189	369 ± 3	369.2 ± 3.5	0
24P-04-2	PRB014	29	707	452	1.44	0.4415 ± 0.0085	0.059 ± 0.0006	371 ± 6	0.187	369 ± 4	369.2 ± 3.6	1
24P-04-6	PRB029	27	631	440	1.40	0.4454 ± 0.0111	0.059 ± 0.0007	374 ± 8	0.198	370 ± 4	369.2 ± 4	1
25P-04-4	PRB036	19	345	302	1.04	0.4377 ± 0.0128	0.059 ± 0.0007	369 ± 9	0.192	370 ± 4	369.7 ± 4.3	0
24P-04-6	PRB025	64	2475	1013	2.21	0.4574 ± 0.0098	0.0596 ± 0.0006	382 ± 7	0.202	373 ± 4	372.1 ± 3.8	3
25P-04-4	PRB037	17	326	274	1.09	0.4525 ± 0.0147	0.0595 ± 0.0007	379 ± 10	0.177	373 ± 4	372.2 ± 4.6	2
24P-04-2	PRB003	111	5062	1713	2.72	0.4665 ± 0.0078	0.0613 ± 0.0006	389 ± 5	0.179	383 ± 4	382.8 ± 3.6	1
24P-04-6	PRB028	45	1718	678	2.28	0.4723 ± 0.0108	0.0616 ± 0.0007	393 ± 7	0.212	385 ± 4	384.7 ± 4.1	2
24P-04-2	PRB006	40	2052	607	3.12	0.4825 ± 0.0097	0.0619 ± 0.0006	400 ± 7	0.163	387 ± 4	385.8 ± 3.8	3
24P-04-3	PRB021	88	2626	1346	1.78	0.4608 ± 0.0091	0.0617 ± 0.0006	385 ± 6	0.224	386 ± 4	386.3 ± 3.9	0
24P-04-2	PRB008	240	9584	3667	2.42	0.4663 ± 0.0075	0.0619 ± 0.0006	389 ± 5	0.204	387 ± 4	386.9 ± 3.6	0
24P-04-6	PRB026	199	11064	3027	3.30	0.4553 ± 0.0093	0.0619 ± 0.0006	381 ± 6	0.232	387 ± 4	387.6 ± 4	-2
24P-04-2	PRB007	178	6856	2712	2.34	0.4755 ± 0.0078	0.0621 ± 0.0006	395 ± 5	0.194	388 ± 4	387.7 ± 3.6	2
24P-04-6	PRB024	133	7543	2019	3.38	0.4681 ± 0.0095	0.0621 ± 0.0006	390 ± 7	0.215	388 ± 4	388.2 ± 4	0
25P-04-4	PRB040	64	2784	992	2.58	0.4669 ± 0.0124	0.0622 ± 0.0007	389 ± 9	0.232	389 ± 4	388.7 ± 4.5	0
24P-04-6	PRB023	154	7655	2325	2.99	0.4624 ± 0.0092	0.0624 ± 0.0006	386 ± 6	0.224	390 ± 4	390.8 ± 4	-1
26P-04-1	PRB030	11	181	135	1.20	0.6348 ± 0.0196	0.0777 ± 0.0009	499 ± 12	0.158	483 ± 6	481.2 ± 5.7	3
24P-04-3	PRB018 центр	9	40	102	0.36	0.6427 ± 0.0214	0.0799 ± 0.001	504 ± 13	0.110	496 ± 6	494.8 ± 5.9	2
Однород.	PRB019 край	13	83	156	0.49	0.629 ± 0.0174	0.0803 ± 0.0009	496 ± 11	0.140	498 ± 5	498.1 ± 5.4	0

Примечание: D = 100X[(возраст (²⁰⁶Pb/²³⁸U)]/[возраст (²⁰⁷Pb/²³⁵U)] - 1}. Rho – коэффициент корреляции между ошибками определения изотопных отношений ²⁰⁶Pb/²³⁸U и ²⁰⁷Pb/²³⁵U. ²⁰⁷Pb/согт – возраста по отношению ²⁰⁶Pb/²³⁸U, скорректированные на обыкновенный свинец ²⁰⁷Pb-методом.

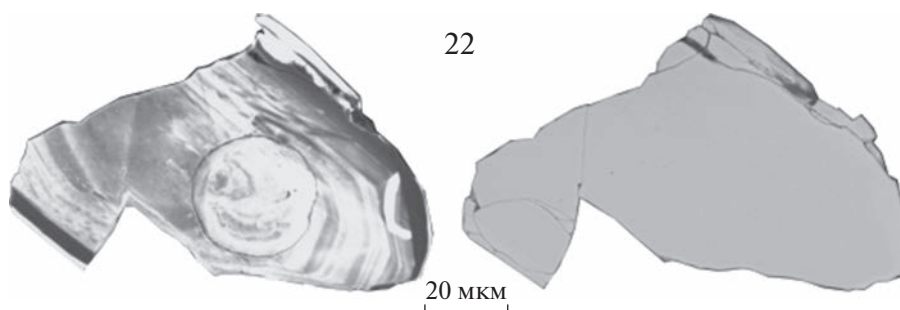


Рис. 6. Катодолюминисцентный снимок (CL с воронкой) и снимок в режиме обратно рассеянных электронов (BSE) зерна циркона с самым древним возрастом. Цифровые значения около снимков циркона (здесь и далее) соответствуют номерам анализов в табл. 2.

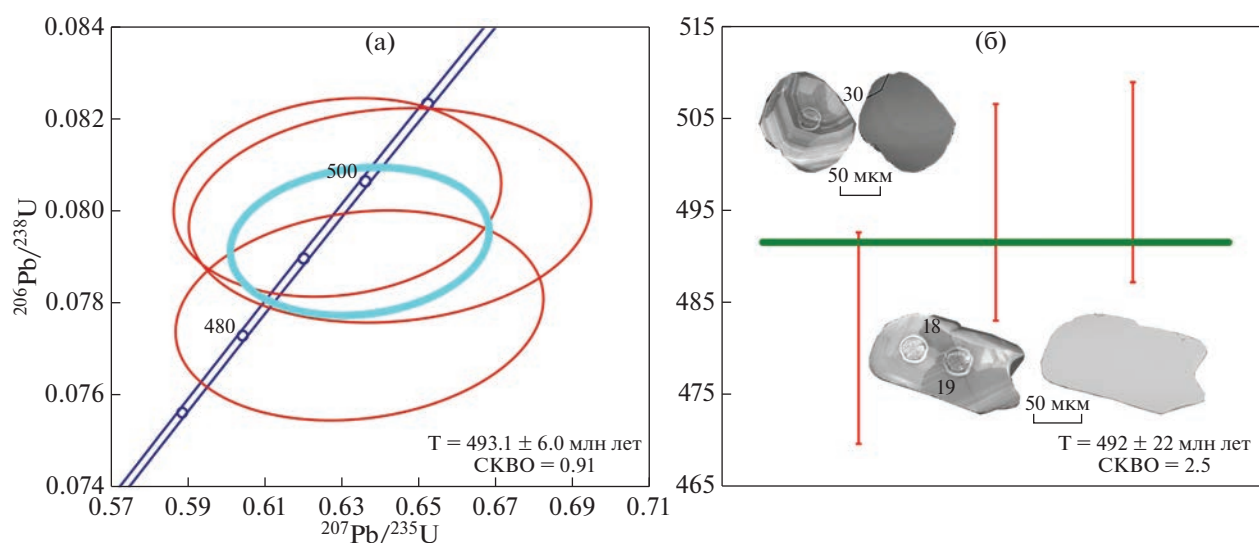


Рис. 7. Диаграмма с конкордией и диаграмма средневзвешенных $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ возрастов (а), скорректированных на обыкновенный свинец ^{207}Pb -методом (б) для резорбированных зерен циркона.

живетского до фаменского ярусов девона. Содержание U в минералах данной группы варьирует от 274 до 6262, при среднем значении 1573 г/т, Th — 326–16519, при среднем значении 4026 г/т, Pb — 17–386, при среднем значении 100 г/т. Значения отношений Th/U варьируют в диапазоне 1.04–3.38, что характерно для магматического циркона (>0.3), составляя в среднем 2.05.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования с применением современных методов анализа вещества позволили сделать вывод о преимущественном разделении метагаббро-долеритов центра Карской депрессии на кварцевые и бескварцевые разновидности. Для кварцевых метагаббро-долеритов характерны срастания калиевого полевого шпата с кварцем. Уменьшение магнезиальности и увеличение содержания кремнезема, оксидов железа и редкоземельных элементов от метагаббро-долеритов к кварцевым разновидностям (рис. 9) свидетельствует о том, что магматиты сформировались, по-

видимому, в результате дифференциации единого магматического расплава.

По содержаниям порообразующих оксидов (табл. 1) метагаббро-долериты центра Карской депрессии наиболее близки к долеритам хенгурского комплекса и отличаются от оюского пониженным количеством Na_2O , Al_2O_3 и повышенным — Fe_2O_3 и CaO. На мультиэлементных диаграммах видно (рис. 4), что спектры содержаний элементов изучаемых метагаббро-долеритов совпадают с линией состава долеритов хенгурского комплекса, что может говорить об их генетическом родстве. По сравнению с ними породы оюского комплекса имеют повышенные содержания легких редкоземельных и некоторых высокочargedных элементов.

Метагаббро-долериты испытали низкотемпературный метаморфизм зеленосланцевой фации, что выражается в замещении первично-магматических минералов амфиболом актинолит-тремолитового ряда, альбитом, актинолитом и клиноцоизитом. В метабазитах наблюда-

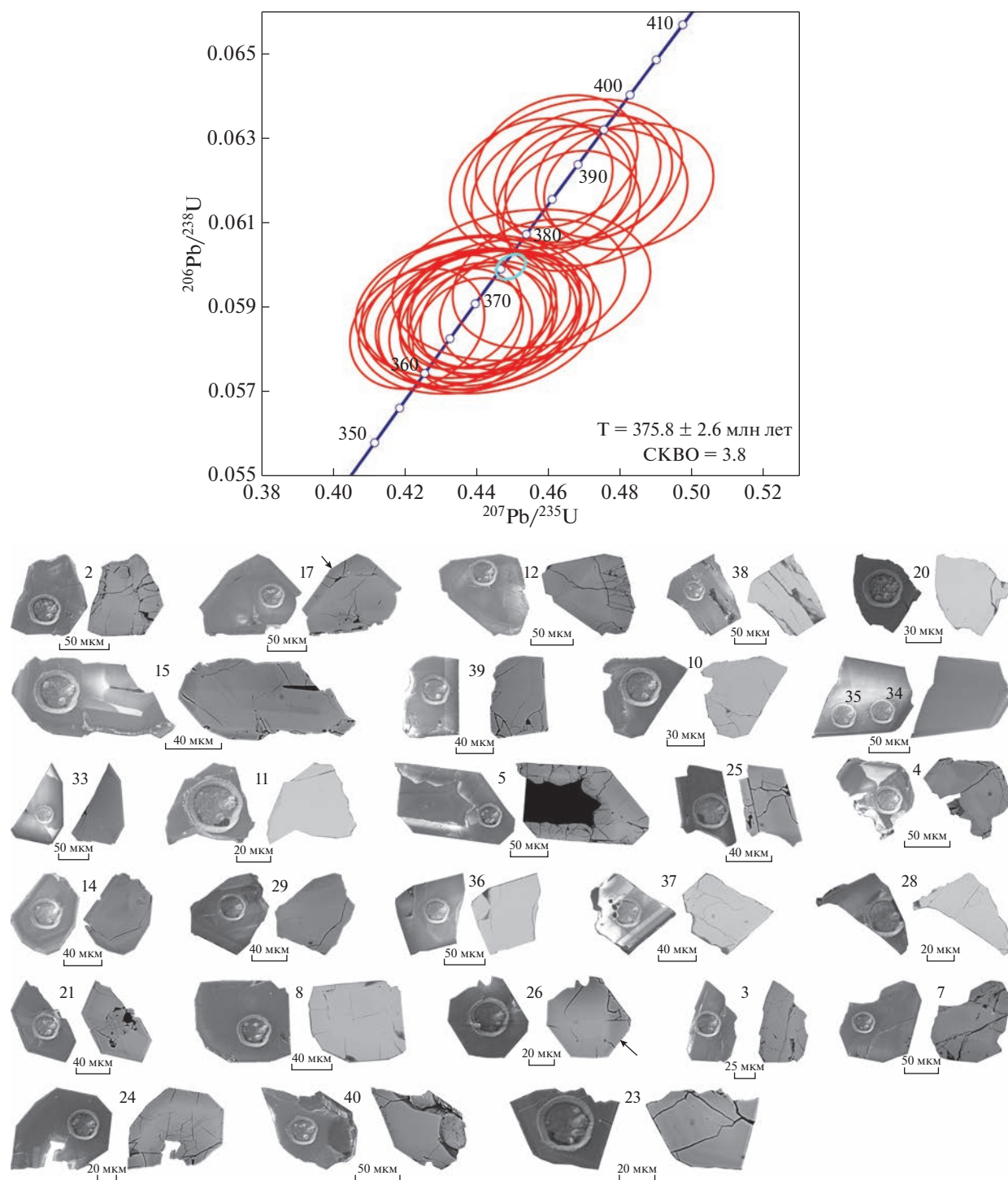


Рис. 8. U-Pb диаграмма с конкордией для 28 зерен циркона. Эллипсы и планки погрешностей на уровне 2σ. Фотографии циркона: левая картинка – CL, правая – BSE.

ются признаки деформационных структур и ударного метаморфизма. К основным из них относятся: наличие в кварце более двух систем декорированных планарных элементов; брекчирование и дробление зерен кварца; брекчирование породы; наличие параллельных трещин и полос излома в породообразующих и акцессорных ми-

нералах (титанит, апатит). Судя по характеру изменения пород стрессовое давление не превышало 35 ГПа (Сазонова, 1981; Импактиты, 1981). В пользу того, что давление достигало 30 ГПа указывает образование диаплектового кварцевого стекла, что соответствует примерно 2–3 ударной стадии (Stöffler, 1971).

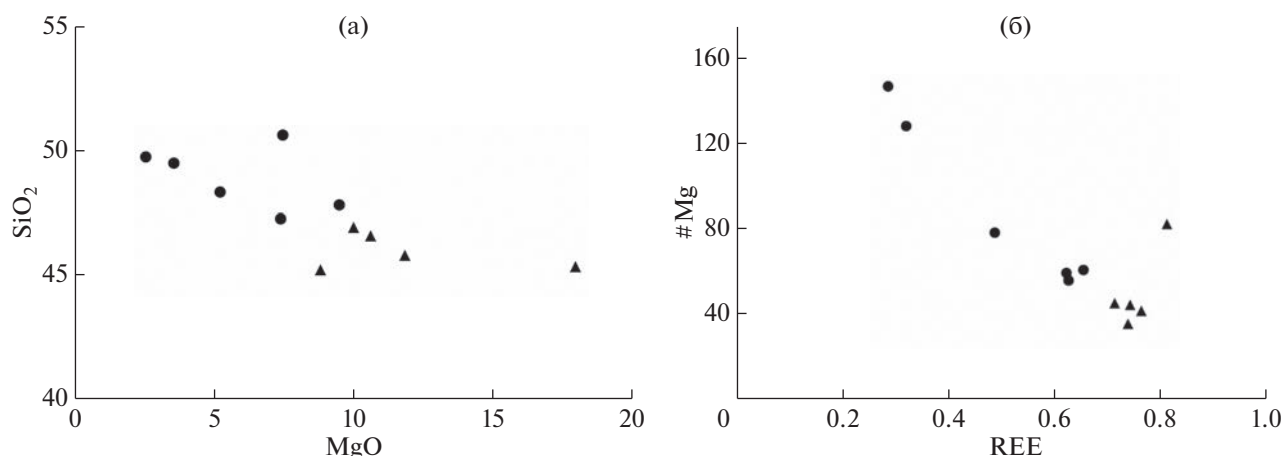


Рис. 9. Вариационные диаграммы для метагаббро-долеритов: а – SiO₂–MgO, б – (Mg# = 100Mg/(Mg + Fe))–REE.

Исследование шоковых микроструктур, проведенных нами впервые в цирконе из метагаббро-долеритов Карской депрессии позволило получить новые данные о влиянии импактного события на эти породы. Известный факт, что плоские микроструктуры наиболее распространены в цирконе импактных структур (Melosh, Ivanov, 1999; Wittmann et al., 2006; Moser et al., 2011; Erickson et al., 2013; Cox et al., 2018; и др.), образуясь при 20–60 ГПа (по экспериментальным данным, Leroux et al., 1999), в условиях 1–3 ступеней ударного метаморфизма (по классификации Stöffler, 1971). При этом уже при давлении 20 ГПа за счет касательных напряжений при декомпрессии проявляются одна или несколько систем планарных микроструктур, таких как планарные трещины, полисинтетические микродвойники или параллельно ориентированные ламели диаплектового стекла (Leroux et al., 1999), хотя по другим данным ламели циркона могут образовываться при <11 ГПа (Mogozova et al., 2018). При более высоких давлениях, в диапазоне от 20–30 до 52–60 ГПа, помимо образования планарных элементов, происходит твердофазный переход циркона в рейдит – плотную тетрагональную форму ZrSiO₄ со структурой шеелитового типа [по экспериментальным данным, Fiske et al., 1994]. В нашем случае в цирконе зафиксировано образование 1–2 систем планарных трещин в краевых частях мощностью не более 30 мкм. Таким образом, распространение планарных деформаций в нем было сильно ограничено, что может говорить о довольно низком ≤20 ГПа давлении или незначительном воздействии ударного события.

Известно, что с увеличением структурных повреждений кристаллической решетки изменяется положение отдельных рамановских мод, тем самым полосы становятся шире, уменьшается общая интенсивность спектра, полосы смещаются в сторону меньших волновых чисел и проявляется асимметричность пиков (Вотяков и др., 2000; Каулина и др., 2017 и ссылки в ней; Nasdala et al.,

1995; Zhang et al., 2000; Titorenkova et al., 2006). Полученные рамановские спектры двух зерен с явными планарными структурами в краевых частях циркона показали следующие результаты (рис. 5д). Для зерна 11 интенсивность и положение полос практически не отличается от эталонного. Наблюдаемые незначительные колебания интенсивности полос, их уширение, может говорить лишь о незначительной метамиктизации. В зерне же 1 наблюдается несколько большая интенсивность пика 434, меньшая 351, некоторое уширение полос и, также подтверждает факт незначительной метамиктизации. Отсутствие модов в диапазоне 970–1010 см⁻¹, вероятнее всего связано лишь с кристаллографической ориентировкой образца циркона или возможного присутствия микродвойников, а не аморфизации. Преобразование циркона в более метамиктовые разности или их изменение до диаплектового стекла не нашло своего отражения нашими исследованиями, что явно говорит о меньших воздействиях на него ударного события (например, Каулина и др., 2017). Этот вывод также подтверждается отсутствием на рамановских спектрах в диагностированных нами ламелях пиков характерных для рейдита (Gucsik et al., 2004; Wittmann et al., 2006; Stangarone et al., 2019; Plan et al., 2021; Zhao et al., 2021). Использование метода EBSD картирования также не подтвердило наличие микродвойников циркона, в том числе преобразование циркона, в зонах ударных преобразований, до рейдита. Было отмечено лишь небольшая разориентировка циркона в зерне 1, что ранее нами было отмечено выше по результатам рамановской спектроскопии. Таким образом, можно констатировать, что ударное событие, в нашем случае, не повлияло на замкнутость U–Pb изотопной системы циркона. Такой вывод согласуется с некоторыми ранее установленными фактами и результатами экспериментов, когда даже для циркона, претерпевшего высокие ударные нагрузки не происходит омоложения

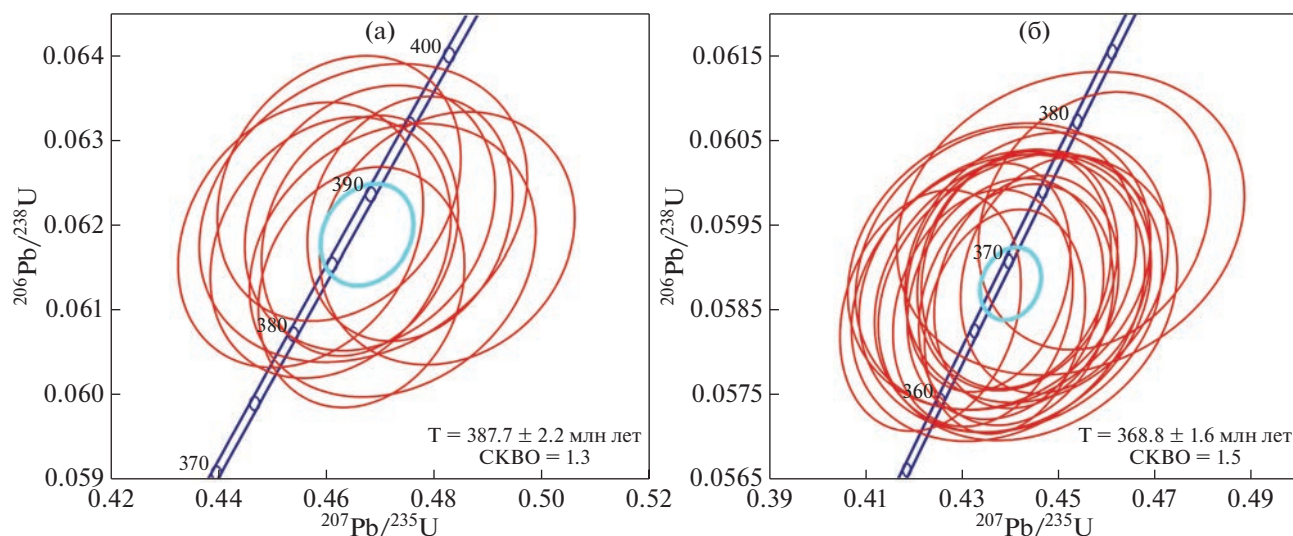


Рис. 10. U-Pb диаграмма с конкордией для двух возрастных групп: а — 10 анализов, б — 19 анализов.

изотопного возраста или фиксации времени импактного события (например, Наумов и др., 2015 и ссылки в ней; Cavosie et al., 2015; Erickson et al., 2013; Moser et al., 2011).

Резорбированные и оплавленные зерна циркона с древними возрастами 492.0 ± 22 и 2544 ± 32.9 , по-видимому являются ксеногенными, захваченными из верхней мантии или из коры при продвижении расплава в верхние горизонты.

Возраста, полученные по 28 зернам циркона магматического генезиса в интервале от 365.3 до 390.8 млн лет могут характеризовать время становления габбро-долеритового массива. Средневзвешенный возраст 375.5 ± 2.6 млн лет, полученный по этим зернам, хорошо сопоставляется с установленными ранее возрастными датировками по циркону из габбро-долеритов г. Сопчамыльк 369.8 ± 2.3 млн лет (Шайбеков, 2006) и уч. Первому 374.6 ± 2.0 млн лет и 381.4 ± 2.0 млн лет (Шишкин, 2009). Однако, согласно рис. 10 мы имеем дело с усреднением двух компактных конкордантных кластеров 387.7 ± 2.2 и 368 ± 1.6 млн лет с разницей в 20 млн лет. Оба возраста явно отвечают магматическому событию, то есть образованию габбро-долеритов. Они получены по циркону схожего облика, имеющего близкие Th/U отношения. Подобная ситуация, характеризующаяся появлением двух и более конкордантных возрастов с разницей 20–30 млн лет по цирконам магматического генезиса, наблюдается в некоторых вулканических и интрузивных породах (Краснобаев и др., 2012, 2017; Козлов и др., 2011; и др.), что, по-видимому, связано с эволюцией магматического расплава от начальной стадии зарождения до поздних — формировании долеритовых тел. В пользу этих данных могут свидетельствовать сростки кварца и циркона из кластера более молодого возраста, которые кри-

сталлизовались, по-видимому, на самых поздних этапах формирования массива.

Таким образом, возрастной интервал, попадающий в диапазон 387–368 млн характеризует время формирования интрузии центральной части Карской депрессии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метагаббро-долериты интрузивного тела центра Карской депрессии представляют собой кварцевые и бескварцевые разновидности, сформировавшиеся, по-видимому, в результате дифференциации единого магматического расплава. Породы испытали низкотемпературный метаморфизм зеленосланцевой фации. В метабазитах наблюдаются признаки деформационных структур и ударного метаморфизма, выражающихся в появлении планарных трещин и элементов в породообразующих минералах. Согласно характеру изменений пород, стрессовое давление не превышало 35 ГПа. Изучение особенностей строения циркона показало, что ударное событие не повлияло на нарушение изотопной системы минерала. Возраста, полученные по циркону магматического генезиса укладываются в интервал от 365.3 до 390.8 млн лет, и характеризуют время становления массива. Исходя из химического состава пород и средневзвешенного возраста 375.5 ± 2.6 млн лет метагаббро-долериты можно отнести к хенгурскому габбро-долеритовому комплексу.

Авторы выражают благодарность рецензентам А.В. Чугаеву и Д.Д. Бадюкову за ценные замечания и рекомендации, позволившие улучшить качество статьи.

Работа выполнена в рамках государственных научных тем № 1021051101651-0 и 1021062211107-6-1.5.6 Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Буянтубе М.Д., Хубанов В.Б., Врублевская Т.Т. (2017) U-Pb LA-ICP-MS датирование цирконов из субвулканитов бимодальной дайковой серии Западного Забайкалья: методика, свидетельства позднепалеозойского растяжения земной коры. *Геодинамика и Тектонофизика*. 8(2), 369-384.
- Вотьяков С.Л., Быков В.Н., Борисов Д.Р., Кориневская Г.Г., Краснобаев А.А. (2000) О влиянии метамиктного состояния цирконов на их колебательные спектры, лазеро- и рентгенолюминесценцию. *Уральский минералогический сборник*. (10), 201-212.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Южно-Карская. Лист R-41 (Амдерма) (2012). М.А. Шишкин, Е.В. Молчанова, С.И. Шкарубо, Д.В. Чуданова, А.В. Сотникова и др. СПб: Картфабрика ВСЕГЕИ. 383 с. https://webftp.vsegei.ru/GGK1000/R-41/R-41_ObZap.pdf
- Жегунов П.С., Старикова Е.В., Петров Д.А., Львов П.А. (2019) Новые данные о составе и возрасте долеритов оюского комплекса хр. Ямб-Пэ, Северо-Западный Пай-Хой. *Литосфера*. 19(3), 436-450.
- Заборин О.В. (1972) Два интрузивных комплекса на Пай-Хое. *Тезисы докладов пятой Коми республиканской молодежной научной конференции*. Сыктывкар, 213-214.
- Зархидзе Д.В., Пискун П.П., Красножен А.С., Девятуха Ю.А., Старикова Е.В., Бартова А.В., Клевцов А.С., Войтович З.Н., Цыбульская А.Е., Алексеева Н.А., Богатырева Е.В., Ухач Т.Н., Романов А.А. (2017) *Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200 000. Издание второе. Серия Вайгачско-Пайхойская. Листы R-41-XXVIII, XXIX (Усть-Кара). Объяснительная записка*. М.: Московский филиал ФГБУ "ВСЕГЕИ", 180 с. http://geo.mfvsegei.ru/200k/Zap/Zap_R-41-XXVIII,XXIX.pdf
- Импаكتиты* (1981) / Ред. А.А. Маракушева. М.: Изд-во МГУ, 240 с.
- Каулина Т.В., Нерович Л.И., Бочаров В.Н., Лялина Л.М., Ильченко В.Л., Кунакузин Е.Л., Касаткин И.А. (2017) Рамановская спектроскопия импактного циркона из расслоенного массива Ярва-варака (Мончегорский рудный район, Кольский полуостров). *Вестник МГТУ*. 20(1, 1), 72-82.
- Ковальчук Н.С., Шумилова Т.Г. (2020) Минералогическо-геохимические особенности черных сланцев окружения Карской астроблемы (Пай-Хой). *Литосфера*. 20(2), 168-183.
- Козлов В.И., Пучков В.Н., Краснобаев А.А., Нехорошева А.Г., Бушарина С.В. (2011) Аршиний – новый стратон Рифея в стратотипических разрезах Южного Урала. *Геологический сборник*. 9, 3-8.
- Колесников Е.М., Назаров М.А., Бадюков Д.Д., Корина М.И., Смоляр М.И., Мясникова В.Л., Алексеев А.С., Шуколюков Ю.А. (1990) Калий-аргоновый возраст Карских кратеров и их связь с мел-палеогеновым ударным событием. *Геохимия*. (4), 495-505.
- Краснобаев А.А., Козлов В.И., Пучков В.Н., Ларионов А.Н., Нехорошева А.Г., Бережная Н.Г. (2007) Полигенно-полихронная цирконология и проблема возраста Барангуловского габбро-гранитного комплекса. *Доклады Академии наук*. 416(2), 241-247.
- Краснобаев А.А., Пучков В.Н., Сергеева Н.Д., Бушарина С.В. (2017) Минералогия, U-Pb (TIMS, SHRIMP возраст) и редкие земли цирконов гранитов Мазаринского массива (Южный Урал). *Геохимия*. (6), 497-512.
- Масайтис В.Л., Данилин А.Н., Машак М.С. (1977) *Астроблемы СССР и предварительная оценка их перспективности на полезные ископаемые*. (Окончательный отчет по теме: Б.П.1/601(1) 44-3/643). Л.: ВСЕГЕИ. Росгеолфонд. Инв. № 360780.
- Маслов М.А., Пономарев Г.Я. (1976) *Геологическое строение Карской депрессии (Отчет по глубинному геологическому картированию территории листов R-41-93-B (в, з); 94-B (в, з); 104-B (в, з); 105; 106; 116-B (а, б); 117-A (а, б), Б (а, б); 118-A, Б (а, б) по работам 1973-1976 гг. Масштаб 1 : 200 000. В 2-х томах. Воркута, I, 538 с., II, 159 с. ГУ "ТФИРК". Инв. № 4862.*
- Машак М.С. (1990а) *Геологическая обстановка времени образования импактных кратеров на Пай-Хое. Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя*. Л.: Наука, 24-37.
- Машак М.С. (1990б) *Морфология и структура Карской и Усть-Карской астроблем. Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя*. Л.: Наука, 37-55.
- Назаров М.А., Бадюков Д.Д., Алексеев А.С., Колесников Е.М., Кашкаров Л.Л., Барсукова Л.Д., Супонева И.В., Колесов Г.М. (1993) Карская ударная структура и ее связь с мел-палеогеновым событием. *Бюл. Моск. общ. исп. природы. Отд. геол.* 68(3). 13-32.
- Наумов М.В., Ларионов А.Н., Масайтис В.Л., Машак М.С., Богданова С.В., Пресняков С.Л., Лепехина Е.Н. (2015) Изотопное датирование ударно-метаморфизованных пород фундамента центральной части восточно-европейской платформы (разрез Воротиловской глубокой скважины). *Региональная геология и металлогения*. 62, 79-90.
- Сазонова Л.В. (1981) Планарные деформации в кварце из аутигенных брекчий центрального поднятия Карского метеоритного кратера. *ДАН СССР*. 261(3), 731-734.
- Тимонин Н.И., Юдин В.В., Беляев А.А. (2004) *Палеогеодинамика Пай-Хоя*. Екатеринбург, 224 с.
- Устрицкий В.И. (1951) *Геологическое строение между-речья Сопча-Саа-Яга*. Л.: НИИГА. ГУ "ТФИРК". Инв. № 622.
- Фишман М.В. (1974) Позднемезозойский вулканизм юга Карского побережья. *Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР: Ежегодник-1973*. Сыктывкар. 118-121.
- Шайбеков Р.И. (2006) Долеритовое тело (Сопча) Центрального Пай-Хоя и его датирование с использованием U-Pb метода (SHRIMP II). *Третья Сибирская международная конференция молодых ученых по наукам о Земле*. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 246-248.
- Шайбеков Р.И. (2013) Платиносульфидная минерализация в габбро-долеритах Пай-Хоя. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 108 с.
- Шишкин М.А., Шкарубо С.И., Маркина Н.М., Молчанова Е.В., Калаус С.В. (2009) Основные итоги создания комплексной государственной геологической карты м-ба 1 : 1 000 000 (3-е поколение) листа R-41 (Амдерма). *Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России: Материалы XV Геологического съезда Республики Коми. II*. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 183-185.
- Хубанов В.Б., Буянтубе М.Д., Цыганков А.А. (2016) U-Pb изотопное датирование цирконов из PZ3-MZ магматических комплексов Забайкалья методом магнитно-секторной масс-спектрометрии с лазерным пробоот-

- бором: процедура определения и сопоставление с SHRIMP данными. *Геология и геофизика*. **57**(1), 241-258.
- Chew D.M., Sylvester P.J., Tubrett M.N. (2011) U-Pb and Th-Pb dating of apatite by LA-ICPMS. *Chem. Geol.*, **280**(1-2), 200-216.
- Cox M.A., Cavosie A.J., Bland P.A., Miljković K., Wingate M.T.D. (2018) Microstructural dynamics of central uplifts: Reidite offset by zircon twins at the Woodleigh impact structure, Australia. *Geol.* **46**(11), 983-986.
- Cavosie A.J., Erickson T.M., Timms N.E., Reddy S.M., Talavera C., Montalvo S.D., Pincus M.R., Gibbon R.J., Moser D. (2015) A terrestrial perspective on using ex situ shocked zircons to date lunar impacts. *Geol.* **43**, 999-1002.
- Erickson T.M., Cavosie A.J., Moser D.E., Barker I.R., Radovan H.A. (2013) Correlating planar microstructures in shocked zircon from the Vredefort Dome at the multiple scales: Crystallographic modeling, external and internal imaging, and EBSD structural analysis. *Am. Mineral.* **98**, 53-65.
- Fiske P.S., Nellis W.J., Sinha A.K. (1994) Shock-induced phase transitions of $ZrSiO_4$, reversion kinetics, and implications for terrestrial impact craters. *Trans., Am. Geophys. Union*. **75**, 416-417.
- Griffin W.L., Powell W.J., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. (2008) In: *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences*. Mineralogical association of Canada short course series. **40**, 204-207.
- Gucsik A., Zhang M., Koeberl C., Salje E., Redfern S., Pruneda M. (2004) Infrared and Raman spectra of $ZrSiO_4$ experimentally shocked at high pressures. *Mineral. Mag.* **68**(5), 801-811.
- Jackson S.E., Pearson N.J., Griffin W.L., Belousova E.A. (2004) The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chem. Geol.* **211**, 47-69.
- Igneous Rocks (2002): *A Classification and Glossary of Terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks* (2nd edition). Edited by R.W. LeMaitre. Cambridge University Press, 236 p.
- Koeberl C., Sharpton V.L., Murali A.V., Burke K. Kara and Ust-Kara impact structures (USSR) and their relevance to the K/T boundary event (1990). *Geol.* **18**, 50-53.
- Leroux H., Reimold W.U., Koeberl C., Hornemann U., Doukhan J.-C. (1999) Experimental shock deformation in zircon: a transmission electron microscopic study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **169**, 291-301.
- Ludwig K.R. (2003) *User's Manual for Isoplot 3.00: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel*. Berkeley Geochronology Center. Spec. Publ. **4**, 74 p.
- McDonough W.F., Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223-253.
- Melosh H.J., Ivanov B.A. (1999) Impact crater collapse. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **27**, 385-415.
- Miyashiro A. (1974) Volcanic rock series in island arcs and active continental margins. *Am. J. Sci.* **274**, 321-355.
- Morozova I., Shieh S.R., Moser D.E., Barker I.R., Hancher J.M. (2018) Strength and deformation of zircon at crustal and mantle pressures / In *Microstructural geochronology: Planetary records down to atom scale*, edited by D. Moser, F. Corfu, J. Darling, S. Reddy, K. Tait Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 167-182.
- Moser D.E., Cupelli C.L., Barker I.R., Flowers R.M., Bowman J.R., Wooden J., Hart J.R. (2011) New zircon shock phenomena and their use for dating and reconstruction of large impact structures revealed by electron nanobeam (EBSD, CL, EDS) and isotopic U-Pb and (U-Th)/He analysis of the Vredefort dome. *Can. J. Earth Sci.* **48**, 117-139.
- Nasdala L., Irmer G., Wolf D. (1995) The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study. *Eur. J. Mineral.* (7), 471-478.
- Plan A., Kenny G.G., Erickson T.M., Lindgren P., Alwmark C., Holm-Alwmark S., Lambert P., Scherstén A., Söderlund U. (2021) Exceptional preservation of reidite in the Rochechouart impact structure, France: New insights into shock deformation and phase transition of zircon. *Meteorit. Planet. Sci.* **56**(10), 1795-1828.
- Stöffler D. (1971) Progressive metamorphism and classification of shocked and brecciated crystalline rocks at impact craters. *J. Geophys. Res.* **76**(23), 5541-5551.
- Sláma J., Košler J., Condon D.J., Crowley J.L., Gerdes A., Hancher J.M., Horstwood M.S.A., Morris G.A., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M.N., Whitehouse M.J. (2008) Plesovice zircon – A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chem. Geol.* **249**, 1-35.
- Stacey J.S., Kramers J.D. (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **26**(2), 207-221.
- Stangarone C., Angel R.J., Prencipe M., Mihailova B., Alvaro M. (2019) New insights into the zircon-reidite phase transition. *Am. Mineral.* **104**, 830-837.
- Sun S.-S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications*. **42**, 313-345.
- Titorenkova R., Mihailova B., Konstantinov L. (2006) Raman spectroscopic study of variably recrystallized metamict zircon from amphibolite-facies metagranites, Serbo-Macedonian massif, Bulgaria. *Can. Mineral.* **44**, 1357-1366.
- Trieloff M., Deutsch A., Jessberger E.K. (1998). The age of the Kara impact structure, Russia. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**(2), 361-372.
- Wiedenbeck M., Allé P., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., van Quadt A., Roddick J.C., Spiegel W. (1995) Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostand. Newsl.* **19**, 1-23.
- Williams I.S. (1998) U-Th-Pb geochronology by ion microprobe / In: M.A. McKibben, W.C. Shanks III, W.I. Ridley (Eds.), *Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes. Reviews in Economic Geology Special Publication*. **7**, 1-35.
- Wittmann A., Kenkmann T., Schmitt R.T., Stöffler D. (2006) Shock metamorphosed zircon in terrestrial impact craters. *Meteorit. Planet. Sci.* **41**(3), 433-454.
- Warr L. (2021) IMA-CNMNC approved mineral symbols. *Mineral. Mag.* **85**(3), 291-320.
- Zhang M., Salje E.K.H., Farnan I., Graeme-Barber A., Daniel P., Ewing R.C., Clark A.M., Leroux H. (2000) Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study. *J. Phys.: Condens. Matter*. **12**, 1915-1925.
- Zhao J., Xiao L., Xiao Z., Morgan J.V., Osinski G.R., Neal C.R., Gulick S.P.S., Riller U., Claeys P., Zhao S., Prieur N.C., Nemchin A., Yu S., IODP 364 Science Party (2021) Shock-deformed zircon from the Chicxulub impact crater and implications for cratering process. *Geol.* **49**(7), 755-760.

ОЦЕНКА РЕАЛИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА НЕФТЕГАЗМАТЕРИНСКИХ ПОРОД ЮГО-ЗАПАДНОГО БОРТА КОРОТАИХИНСКОЙ ВПАДИНЫ, ТИМАНО-ПЕЧОРСКИЙ БАССЕЙН

© 2023 г. Ю. И. Галушкин^a, *, И. С. Котик^b, **

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

^bИнститут геологии им. акад. Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, Республика Коми, 167982 Россия

*e-mail: yu_gal@mail.ru

**e-mail: ivkotik@gmail.com

Поступила в редакцию 27.03.2022 г.

После доработки 10.10.2022 г.

Принята к публикации 16.10.2022 г.

1-D история погружения и эволюция термического режима Коротаихинской впадины Тимано-Печорского бассейна численно реконструированы для осадочных разрезов трех скважин: Коротаихинская-1, Лабогейская-15 и Хавдейская-1. Это позволило численно оценить историю реализации углеводородного (УВ) потенциала нефтегазоматеринских пород юго-западного борта Коротаихинской впадины северо-востока Тимано-Печорского бассейна. Современный модифицированный кинетический спектр созревания витринита использовался в расчетах отражательной способности витринита для уточнения термической истории осадочного чехла изучаемого района. Наличие периодов гидротермальной активности следовало из сравнения вычисленных и измеренных значений отражательной способности витринита и объясняло скачки зрелости органического вещества (ОВ) пород на границах несогласия четвертичных и триасовых отложений, а также отложений перми и карбона. Расчеты предполагают высокую степень реализации исходного потенциала генерации УВ материнскими породами силура, доманикового горизонта, турнейского и визейского ярусов на Коротаихинской и Лабогейской площадях и умеренную генерацию на Хавдейской площади. Результаты моделирования показывают, что высокая степень катагенетической преобразованности ОВ основных нефтегазоматеринских пород (МК₅ и выше) и значительная роль процессов вторичного крекинга жидких фракций УВ в центральной части Коротаихинской впадины (Коротаихинская и Лабогейская площади) предполагают только газовый состав возможных залежей УВ. В южной части впадины (Хавдейская площадь), где роль процессов вторичного крекинга минимальна и нефтегазогенерирующие породы находятся в зоне “нефтяного окна”, предполагается как нефтяной, так и газовый (за счет пермских отложений с терригенным типом ОВ) состав залежей УВ.

Ключевые слова: Коротаихинская впадина, Тимано-Печорский бассейн, генерация углеводородов, моделирование бассейнов

DOI: 10.31857/S0016752523030044, **EDN:** NWOEEM

ВВЕДЕНИЕ

Целью работы является численная оценка истории реализации углеводородного (УВ) потенциала нефтегазоматеринских (НГМ) пород юго-западного борта Коротаихинской впадины в Тимано-Печорском бассейне. Оценка основана на 1-D реконструкциях истории погружения бассейна и эволюции его термического режима в районе трех скважин: Коротаихинская-1, Лабогейская-15 и Хавдейская-1 (рис. 1). Коротаихинская впадина занимает северо-восточную часть Тимано-Печорского бассейна (ТПБ) и является одной из

перспективных территорий для поисков залежей УВ (Прищепа и др., 2012; Соборнов, Астафьев, 2017; Ступакова и др., 2017). Впадина имеет резко асимметричное строение и делится на две части. Северо-восточная припайхойская часть наиболее сложно построена и осложнена складчато-надвиговыми дислокациями Васьягинско-Сабригинской зоны (рис. 1а, 1б). Юго-западная часть устроена несколько проще и представляет собой моноклиналь с постепенным погружением осадочных комплексов к осевой зоне впадины. В пределах юго-западного борта впадины и располагается объект нашего исследования.

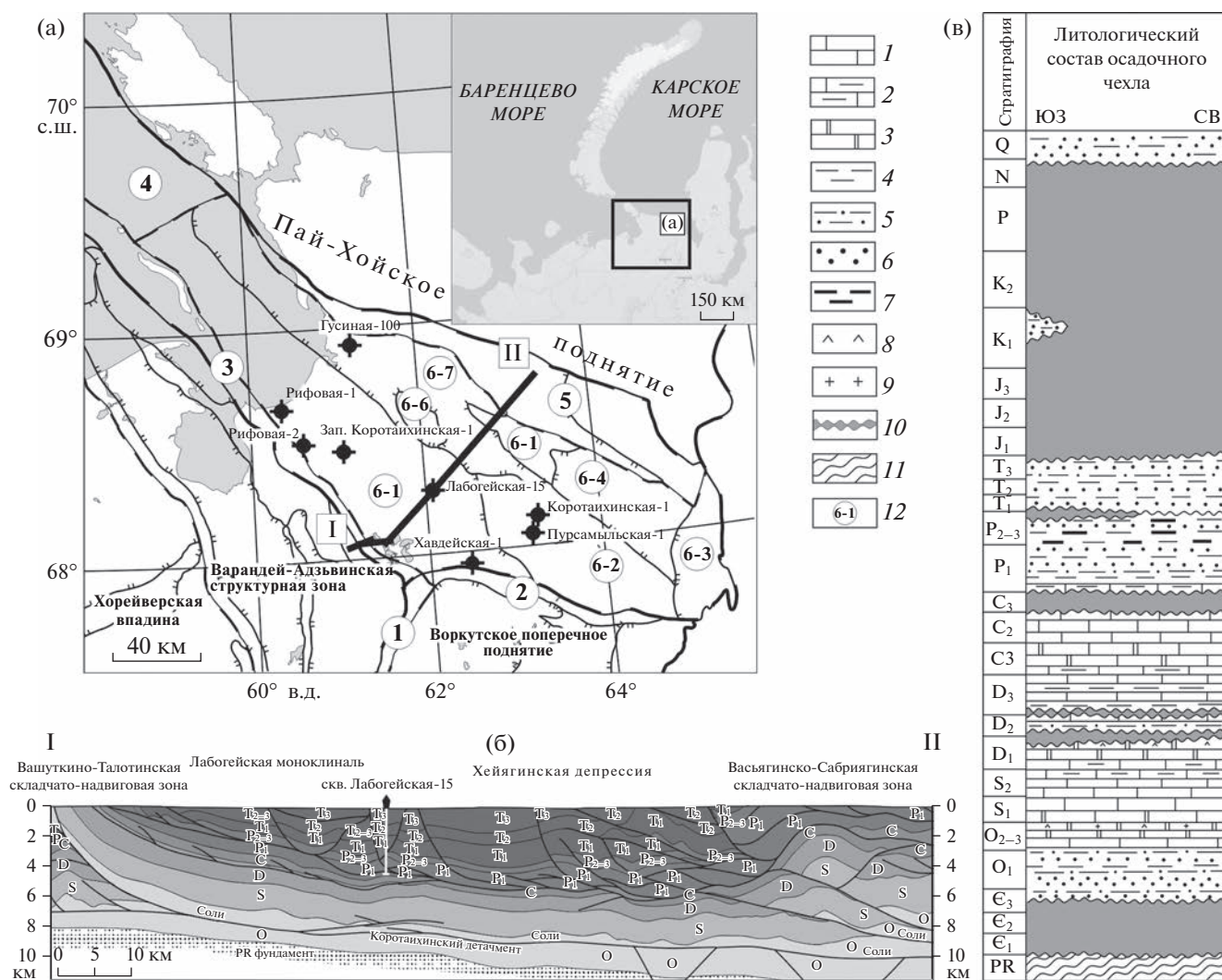


Рис. 1. Структурно-тектоническое строение Коротаихинской впадины. а – карта тектонического районирования (по данным Прищепа и др., 2011). б – геологический разрез через Коротаихинскую впадину (по данным Юдин, Юдин, 2018 с упрощениями), положение профиля разреза I–II на рис. 1а. в – литолого-стратиграфический разрез осадочного чехла Коротаихинской впадины (по данным Ларионова и др., 2000). 1 – известняки; 2 – глинистые известняки; 3 – доломиты; 4 – аргиллиты; 5 – алевролиты; 6 – песчаники; 7 – угли; 8 – ангидриты; 9 – соли; 10 – отсутствие отложений; 11 – фундамент; 12 – номера тектонических элементов: 1 – гряда Чернышева, 2 – поднятие Чернова, 3 – Вашуткина–Талотинская складчато-надвиговая зона, 4 – Русановская складчато-надвиговая зона, 5 – Васьягинско-Сабригинская складчато-надвиговая зона, 6 – Коротаихинская впадина (6-1 – Лабогейская моноклираль, 6-2 – Верхневоркутская зона дислокаций, 6-3 – Сырьягинская складчатая зона, 6-4 – Силвовахская депрессия, 6-5 – Пестаншорская складчатая зона, 6-6 – Одинодокская антиклинальная зона, 6-7 – Хейягинская депрессия).

Численные реконструкции истории погружения, изменения температуры и степени зрелости органического вещества (ОВ) осадочных пород Коротаихинской впадины и прилегающих районов Тимано-Печорского бассейна рассматриваются в работах (Анищенко и др., 2004; Баженова и др., 2008; Прищепа и др., 2011; Ступакова и др., 2017; Карасев и др., 2019; Санникова, 2019). На основании этих реконструкций оцениваются времена вступления НГМ пород в главную зону генерации нефти (ГЗН) и времена выхода из нее, проводится сравнительный анализ времен генерации

нефти и газа, формирования природных резервуаров, путей миграции и делаются выводы относительно перспективности изучаемых районов для поиска месторождений нефти и газа. Численные реконструкции термической истории бассейна в работах (Ступакова и др., 2017; Карасев и др., 2019; Санникова, 2019) проводились с использованием систем моделирования бассейнов TEMIS и PetroMOD, когда в основании осадочной толщи задается тепловой поток. Например, в работе (Ступакова и др., 2017) в основании осадочного чехла поддерживается поток, линейно убываю-

ший от 75 мВт/м² в конце силура до 50 мВт/м² в конце позднего девона и до 45 мВт/м² в настоящее время. Однако задание теплового потока на небольших глубинах, например, в основании осадочного чехла, может приводить к заметным ошибкам в результатах моделирования (Galushkin, Dubinin, 2020). К сожалению, во всех цитированных выше работах, использующих результаты моделирования, отсутствует сравнение вычисленных значений температур и отражательной способности витринита (ОСВ – %Ro) с их значениями, измеренными в современных осадочных разрезах бассейна. Поэтому не понятна степень достоверности точечных 1-D реконструкций термической истории бассейна, на которых основаны оценки зрелости ОВ в работах (Ступакова и др., 2017; Карасев и др., 2019; Санникова, 2019). Имеются вопросы и к осадочным разрезам, использованным в упомянутых 1-D реконструкциях. Так, в работе (Ступакова и др., 2017) на рис. 9 современная глубина погружения формаций ордовика и силура в районе скв. Кортаихинская-1 равна 6 км, тогда как на рис. 3 в той же работе она составляет около 10 км.

Более корректная 1-D реконструкция термической истории Кортаихинской впадины в районе скв. Кортаихинская-1 с применением системы моделирования бассейнов ГАЛО была ранее опубликована в работе (Котик, Галушкин, 2021). Ее преимуществом было определение нижней границы области счета на большой глубине (около 90 км), что позволило избежать заметного влияния граничных условий на распределение температур в осадочном чехле бассейна (Галушкин, 2007). Однако реконструкция термической истории в районе скв. Кортаихинская-1, представленная в (Котик, Галушкин, 2021), заметно пересмотрена в настоящей статье. Причина этого не только в уточнении этапов перерывов и эрозии осадочных слоев, позволивших скорректировать историю погружения бассейна, но и, что более существенно, в использовании нового кинетического спектра созревания витринита *EASY%RoDL* из работы (Burnham et al., 2017).

Применение последнего позволило уточнить термическую историю бассейна и, в частности, предположить заметное влияние гидротермальной активности в периоды тектонической активизации бассейна в конце карбона и в верхнем триасе на формирование современного профиля ОСВ. Наши реконструкции в отличие от предшествующих привлекают анализ временных вариаций тектонического погружения бассейна для восстановления термических и тектонических событий в его истории (Галушкин, 2007; Galushkin, 2016; Galushkin, Dubinin, 2020). Анализ истории нефтегазообразования в Кортаихинской впадине, представленный в настоящей статье, основан на чис-

ленных реконструкциях термической эволюции литосферы бассейна в районе трех скважин: Кортаихинская-1, Лабогейская-15 и Хавдейская-1 (рис. 1). Проведение моделирования на трех площадях бассейна позволило повысить надежность предлагаемых реконструкций термической истории и провести сравнение генерационных свойств НГМ пород различных участков юго-западного борта Кортаихинской впадины.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ И СТРОЕНИЕ ОСАДОЧНОГО РАЗРЕЗА БАСЕЙНА

Современные осадочные разрезы Кортаихинской впадины, использованные в наших моделях, строились на основе интерпретации сейсмических профилей и данных бурения вместе с детальной информацией по истории геологического развития бассейна, опубликованных в работах (Тимонин, 1998; Ларионова и др., 2000; Тимонин, Юдин, Беляев, 2004; Белякова и др., 2008; Прищепа и др., 2011). В Тимано-Печорском бассейне верхнепротерозойский комплекс осадков слагает байкальский фундамент. В восточной части бассейна верхняя часть фундамента сложена рифей-вендскими вулканогенно-осадочными образованиями метаморфизованными в условиях зеленосланцевой фации (Белякова и др., 2008). После средне- и частично позднекембрийского континентального перерыва на востоке Тимано-Печорского бассейна произошел активный рифтогенез и последовавшее раскрытие Уральского палеоокеана (Белякова и др., 2008). В позднекембрийско-раннеордовикское время на начальном этапе становления платформенного чехла формировались терригенно-вулканогенные рифтогенные формации. В раннем ордовике – начале среднего ордовика продолжается спрединг и дальнейшее раскрытие Уральского палеоокеана с формированием пассивной окраины (Тимонин, 1998). В условиях пассивной шельфовой окраины был сформирован сложный формационный комплекс разнообразных и разновозрастных отложений: сероцветных песчано-глинистых пород нижнего-среднего ордовика, сульфатно-карбонатных и соленосных осадков верхнего ордовика, карбонатов силура, терригенно-карбонатных и сульфатных отложений нижнего девона (Белякова и др., 2008; Ларионова и др., 2000). В конце раннего девона на территории Тимано-Печорского бассейна обозначился крупный региональный перерыв, вследствие которого в разрезах изученных скважин отсутствуют пражские и большая часть эмских отложений (рис. 1в). На породах лохковского яруса нижнего девона трансгрессивно залегают отложения среднего девона. Важной особенностью позднедевонского периода развития Тимано-Печорского бассейна является формирование высокоуглеродистых доманикоидных формаций, являю-

щихся основными нефтематеринскими толщами (Баженова и др., 2008). В каменноугольное время накапливались мелководные карбонатные осадки. Исключением является только северо-восточный район Тимано-Печорского бассейна, где карбонатное осадконакопление прекратилось в среднем карбоне, что связывается с процессами орогенеза Уральской системы (Тимонин, 1998). В результате этого на территории Коротаихинской впадины породы среднего карбона перекрываются ассельско-сакмарскими отложениями нижней перми (рис. 1в).

Пермско-триасовый этап отражает формирование на востоке Тимано-Печорского бассейна Уральского горного сооружения и передового прогиба, мигрирующего перед фронтом орогенеза (Тимонин, Юдин, Беляев, 2004). Орогенный комплекс начинается с терригенной толщи артинского яруса, которая относится к флишевой формации. Выше залегают отложения кунгурско-триасовой молассовой формации, содержащей промышленные пласты угля. Наложенным на орогенный этап развития является событие излияния базальтов в раннем триасе, покровы которых известны на юге Коротаихинской впадины. Триасовые отложения повсеместно залегают с разрывом на пермских породах (рис. 1в). Структуроформирующие движения в конце перми-начале триаса обусловили полный разрыв отложений средней и поздней перми в районе скважин Лабогейская-15 и Хавдейская-1 (рис. 2Бб, 2Вб). В скв. Хавдейская-1 также полностью отсутствуют породы триаса, которые вероятно были эродированы в позднемеловое время в результате формирования структуры поднятия Чернова на заключительных этапах пайхойской складчатости (Тимонин и др., 2004).

Юрско-кайнозойское время в целом характеризовалось проявлением эпейрогенических движений и преобладанием процессов эрозии отложений, накопленных на трансгрессивных стадиях развития морского бассейна (Ларионова и др., 2000). В настоящее время на территории Коротаихинской впадины отсутствуют юрские, меловые (кроме района Вашуткиных озер) и палеоген-миоценовые отложения (рис. 1в). Плиоцен-четвертичные осадки сплошным чехлом покрывают отложения триаса и перми.

ИСТОРИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И СТЕПЕНИ КАТАГЕНЕЗА ПОРОД БАСЕЙНА

Термическая история бассейна является одним из ведущих факторов, влияющих на уровень зрелости ОБ и время генерации УВ. Осадочные разрезы трех скважин вместе с информацией по геологической истории, измерениями ОСВ и температур пород служили основой для числен-

ного моделирования термической истории рассматриваемого района Коротаихинской впадины и истории реализации УВ потенциала предполагаемых НГМ пород бассейна. О мощностях осадочных слоев в современном разрезе впадины можно судить по осадочным разрезам на рис. 2 для времени $t = 0$. Эти рисунки показывают результаты численных реконструкций истории погружения и изменения температуры пород трех осадочных разрезов в районе скв. Коротаихинская-1 (рис. 2Аб), Лабогейская-15 (рис. 2Бб) и Хавдейская-1 (рис. 2Вб). Для расчетов использовалась система 1-D моделирования осадочных бассейнов ГАЛО, принципы работы которой подробно обсуждаются в книгах (Галушкин, 2007; Galushkin, 2016). В рассматриваемых осадочных разрезах породы перми, мезозоя и кайнозоя представлены различным сочетанием глинистых сланцев, алевролитов и песчаников. В формировании пород карбона, девона, силура и ордовика существенную роль играют известняки, доломиты и мергели. При расчете пористости, теплопроводности, теплоемкости и теплогенерации осадочных пород и изменения этих параметров с глубиной погружения мы использовали среднемировые петрофизические характеристики литологических единиц (глинистых сланцев, алевролитов, песчаников, известняков, доломитов и мергелей) и известные алгоритмы для вычисления петрофизических параметров для смеси этих единиц (поверхностная пористость, масштаб изменения пористости с глубиной, матричные теплопроводности, теплоемкости и теплогенерации осадочных пород), участвующих в реконструкции тепловой истории бассейна. Эти характеристики и алгоритмы подробно описаны, например, в (Галушкин, 2007).

В системе моделирования бассейнов ГАЛО для оценки продолжительности и амплитуд тектоно-термических событий в бассейне применяется анализ вариаций тектонического погружения фундамента (рис. 3). Для этого используются два метода вычисления вариаций тектонического погружения. В первом вычисляется отклик литосферы, вызванный удалением нагрузки воды и осадков (процедура “backstripping” – кривые 1 на рис. 3), а во втором методе тектоническое погружение бассейна определяется из временных вариаций в распределении плотности пород фундамента с глубиной (пунктирные кривые 2 на рис. 3; Галушкин, 2007; Galushkin, 2016). При локально-изостатическом отклике литосферы на внешнюю нагрузку, т.е. нагрузку на поверхность фундамента и внутреннюю нагрузку, вызванную изменением веса столбца фундамента, тектонические кривые, вычисленные двумя способами, должны быть достаточно близкими друг к другу (рис. 3). В нашем случае анализ вариаций тектонического погружения предполагает умеренное растяжение

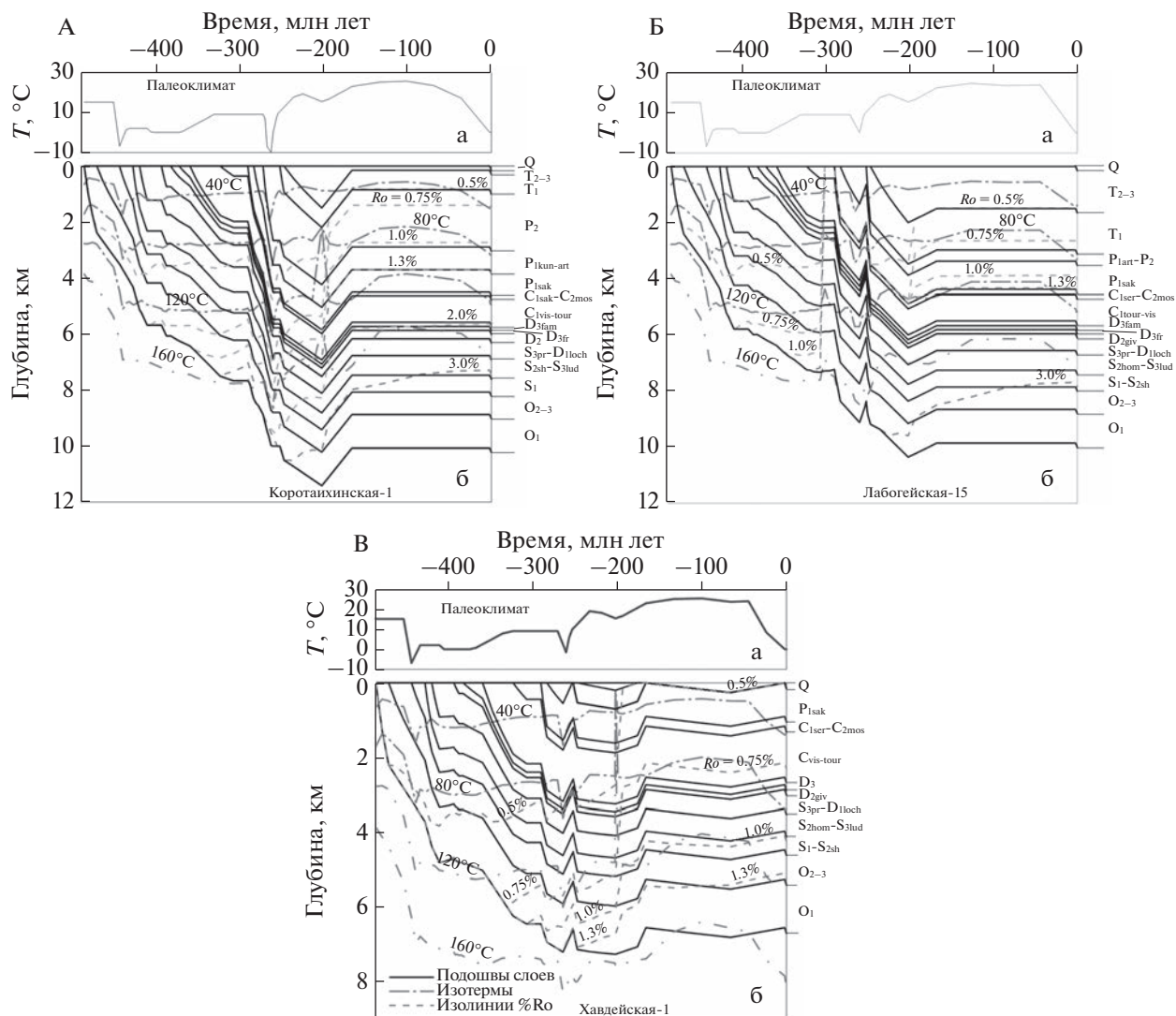


Рис. 2. Изменение среднегодовой температуры на поверхности осадочного слоя (а) и реконструкция истории погружения, изменения температуры и зрелости ОВ в осадочных породах бассейна (б) на трех площадях юго-западного борта Кортаихинской впадины, показанных на рис. 1.

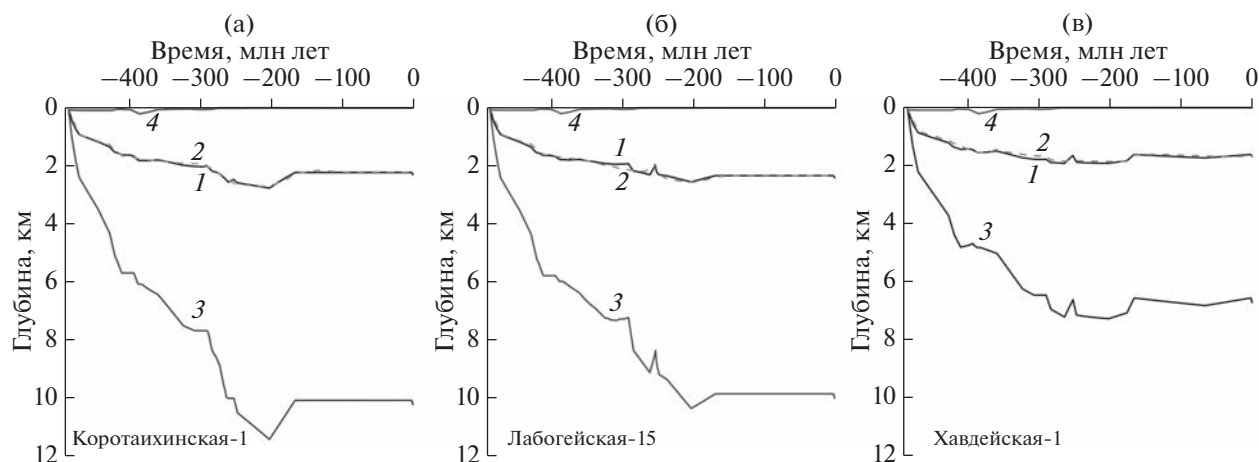


Рис. 3. Вариации в тектоническом погружении бассейна для осадочных разрезов в районе скв. Кортаихинской-1 (а), Лабогейской-15 (б) и Хавдейской-1 (в). 1, 2 — тектоническое погружение поверхности фундамента, вычисленное двумя способами (см. текст); 3 — изменение толщины осадочного покрова; 4 — изменение палеоглубины моря.

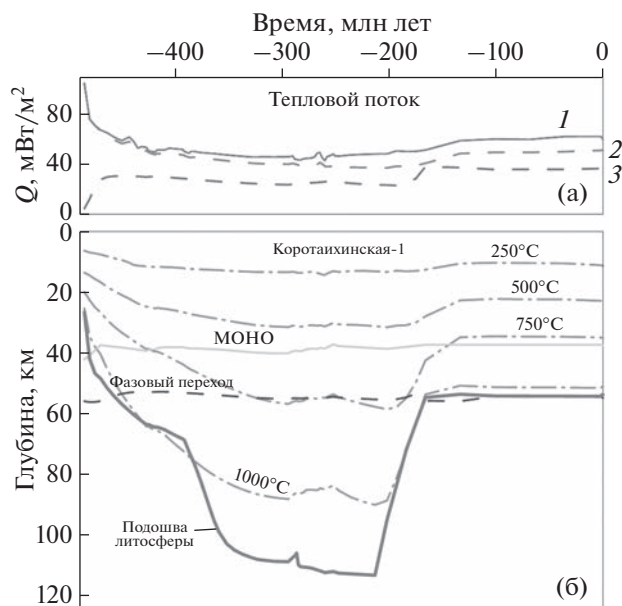


Рис. 4. Термическая история литосферы бассейна в районе скв. Коротайхинская-1: (а) — вариации теплового потока в истории погружения бассейна: 1, 2 и 3 — тепловой поток через поверхность осадков (1), поверхность фундамента (2) и границу МОХО (3). (б) — эволюция термического режима литосферы: точечно-пунктирные линии — изотермы; линия “МОНО” — основание коры; линия “фазовый переход” — глубина фазового перехода “шпинелевый перидотит в гранатовый” в мантии (Galushkin, 2016). основание литосферы определяется пересечением текущей геотермы с кривой солидуса перидотита с содержанием 0.2% H_2O (Wyllie, 1979).

литосферы с амплитудой $\beta \approx 1.2$ на рифтовом этапе развития бассейна в раннем ордовике и два этапа менее интенсивного растяжения в верхнем силуре и перми. В результате растяжения консолидированная кора бассейна, толщина которой до отложения осадков составляла 42 км, уменьшалась до 27 км в районе скв. Коротайхинская-1 и Лабогейская-15 и до 32.5 км в районе скв. Хавдейская-1. Тогда с учетом современной толщины осадочной толщи (рис. 2) глубина подошвы коры в нашей модели получается равной 37 и 39 км, что согласуется с геофизическими оценками глубины границы МОХО в данном районе (Морозов и др., 2006). Анализ вариаций тектонического погружения предполагает также тепловую активизацию литосферы в периоды эрозии и перерыва в осадконакоплении с ранней юры по настоящее время (рис. 2–4).

Распределение температуры пород литосферы по глубине находилось решением одномерного (плоский бассейн) нестационарного уравнения теплопроводности в области с границами, изменяющимися во время эрозии и осадконакопления. Физические параметры в уравнении изменялись с глубиной и временем погружения пород, а

также с их температурой (Галушкин, 2007). На верхней границе области счета ($z = 0$) принималась среднегодовая температура поверхности осадочной толщи бассейна, соответствующая палеоклимату изучаемого района (рис. 2а). Ввиду отсутствия информации в ордовике эта температура принималась равной 15°C и далее до карбона климатическая кривая строилась с учетом двух периодов оледенения: в позднем ордовике-раннем силуре и в средней перми (рис. 2а). Начиная с карбона и до начала кайнозоя, кривая палеоклимата строилась на основе данных об изменении палеошироты изучаемого района, а также информации о среднегодовых палеотемпературах на разных широтах Земли в работе (Frakes, 1979). Для кайнозоя использовались палеоклиматические данные из работы (Величко, 1999). В основании области счета ($z = ZM = 107–112$ км, в наших реконструкциях) поддерживалась постоянная температура $TM \approx 1160^\circ C$ в течение всей эволюции бассейна. Значения параметров TM и ZM вместе с построением начального распределения температур определялись структурой литосферы бассейна и петрофизическими параметрами ее пород (Галушкин, 2007).

Термическая история литосферы бассейна показана на рис. 4 на примере Коротайхинской площади. Подошва литосферы определяется здесь пересечением текущей геотермы с кривой солидуса перидотита с 0.2% H_2O (Wyllie, 1979). В нашей модели, заметное остывание литосферы бассейна от начального состояния 485 млн лет назад с высоким тепловым потоком на поверхности 105 мВт/м² продолжалось до конца девона (рис. 4б). Почти неизменное положение поверхности фундамента с начала юры по настоящее время (кривые 3 на рис. 3) предполагает тепловую активизацию литосферы в тот же период времени.

В системах моделирования бассейнов сравнение рассчитанных температур и ОСВ (% Ro) со значениями, измеренными в современных осадочных разрезах, является обязательным критерием надежности полученных результатов. Для термической эволюции рассматриваемого района такое сравнение представлено на рис. 5. Мы располагали данными лишь о двух измерениях пластовой температуры: $T = 89^\circ C$ на глубине $z = 3900$ м в скв. Коротайхинская-1 (рис. 5г) и $T = 73.2^\circ C$ при $z = 3885$ м в скв. Хавдейская-1. Оба значения были несколько ниже вычисленных на этих глубинах (96 и $89^\circ C$, соответственно), но эта разница должна уменьшиться при учете резких колебаний климата в плиоцен-четвертичное время и меньшей глубины погружения поверхности фундамента на Хавдейской площади.

Измерения ОСВ были более подробными (Анищенко и др., 2004). Как отмечалось выше, расчеты ОСВ в нашей модели проводились с использо-

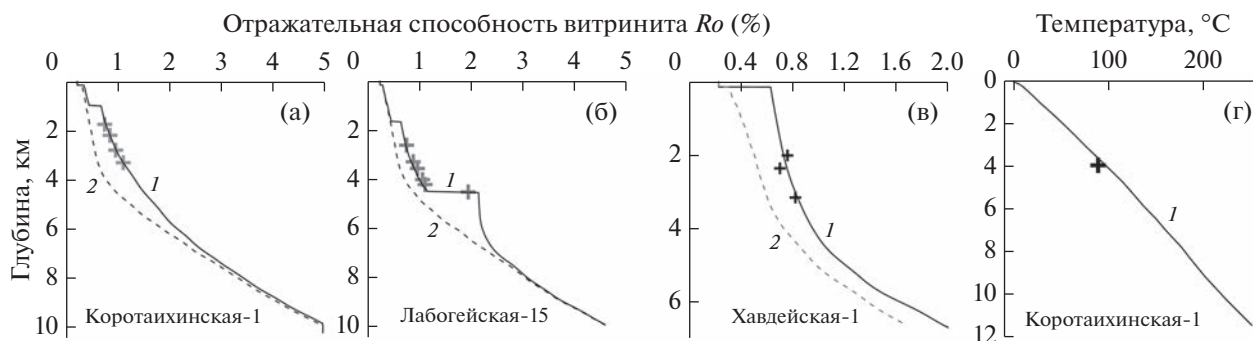


Рис. 5. Вычисленное распределение отражательной способности витринита (а)–(в) и температуры (г) с глубиной в современных осадочных разрезах бассейна: 1 – вычисленные значения, 2 (пунктир) – значения, вычисленные без учета гидротермальной активности (см. текст), крестики – измеренные значения R_o и температуры.

ванием нового, более совершенного кинетического спектра созревания витринита $EASY\%RoDL$, опубликованного в работе (Burnham et al., 2017). В интервале $0.3 \lesssim Ro \lesssim 1.0\%$ вычисления ОСВ с этим спектром дают значения на 0.10–0.15% меньше, чем расчеты со старым спектром (Sweeney, Burnham et al., 1990), использованным в статье (Котик, Галушкин, 2021). Подробнее вопрос различия двух спектров рассмотрен в (Galushkin et al., 2020). Вычисленные нами значения ОСВ (пунктирные линии 2 на рис. 5а–5в) оказываются заметно меньше измеренных. Этот факт предполагает наличие дополнительных тепловых событий в истории бассейна, которые смогли бы совместить вычисленные и измеренные значения ОСВ. В нашей модели в качестве такого события предполагается умеренный гидротермальный перенос тепла, который охватывал осадочную толщу бассейна в период тектонической активизации района на границе триаса и юры (рис. 2). Такая гидротермальная активность скачком увеличивала степень созревания ОБ и приводит вычисленные значения ОСВ в соответствие с измеренными величинами.

Альтернативным событием могла бы стать эрозия. Но, как показывают оценки, амплитуда юрской эрозии, например, должна бы превышать 3 км, чтобы объяснить скачок зрелости ОБ на поверхности несогласия в основании четвертичного слоя (на глубине 150 м) от значения $Ro = 0.22\%$ выше несогласия до 0.63% под ним, наблюдаемый в осадочном разрезе скв. Хавдейская-1 (рис. 5в). Геологические данные не подтверждают столь интенсивную эрозию (рис. 2в). Аналогичные расчеты для скв. Кортаихинская-1 показывают, что скачок в значениях ОСВ, вызванный, например, юрской эрозией с амплитудой 1350 м, составлял бы менее $0.1\%Ro$. Он заметно меньше, чем наблюдаемый скачок $\Delta R\%$ и также может быть объяснен гидротермальной активностью (рис. 2А, 5а).

Есть еще одна особенность в распределении ОСВ с глубиной, которая требует объяснения в

рамках системы моделирования бассейнов – это резкое увеличение зрелости ОБ в осадочном разрезе скв. Лабогейская-15 в породах карбона у поверхности несогласия на границе кабона и перми (рис. 5б). К сожалению, это измерение единственное на данных глубинах разреза и дополнительных измерений ОСВ ниже поверхности несогласия нет. И все же мы сочли целесообразным рассмотреть вариант развития бассейна, объясняющий всю имеющуюся базу данных по измерению ОСВ на изучаемой площади Кортаихинской впадины, включая и измерение, указывающее на резкий рост зрелости ОБ в осадочном разрезе скв. Лабогейская-15. Такой скачок в значениях ОСВ требует для своего объяснения дополнительный тепловой импульс. В нашей модели такой импульс имитируется гидротермальной активностью в осадочной толще в период тектонической активизации бассейна на границе карбона и перми (рис. 2Б, 5б).

Таким образом, применение 1D системы моделирования ГАЛО позволило получить численную реконструкцию термической истории бассейна на юго-западном борту Кортаихинской впадины. Построенная реконструкция с точностью до 1 м согласуется с современным разрезом бассейна в районе трех изучаемых скважин (рис. 2), объясняет вариации тектонического погружения бассейна (рис. 3) и обеспечивает близкое соответствие измеренных и вычисленных значений ОСВ и температур на изучаемых площадях (рис. 5).

ИСТОРИЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПОТЕНЦИАЛА ГЕНЕРАЦИИ УВ ОСНОВНЫМИ НГМ ПОРОДАМИ ЮГО-ЗАПАДНОГО БОРТА КОРТАИХИНСКОЙ ВПАДИНЫ

В Кортаихинской впадине выделяют следующие основные НГМ породы: лудловско-пржидольские отложения верхнего силура, доманиковые отложения верхнего девона, турнейские и визейские отложения нижнего карбона, артинские и кунгурские отложения нижней перми (Ани-

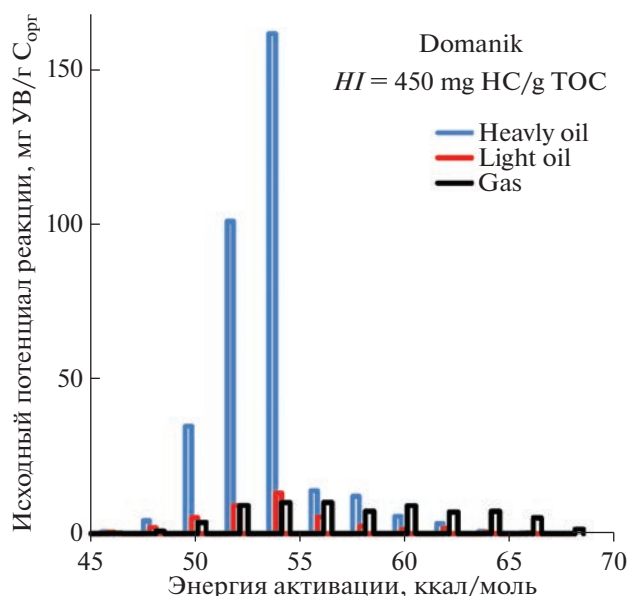


Рис. 6. Исходные потенциалы реакций первичного крекинга керогена ОВ пород формации доманика (D_{3frdm}) для генерации тяжелой и легкой нефти и газа (см. текст).

шенко и др., 2004; Баженова и др., 2008; Ступакова и др., 2017; Карасев и др., 2019; Котик и др., 2017; Котик и др., 2020). Литологический состав этих формаций, тип ОВ, времена формирования ловушек, резервуаров и флюидоупоров подробно обсуждаются в работах (Анищенко и др., 2004; Баженова и др., 2008; Прищепа и др., 2011; Соборнов, Астафьев, 2017; Ступакова и др., 2017; Санникова, 2019; Карасев и др., 2019). Поэтому эти вопросы не рассматриваются в нашей статье, а все внимание уделяется анализу численных реконструкций истории генерации различных фракций УВ, основываясь на построенных выше моделях термической истории бассейна. Кроме температурной истории пород для расчета объемов генерации УВ необходимо знать кинетические спектры реакций, управляющих процессами генерации УВ в НГМ породах с определенным типом ОВ. Расчеты выхода УВ со стандартными трехкомпонентными спектрами генерации УВ (нефть, газ, кокс) можно видеть в статье (Котик, Галушкин, 2021). И.А. Санникова (2019) построила специальные трехкомпонентные спектры генерации УВ для пород доманиковой свиты Тимано-Печорского бассейна. В основу построения таких спектров она взяла интегральный спектр генерации УВ, полученный численной реконструкцией данных экспериментального открытого пиролиза пород доманиковой свиты в установках типа Rock-Eval. В таком интегральном спектре исходные потенциалы реакций делились на нефтяную и газовую фракцию в соответствии с результатами экспериментального замкнутого пиро-

лиза с образцами этих пород (Санникова, 2019). Однако из-за пренебрежения реакциями вторичного крекинга применение трехкомпонентных спектров генерации УВ, построенных таким методом, к расчетам выхода нефтяной и газовой фракций УВ в породах доманиковой свиты ограничено умеренными значениями температур и зрелости. К тому же в этих спектрах странной выглядит высокая доля газовой фракции в исходных потенциалах реакций с низкими энергиями активации, тогда как это не типично для керогенов второго типа.

По этой причине в нашей статье для формирования кинетических спектров генерации УВ используются стандартные 4-х компонентные спектры (генерация тяжелой и легкой нефти, газа и кокса), разработанные во Французском институте нефти. Эти спектры нормировались на исходный потенциал генерации УВ рассматриваемой породы. Используемые нами 4-х компонентные спектры отличаются более детальным описанием процессов вторичного крекинга УВ по сравнению со стандартными 3-х и 5-ти компонентными спектрами (генерация нефти, газа и кокса; тяжелой и легкой нефти, жирного и сухого газа и кокса). 4-х компонентный кинетический спектр генерации УВ с исходным потенциалом $HI = 450$ мг УВ/г C_{org} , использованный нами для расчета выхода УВ в породах доманика, силура и турнейского яруса нижнего карбона, представлен смесью 64% стандартного 4-х компонентного спектра для керогена типа II с исходным потенциалом $HI = 611$ мг УВ/г C_{org} и 36% 4-х компонентного спектра для керогена типа III с исходным потенциалом $HI = 160$ мг УВ/г C_{org} (в качестве примеси терригенного ОВ). Часть этого спектра с информацией об исходных потенциалах реакций первичного крекинга керогена, показана на рис. 6. Следует отметить, что исходные потенциалы реакций на этом рисунке являются суммой соответствующих долей исходных потенциалов реакций с разными частотными факторами ($A = 1.6 \times 10^{14}$ 1/с для керогена типа II и $A = 3.0 \times 10^{15}$ 1/с для керогена типа III).

Приведенная ниже таблица суммирует результаты моделирования истории генерации УВ породами основных материнских свит изучаемого района. Здесь представлены возраст пород (t), их глубина (z) в современном разрезе бассейна, вычисленные значения температур (T) и отражательной способности витринита (%Ro), определенной с использованием нового кинетического спектра созревания витринита *EASY%RoDL* (Burnham et al., 2017). Здесь же показан исходный потенциал генерации УВ материнских пород (HI_0), реализованный к настоящему времени потенциал (HI_r), и сгенерированные к настоящему времени массы тяжелой и легкой нефти и газа (HI_{ho} , HI_{lo} , HI_{gas}), рассчитанные в предположе-

Таблица 1. Характеристики основных материнских пород осадочного разреза юго-западного борта Коротаихинской впадины, зрелость их ОБ и реализация потенциала генерации УВ, вычисленные для современных разрезов в районе Коротаихинской-1, Лабогейской-15 и Хавдейской-1 скважин

t, млн лет	z, км	T, °C	%Ro	HIo	HI r	HI ho	HI lo	HI gas	t _{0.5}	t _{exp}	t _{1.30}
				мг УВ/г C _{орг}					млн лет		
Скв. Коротаихинская-1											
272	3.04	75.4	1.04	160	69	5.0	27.1	19.7	235	—	—
283	3.85	94.2	1.29	350	286	0.32	119	83.6	250	214	—
323	4.79	115.5	1.62	500	467	0.008	164	155	259	252	201
359	5.73	133.9	2.01	450	423	0.006	57.1	197	273	258	207
382	5.95	138.5	2.11	450	426	0.0004	31.1	215	277	261	215
427	7.62	172.7	3.10	450	443	0.000	0.001	250	346	285	250
Скв. Лабогейская-15											
272	3.13	75.4	0.81	160	42.1	20.7	9.1	7.7	203	—	—
283	3.53	84.2	0.89	350	236	72.0	72.6	47	220	—	—
323	4.71	110.2	2.16	500	480	0.0	39.4	240	307	280	306
359	5.64	127.8	2.20	450	427	0.0	25.4	220	307	276	306
382	5.95	133.7	2.23	450	427	0.0	19.0	224	308	284	306
427	7.40	161.9	2.70	450	435	0.0	0.01	243	340	309	306
Скв. Хавдейская-1											
283	0.15	6.0	0.63	350	91.5	71.4	10.7	8.2	202	—	—
323	1.19	38.8	0.70	500	235	170	32.5	23.7	202	200.5	—
359	2.58	66.3	0.80	450	285	143	65.1	43.1	232	201	—
382	2.79	70.2	0.82	450	299	138	73.4	48.1	246	201	—
427	4.03	92.8	0.98	450	377	24.9	153	95.9	321	216	—

Примечания. t — возраст пород (в млн лет); z — глубина в современном разрезе (в км); T — температура пород (в °C) в современном разрезе; %Ro — отражательная способность витринита (в %); HI₀ — исходный потенциал генерации УВ; HI_r — реализованный потенциал; HI_{ho} и HI_{lo} — генерация тяжелой и легкой нефти; HI_{gas} — генерация газа (HI₀, HI_r, HI_{ho}, HI_{lo} и HI_{gas} в мг УВ/г C_{орг}); t_{0.5} — формальное время вхождения породы в “окно генерации нефти”, то есть время достижения степени зрелости ОБ Ro = 0.50%; t_{exp} — время достижения порога первичной миграции в материнской толще, определяемое по заполнению 25% объема пор жидкими УВ; t_{1.30} — формальное время выхода породы из “окна генерации нефти”, то есть время достижения степени зрелости ОБ Ro = 1.30%.

нии, что сгенерированные УВ не покидали зоны P–T условий материнской толщи. В таблице показаны также времена достижения ОБ пород зрелости Ro = 0.50 (t_{0.5}) и 1.30% (t_{1.30}), т.е. формальные времена вхождения пород в “окно генерации нефти”. Здесь дана также оценка времени достижения порога первичной миграции УВ в материнской толще (t_{exp}). Последнее оценивалось по моменту заполнения 25% объема пор жидкими УВ. Этот критерий — формальное время выхода породы из “окна генерации нефти”, то есть время достижения степени зрелости ОБ Ro = 1.30%. Этот критерий неплохо работает для керогенов второго типа (Espitalie et al., 1988).

Геохимические исследования предполагают, что силурийская НГМ толща содержит ОБ преимущественно типа II с исходным потенциалом генерации УВ (HI) равным 450 мг УВ/г C_{орг} и с содержанием ОБ в породах толщи C_{орг} = 0.5–2.9%

(Карасев и др., 2019). (В расчетах порога эмиграции принималось среднее значение C_{орг} = 1.6%). Этот спектр был рассмотрен выше, а его часть, относящаяся к реакциям первичного крекинга, показана на рис. 6. Согласно таблице, НГМ породы силура юго-западного борта Коротаихинской впадины вошли в главную зону генерации нефти (ГЗН, 0.50 > Ro > 1.30%) в нижнем карбоне (рис. 7а–7в). В районе скв. Коротаихинская-1 те же породы вышли из ГЗН в нижнем триасе. Для разреза скв. Лабогейская-15 последнее событие наступило раньше и совпало по времени с действием теплового импульса (гидротермальной активизацией) в позднем карбоне (табл. 1, рис. 2Б, 5Б; 7в, 7г).

Такая температурная история материнских пород силура и изменение зрелости их ОБ привели к тому, что, тяжелая нефть, генерированная в породах силура в районе скв. Коротаихинская-1,

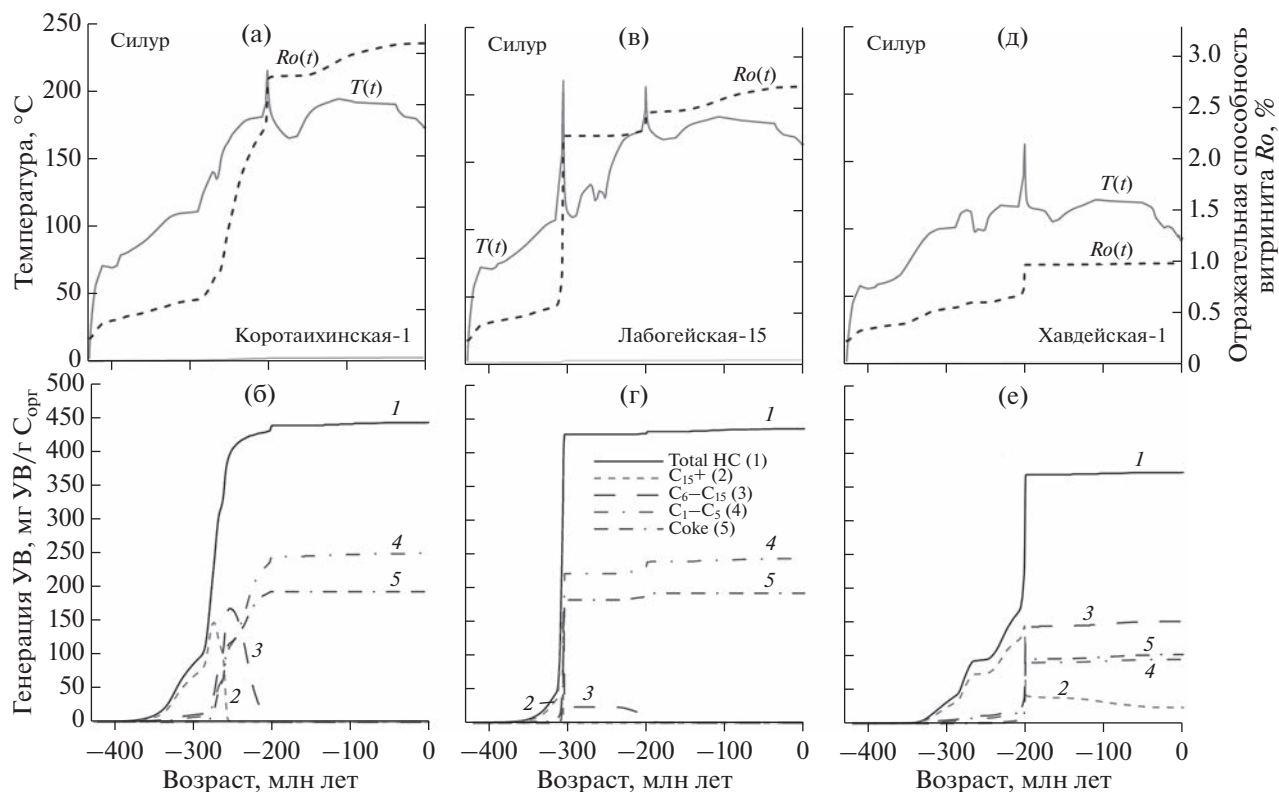


Рис. 7. Изменение температуры и зрелости ОВ ((а), (в), (д)) и реализация потенциала генерации УВ ((б), (г), (е)) в НГМ породах силура в осадочных разрезах юго-западного борта Коротаихинской впадины. Легенду к кривым 1–5 см. на рис. 7г.

деградировала полностью в результате вторичного крекинга в течение перми, а легкая нефть — в течение триаса (рис. 7б). Те же события на площади скв. Лабогейская-15 произошли более резко и совпали по времени с активностью теплового импульса в позднем карбоне (рис. 7г). В настоящее время согласно моделированию исходный потенциал генерации УВ пород силура на площадях скв. Коротаихинская-1 и Лабогейская-15 реализован почти полностью (443 и 435 мг УВ/г $C_{орг}$, соответственно, из 450 мг УВ/г $C_{орг}$ исходного потенциала; табл. 1; рис. 7б и 7г). Матрица этих пород содержит лишь газовую фракцию УВ и кокс (табл. 1; рис. 7б и 7г). Другая ситуация характерна для южной окраины юго-западного борта Коротаихинской впадины (скв. Хавдейская-1). Здесь зрелость ОВ в материнской толще силура не поднимается выше 1%Ro, реализация потенциала генерации УВ достигает 82%, и процессы вторичного крекинга в период тепловой активизации на границе триаса и юры вызывают лишь частичную деградацию тяжелой нефти (табл. 1; рис. 7д, 7е). Отметим, что при современном значении $C_{орг} = 1.6\%$ в НГМ породах силура, вычисленное исходное значение $C_{орг}$ было бы равно 2.87; 2.63 и 2.55% на Коротаихинской, Лабогейской и Хав-

дейской площадях, соответственно. Для оценки исходного значения $C_{орг}$ ($C_{орг}(init)$) использовалась приближенная формула: $C_{орг}(init) = C_{орг}(0) \times \times 1000./[1000. - qt(0)]$, где $C_{орг}(0)$ — содержание ОВ в современной породе (в г ОВ/г породы) и $qt(0)$ — рассчитанная суммарная генерация УВ к настоящему времени (в мг УВ/г $C_{орг}$), т.е. генерация тяжелой и легкой нефти, газа и кокса).

Доманиковые отложения среднего франа и их фациальные аналоги в верхнем фране и фамене принято считать основными НГМ породами в Тимано-Печорском бассейне (Прищепа и др., 2011; Ступакова и др., 2017; Карасев и др., 2019; Санникова, 2019). В восточной части бассейна (Коротаихинская и Косью-Роговская впадины) условия, благоприятствующие накоплению нефтегазоматеринских пород, сохранялись вплоть до визейского времени раннего карбона. Доманиково-нижекаменноугольный комплекс ($D_{3dm}-C_{1t}$), сложен преимущественно нефтегазоматеринскими породами глинисто-карбонатного и кремнисто-глинисто-карбонатного состава. Этот комплекс, как и предшествующий, содержит ОВ преимущественно типа II с исходным потенциалом генерации УВ около 450 мг УВ/г $C_{орг}$ (Карасев и др., 2019). Кинетический спектр генерации УВ для ОВ

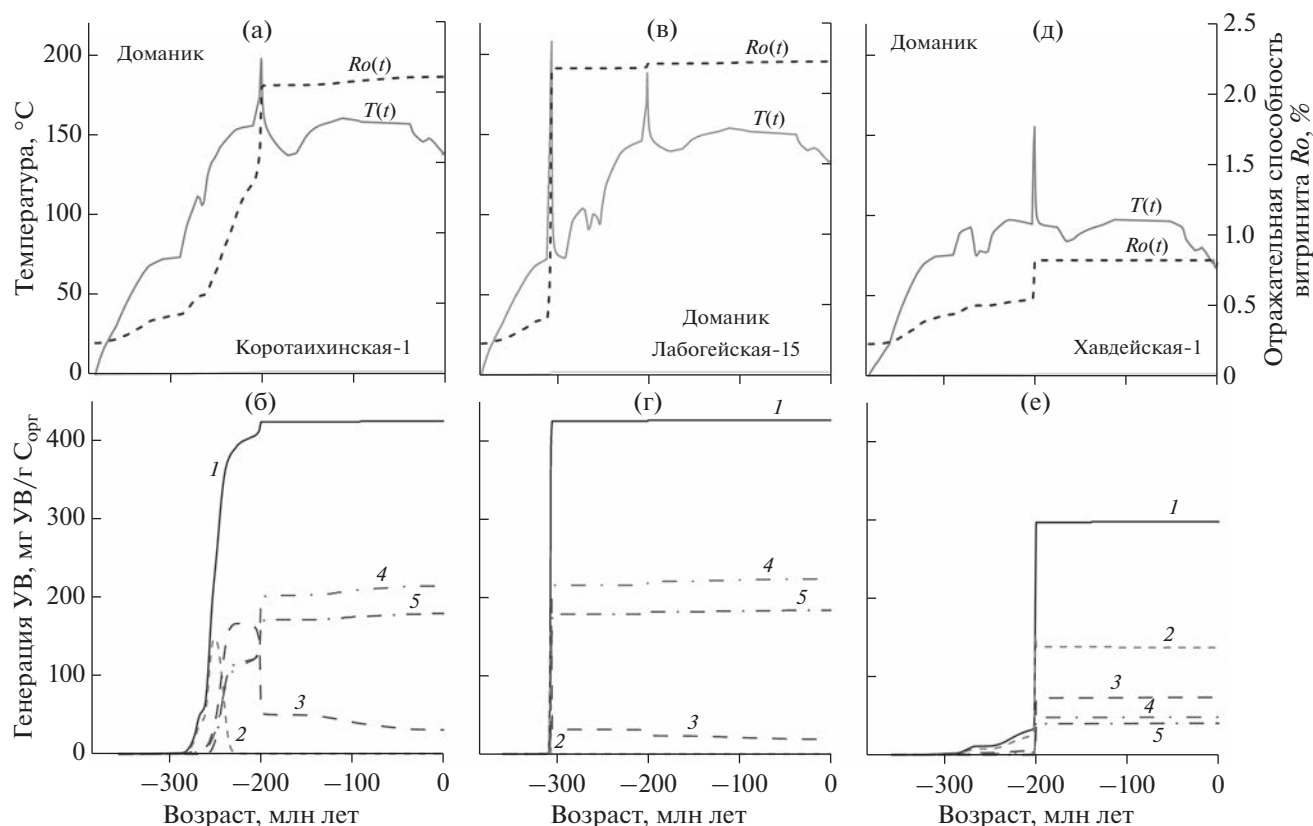


Рис. 8. Изменение температуры и зрелости ОВ ((а), (в), (д)) и реализация потенциала генерации УВ ((б), (г), (е)) в доманиковых отложениях среднего франа в осадочных разрезах юго-западного борта Кортаихинской впадины. Легенду к кривым 1–5 см. на рис. 7г.

этого типа обсуждался выше (рис. 6). Содержание ОВ в породах доманиковой толщи ($C_{орг}$), оценивается в 1–2% (Баженова и др., 2008; Карасев и др., 2019; Санникова, 2019).

Рис. 8а, 8в, 8д показывают изменение температуры и зрелости ОВ пород доманикового горизонта, рассчитанные для осадочных разрезов трех площадей юго-западного борта Кортаихинской впадины. История реализации УВ потенциала породами доманиковых отложений напоминает историю предшествующих НГМ пород силура со слегка меньшей степенью преобразования ОВ и менее интенсивной генерацией УВ (табл. 1; рис. 7, 8). На площадях скв. Кортаихинской-1 и Лабогейской-15, где степень созревания ОВ пород доманика достигала 2.11 и 2.23% Ro , доманиково-турнейские отложения вышли из ГЗН и фракция тяжелой нефти деградировала там полностью. На Лабогейской площади это событие, как и для пород силура, было приурочено к тепловой активизации (гидротермальной активности) в позднем карбоне (рис. 8г). Но, в отличие от пород силура, фракция легкой нефти, генерированная породами доманика, в процессе вторичного крекинга деградировала не полностью. В на-

стоящее время генерация легкой нефти в породах доманиковой толщи на Кортаихинской и Лабогейской площадях составляет по оценкам 31 и 19 мг УВ/г $C_{орг}$ (рис. 8б, 8г), соответственно, а в породах турнейского яруса – 57 и 25.4 мг УВ/г $C_{орг}$ (табл. 1). Генерация газовой фракции УВ при этом преобладает (табл. 1; рис. 8б, 8г).

Другая ситуация характерна для южной окраины юго-западного борта Кортаихинской впадины (скв. Хавдейская-1). Зрелость ОВ в доманиковых и турнейских отложениях на этой площади не превышает 0.82 и 0.80% Ro , соответственно, и реализация исходного УВ потенциала (450 мг УВ/г $C_{орг}$) составляет здесь 66 и 63%, а генерация легкой нефти, тяжелой нефти и газа оценивается в 138, 73 и 48 мг УВ/г $C_{орг}$ в доманиковых и 143, 65 и 43 мг УВ/г $C_{орг}$ в турнейских отложениях (табл. 1). Тепловая активизация на границе триаса и юры вызвала заметный рост степени созревания ОВ пород и генерации УВ, но процессы вторичного крекинга были при этом пренебрежимы (рис. 8д, 8е). Можно отметить, что для современного значения $C_{орг} = 1.6\%$ в породах доманиковых и турнейских отложений, вычисленные исходные значения $C_{орг}$

составляли бы около 2.79% на Коротаихинской и Лабогейской площадях и около 2.25% на Хавдейской площади.

Визейский комплекс нижнего карбона сложен преимущественно карбонатными породами и в пределах Коротаихинской впадины характеризуется значениями $C_{орг}$ до 3% (Карасев и др., 2019). Этот комплекс, как и предшествующие, содержит ОВ преимущественно типа II с исходным потенциалом генерации УВ около 500 мг УВ/г $C_{орг}$ (Карасев и др., 2019). Соответственно, кинетический спектр генерации УВ породами визе представляется в нашей модели смесью 76% стандартного 4-х компонентного спектра для керогена типа II с $HI = 613$ мг УВ/г $C_{орг}$ и 24% стандартного 4-х компонентного спектра для керогена типа III с $HI = 160$ мг УВ/г $C_{орг}$. В районе скв. Коротаихинская-1 и Лабогейская-15 степень зрелости ОВ по расчетам достигала 1.62 и 2.16%Ro (табл. 1), и, следовательно, на обеих площадях породы визейского комплекса вышли из ГЗН. Фракция тяжелой нефти, как и в породах доманика, деградировала полностью (табл. 1), причем на Лабогейской площади это событие, как и прежде, приурочено к тепловой активизации (гидротермальной активности) в позднем карбоне. Легкая нефть деградировала не полностью, и в настоящее время ее генерация в породах визейской толщи на Коротаихинской и Лабогейской площадях оценивается в 164 и 39 мг УВ/г $C_{орг}$, соответственно, в то время как генерация газовой фракции составляет 155 и 240 мг УВ/г $C_{орг}$ (табл. 1).

И снова отличная ситуация оказывается в южной части юго-западного борта Коротаихинской впадины (скв. Хавдейская-1). Здесь современное значение зрелости ОВ пород визейского комплекса оценивается в 0.7%Ro, реализация исходного потенциала генерации УВ (500 мг УВ/г $C_{орг}$) достигает всего лишь 47%, а генерация тяжелой нефти, легкой нефти и газа по оценкам составляет 170; 32.5 и 23.7 мг УВ/г $C_{орг}$ соответственно (табл. 1). Тепловая активизация на границе триаса и юры оказала решающее влияние на генерацию УВ НГМ породами комплекса визе, вызвав заметный рост степени созревания ОВ пород и резкий рост генерации УВ. Однако, процессы вторичного крекинга здесь были пренебрежимы. При современном значении $C_{орг} = 3\%$ вычисленные исходные значения $C_{орг}$ составляли бы здесь 5.7% на Коротаихинской, Лабогейской площадях и около 3.9% на Хавдейской площади.

В числе перспективных НГМ пород Тимано-Печорского бассейна рассматриваются также артинский и кунгурский комплексы нижней перми (P_{Iar-k}), сложенные песчаниками, алевролитами и аргиллитами (Баженова и др., 2008; Прищепа и др., 2011; Котик и др., 2017). Артинский комплекс содер-

жит ОВ смешанного типа с исходным потенциалом генерации УВ (HI) около 350 мг УВ/г $C_{орг}$ (Карасев и др., 2019). В нашей модели этот кинетический спектр строился как смесь 42% стандартного 4-х компонентного спектра керогена типа II с $HI = 613$ мг УВ/г $C_{орг}$ и 58% стандартного 4-х компонентного спектра для керогена типа III с $HI = 160$ мг УВ/г $C_{орг}$. Содержание ОВ в НГМ породах артинского комплекса оценивается в пределах от 2 до 4% (Анищенко и др., 2004; Карасев и др., 2019). Рис. 9а, 9в, 9д демонстрируют изменение температуры и зрелости ОВ пород артинского комплекса, рассчитанное для осадочных разрезов трех площадей юго-западного борта Коротаихинской впадины. В районе скв. Коротаихинская-1 и Лабогейская-15 степень созревания ОВ пород артинского комплекса по расчетам составляла 1.29 и 0.89%Ro (рис. 9а, 9в). Фракция тяжелой нефти на Коротаихинской площади деградировала полностью, тогда как на Лабогейской и Хавдейской площадях реакции вторичного крекинга не затронули нефтяные фракции УВ (табл. 1; рис. 9б, 9г, 9е). Тепловая активизация, смоделированная нами в виде гидротермальной активности в осадочном чехле на границе триаса и юры, вызвала резкий рост зрелости ОВ пород артинского комплекса (рис. 9а, 9в, 9д) и генерации УВ (рис. 9б, 9г, 9е). В настоящее время генерация тяжелой нефти в породах артинского комплекса составляет 0.32; 72 и 71.4, легкой нефти 119; 72.6 и 10.7 и газа в 83.6, 47 и 8.2 мг УВ/г $C_{орг}$ на Коротаихинской, Лабогейской и Хавдейской площадях, соответственно. Для современного значения $C_{орг} = 3\%$ вычисленные исходные значения $C_{орг}$ составляли бы 4.2; 3.9 и 3.3% на трех рассматриваемых площадях соответственно.

Кунгурский комплекс отсутствует в осадочном разрезе Хавдейской площади (рис. 2в). На Коротаихинской и Лабогейской площадях кинетический спектр генерации УВ породами кунгурского комплекса в нашей модели представлен стандартным 4-х компонентным спектром керогена типа III с исходным потенциалом генерации $HI = 160$ мг УВ/г $C_{орг}$ (Анищенко и др., 2004). Рост зрелости ОВ пород кунгурского комплекса до значений 1.04 и 0.81% и реализация потенциала до 69 и 42 мг УВ/г $C_{орг}$ на Коротаихинской и Лабогейской площадях обязаны тепловой активизации в осадочном чехле бассейна на границе триаса и юры. Генерация тяжелой нефти, легкой нефти и газа в породах кунгурского комплекса оценивается в 5; 27.1 и 19.7 мг УВ/г $C_{орг}$ на первой площади и в 20.7; 9.1 и 7.7 мг УВ/г $C_{орг}$ на второй (табл. 1). При низком значении исходного потенциала и умеренной степени его реализации (43 и 26%) исходные значения $C_{орг}$ в породах кунгурского яруса несущественно превосходили современное значение ($C_{орг} = 1\%$; Анищенко и др.,

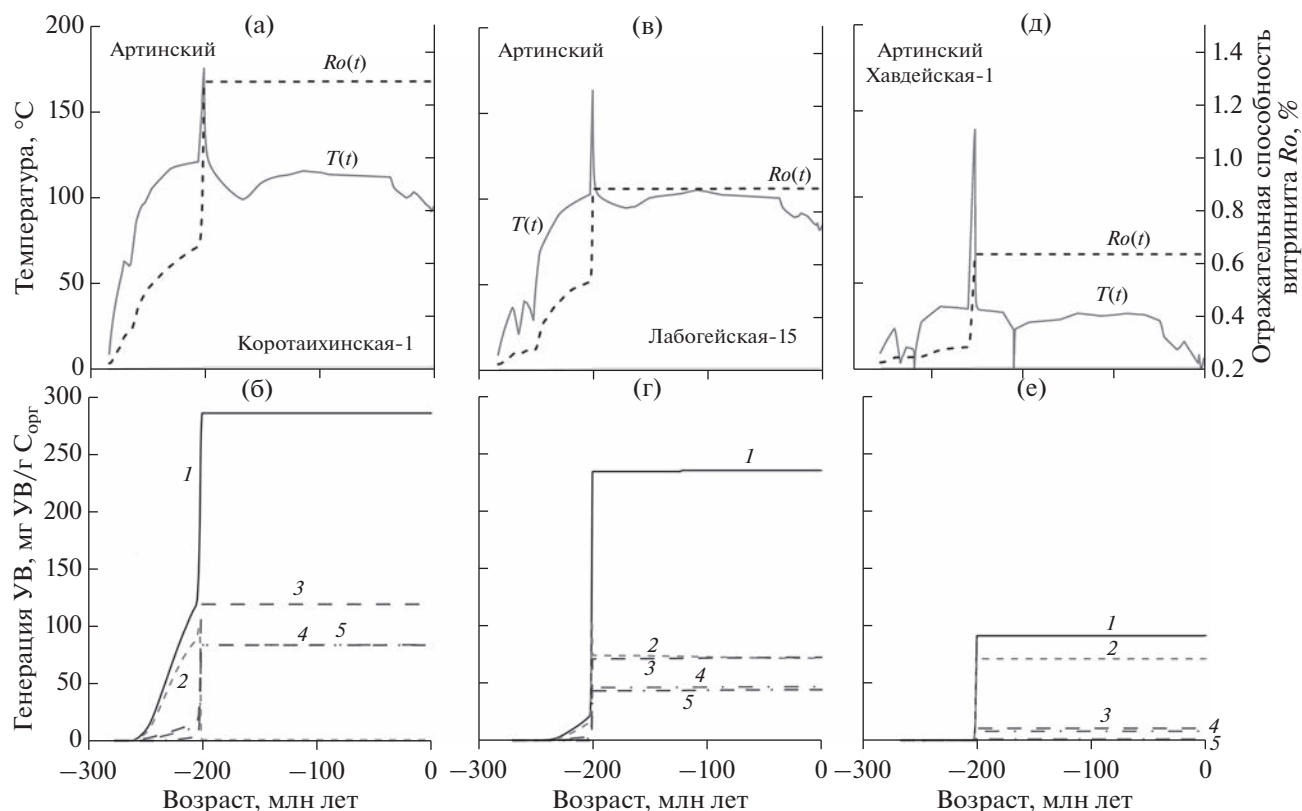


Рис. 9. Изменение температуры и зрелости ОВ ((а), (в), (д)) и реализация потенциала генерации УВ ((б), (г), (е)) в артинских отложениях нижней перми юго-западного борта Кортаихинской впадины. Легенду к кривым 1–5 см. на рис. 7г.

2004), составляя по оценкам 1.07 и 1.04% на Кортаихинской и Лабогейской площадях, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение нового модифицированного кинетического спектра созревания витринита из работы (Burnham et al., 2017) позволило уточнить термическую историю осадочной толщи юго-западного борта Кортаихинской впадины, предположив наличие дополнительных тепловых импульсов на этапах перерывов и эрозии и объясняющих скачок зрелости ОВ пород. Реализация исходного УВ потенциала НГМ пород силура, доманиковского горизонта и нижнего карбона была высокой на Кортаихинской и Лабогейской площадях (от 98 до 93%), и умеренной на Хавдейской площади (82 до 47%) для перечисленных НГМ пород. Реализация УВ потенциала артинскими НГМ породами по оценкам составляла 82, 67 и 26% на Кортаихинской, Лабогейской и Хавдейской площадях, соответственно.

Высокая степень катагенетической преобразованности ОВ основных НГМ пород выше уровня ГЗН и значительная роль процессов вторичного крекинга жидких фракций УВ в центральной ча-

сти Кортаихинской впадины (Кортаихинская и Лабогейская площади) предполагают преимущественно газовый состав возможных залежей УВ, генерированных породами силура, доманиковского горизонта и нижнего карбона, тогда как в работах (Баженова и др., 2010; Карасев и др., 2019) в этой части впадины прогнозировался нефтегазовый состав залежей. В южной части впадины (Хавдейская площадь), где роль процессов вторичного крекинга минимальна и нефтегазогенерирующие породы находятся в ГЗН, предполагается как нефтяной, так и газовый (за счет пермских отложений с терригенным типом ОВ) состав залежей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анищенко Л.А. (2004) *Органическая геохимия и нефтегазоносность пермских отложений севера Предуральяского прогиба*. СПб.: Наука, 214 с.
- Баженова Т.К., Шиманский В.К., Васильева В.Ф., Шапиро А.И., Яковлева Л.А., Климова Л.И. (2008) *Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна*. СПб.: ВНИГРИ, 164 с.
- Баженова Т.К., Богословский С.А., Шапиро А.И. (2010) Геохимия палеозоя юго-западного склона Пай-Хоя и генерация углеводородов в Кортаихинской впадине. *Разведка и охрана недр*. 6, 21-26.

- Белякова Л.Т., Богацкий В.И., Богданов Б.П. (2008) Фундамент Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. Киров: ОАО "Кировская областная типография", 288 с.
- Величко А.А. (ред.) (1999) Изменение климата и ландшафтов за последние 65 млн лет (кайнозой: от палеоцена до голоцена). М.: ГЕОС, 260 с.
- Галушкин Ю.И. (2007) Моделирование осадочных бассейнов и оценка их нефтегазоносности. Научный мир. М., 456 с.
- Карасев П.С., Надежкин Д.В., Попова Т.В., Скачек Д.К., Колосков В.Н. (2019) Влияние складчато-надвиговых дислокаций на процессы нефтегазогенерации в северном сегменте Предуральяского краевого прогиба. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. **14**(3), 1-21.
- Котик И.С., Галушкин Ю.И. (2021) Термическая история и эволюция нефтегазообразования внешней зоны Коротайхинской впадины, Тимано-Печорский бассейн (результаты моделирования). *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. **4**(352), 14-22.
- Котик О.С., Котик И.С., Каргиева Т.Г. (2017) Пермские отложения юго-востока Коротайхинской впадины: углепетрография, геохимия и нефтегазогенерационный потенциал. *Геология нефти и газа*. (4), 91-102.
- Котик И.С., Майдль Т.В., Котик О.С., Пронина Н.В. (2020) Нефтегазоматеринские отложения силура поднятия Чернова (Тимано-Печорский бассейн). *Георесурсы*. **22**(3), 12-20.
- Ларионова З.В., Богацкий В.И., Довжикова Е.Г. (2000) Тимано-Печорский седиментационный бассейн (объяснительная записка к "Атласу геологических карт"). Ухта: ТП НИЦ, 122 с.
- Морозов А.Ф., Межеловский Н.В., Павленкова Н.И. (ред.) (2006) Строение и динамика литосферы Восточной Европы. Результаты исследований по программе EUROPROBE. Вып. 2. М.: ГЕОКАРТ, ГЕОС, 735 с.
- Прищепа О.М., Баженова Т.К., Богатский В.И. (2011) Нефтегазоносные системы Тимано-Печорского осадочного бассейна (включая акваториальную печороморскую часть). *Геология и Геофизика*. **52**(8), 1129-1150.
- Прищепа О.М., Житников В.А., Орлова Л.А. (2012) Коротайхинская впадина — новое направление наращивания сырьевой базы нефти и газа в Тимано-Печорской провинции. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. М.: ОАО "ВНИИОЭНГ", **5**, 4-13.
- Санникова И.А. (2019) Геолого-геохимические условия формирования нефтегазоносности доманиковых отложений Тимано-печорского бассейна. Диссертация на соиск. Уч. Степ. Канд. гел-мин. наук, МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т.
- Соборнов К.О., Астафьев Д.А. (2017) Строение, формирование и нефтегазовый потенциал северной части Коротайхинской впадины, Баренцево море. Вести газовой науки: научно-технический сборник. **4**, 25-37.
- Ступакова А.В., Санникова И.А., Гильмуллина А.А., Большакова М.А., Бордунов С.И., Митронов Д.В., Мордасова А.В. (2017) Перспективы нефтегазоносности Коротайхинской впадины Тимано-Печорского бассейна. *Георесурсы, Спецвыпуск*. **1**, 88-101.
- Тимонин Н.И. (1998) *Печорская плита: история геологического развития в фанерозое*. Екатеринбург, УрО РАН, 234 с.
- Тимонин Н.И., Юдин В.В., Беляев А.А. (2004) *Палеогеодинамика Пай-Хоя*. Екатеринбург, УрО РАН, 226 с.
- Юдин В.В., Юдин С.В. (2018) Тектонотипический разрез Коротайхинской впадины *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. (7), 10-15.
- Burnham A.K., Peters K.E., Schenk O. (2017) Evolution of Vitrinite Reflectance Models. *AAPG, Search and Discovery Article #41982*.
- Espitalie J., Ungerer P., Irvin I., Marquis E. (1988) Primary cracking of kerogens. Experimenting and modelling C1, C2—C5, C6—C15 classes of hydrocarbons formed: *Organic Geochem*. **13**(4-6), 893-899.
- Frakes L.A. (1979) *Climates throughout geological time*. Amsterdam: Elsevier. 310 p.
- Galushkin Yu.I. (2016) *Non-standard Problems in Basin Modeling*. Springer Internat. Publ. Swizeland. 268 p.
- Galushkin Yu.I., Dubinin E.P. (2020) Thermal history and extension of the lithosphere in the Mannar basin and realization its hydrocarbon potential, offshore Sri Lanka. *Marine Petrol Geol*. **119**, 104477, 1-18.
- Galushkin Yu.I., Leitchenkov G.L., Dubinin E.P. (2020) Numerical modelling of the Australia — Antarctica conjugate margins using the GALO system: Part 1. The Bremer sub-basin, SW Australia. *J Petrol Geol*. **43**(3), 323-340.
- Wyllie, P.J. (1979) Magmas and volatile components. *American Mineralogy*. **64**, 469-500.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ АРКТИЧЕСКИХ ОЗЕР В УСЛОВИЯХ ПОТЕПЛЕНИЯ КЛИМАТА: РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

© 2023 г. Т. И. Моисеенко^а, *, М. М. Базова^а, Е. О. Льюмменс^а

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

*e-mail: moiseenko.ti@gmail.com

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 10.10.2022 г.

Принята к публикации 16.10.2022 г.

В статье рассматривается проблема биогеохимической миграции элементов и развитие эвтрофирования отдаленных арктических регионов, как следствие потепления климата и глобального рассеивания фосфора. На основе анализа долговременного мониторинга качества вод с 1990 по 2018 гг. (раз в 4–5 лет) получены доказательства нарастания общих форм фосфора и азота, а также органического вещества к последнему десятилетию, которые подтверждаются достоверными связями с температурными условиями. Рассчитаны потоки фосфора в озера с водосборов по модели В.В. Бульона, которые показывают их увеличения в последние десятилетия. Согласно показателю трофического статуса озер (TSI) показано, что снизилось количество олиготрофных и возросло число мезо- и эвтрофных озер даже в случаях отсутствия влияния каких-либо антропогенных факторов.

Ключевые слова: эвтрофирование, малые озера, биогенные элементы, потоки фосфора, трофический статус

DOI: 10.31857/S0016752523040106, **EDN:** JUWHIZ

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение продуктивности озер при их старении — естественный процесс эвтрофирования водоемов, который может развиваться в течение тысячелетий. В последние столетия неконтролируемое использование удобрений, развитие животноводства и урбанизация привели к дополнительному поступлению огромного количества биогенных и органических веществ в водные системы, следствием которого явилось развитие комплекса негативных явлений, связанных с эвтрофированием озер, рек и морских побережий систем. Интенсивное цветение сине-зеленых водорослей и зарастание водоемов макрофитами, развитие кислородного дефицита и другие негативные последствия в конечном итоге привели к повсеместному ухудшению качества вод, деградации водоемов и выводу их из хозяйственного использования. По оценкам (Lerman et al., 2004), начиная с 1900 гг. глобальные изменения количеств, включенных в оборот С, N, P претерпели значительное увеличение. Дополнительное поступление азота и фосфора в окружающую среду изменяет биотический круговорот этих элементов и приводит к изменению трофического статуса водных систем. Изменения выражаются в трансформа-

ции олиготрофных водоемов в мезотрофные, эвтрофные и, наконец — в гипертрофные.

В настоящий период количество публикаций, посвященных изучению эвтрофирования вод, не снижается как следствие неугасающей актуальности этой проблемы, так и различных сочетаний природных особенностей (в том числе климатических), которые формируют специфику антропогенного воздействия и развитие эвтрофирования озер и рек.

В образовании органических веществ участвуют в основном фитопланктон и высшая водная растительность. В.И. Вернадский (2003) отмечал, биоценоз в значительной мере формирует химизм воды в водоеме, а качество воды — состав биоценоза. Основной характеристикой трофического статуса водоемов является соотношение скоростей продукции и деструкции органических веществ (Алимов, Голубков, 2014). В то же время можно выделить ряд общих биогеохимических критериев процесса эвтрофирования вод: возникновение и усиление контрастности послонного распределения биогеохимических процессов; различия в окислительно-восстановительных условиях для зон синтеза и минерализации органического вещества; увеличение концентрации биогенных элементов; повышение концен-

трации взвешенных веществ органической природы и снижение прозрачности; уменьшение концентрации растворенного кислорода в гипolimнионе; интенсивное развитие и последовательная смена популяций водорослей, а также смена фаунистического ядра в направлении доминирования видов широкой экологической валентности (Хендерсон-Селлерс, Маркленд, 1990; Жукова, 2013; Рыжаков, Сабылина, 2015; Трифонова и др., 2016; Калинкина и др., 2017; Kane et al., 2014; Lepori, Roberts, 2017; Cunha et al., 2017; Moiseenko, Sharov, 2019).

Наиболее остро проблема эвтрофирования вод обозначилась в регионах с высокой плотностью населения и развитым сельским хозяйством, включая европейскую урбанизированную часть России. На современном этапе изучаются различные аспекты эвтрофирования вод: роль внешней и внутренней нагрузки фосфора (Алимов, Голубков, 2014), скорости регенерации неорганического фосфора (Рыжаков, Сабылина, 2015; Калинкина и др., 2017), соотношение биомасс зоо- и фитопланктона как показателя активности деструкционных процессов (Трифопова и др., 2016). Достаточно много исследований посвящено проблеме эвтрофирования таких крупных озер, как Ладога, Онега и Байкал (Ладога, 2013; Драбкова, Измайлова, 2014; Румянцев и др., 2014, 2015; Белых и др., 2015), других озер и водохранилищ на Европейской части России, в особенности, Волжских водохранилищ. Достаточно остро проблема обозначилась в Китае вследствие высокой плотности населения и развитого сельского хозяйства (Huang et al., 2014, 2017), вплоть до “кризиса питьевой воды” из-за вспышек цветения цианобактерий (Liu et al., 2011), которые выделяют в воду токсины. В работе (Stoddard et al., 2016) было показано, что северные озера Америки меняют свой статус, согласно концентрации фосфора и стали повсеместно соответствовать мезотрофному статусу. Процесс эвтрофирования затронул в той или иной степени все водные системы и приобрел глобальный характер.

В отдаленных горных и северных арктических районах, незатронутых воздействием антропогенной деятельности, водные системы проявляют тенденции к эвтрофированию, т.е. повышается содержание фосфора и активность продукционных процессов. Одним из таких регионов является Кольский Север России. На территории этого региона насчитывается более 11 тысяч озер (Атлас..., 1971). Именно в арктических регионах наиболее ярко отражаются последствия потепления климата и глобального рассеяния биогенных элементов. Концептуально, малые озера в наибольшей степени отражают особенности окружающего ландшафта и биогеохимические процессы в водных системах, происходящие под влиянием

глобальных и региональных изменений климата и воздушного загрязнения.

Целью работы было выявить долговременные изменения содержаний органического вещества и биогенных элементов в озерах, которые не подвержены влиянию человеческой деятельности, дать оценку влияния повышения температуры воздуха в Евро-арктическом регионе на их трофический статус.

ХАРАКТЕРИСТИКА РЕГИОНА, МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Кольский Север занимает собственно полуостровную часть и материковую часть на северо-западе Европейской территории России (Мурманскую область). На территории Кольского Севера выделяют три природные зоны — тундру, лесотундру и северо-таежную зону. Территория сложена разными магматическими породами: кислыми (граниты, гранодиориты), средними (диориты, сиениты) и основными (базальтоиды, габбро и др.), также гнейсовыми и сланцевыми породами метаморфического происхождения (Войткевич и др., 1990).

Наиболее уязвимым по геологическому строению является тундровая зона (I субрегион), которая занимает обширную часть Кольского региона: северо-западную часть, от Баренцева моря на севере до реки Лотта на юге и северо-восточную тундру. Геологическая структура тундровой зоны преимущественно представлена породами верхнего архея: гранитами, диоритами, гранодиоритами, плагиогранитами; почвы — тундровые иллювиально-гумусовые оподзоленные, торфяно-глеевые и торфяно-болотные со сфагновым и травяным торфом. Этот субрегион отличается минимальной залесенностью и заболоченностью.

Большая часть II субрегиона (лесотундровая зона), по геохимическим условиям формирования вод обладает более хорошей буферной способностью, геологическая структура преимущественно представлена основными породами. Тундровые возвышенности Волчи, Чуна, Ловозерские и Хибинские тундры) чередуются с лесными массивами. На территории района хорошо развита речная сеть, территория вокруг озер большей части заболочены, почвы преимущественно иллювиально-гумусовые маломощные.

Озера северо-таежной зоны (III субрегион) расположены в юго-восточной части Кольского региона. Преобладающими типами геологической структуры юго-восточной части северной тайги являются кварцевые пески. Обогащение вод гумусовыми веществами связано распространением торфянистых и болотных почв. К особенностям данной ландшафтно-геохимической зоны

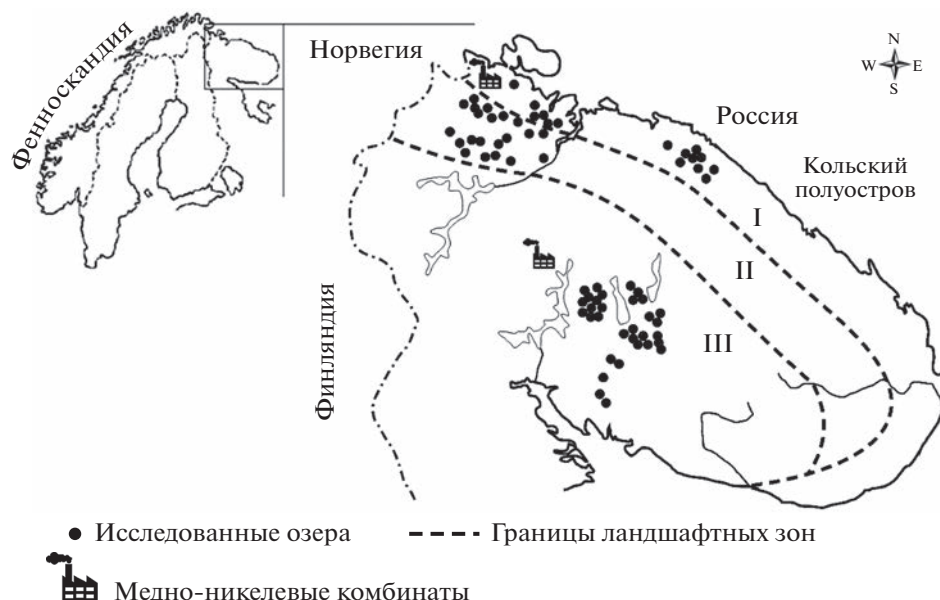


Рис. 1. Карта-схема точек исследованных озер Кольского региона: I — тундровая зона, II — лесотундровая зона, III — северо-таежная зона.

можно отнести то, что водосборы озер здесь расположены на самой малой высоте над уровнем моря. По сравнению с озерами северо-восточной тундры, озера северной тайги имеют наибольшие акватории и площади водосборов.

На Кольском Севере вследствие длительного (более 75 лет) функционирования предприятий по переработке медно-никелевых руд (“Североникель” и “Печенганикель”) регион испытывал существенную антропогенную нагрузку. С конца 80-х гг. до 2010 г. выпадения антропогенной серы устойчиво снизились с 3.0 год до 0.5 гS/м² год и к 2018 г. составили 0.37 гS/м² год в радиусе до 30 км² (Моисеенко и др., 2022), т.е. практически до фоновых показателей. В наше рассмотрение включались озера, отдаленные от урбанизированных и промышленных областей.

Исходными материалами послужила гидрохимическая база данных по малым озерам Кольского Севера за (1990, 1995, 2000, 2010, 2014 и 2018 гг.). На рис. 1 приведена картосхема региона со схемой точек исследования. Изученные озера расположены в тундровой ($n = 15$), лесотундровой ($n = 21$) и северо-таежной зонах ($n = 32$). Всего было исследовано 68 озер. Данные получены на основе методов, используемых в международной практике по программе ICP-Water (Standart Methods, 1992; Mosello et al., 1996; ICP-Water report, 2007), выполнялись по единым методикам в лабораториях Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН (ИППЭС КНЦ РАН) согласно рекомендациям (Eaton, 1992). Аналитическая программа работ включала в себя определение pH,

электропроводности (χ), катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+}), щелочности (Alk), SO_4^{2-} , Cl^{-} , цветности (Color), содержание растворенного органического вещества (DOC), нитраты (NO_3^{-}), аммонийный азот (NH_4^{+}), общий азот (N_{tot}), фосфаты (PO_4^{3-}) и общий фосфор (P_{tot}). Материалы были обобщены по большим периодам: 1990–2000 гг. и 2010–2018 гг. (табл. 1). Концентрация техногенных сульфатов в воде является информативным показателем нагрузки кислотообразующих веществ на водные системы. Сульфаты техногенного происхождения (SO_4^{*}) определялись по формуле, исключаяющей концентрацию сульфатов морского происхождения (Henriksen et al., 1992):

$$\text{SO}_4^{*} = \text{SO}_{40\text{бщ}}^{2-} - 0.103[\text{Cl}^{-}]. \quad (1)$$

Для расчета потоков фосфора были выбраны 3 модельных озера в различных субрегионах, в скобках представлены координаты расположения озер (географическая широта, ° с.ш.; долгота, ° в.д.): 1 — в тундровой зоне (68.88; 34.53), 2 — озеро в лесотундровой зоне (69.10; 32.70), 3 — озеро в северо-таежной зоне (67.50; 31.27)

Статистическая обработка данных осуществлялась с использованием компьютерной программы “Statistica 10”. Для выявления тренда среднегодовой температуры приземного слоя воздуха в ландшафтных зонах был использован непараметрический тест Манна-Кендалла (SKT).

Таблица 1. Показатели химического состава вод и средняя температура приземного слоя воздуха в различных ландшафтных зонах Колыского Севера (в числителе среднее значение и среднеквадратичное отклонение, в знаменателе – пределы содержания) *T*-1 – среднемесячная температура приземного слоя воздуха в летне-осенний период (июнь-сентябрь); *T*-2 среднегодовая температура приземного слоя воздуха; *P* – осадки

Год	<i>T</i> -1	<i>T</i> -2	<i>P</i>	Alk	BC	SO ₄ [*]	Color	DOC	Si	N _{tot}	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	P _{tot}	PO ₄ ³⁻
	°C	°C	мм/год	Мкм-экв/л	Мкм-экв/л	Мкм-экв/л	°Pt-Co	мгС/л	мг/л	мкгN/л	мкгN/л	мкгN/л	мкгP/л	мкгP/л
I – тундровая зона, <i>n</i> = 15														
1990–2000	8.9 ± 1.9	0.9 ± 5.4	468	91 ± 52	280 ± 88	56 ± 35	26 ± 17	5.3 ± 2.3	1.5 ± 0.9	186 ± 75	13 ± 11	3 ± 3	7 ± 4	1 ± 1
	4.0–12.3	(–14.9)–12.3	396–557	0–251	144–572	17–184	2–62	2.8–10.9	0.09–3.8	75–470	0–46	1–12	2–20	0–4
2010–2018	10.5 ± 2.1	2.0 ± 5.9	436	119 ± 95	305 ± 108	41 ± 26	26 ± 16	5.8 ± 1.8	1.3 ± 0.8	237 ± 90	25 ± 26	3 ± 2	10 ± 9	3 ± 2
	5.3–16.6	(–12.4)–16.6	381–493	0–580	87–867	10–139	4–69	2.7–9.9	0.04–3.5	70–503	1–138	0–15	2–65	0–9
<i>t</i>	+2.65	+3.09	–	–	–	–2.15	–	+2.01	–	+3.00	+2.47	–	+2.26	–
<i>p</i>	<0.05	<0.01	–	–	–	<0.05	–	<0.05	–	<0.01	<0.05	–	<0.05	–
II – лесотундровая зона, <i>n</i> = 21														
1990–2000	10.5 ± 2.5	(–0.6) ± 7.7	337	157 ± 159	268 ± 189	47 ± 25	31 ± 27	6.7 ± 5.7	2.3 ± 1.8	245 ± 122	17 ± 19	9 ± 16.5	10 ± 11	2 ± 5
	2.5–15.7	(–23.2)–15.7	217–419	0–694	57–1005	18–150	0–105	1.6–16.8	0.03–7.1	57–477	1–85	1–77	1–54	0–34
2010–2018	11.6 ± 2.6	0.5 ± 7.9	593	150 ± 199	316 ± 231	35 ± 24	36 ± 30	6.8 ± 4.0	1.3 ± 1.7	350 ± 163	39 ± 44	7 ± 6	20 ± 21	3 ± 6
	6.4–18.8	(–21.1)–18.8	457–686	0–866	67–997	4–127	4–128	3.8–16.5	0.04–8.5	117–593	1–177	0–39	4–93	0–36
<i>t</i>	+2.88	+2.67	+4.56	–	–	–2.4	–	–	–	+3.22	+3.07	–	+2.04	–
<i>p</i>	<0.01	<0.05	<0.001	–	–	<0.05	–	–	–	<0.01	<0.01	–	<0.05	–
III – северо-таежная зона, <i>n</i> = 32														
1990–2000	11.2 ± 2.3	1.0 ± 7.0	436	224 ± 158	328 ± 158	49 ± 15	27 ± 21	6.9 ± 2.1	2.0 ± 1.4	218 ± 63	17 ± 13	10 ± 12	8 ± 4	1 ± 5
	4.1–16.2	(–20.5)–16.2	381–493	0–538	54–629	13–75	0–71	2.1–14.5	0.1–5.2	70–324	3–49	0–49	2–20	0–29
2010–2018	12.4 ± 2.5	2.1 ± 7.2	603	290 ± 180	389 ± 186	46 ± 13	30 ± 26	7.0 ± 4.1	1.6 ± 1.1	238 ± 79	59 ± 50	3 ± 5	11 ± 5	4 ± 2
	7.2–17.9	(–17.0)–17.9	504–712	0–624	73–661	4–49	2–127	2.2–17.3	0.04–4.1	110–381	2–167	0–18	3–26	0–8
<i>t</i>	+3.14	+3.18	+2.25	+3.09	+2.85	–	–	–	–3.74	+2.04	+2.25	–	+3.17	–2.20
<i>p</i>	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	–	–	–	<0.001	<0.05	<0.05	–	<0.01	<0.05

Примечания. *t* – критерий Стьюдента, *p* – уровень значимости; – тренд незначительный.

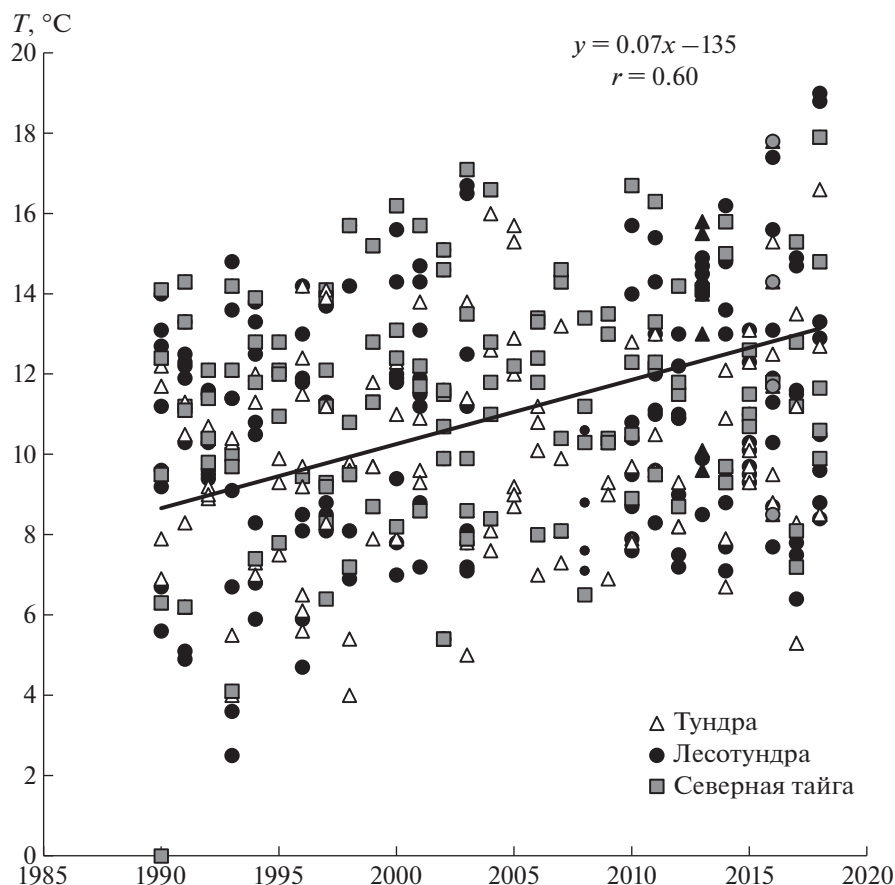


Рис. 2. Среднемесячные температуры приземного слоя воздуха в летне-осенний период (июнь–сентябрь) с 1990 по 2018 гг. (построено по данным Архив погоды, 2019). $SKT = +2.70$, $p < 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика температуры в регионе за 28 лет

Для оценки климатических изменений мы использовали доступные данные по среднемесячной температуре приземного слоя воздуха за 28-летний период наблюдений в период открытой воды (июнь, июль, август и сентябрь) по трем станциям, расположенным на севере — пос. Териберка (побережье Баренцева моря), в центральной части региона г. Апатиты (водораздел между полуостровом) и на юге Кольского п-ова г. Умба (побережье Белого моря) (Архив погоды, 2019). Климатические особенности Кольского региона напрямую связаны с его географическим положением. Северная часть находится под влиянием теплого течения Гольфстрим. Именно поэтому, Баренцево море в районе города Мурманск не замерзает, а температура воздуха зимой (январь, февраль) соответствует условиям территорий, расположенных южнее.

На рис. 2 представлены данные по среднемесячным температурам приземного слоя воздуха в

летне-осенний период с 1990 по 2018 гг. Статистически значимый положительный наклон тренда температуры: $SKT = +2.70$, $p < 0.05$ свидетельствует о потеплении климата в период открытой воды в указанный период при высокой вариабельности, характерной для арктической зоны.

Также была проанализирована динамика среднегодовой температуры приземного слоя воздуха за 2 периода (1990–2000) и (2010–2018) в разных субрегионах, которая показала увеличение, как по медианным, так и максимальным значениям (табл. 1). В северо-западной и северо-восточной частях тундровой зоны за рассматриваемый период среднегодовая температура воздуха увеличилась на 1.1°C , по максимальным значениям на 4.3°C . Среднегодовая температура воздуха в лесотундровой зоне к 2010–2018 гг. увеличилась на 0.9°C , по максимальным на 3.1°C . В юго-восточной части северо-таежной зоны среднегодовая температура приземного слоя воздуха к 2010–2018 гг. по сравнению с 1990–2000 гг. увеличилась на 1.1°C , по максимальным значениям на 1.7°C .

*Особенности химического состава вод
малых озер арктического региона*

В табл. 1 представлена динамика показателей химического состава вод в выделенных субрегионах (тундра, лесотундра и северная тайга) за 2 периода (1990–2000 и 2010–2018).

В воде озер, расположенных в тундровой зоне (I субрегион) к 2010–2018 гг. по сравнению с периодом 1990–2000 на фоне достоверного снижения концентраций техногенных сульфатов ($t = -2.15$, $p < 0.05$) отмечено увеличение щелочности и суммы катионов по средним и максимальным значениям, что свидетельствует о снижении поступления сульфатов и улучшении буферных свойств вод. Содержание растворенного органического вещества (DOC) достоверно увеличилось по средним значениям ($t = +2.01$, $p < 0.05$) в период с 2010 по 2018 гг. Содержания N_{tot} ($t = +3.00$, $p < 0.01$), P_{tot} ($t = +2.26$, $p < 0.05$) и NH_4 ($t = +2.47$, $p < 0.05$) в воде озер достоверно увеличились к 2010–2018 гг., по сравнению с периодом 1990–2000. Содержания биодоступных форм (NO_3 и PO_4), Color и Si находились в пределах естественного варьирования.

В озерах лесотундровой зоны (II субрегион) отмечено увеличение щелочности по максимальным значениям (с 694 до 866 Мкм-экв/л) и суммы катионов в среднем (с 268 до 316 Мкм-экв/л), содержание техногенных сульфатов (SO_4^*) также достоверно снизились как в среднем, так и по минимальным, и максимальным значениям ($t = -2.40$, $p < 0.05$). Содержания N_{tot} ($t = +3.22$, $p < 0.01$) и NH_4 ($t = +3.07$, $p < 0.01$) достоверно увеличились к 2010–2018 гг. Значения Color, DOC, Si, NO_3 и PO_4 были в пределах варибельности.

Воды озер таежной зоны (III субрегион) отличаются высокими буферными свойствами: щелочность и сумма катионов достоверно увеличились к периоду 2010–2018. Значения Color, DOC, N_{tot} , NO_3 были в пределах варибельности. Содержания Si ($t = -3.74$, $p < 0.001$) и PO_4 ($t = -2.20$, $p < 0.05$) достоверно снизились, концентрации NH_4 ($t = +2.25$, $p < 0.05$) и P_{tot} ($t = +3.17$, $p < 0.01$), напротив, достоверно увеличились к 2010–2018 гг. по сравнению с периодом 1990–2000.

*Долговременные тенденции изменения
биогеохимических элементов в озерах Кольского Севера*

К периоду 2010–2018 гг. по сравнению с периодом 1990–2000 наметилась тенденция увеличения содержаний биогеохимических элементов (P_{tot} , N_{tot}) и растворенного органического вещества (DOC) (рис. 3). В 1990–2000 гг. только редкие озера имели содержания DOC выше 10 мгС/л, в период 2010–2018 гг. осталось несколько озер в области низких значений. Распределение P_{tot} носят сход-

ный характер в области низких и высоких значений, медиана в 2010–2018 гг. существенно выше, чем в период 1990–2000 гг. Содержания N_{tot} значительно возросли к 2010–2018 гг., особенно в области высоких значений, в области низких значений они практически отсутствуют. Медианное значение в период 2010–2018 гг. почти в 2 раза выше по сравнению с периодом 1990–2000 гг.

*Особенности формирования вод
в условиях потепления климата*

Химический состав вод озер является результатом биогеохимических процессов как на водосборе, так и внутриводоемных процессов в самом озере. При повышении температуры можно предположить развитие двух процессов. На водосборах северных территорий ускорится произрастание растительности, что неизбежно потребует поглощение эссенциальных элементов и их перехват при недостаточном насыщении водосбора биогенными элементами, необходимыми для роста растительности. С другой стороны, будет активизирована декомпозиция подстилки и органического вещества, которое приведет к повышенному стоку в озера растворенного органического вещества и, возможно, биогенных элементов.

В мировой литературе появилась информация, показывающая феномен — повсеместного увеличения в водах суши содержания органического вещества гумусовой природы (DOC) на многих континентах, которое происходило на фоне снижения содержаний техногенных сульфатов и увеличения буферной способности вод (ANC). Этот феномен наблюдался в озёрах и реках Европы и Северной Америки (Monteith et al., 2007; Moiseenko et al., 2015; Stoddard et al., 2016; Strock et al., 2014; 2017). Monteith et al. (2007) была высказана гипотеза о возврате биогеохимического статуса потоков органического вещества с водосборов к природным показателям в системе водосбор — водоем. Многие поверхностные воды показали компенсационное увеличение DOC природного происхождения в водах озер и рек в ответ на уменьшение выпадения кислоты и/или изменение климата (Monteith et al., 2007; Strock et al., 2014; Driscoll et al., 2016). Временное увеличение DOC было названо “brownification”, которое описывает окрашивание воды в желто-коричневый цвет, вызванное поступлением растворенного гумусового вещества из наземных экосистем и водно-болотных угодий, что характерно для озер с высоким содержанием DOC (Monteith et al., 2007; de Wit et al., 2016; Strock et al., 2017; SanClements et al., 2018).

Сходные закономерности были зарегистрированы и на Кольском Севере — на фоне снижения техногенных сульфатов (SO_4^*) увеличилось содер-

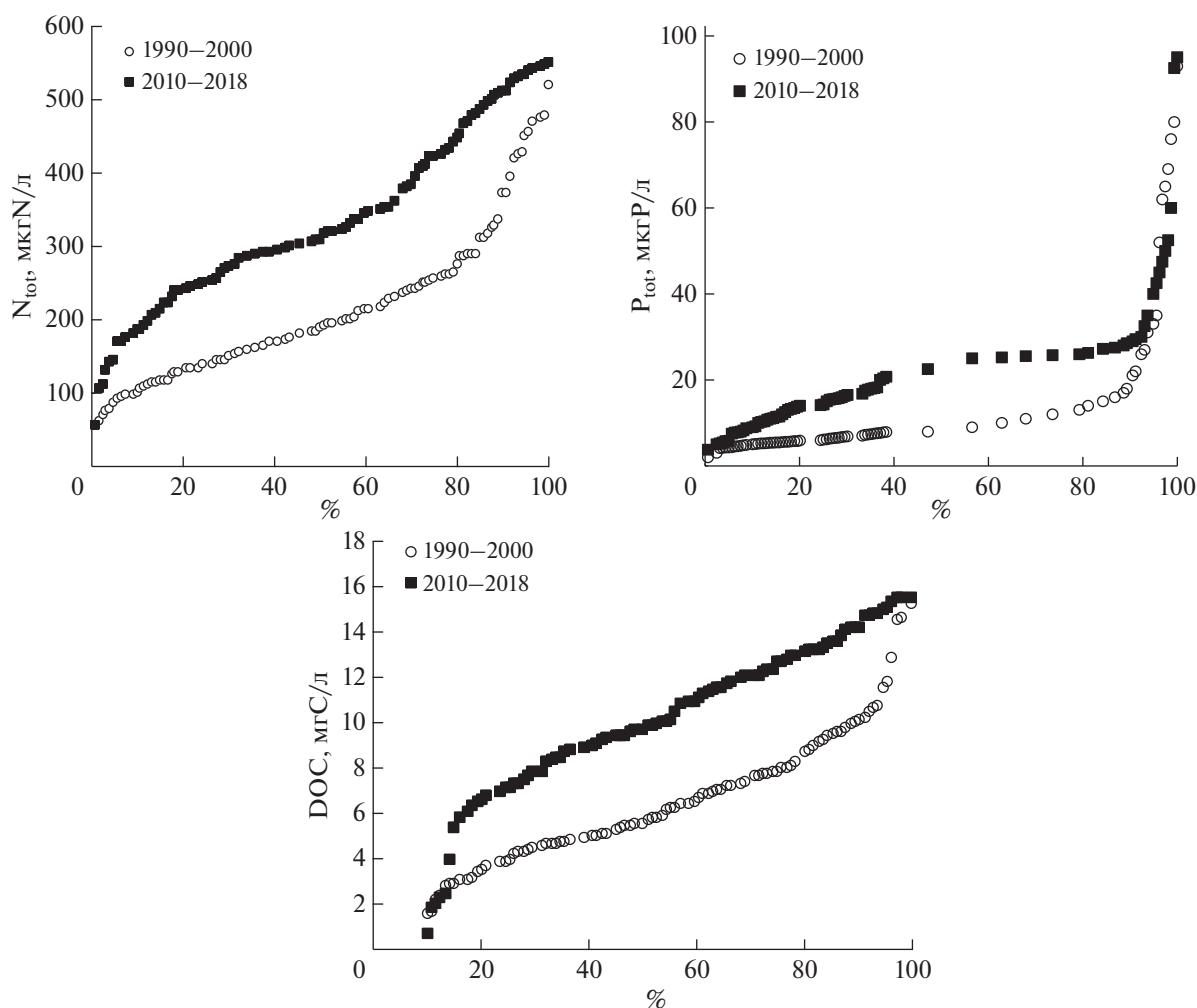


Рис. 3. Сопоставительный анализ распределения содержаний N_{tot} , P_{tot} и DOC (по накопленным процентам в возрастающем порядке) в воде озер в многолетнем ряду наблюдений: периоды 1990–2000 и 2010–2018 гг.

жение DOC (Моисеенко и др., 2022). В то же время, в ряде последних работ (de Wit et al., 2016; Strock et al., 2017; SanClements et al., 2018) приводятся доказательства влияния также и климатических факторов на повышения органического вещества и биогенных элементов в озерах и реках.

Можно предположить, что биодоступные формы фосфора и азота остаются низкими вследствие активного развития фитопланктона в более теплых условиях. Эти явления можно объяснить интенсификацией процесса эвтрофирования и поглощения элементов в продукционных процессах экосистем. Если посмотрим на соотношение элементов (табл. 4), видно, что несмотря на увеличение содержаний фосфора, обусловленного повышением температуры, показатели содержаний углерода снизились по отношению к биогенным элементам, т.е. нарушилось необходимое соотношение, что свидетельствует об интенсив-

ном поглощении углерода в биопродукционных процессах наряду с биодоступными формами азота и фосфора.

На рисунке 4 показаны повышенные содержания азота и фосфора на фоне их стабильных биодоступных форм и поглощения кремния. Как известно, фаунистическое ядро озер Кольского Севера составляют диатомовые водоросли, для развития которых необходим кремний (Шаров, 2020). Его развитие в более теплых условиях приводит к повышенной утилизации этого элемента и осаждения в период его отмирания. Следует отметить, что основным поставщиком кремния являются процессы его химического выветривания.

Результирующая природных условий на водосборах Крайнего Севера и внутриводоёмных процессов приводит к эвтрофированию вод в этих условиях. На Кольском Севере почвы маломощные и растительность слабо выражена, поэтому

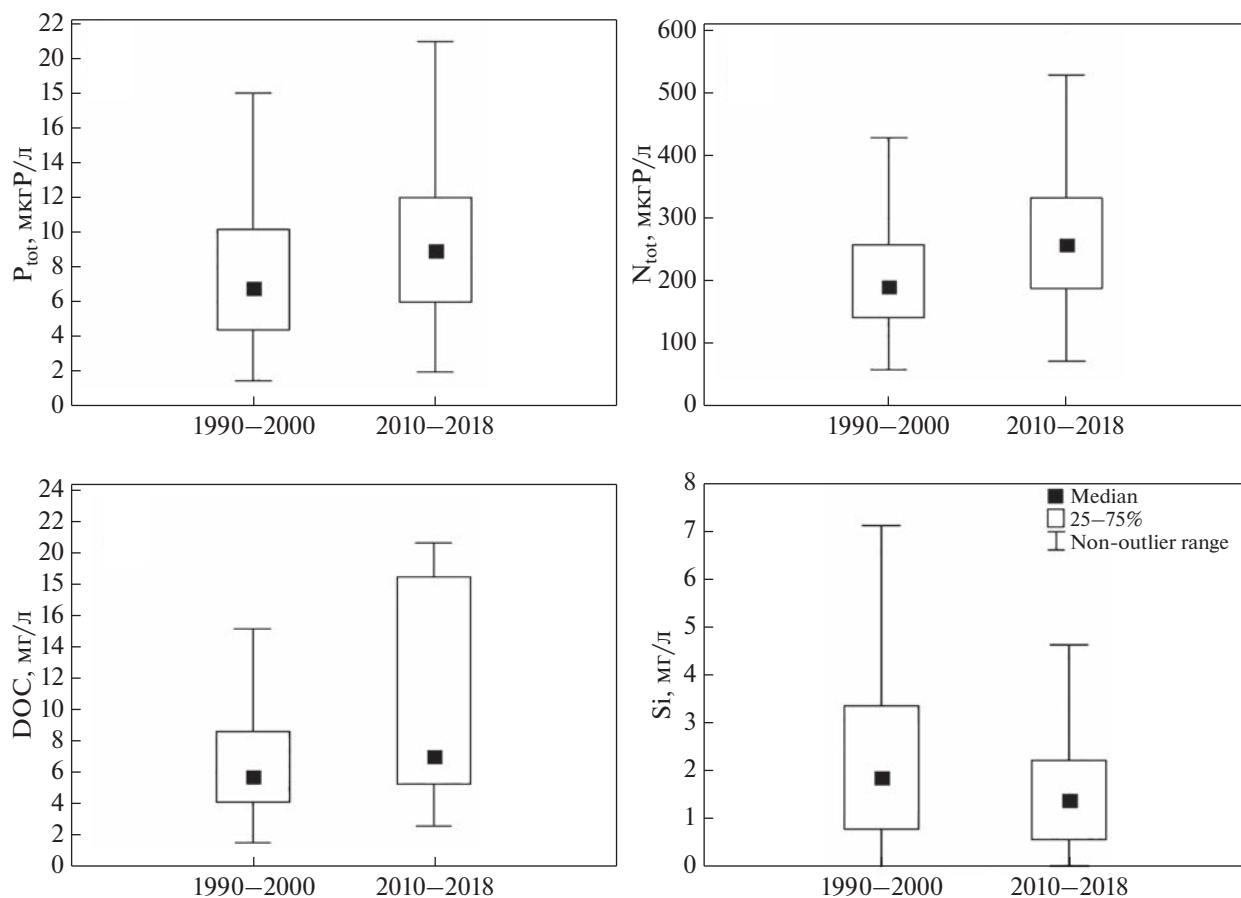


Рис. 4. Распределение P_{tot} , N_{tot} , DOC, Si в воде озер Кольского региона за 2 периода: 1990–2000 и 2010–2018 гг.

особенно в зоне тундры происходит наибольшее нарастание DOC за счет его поступления с водосбора, поскольку растительность развита слабо и соответственно — слабо утилизируются на водосборе.

В наших исследованиях, гипотезу о преобладающем влиянии климатического фактора на долговременные изменения химического состава вод подтверждает нарастание биогенных элементов, проявляющееся в повышении содержаний их общих форм при стабильных содержаниях биодоступных форм — нитратов и фосфатов, которые быстро утилизируются в продукционных процессах водной экосистемы.

В работе (Моисеенко и др., 2022) отмечено синхронное нарастание по годам и субрегионам содержаний DOC и общих форм биогенных элементов, которое подтверждается корреляцией между DOC и P_{tot} ($r = 0.68$, $n = 29$), между DOC и N_{tot} ($r = 0.60$, $n = 29$). Наши данные показывают достоверную зависимость содержания в воде DOC, как и общих форм азота и фосфора от температурных условий:

$$DOC = 1.6T - 11.6 \quad (r = 0.71, n = 29, p < 0.01), \quad (2)$$

$$P_{tot} = 3.3T - 28 \quad (r = 0.79, n = 29, p < 0.01), \quad (3)$$

$$N_{tot} = 4.9T - 322 \quad (r = 0.71, n = 29, p < 0.01). \quad (4)$$

Потоки фосфора и их изменение при потеплении климата

Авторы взяли за основу одну из составляющих модели В.В. Бульона (2018), характеризующую первичную продукцию на водосборе и поступление фосфора с водосбора в исследуемые озера. В табл. 1 и 2 приведены морфометрические, климатические и показатели наземной растительности для расчета потоков фосфора в условиях ландшафтной зональности (в тундровой, лесотундровой и северо-таежной зонах) на примере 3 озер.

Ниже представлены формулы для расчета потоков фосфора из работы В.В. Бульона (2018), адаптированные к условиям Кольского Севера:

$$R = 5/(5 + G), \quad (5)$$

где R — коэффициент седиментации фосфора, G — водная нагрузка на водоем, (м/год) (отношение

средней глубины озера к условному числу лет, необходимому для полного водообмена в озере)

$$T_w = D_{\text{mean}} / (0.0315 Mo SDA), \quad (6)$$

где T_w — время пребывания воды в озере, (год); D_{mean} — средняя глубина, (м); SDA — удельный водосбор, Mo — модуль стока (Китаев, 2007)

$$GP_{\text{ter}} = (IF(Eva > Pre) THEN (3000(1 - EXP(-0.000664 Pre))) ELSE (3000/(1 + EXP(1.315 - 0.119T_{\text{em}}))) \times 4/0.6, \quad (7)$$

где GP_{ter} — валовая продукция наземной растительности, (ккал/(м² год))

$$GS = -0.058Lat^2 + 0.549Lat + 365, \quad (8)$$

где GS — длительность вегетационного сезона (Hakanson, Boulion, 2001; 2002)

V_{ter} — скорость оборота биомассы, сут⁻¹, которая для озер северной и северо-западной частей Европейской территории России равна 0.00023 (Hakanson, Boulion, 2002)

E_{ter} — эффективность роста, которая для озер северной и северо-западной частей Европейской территории России равна 0.6 (Hakanson, Boulion, 2002)

$$B_{\text{ter}} = E_{\text{ter}} GP_{\text{ter}} / (V_{\text{ter}} GS), \quad (9)$$

где B_{ter} — фитомасса на водосборной площади озера, (ккал/м²)

$$P_{\text{ter}} = B_{\text{ter}} V_{\text{ter}} GS, \quad (10)$$

где P_{ter} — чистая продукция наземной растительности, (ккал/(м² год))

$$E = P_{\text{ter}} \times 0.1 \times 0.002 \times 0.02 \times \times 2 (T_{\text{em}} - 12/10) \times Feu, \quad (11)$$

где E — коэффициент экспорта фосфора с водосборной площади, (г/м² год); T_{em} — среднегодовая температура приземного слоя воздуха (табл. 1); Feu — фактор эвтрофирования озера за счет внешней нагрузки, который для 3 изученных озер равен 1, вследствие отсутствия или минимальной антропогенной нагрузки

$$L_a = PTP_{\text{pre}} / 1000, \quad (12)$$

где L_a — поступление фосфора в озеро с атмосферными осадками, (г/(м² год)); P — среднегодовое количество осадков, (мм/год); TP_{pre} — содержание фосфора в атмосферных осадках, (мкгР/л) (Першина, Полищук, 2008)

$$L_d = E SDA, \quad (13)$$

где L_d — поступление фосфора в озеро с водосборной площади, (г/(м² год)), SDA — удельный водосбор

$$Sed = (L_a + L_d) R, \quad (14)$$

где Sed — седиментация фосфора в донные отложения, (г/(м² год))

$$TP_{\text{int}} = (L_a + L_d)(1 - R) T_w, \quad (15)$$

где TP_{int} — фосфорная нагрузка, (г/(м² год))

$$Out = TP_{\text{int}} / T_w, \quad (16)$$

где Out — потеря фосфора со стоком воды, (г/(м² год))

Расчеты, выполненные по модели, показывают комплексную реакцию системы “водосбор—водоем” на повышение температурных условий. Согласно нашим расчетам, повышение среднегодовой температуры приземного слоя воздуха на 1.1°C (табл. 1) и, как следствие, повышение чистой продукции наземной растительности в среднем на 10% в 2010–2018 гг. по сравнению с периодом 1990–2000 гг. (табл. 2) стало причиной увеличения поступления фосфора с водосборной площади (L_d) в модельные озера (табл. 3). Наряду с увеличением количества атмосферных осадков и поступления в озера фосфора в их составе это привело к росту фосфорной нагрузки на водоемы в 2–3.5 раза (табл. 3).

Для озера, расположенного в северо-восточной части тундровой зоны (I субрегион) к 2010–2018 гг. отмечено увеличение фосфорной нагрузки (TP_{int}) на 0.14 г/м² год за счет поступления фосфора с водосборной площади (L_d), которое в свою очередь увеличилось к 2010–2018 г. по сравнению с периодом 1990–2000 в 2 раза (от 0.24 до 0.52 г/м² год). Несмотря на отсутствие прямого антропогенного загрязнения, а именно выноса с сельскохозяйственных и урбанизированных территорий, отмечен рост коэффициента экспорта фосфора с водосборной площади (E) (с 0.009 до 0.019 г/м² год соответственно) за счет повышения среднегодовой температуры приземного слоя воздуха на 1.1°C (табл. 1), в тоже время седиментация фосфора в донные отложения увеличилась в 2 раза (Sed).

Для озера, расположенного в лесотундровой зоне (II субрегион), к 2010–2018 гг. фосфорная нагрузка (TP_{int}) увеличилась в 3 раза (с 0.16 до 0.56 г/м² год), за счет увеличения среднегодовой суммы осадков с 337 до 593 мм (табл. 1) и, соответственно, поступления фосфора в озеро с атмосферными осадками (L_a), а также поступления фосфора с водосборной территории. Поступление фосфора с водосборной площади (L_d) увеличилось в 4 раза к 2010–2018 гг. по отношению к 1990–2000, вследствие увеличения среднегодовой температуры приземного слоя воздуха на 1.1°C (табл. 1), потеря фосфора со стоком воды (Out) увеличилась к 2010–2018 г. почти в 3.5 раза. Коэффициент экспорта фосфора с водосборной площади (E) увеличился в 3 раза (с 0.003 до 0.010 г/м² год соответственно) вследствие повышения среднегодовой температуры приземного слоя воздуха на 1.1°C (табл. 1).

Таблица 2. Морфометрические, климатические и показатели наземной растительности исследованных озер (1 – озеро в тундровой зоне (68.88; 34.53), 2 – озеро в лесотундровой зоне (69.10; 32.70), 3 – озеро в северо-таежной зоне (67.50; 31.27))

Параметры	1	2	3
Морфометрические			
D_{mean} , м	6.5	10	5
T_w , м/год	1.1	2.1	1.2
G	5.9	4.7	2.8
M_o , л/(с км ²)	19	12.0	15
F_o , км ²	1	8.75	1155
SDA	9.9	12.5	9.1
Климатические			
GS, дни	128	126	138
Наземная растительность			
B_{ter} , ккал/м ² *	93780/103563	82809/91822	87784/96913
V_{ter} , сут-1	0.00023	0.00023	0.00023
E_{ter}	0.6	0.6	0.6
G_{pter} , ккал/(м ² год)*	4601/5081	4000/4435	4644/5127
P_{ter} , ккал/(м ² год)*	2761/3049	2400/2661	2786/3076

* 1990–2000/2010–2018.

Таблица 3. Потоки фосфора в озерах по В.В. Бульону (2018) (1 – озеро в тундровой зоне, 2 – озеро в лесотундровой зоне, 3 – озеро в северо-таежной зоне)

Параметры	Потоки фосфора, г/м ² год	1		2		3	
год		1*	2*	1	2	1	2
TP_{int}	Содержание фосфора под единицей	0.12	0.26	0.16	0.56	0.25	0.86
	Площади акватории озера						
L_d	Поступление фосфора в озеро	0.24	0.52	0.03	0.12	0.09	0.32
	С водосборной площади						
E	Коэффициент экспорта фосфора	0.009	0.019	0.003	0.010	0.010	0.035
	С водосборной площади						
Sed	Седиментация фосфора	0.07	0.14	0.07	0.02	0.05	0.18
	В донные отложения						
R	Коэффициент седиментации фосфора	0.27	0.27	0.51	0.51	0.55	0.55
L_a	Поступление фосфора в озеро	0.007	0.008	0.003	0.006	0.006	0.008
	С атмосферными осадками						
Out	Потеря фосфора со стоком воды	0.34	0.73	0.08	0.27	0.21	0.71

*1 – 1990–2000, 2 – 2010–2018.

Увеличение фосфорной нагрузки с 0.25 до 0.86 г/м² год на озеро северо-таежной зоны (III суб-регион), связано с повышением среднегодовой температуры воздуха на 1.1°C, так и с увеличением среднегодовой суммы осадков к 2010–2018 гг. по отношению к 1990–2000 на 167 мм (табл. 1). Для данного озера характерны самые высокие значения коэффициента седиментации фосфора (R) и коэффициента экспорта фосфора с водосборной площади (E) (табл. 3).

Во всех рассматриваемых зонах отмечена достоверная связь содержания общего фосфора со среднегодовой температурой приземного слоя воздуха:

тундровая зона:

$$P_{\text{tot}} = 2.7T + 4.6 \quad (r = 0.76, p < 0.05), \quad (17)$$

лесотундровая зона:

$$P_{\text{tot}} = 2.7T + 4.9 \quad (r = 0.88, p < 0.01), \quad (18)$$

таежная зона:

$$P_{\text{tot}} = 2.3T + 5.5 \quad (r = 0.72, p < 0.05). \quad (19)$$

Обеспеченность фитопланктона биогенными элементами

Зависимость эвтрофирования от концентраций в воде азота и фосфора не требует специальных доказательств и вытекает из схемы балансового уравнения образования (фотосинтеза) и разложения органических веществ, приводимого многими авторами (Одум, 1986; Бульон, 2018).

Учитывая, что водоросли могут использовать не только углерод свободной углекислоты (CO₂), но и углерод бикарбонатов (HCO₃), а также углерод растворенных органических веществ (Россолимо, 1977), можно считать, что этот биогенный элемент (углерод) практически всегда присутствует в воде в достаточном количестве. Принято, что лимитировать или стимулировать фотосинтез, т.е. образование первичной продукции, в первую очередь будут соединения фосфора и азота (что и получило всеобщее признание) (Неверова-Дзиопак, 2020). Имеет значение и соотношение содержания основных биогенных элементов. Международная группа ученых (Stern et al., 2008) рассчитала среднее соотношение биогенных элементов в sestone водных экосистем по данным более 2 тысяч наблюдений в различных озерах и морях, которое в молярном эквиваленте составило C : N : P = 166 : 20 : 1.

В озерах Кольского Севера к периоду 2010–2018 по сравнению с периодом 1990–2000 гг. отношения C : P во всех ландшафтных зонах снизились и существенно ниже, по сравнению с “эталонным” соотношением (166 : 1) и результатами, полученными в работе (Stern et al., 2008) (табл. 4).

Таблица 4. Обеспеченность фитопланктона биогенными элементами в различных ландшафтных зонах Кольского Севера: соотношение C : N : P

Период	Тундра	Лесотундра	Северная тайга
1990–2000	124 : 32 : 1	127 : 36 : 1	110 : 34 : 1
2010–2018	91 : 30 : 1	92 : 34 : 1	81 : 28 : 1

Отношения N : P, напротив, почти в 1.5–2 раза превышают оптимальное соотношение. Это связано с тем, что на значение N : P может оказывать влияние соотношений аллохтонного и автохтонного органического вещества. В работе Н.А. Гашкиной, Т.И. Моисеенко (2010) на примере озер Кольского Севера показано, что при соотношении C/N_{орг} = 12 органическое вещество (ОВ) – автохтонного происхождения, которое преобладает в олиготрофных озерах, а при C/N_{орг} = 47 – аллохтонного, преобладающее в эвтрофных и гипертрофных. В наших озерах в различных ландшафтных зонах соотношение C/N_{орг} в период с 1990 по 2018 гг. в среднем варьирует от 31 до 42, что свидетельствует о притоке азота с органическим веществом аллохтонного происхождения.

Всякое отклонение от данного соотношения меняет обеспеченность водорослей питательными веществами (Россолимо, 1977; Одум, 1986; и др.). По мнению Л.Л. Россолимо (1977) количественные соотношения между нагрузкой питательными веществами и продукцией водоемов составляют суть проблемы эвтрофирования. Биогенные вещества наиболее часто используются в качестве показателей трофности. Как упоминалось ранее, связь эвтрофирования с биогенными веществами очевидна и хорошо изучена (Баранов, 1961; Schindler, 1971; Винберг, 1974; Россолимо, 1977; Цветкова, 1980; Бульон, 1998; Даценко, 2007; Dillon, 1974; Karydis, 2009; Neverova-Dziopak, 2010). Поэтому среди абиотических показателей трофического состояния водоемов первое место занимают биодоступные формы азота и фосфора. В наших исследованиях биодоступные формы элементов находятся в минимальных концентрациях и их увеличения в процессе потепления не наблюдается, как следствие их быстрой утилизации развивающимся фитопланктоном. Резервный фонд фосфора, в отличие от азота, находится не в атмосфере, а в земной коре. Считается, что за счет химического выветривания ежегодно в биотический круговорот поступает 1 млн т фосфора. Поэтому чаще всего, согласно закону минимума Ю. Либиха (Одум, 1996), именно фосфор регулирует процессы эвтрофирования как труднодоступный элемент. Сейчас поступление фосфора в водоемы в результате антропогенной деятельности и глобального рассеяния этого элемента сильно возросло до 8–9.5 млн т Р год. Большой

Таблица 5. Трофический статус озер Кольского Севера в различных ландшафтных зонах (Abid, Gill, 2014)

Значение TSI	Количество озер, %					
	I – тундровая зона, <i>n</i> = 15		II – лесотундровая зона, <i>n</i> = 21		III – северо-таежная зона, <i>n</i> = 32	
	1*	2*	1	2	1	2
Олиготрофные (0–30)	67	13	52	0	33	0
Мезотрофные (30–50)	20	53	43	29	25	10
Эвтрофные (50–70)	13	34	5	71	42	90

* 1 – 1990–2000; 2 – 2010–2018.

вклад в рассеивание элемента вносят сточные воды вследствие применения фосфорсодержащих моющих средств и широкого внедрения биологической очистки, после которой стоки обогащаются минеральными, доступными для водорослей формами азота и фосфора (Mekonnen, Hoekstra, 2017; Bakker, 2021).

Трофический статус изученных озер

В водных экосистемах в образовании органических веществ участвуют в основном микроскопические водоросли (фитопланктон) и высшая водная растительность (макрофиты). Причем, основная роль, особенно в морских экосистемах, принадлежит фитопланктону – более 80% (Винберг, 1960). А.Ф. Алимов (2000) считал, что основной характеристикой водоемов является соотношение скоростей продукции и деструкции органических веществ, и “практически любые мероприятия по управлению в водоеме связаны с изменением соотношения между скоростями продукции и деструкции органических веществ”. Другие авторы также связывают трофность и экологическое состояние водоемов с продукционно-деструкционным балансом органических веществ (Голубков и др., 2008). Для оценки трофического статуса озер был применен интегральный индекс TSI (Carlson, 1977), модифицированный в работе (Abid, Gill, 2014), который состоит из субиндексов, включающих в себя прозрачность, содержание общего фосфора, фосфатов, хлорофилла “а” и рассчитывается с использованием следующих формул:

$$TSI = TSI(S) + 2 \left[\frac{TSI(TP) + TSI(PO_4) + TSI(Chla)}{7} \right], \quad (20)$$

$$TSI(S) = 10 \left(6 - \left(\frac{0.64 + \ln S}{\ln 2} \right) \right), \quad (21)$$

$$TSI(TP) = 10 \left(6 - \left(\frac{\ln \left(\frac{80.32}{TP} \right)}{\ln 2} \right) \right), \quad (22)$$

$$TSI(PO_4) = 10 \left(6 - \left(\frac{\ln \left(\frac{21.67}{PO_4} \right)}{\ln 2} \right) \right), \quad (23)$$

$$TSI(Chla) = 10 \left(6 - \frac{2.04 - 0.695 \ln Chla}{\ln 2} \right). \quad (24)$$

Содержание хлорофилла “а” (Chl“а”) было рассчитано по формуле, характерной для арктических озер Кольского Севера (Моисеенко, 2018):

$$Chl“а” = 0.92 \ln P_{общ} - 0.45 \quad (r = 0.82; p = 0.05), \quad (25)$$

Прозрачность воды по диску Секки в среднем за вегетационный сезон по следующей формуле (Бульон, 2018):

$$Sec = 10^{(1.26 - 0.31 \log_{10}(Pt) - 0.36 \log_{10}(TP))}, \quad (26)$$

В тундровой зоне к 2010–2018 гг. по сравнению с 1990–2000 гг. количество олиготрофных озер сократилось на 54%, тогда как мезотрофных и эвтрофных – увеличилось на 33 и 21% соответственно (табл. 5). В лесотундровой и северо-таежной зонах к 2010–2018 гг. не осталось олиготрофных озер, сократилось количество мезотрофных озер (на 14 и 15% соответственно) и значительно возросло количество эвтрофных (на 66 и 48% соответственно).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последнее столетие остро обозначилась проблема эвтрофирования водоемов вследствие неконтролируемого поступления огромного количества биогенных элементов и органических веществ в биотических круговорот. Арктические регионы располагают огромным фондом малых олиготрофных озер, не затронутых прямым влиянием человеческой деятельности. Однако влияние глобального рассеивания фосфора и потепление климата могут затронуть и отдаленные озера.

В основу оценки биогеохимических изменений озер и влияния на них потепления климата

послужили результаты долговременных исследования малых озер (раз в 4–5 лет с 1990 г.), которые не были затронуты непосредственным влиянием человеческой деятельности. Доказаны изменения ряда гидрохимических показателей (BC , Alk , Si , SO_4^{2-} , DOC , NH_4^+ , N_{tot} , P_{tot}) к 2010–2018 гг. по сравнению с периодом 1990–2000 гг. Для всей площади водосборных бассейнов исследованных озер характерно отсутствие близлежащих крупных населенных пунктов и промышленных производств, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду.

Исследования показали, что в последний период произошло достоверное увеличение содержания общего фосфора и азота на фоне сохранения концентраций их биодоступных форм, что свидетельствует о быстрой утилизации последних в продукционных процессах. Наиболее отчетливо эти процессы проявились в лесных экосистемах северной тайги. Одновременно доказано нарастание органического вещества в тундровой зоне, которое показывает достоверную связь с температурой приземного слоя воздуха за вегетационный период. Наши расчеты показали, что к периоду 2010–2018 гг. по сравнению с периодом 1990–2000 гг. произошло увеличение потоков фосфора с водосборной площади в исследованные озера с разной интенсивностью: в озеро тундровой зоны – в 2 раза, лесотундровой – в 4 раза, северо-таежной – в 3.5 раза.

Для оценки изменений трофического статуса исследованной группы озер был использован интегральный индекс Р. Карлсона (TSI), который показал, что в целом на Кольском Севере значительно снизилось количество олиготрофных (на 35%) озер и возросло число эвтрофных озер (на 45%) даже в случаях отсутствия какого-либо влияния человеческой деятельности на берегах отдаленных озер.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-17-00061.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алимов А.Ф. (2000) *Элементы теории функционирования водных экосистем*. СПб.: Наука. 147 с.
- Алимов А.Ф., Голубков М.С. (2014) Эвтрофирование водоемов и структура сообщества гидробионтов. *Биология внутренних вод*. 3, 5–11.
- Архивпогоды: Мурманская область (2019) Справочно-информационный портал “Погода и климат” (<http://www.pogodaiklimat.ru/archive.php?id=ru®ion=51>).
- Атлас Мурманской области (Карты) (1971) Ред. коллегия: гл. ред. канд. геогр. наук А.Г. Дуров и др. Москва, 1 атл, 33 с.
- Баранов И.В. (1961) *Лимнологические типы озер СССР*. Л.: Гидрометеиздат, 275 с.
- Белых О.И., Гладких А.С., Сорокикова Е.Г., Тихонова И.В., Потапов С.А., Бутина Т.В. (2015) Сакситоксин-продуцирующие цианобактерии в озере Байкал. *Сибирский экологический журн.* 22(2), 229–237.
- Бульон В.В. (1998) Имеет ли место естественное эвтрофирование озер. *Водные ресурсы*. 25(6), 759–764.
- Бульон В.В. (2018) Биотический поток вещества и энергии в системе “озеро и его водосбор”. *Успехи современной биологии*. 138(5), 503–515.
- Вернадский В.И. (2003) *История природных вод*. В.И. Вернадский; отв. ред. С.Л. Шварцев, Ф.Т. Янишина. М.: Наука, 750 с.
- Винберг Г.Г. (1960) Первичная продукция водоемов. Минск: Изд-во АН БССР, 329 с.
- Винберг Г.Г. (1974) Эвтрофирование и охрана вод. *Гидробиологический журн.* 10(2), 129–135.
- Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. (1990) *Справочник по геохимии*. М.: Недра, 480 с.
- Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И. (2010) Лимитирование трофности малых озер по основным биогенным элементам. *ДАН*. 435(3), 394–398.
- Голубков М.С., Голубков С.М., Умнова Л.П. (2008) Первичная продукция и проблемы эвтрофирования эстуарии р. Невы. В кн.: *Экосистема эстуарии р. Невы*. СПб.: Изд-во “Научн. центр. РАН”, 313–338.
- Даценко Ю.С. (2007) Эвтрофирование водохранилищ. Гидролого-гидрохимические аспекты, 252 с.
- Драбкова В.Г., Измайлова А.В. (2014) Оценка измерения состояния вод крупнейших озер и водохранилищ Российской Федерации. *География и природные ресурсы*. 4, 22–29.
- Жукова Т.В. (2013) Многолетняя динамика фосфора в Нарочанских озерах и факторы, ее определяющие. *Водные ресурсы*. 40(5), 468–468.
- Калинкина Н.М., Теканова Е.В., Сярки М.Т. (2017) Экосистема Онежского озера: реакция водных сообществ на антропогенные факторы и климатические изменения. *Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление*. 1, 4–18.
- Ладога: монография. (2013) Под ред. В.А. Румянцев, С.А. Кондратьева. СПб.: Нестор, 468 с.
- Моисеенко Т.И. (2018) Антропогенно-индуцированные процессы в водах суши арктических регионов и критерии их оценки. *Водные ресурсы*. 45(4), 1–12.
- Моисеенко Т.И., Базова М.М., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кудрявцева Л.П. (2022) Изменение геохимии вод суши в условиях потепления климата и снижения выпадений кислот: восстановление или эволюция озер? *Геохимия*. 67(6), 1–18.
- Moiseenko T.I., Bazova M.M., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kudryavtseva L.P. (2022) Changes in the geochemistry of land waters at climate warming and a decrease in acid deposition recovery of the lakes or their evolution? *Geochem. Int.* 60(7), 685–701.
- Неверова–Дзиопак Е. (2020) Оценка трофического состояния поверхностных вод: монография. СПб: СПбГАСУ. 176 с.

- Одум Ю. (1986) *Экология*. Т. 2. М.: Мир, 376 с.
- Першина Н.П., Полищук А.И. (2008) Оценка химического состава атмосферных осадков на территории Северо-западного федерального округа России и Финляндии по результатам международного Российско-Финско-Норвежского проекта “Экогеохимия Баренцева Региона”. *Труды главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова*. **558**, 233-251.
- Россолимо Л.Л. (1977) *Изменение лимнических систем под воздействием антропогенного фактора*. М.: Наука, 205 с.
- Румянцев В.А., Драбкова В.Г., Измайлова А.В. (2014) Крупнейшие озёра мира и перспективы их практического использования. *Вестник РАН*. **84**(1), 41-51.
- Румянцев В.А., Драбкова В.Г., Измайлова А.В. (2015) *Озёра европейской части России: монография*. СПб.: ЛЕМА, 392 с.
- Рыжаков А.В., Сабылина А.В. (2015) Фосфатазная активность и скорость оборота фосфора в воде Ладожского и Онежского озёр. *Экологическая химия*. **24**(2), 111-115.
- Трифонов И.С., Афанасьева А.Л., Макарец Е.С., Бардинский Д.С. (2016) Соотношение фито- и зоопланктона в разнотипных озёрах Карельского перешейка. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. **18**(2-2), 515-519.
- Хендерсон-Селлерс Б., Марклэнд Х.Б. (1990) *Умирающие озёра: Причины и контроль антропогенного эвтрофирования*. Л.: Гидрометеоиздат, 278 с.
- Цветкова Л.И. (1980) *Оценка и прогноз эвтрофирования в слабоминерализованных нестратифицированных водоёмах: дис. ... д-ра биол. наук*. Л.: ЛИСИ, 239 с.
- Шаров А.Н. (2020) Фитопланктон холодноводных озерных экосистем под влиянием природных и антропогенных факторов. *Автореферат на соискание докт. Биол. Наук*. <https://www.sciencemag.org/content/286/5442/1129.long>
- Abid A.A., Gill S.S. (2014) *Eutrophication: Causes, Consequences and Control* Volume 2. Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, N.Y., 262 p.
- Bakker C.K.G. (2021) Nutrients and biota in a lake system before and after restoration; a data analysis of the Swedish eutrophication case study Väcksjön. *Master thesis in Sustainable Development at Uppsala University*. **24**, 36 p.
- Carlson R.E. (1977) A trophic state index for lakes. *Limnol. Oceanogr.* **22**(1), 361-369.
- Cunha D.G.F., Casali S.P., De Falco P.B., Thornhill I., Loiselle S.A. (2017) The contribution of volunteer-based monitoring data to the assessment of harmful phytoplankton blooms in Brazilian urban streams. *Sci. Total Environ.* **584**, 586-594.
- De Wit H.A., Valinia S., Weyhenmeyer G.A., Futter M.N., Kortelainen P., Austnes K., Hessen D.O., Räike A., Laudon H., Vuorenmaa J. (2016) Current browning of surface waters will be further promoted by wetter climate. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **3**(430-5).
- Dillon P.J., Rigler F.H. (1974) A test of a simple nutrient budget model predicting the phosphorus concentration in lake water. *J. Fish Res. Board Can.* **31**, 1771-1778.
- Driscoll C.T., Driscoll K.M., Fakhraei H., Civerolo K. (2016) Long-term temporal trends and spatial patterns in the acid-base chemistry of lakes in the Adirondack region of N.Y. in response to decreases in acidic deposition. *Atmos. Environ.* **146**, 5-14.
- Eaton A., Arnold E., Archie A.E., Rice E.W., Clesceri L.S. (1992) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17th edn. Washington, DC: American Public Health Association (APHA).
- Hakanson L., Boulion V.V. (2001) A practical approach to predict the duration of the growing season for European lakes *Ecol. Model.* **140**, 235-245.
- Hakanson L., Boulion V.V. (2002) *The Lake Foodweb – modelling predation and abiotic/biotic interactions*. Leiden: Backhuys Publishers, 344 p.
- Henriksen A., Kämäri I., Posh M., Wilander A. (1992) Critical loads of acidity: Nordic surface waters. *Ambio*. **21**, 356-363.
- Huang C., Wang X., Yang H., Li Y., Wang Y., Chen X., Xu L. (2014) Satellite data regarding the eutrophication response to human activities in the plateau lake Dianchi in China from 1974 to 2009. *Sci. Total Environ.* **485–486**, 1-11.
- Huang J., Xu C.-C., Ridoutt B.G., Wang X.-C., Ren P.-A. (2017) Nitrogen and phosphorus losses and eutrophication potential associated with fertilizer application to cropland in China. *J. Cleaner Prod.* **159**, 171-179.
- ICP-water report: Acidification of surface water in Europe and North America (2007): Trends, biological recovery and heavy metals.
- Kane D.D., Conroy J.D., Richards R.P., Baker D.B., Culver D.A. (2014) Re-eutrophication of Lake Erie: Correlations between tributary nutrient loads and phytoplankton biomass. *J. Great Lakes Res.* **40**(3), 496-501.
- Karydis M. (2009) Eutrophication, assessment of coastal waters based on indicators: a literature review. *Global Nest Journal*. **10**(10), 20-21.
- Lepori F., Roberts J.J. (2017) Effects of internal phosphorus loadings and food-web structure on the recovery of a deep lake from eutrophication. *J. Great Lakes Res.* **43**(2), 255-264.
- Lerman A., Mackenzie F.T., May Ver L. (2004) Coupling of the perturbed C-N-P cycles in industrial time. *Aquat. Geochem.* **10**, 3-32.
- Liu Y., Chen W., Li D., Huang Z., Shen Y., Liu Y. (2011) Cyanobacteria-/cyanotoxin-contaminations and eutrophication status before Wuxi Drinking Water Crisis in Lake Taihu, China. *J. Environ. Sci.* **23**(4), 575-581.
- Mekonnen, M.M., Hoekstra, A.Y. (2018) Global anthropogenic phosphorus loads to freshwater and associated grey water footprints and water pollution levels: A high resolution global study. *Water Resour. Res.* **54**, 345-358.
- Moiseenko T.I., Dinu M.I., Bazova M.M., Heleen A. de Wit. (2015) Long-term changes in the water chemistry of subarctic lakes as a response to reduction of air pollution:

- case study in the Kola North, Russia. *Water, Air, Soil Pollut.* **226**(98), 1-12.
- Moiseenko T., Sharov A. (2019) Large Russian lakes Lado-ga, Onega, and Imandra under strong pollution and in the period of revitalization: a review. *Geosciences*. **9**(12), 492.
- Monteith D.T., Stoddard J.L., Evans C.D., de Wit H.A., Forsius M., Hogasen T., Wilander A., Skjelkvale B.L., Jef-fries D.S., Vuorenmaa J., Keller B., Kopacek J. and Vesely J. (2007) Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature*. **450**, 537-539.
- Mosello R., Bianchi M. (1994–1997) Geiss HAQUACON-MedBas “Acid rain analysis”, 1996. Ispra.
- Neverova—Dziopak E. (2010) *Podstawy zarzadzania proce-sem eutrofizacji antropogenicznej*. Krakow: AGH, 132 p.
- Toledo P. Jr., Talartico M., Chinez S.J., Agudo E.G. (1983) A Aplicacao de Modelos Simplificados para a Avaliacao do Processo de Eutrofizacao em Lagos e Reservatórios Tropic-ais. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambi-ental*, **12**, 34.
- San Clements M.D., Fernandez I.J., Lee R.H., Roberti J.A., Adams M.B., Rue G.A., McKnight D.M. (2018) Long-Term Experimental Acidification Drives Watershed Scale Shift in Dissolved Organic Matter Composition and Flux *Environ. Sci. Technol.* **52**, 2649-2657.
- Schindler D.W. (1971) Carbon, nitrogen, phosphorus and the eutrophication of freshwater lakes. *J. Phycol.* **7**, 321-329.
- Standart methods for the examination of water and waster-water. (1992) Wash. (D.C.): Amer, Publ, Health Assoc.
- Sterner R.W., Andersen T., Elser J.J., Hessen D.O., Hood J.M., McCauley E., Urabe J. (2008) *Limnol. Ocean-ogr.* **53**(3), 1169.
- Stoddard J.L., Van Sickle J., Herlihy A.T., Brahney J., Paulsen S., Peck D.V., Mitchell R., Pollard A.I. (2016) Continental-scale increase in lake and stream phosphorus: Are oligotrophic systems disappearing in the United States? *Environ. Sci. Technol.* **50**, 3409-3415.
- Strock K.E., Nelson S.J., Kahl J.S., Saros J.E., Mc Dow-ell W.H. (2014) Decadal trends reveal recent acceleration in the rate of recovery from acidification in the northeastern U.S. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 4681-4689.
- Strock K.E., Theodore N., Gawley W.G., Ellsworth A.C., Saros J.E. (2017) Increasing dissolved organic carbon con-centrations in northern boreal lakes: implications for lake water transparency and thermal structure. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* **122**, 1022-35.

ОЦЕНКА ПОДВИЖНОСТИ Zn, Cu, Ni, Co В ПОЧВАХ ВАЛДАЙСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА

© 2023 г. Д. Ю. Баранов*

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

**e-mail: dmitrybaranovjob@gmail.com*

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 26.05.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

В статье рассмотрено распределение подвижных форм и валовых концентраций Zn, Cu, Ni, Co в генетических горизонтах подзолистых и бурых почв на участке центральной части Валдайской возвышенности. Экстракционным методом определены содержания легкорастворимых, обменных и суммы потенциально подвижных форм элементов. Выявлено, что во всех исследуемых генетических горизонтах почв валовое содержание Zn и концентрация его подвижных форм выше, чем у других элементов, однако наиболее активно мигрирует Cu. Преобладающая форма миграции Cu – это комплексы с органическими веществами. По расчетным данным экстракционного критерия (ЭК) определено, что исследуемые почвы являются фоновыми. Выполнена сравнительная оценка обеспеченности почв Zn, Cu, Co, что характеризует потенциальный запас элементов для питания растений.

Ключевые слова: подвижные формы микроэлементов, показатель подвижности, миграционная активность, экстракционный критерий, обеспеченность почв элементами

DOI: 10.31857/S0016752523030020, **EDN:** NWMLKY

ВВЕДЕНИЕ

Достаточно информативным с точки зрения геохимии почв является определение химического состава и распределения элементов по глубине почвенного профиля (Panova et al., 2016). Многими специалистами доказано (Зырин и др., 1979; Brummer, 1986; Ладонин, 2002), что изучение только общего (валового) содержания элементов в почвах, с геоэкологической и геохимической точек зрения, является недостаточным для понимания миграционных процессов. Для определения возможных механизмов закрепления и трансформации элементов в почве необходимо детально исследовать формы нахождения, в которых компоненты переходят из почвы в раствор. Твердая фаза почвы является ионообменником и каркасом миграционной среды (Seta, Karathanasis, 1997; В. Sances et al., 2003; Shein, Devin, 2007). В геохимии широко применяется термин “формы соединений химических элементов в почвах” (Зонн, 1982). Определение содержания подвижных форм элементов является одним из важнейших показателей почвенно-геохимического состояния природной среды. Прочность связи с кристаллической решеткой и направление миграции элемента зависит от его формы существования в почве (Добровольский, 2006). Также на

характер перераспределения элемента в почвенном профиле влияют: гранулометрический состав, емкость катионного обмена (ЕКО), содержание органических веществ, значение актуальной и потенциальной кислотности и др. Для оценки миграционной активности элементов принято использовать соотношение концентрации элемента, перешедшего из почвы в раствор, к его валовому содержанию (Горбунова, Протасова, 2008).

Основное внимание исследователей приковано к фракционной миграции элементов из загрязненных почв, в том числе в экспериментальных условиях. В настоящее время вариабельность элементного состава фоновых почв слабо изучена (Енчилик и др., 2020). Территории, не подверженные интенсивному антропогенному воздействию, могут отражать процессы естественной миграции элементов в почвах и быть индикатором переноса трансграничных аэротехногенных загрязнений. Исследуемый район Валдайского Национального парка расположен вдали от крупных промышленных центров. Изучение почв данной территории, с большой долей вероятности отражает закономерности биогеохимического круговорота в южнотаежных ландшафтах России. Определение подвижных форм элементов является одной из задач проведения мониторин-

Таблица 1. Методика выполнения параллельной экстракции элементов

Фракция	Экстрагент	Соотношение почва: раствор
Легкорастворимая	H ₂ O _{деон.} ; pH 5.5	1 : 10
Обменная	1 н. CH ₃ COO(Na ⁺ ,H ⁺) pH 4.8	1 : 5
Кислоторастворимая	1 н. HNO ₃	1 : 10

говых мероприятий по изучению миграции природных вод, проводимых на территории Валдайского Национального парка. (Гашкина и др., 2020; Дину, 2022; Баранов и др., 2020; Баранов, 2022).

В статье рассмотрены формы миграции важнейших микроэлементов: Cu, Zn, Ni, Co (Alloway, 2013). Эти микроэлементы представлены в Программе глобального мониторинга окружающей среды ООН и в Российской системе экологического нормирования, как опасные для окружающей среды в высоких концентрациях (Antoniadis, 2019; Программа ООН по окружающей среде, 2021). В рамках мониторинговых работ на территории Валдайского Национального парка определение факторов накопления и распределения выбранной группы элементов в генетических горизонтах подзолистых и бурых почв необходимо для прогноза их миграции при потенциально возможном усилении антропогенной деятельности.

Целью исследования являлось изучение распределения валовых концентраций и содержания подвижных форм Cu, Zn, Ni, Co в почвах Валдайского Национального парка; оценка миграционной активности элементов по показателю “подвижности” и уровня техногенности почв по экстракционному критерию “ЭК”.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые почвы отбирались на двух экспериментальных участках Валдайского Национального парка (рис. 1). Первый находится в лесной зоне, северо-западнее г. Валдай рядом с о. Гусиное, представлен подзолистыми почвами (PZ), согласно иерархии мировой реферативной базы почвенных ресурсов (IUSS WRB, 2015). В исследуемом профиле почвы выделено 3 генетических горизонта:

№ 1 – Follic. Поверхностный горизонт, состоящий из хорошо аэрируемого органо-минерального материала. Насыщенность влагой составляет менее 30-ти дней подряд, мощность до 10 см.

№ 2 – Albic. Срединный горизонт, сложенный светло-коричневым песком, с включениями железо-марганцевых конкреций, мощностью до 12 см.

№ 3 – Cambic. Горизонт, мощностью от 10 до 20 см, сложен буро-коричневым мелкозернистым

песком, слабопреобразованным почвообразовательными процессами.

Второй участок находится на окраине г. Валдай рядом с о. Валдайское и является представителем группы почв Cambisols, сформированных на озерных отложениях (буроземы). В исследуемом профиле почвы выделено 3 генетических горизонта:

№ 1 – Mollic. Серый и темно-серый горизонт (<5 по Манселлу), мощностью до 10 см, сложенный пылевой супесью и повсеместно пронизанный корнями растений.

№ 2 – Fragic. Светло-серый горизонт, мощностью до 12 см, сложенный песчанистой супесью, с редким присутствием корней и остатков растений.

№ 3 – Argic horizon. Бурый и светло-бурый горизонт мощностью от 15 до 30 см, сложенный пылеватым суглинком.

Из каждого генетического горизонта было отобрано 6 навесок для определения гранулометрического состава и основных характеристик почв: актуальной, гидролитической кислотности, суммы поглощенных оснований, емкости катионного обмена (ЕКО), органического вещества (ГОСТ 26423-85; ГОСТ 27821-88; ГОСТ 26212-91; ГОСТ 26213-91; ГОСТ-12536-2014). Содержание легкорастворимых, обменных и суммы всех потенциально обменных форм микроэлементов определялось по стандартным методикам (РД 52.18.286-91; ПНД Ф 16.1:2.2.2.3.78-2013; методические рекомендации..., 1981). Содержание микроэлементов определялось методом ICP-MS, в ГЕОХИ РАН. Статистический анализ данных выполнялся в программе Statsoft Statistica 10.

Схема эксперимента представлена в таблице 1. Эксперимент с почвенными вытяжками был проведен параллельно для всех генетических горизонтов изучаемых почв.

Экстракция пробы деионизированной водой позволяет перевести в раствор легкорастворимые формы микроэлементов, а также растворимые комплексные соединения с органическими и неорганическими лигандами (Ладонин, 2002). Далее эта группа будет называться “легкорастворимые”. При экстракции почвенной пробы ацетатно-аммонийным буферным (ААБ) раствором выделяются формы соединений, сорбированные



Рис. 1. Схема отбора почвенных проб.

и обменные с почвенным поглощающим комплексом (ППК). Переходу металлов в раствор и их удержанию в нем способствует образование устойчивых ацетатных комплексов (Бородин, 2014). Формы элементов, полученные в ААБ вытяжках, отражают потенциальный запас биодоступных микроэлементов для растений; далее эта группа будет называться “обменные”. При экстракции элементов азотной кислотой (1 н. HNO_3 — экстрагент комбинированного действия), в раствор переходят ионы, которые входили в ППК, в виде оксидов, гидрооксидов и сульфидов, были сорбированы минеральными почвенными компонентами и входили в состав комплексных соединений с органическим веществом (Воробьева и др., 2012). По данным авторов (Никитина, Попова, 2011; Шеуджен и др., 2019) 1 н. азотнокислая вы-

тяжка отражает сумму всех “потенциально подвижных” форм, т.е. максимальное количество элемента, который может перейти из почвы в раствор в природных условиях. Также, кислотные почвенные вытяжки используют для экспрессной оценки уровня техногенного загрязнения почв (1), по показателю экстракционного критерия (ЭК) (Водяницкий, 1998):

$$\text{ЭК} = \frac{C(\text{Me}) \text{HNO}_3}{C(\text{Me}) \text{ почва}} \times 100\%, \quad (1)$$

где $C(\text{Me}) \text{HNO}_3$ — содержание металла в 1 н. азотнокислой вытяжке, мг/кг; $C(\text{Me}) \text{ почва}$ — валовое содержание металла в почвенном горизонте, мг/кг.

По данным авторов (Протасова, 2004; Шешнищан и др., 2017) оценка подвижности (П) эле-

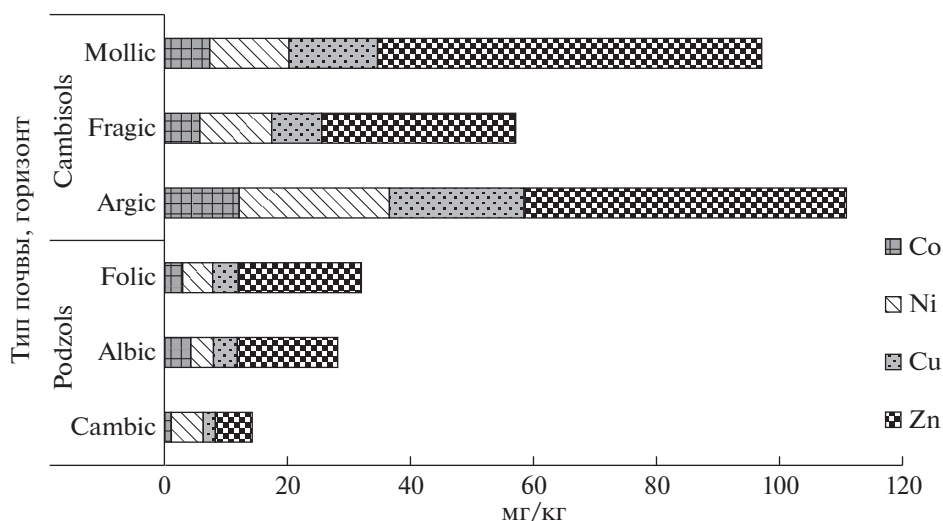


Рис. 2. Валовое содержание микроэлементов в почвенных горизонтах.

ментов определялась как соотношение содержания элемента в растворе к содержанию элемента в минеральной части почвы (2);

$$\Pi = \frac{C(\text{Me}) \text{ раствор}}{C(\text{Me}) \text{ почва}} \times 100\%, \quad (2)$$

где $C(\text{Me})$ раствор — содержание металла в вытяжке, мг/кг; $C(\text{Me})$ почва — валовое содержание металла в почвенном горизонте, мг/кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные свойства почв и химический состав

В таблице 2 представлены результаты гранулометрического анализа и основные характеристики исследуемых типов почв. Из-за различных процессов почвообразования, исследуемые профили различаются по основным показателям. Буроземы характеризуются суглинисто-супесчаным

составом, с нейтральной реакцией среды, содержание $C_{\text{орг}}$ и показателя емкости катионного обмена (ЕКО) увеличиваются с глубиной. ЕКО буроземов низкая, а подзолистых почв — очень низкая (Васильев, Дьяков, 1996). По гидролитической кислотности (H_r) верхние горизонты (Folic, Mollic) относятся к слабокислым ($H_r \approx 3$ мг-экв/100г почвы), а нижние близки к нейтральным ($H_r < 2$ мг-экв/100 г почвы) (Мудрых, 2011). Подкисление верхних горизонтов, вероятно, связано с более интенсивным взаимодействием минеральной части почв с органическими кислотами (Шеуджен, 2020). Подзолистые почвы характеризуются слабокислой реакцией среды. С увеличением опесчанивания почв $C_{\text{орг}}$ и ЕКО синхронно уменьшаются по мере возрастания глубины.

Валовое содержание микроэлементов в генетических горизонтах исследуемых почв отражено на рис. 2. В подзолистых почвах наибольшее сум-

Таблица 2. Основные почвенные характеристики и гранулометрический состав

Тип почвы	Генетический горизонт	pH водн	S (сумма поглощенных оснований)	H_r (гидролитическая кислотность)	ЕКО	$C_{\text{орг}}$	Песок	Глина + пыль
			мг-экв/100г почвы			%		
Podzols	Folic	4.96 ± 0.4	2.0 ± 0.5	2.5 ± 0.8	5.1 ± 1.0	6.1 ± 1.1	77.1	16.7
	Albic	5.41 ± 0.3	3.2 ± 0.9	1.2 ± 0.3	2.4 ± 0.5	2.1 ± 0.5	76.8	6.4
	Cambic	6.06 ± 0.1	1.1 ± 0.4	0.6 ± 0.2	1.2 ± 0.3	2 ± 0.2	86.9	10.5
Cambisols	Mollic	6.02 ± 0.5	2.7 ± 0.5	2.7 ± 0.5	5.5 ± 1.2	5.1 ± 1.3	37	56.6
	Fragic	6.03 ± 0.4	1.5 ± 0.6	1.5 ± 0.3	4.8 ± 0.7	5.6 ± 1.1	58.1	29.2
	Argic	6.22 ± 0.7	1.7 ± 0.8	1.6 ± 0.2	6.5 ± 0.9	6.3 ± 0.8	31.5	63.3

марное количество микроэлементов содержится в верхнем горизонте Folic, а в буроземах — в нижнем горизонте Argic. Это различие обусловлено показателем ЕКО, напрямую зависящим от гранулометрического состава почв (Соколова, Трофимов, 2009). В буроземах самое низкое суммарное содержание микроэлементов отмечается в горизонте Fragic, в подзолистых — в горизонте Cambic, что может быть связано с увеличением опесчанивания слоев и сопутствующим снижением ЕКО. Во всех генетических горизонтах изучаемых типов почв преобладает содержание Zn, что связано с его более высоким валовым содержанием в почвах (Касимов, Власов, 2015). Среднее содержание Zn варьирует от 48.8 мг/кг в бурых до 14.1 мг/кг в подзолистых. В буроземах максимальное содержание каждого из элементов кроме Zn отмечается в суглинистом горизонте Argic. Более высокое накопление Zn характерно для верхнего горизонта Molic, что может говорить о его более интенсивной адсорбции глинистыми фракциями (Wada, Karuto 1980). Наибольшее количество валового Ni отмечается в нижних горизонтах (Argic, Cambic) бурых и подзолистых почв: 24.4 и 5.2 мг/кг соответственно. Среднее содержание Ni в почвах мира = 40 мкг/г (Самофалова, 2009). Средняя концентрация Ni в подзолистых почвах ниже среднего по миру более чем в 5 раз, в буроземах — примерно в 2 раза, что свидетельствует об обедненности этим элементом почв южнотаежной зоны. Динамика распределения Ni по профилю схожа в исследуемых типах почв: при переходе от верхнего горизонта к среднему содержанию элемента уменьшается с максимумом в нижнем слое.

Среднее содержание Cu варьирует от 14.8 мг/кг в буроземах до 3.3 мг/кг в подзолистых почвах, что ниже среднего содержания элемента в почвах (20 мг/кг). Наибольшее количество Cu в подзолистых почвах отмечается в верхнем горизонте (4.2 мг/кг), что связано с более высоким содержанием органических кислот (Rutkowska, Szulc, 2013). Интенсивное накопление Cu в буроземах отмечается в горизонте Argic (21.9 мг/кг), что может быть объяснено высокой сорбцией суглинистого горизонта. Значения средних содержаний Co в буроземах = 8.3 мг/кг; в подзолистых = 2.7 мг/кг. Преобладающее накопление Co в подзолах отмечается в горизонте Albic, что, вероятно, связано с изменением окислительно-восстановительных условий среды (Плеханова, Савельева, 1999). В бурых почвах обогащение Co характерно для горизонта Argic, что можно объяснить образованием труднорастворимых органических соединений (коэффициент корреляции $[r] = 0.7$) и интенсивной адсорбцией за счет большего количества глинистых частиц в слое ($r = 0.8$).

Изменение валовых содержаний элементов по профилю бурых почв имеет одинаковый тренд: количество элемента снижается к среднему и максимально в самом глубоком горизонте. Такое распределение, вероятно, свидетельствует об одинаково сильном влиянии актуальной кислотности и адсорбции на закрепление/выщелачивание элементов. В подзолистых почвах схожий тренд распределения по профилю наблюдается лишь для халькофильных элементов. Значения Zn, Cu уменьшаются с возрастанием глубины, что, вероятно, связано с уменьшением содержания органических кислот. Среднее содержание микроэлементов независимо от типа почвы, убывает в ряду: $Zn > Ni > Cu > Co$, что соответствует ряду значений средних содержаний элементов в почвах мира.

Динамика распределения форм элементов в почвах

В таблице 3 представлены средние концентрации легкорастворимых, обменных и суммы всех потенциально подвижных форм микроэлементов в исследуемых генетических горизонтах почв. Количество потенциально подвижных форм во всех слоях преобладает над легкорастворимыми и обменными. Содержание изучаемых форм элементов выше в вытяжках генетических горизонтов буроземов по сравнению с соответствующими горизонтами подзолистых почв, что обусловлено фракционным составом почв.

Цинк. Поведение каждой из изучаемых форм элемента в разных типах почв имеет идентичный тренд распределения по профилю. Потенциально подвижные формы снижаются при возрастании глубины. Для подзолистых почв такое распределение по глубине связано с уменьшением валового содержания элемента, а для бурых — с образованием труднорастворимых форм металла в ППК суглинистого слоя (Alloway, 2008). Максимальные содержания обменной формы металла отмечены в среднем генетическом горизонте (Cambic, Spodic), изучаемых типов почв, что вероятно связано с уменьшением количества глинистых частиц (табл. 2), сопровождаемое более легким высвобождением Zn в раствор. В работе авторов (Жигарева и др., 2006) концентрации обменных и кислоторастворимых форм Zn в подзолистых почвах на порядок выше полученных данных, что может быть обусловлено преобладанием тяжелой фракцией в гранулометрическом составе почв. Распределение подвижных форм Zn имеет широкую вариабельность, которая обусловлена валовым содержанием элемента (Макаров, 1969; Караванова, Шапиро, 2004; Лянгузова, 2016; Ладонин 2019). Количество легкорастворимых форм подзолистых почв варьирует на одном уровне.

Таблица 3. Подвижные формы элементов в генетических горизонтах почв

Тип почвы	cambisols			podzols		
Генетический горизонт	mollic	fragic	argic	folic	albic	cambic
Элемент, мг/кг	Потенциально подвижные					
Co	0.72 ± 0.09	0.52 ± 0.05	0.28 ± 0.03	0.12 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.22 ± 0.04
Ni	0.68 ± 0.06	0.58 ± 0.07	0.14 ± 0.01	0.42 ± 0.07	0.21 ± 0.03	0.1 ± 0.04
Cu	2.2 ± 0.12	2.1 ± 0.2	0.47 ± 0.02	1.1 ± 0.15	0.43 ± 0.03	0.13 ± 0.04
Zn	5.4 ± 0.2	4.5 ± 0.2	1.1 ± 0.1	1.9 ± 0.3	1.2 ± 0.3	1.1 ± 0.2
	Обменные					
Co	0.04 ± 0.005	0.03 ± 0.002	0.06 ± 0.005	0.04 ± 0.004	0.05 ± 0.01	0.02 ± 0.002
Ni	0.16 ± 0.02	0.11 ± 0.05	0.04 ± 0.02	0.09 ± 0.008	0.12 ± 0.07	0.03 ± 0.01
Cu	0.14 ± 0.03	0.12 ± 0.07	0.06 ± 0.03	0.1 ± 0.2	0.1 ± 0.1	0.07 ± 0.02
Zn	1.6 ± 0.11	2.9 ± 0.6	0.3 ± 0.20	0.8 ± 0.1	1.1 ± 0.5	0.25 ± 0.1
	Легкорастворимые					
Co	0.005 ± 0.001	0.013 ± 0.003	0.032 ± 0.008	0.002 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.005 ± 0.002
Ni	0.042 ± 0.007	0.038 ± 0.006	0.072 ± 0.012	0.014 ± 0.003	0.005 ± 0.003	0.013 ± 0.003
Cu	0.13 ± 0.04	0.06 ± 0.009	0.06 ± 0.03	0.06 ± 0.008	0.04 ± 0.01	0.035 ± 0.008
Zn	0.4 ± 0.08	0.24 ± 0.06	0.23 ± 0.09	0.09 ± 0.01	0.09 ± 0.03	0.1 ± 0.04

В бурых почвах в верхнем горизонте (Molic) отмечено более высокое содержание легкорастворимых форм по сравнению с нижележащими горизонтами. Вероятно, это обусловлено более высокой потенциальной кислотностью верхнего слоя ($r = 0.8$) (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989).

Медь. В бурых и подзолистых почвах изучаемые формы Cu имеют однонаправленную динамику распределения в профиле. Содержание потенциально подвижных, обменных и легкорастворимых форм элемента снижается при возрастании глубины. Количество обменных и легкорастворимых форм элемента в генетических горизонтах изучаемых почв слабо варьируется. По данным Макарова (1969) содержание обменных форм в подзолистых легкосуглинистых почвах варьируется от 1 до 5.5 мг/кг, при этом распределение по профилю имеет обратную динамику по сравнению с полученными данными. Максимальные концентрации подвижных форм отмечены в верхнем горизонте, что может быть обусловлено различием состава почвообразующих пород.

Никель. Сумма всех потенциально подвижных форм подзолистых и бурых почв уменьшается по мере возрастания глубины. Содержание легкорастворимых форм снижается в середине исследуемого профиля, а затем повышается в самом глубоком слое. Обменные формы в подзолистых почвах имеют идентичный тренд распределения с

валовым содержанием по глубине ($r = 0.7$). В бурых почвах содержание всех исследуемых форм снижается при возрастании глубины. Схожая динамика распределения обменных форм отмечается в работе Нестерук и др. (2019), что, вероятно, связано с идентичным изменением количества оксида железа в почвах такого типа (Barman et al., 2015).

Кобальт. Распределение форм Co в почвенном профиле имеет разнонаправленную динамику. В бурых почвах содержание легкорастворимых и обменных форм повышается с возрастанием глубины. В горизонте Argic содержание легкорастворимых форм больше, чем обменных, что говорит о преобладающей водной миграции Co, при валовом содержании элемента в почвенном слое более 10 мг/кг (Adriano, 1986). В бурых почвах количество потенциально подвижных форм снижается с глубиной, в подзолистых — наблюдается обратная динамика, что обусловлено спецификой взаимодействия азотной кислоты с разными по гранулометрическому составу почвами. Содержание легкорастворимых форм в подзолистых варьирует в узких пределах и повышается с возрастанием глубины. Можно предположить, что разнонаправленная динамика распределения концентраций исследуемых форм элемента в почвенных профилях объясняется разницей в толщине двойного электрического слоя (ДЭС) тяжелых и легких по гранулометрическому составу почв. ДЭС обратно зависим от

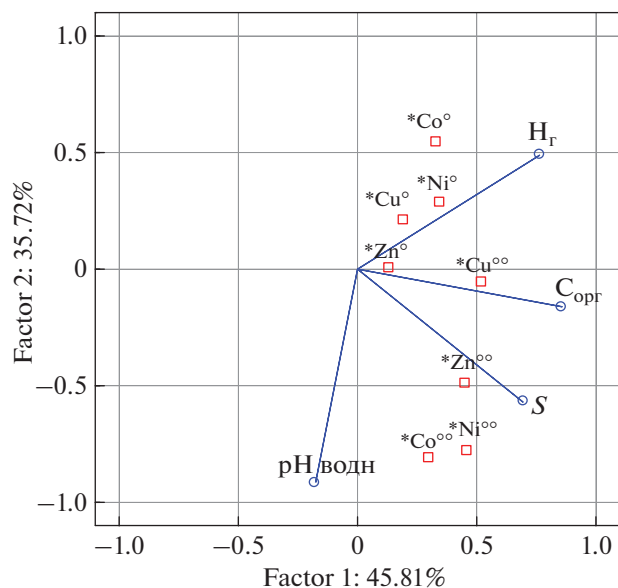


Рис. 3. Многомерный анализ РССА. Co^{oo} — легкорастворимые формы; Co° — обменные формы.

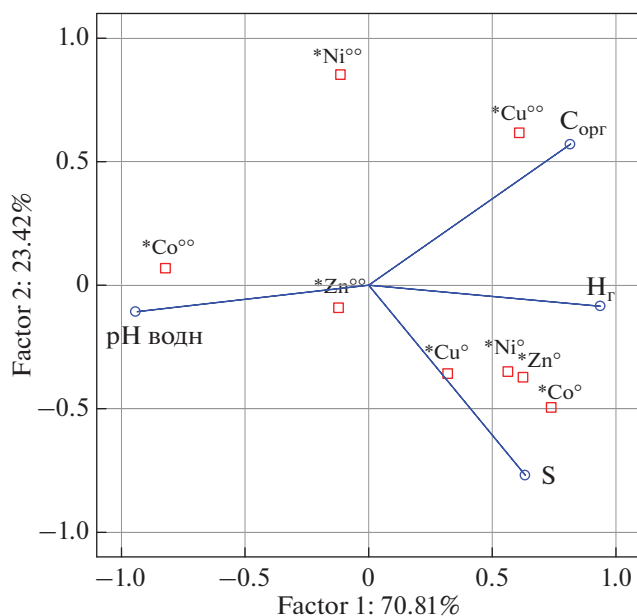


Рис. 4. Многомерный анализ РССА. Co^{oo} — легкорастворимые формы; Co° — обменные формы.

удельной поверхности, поэтому чем меньше удельная поверхность почвенных частиц, тем больше будет содержание элемента в вытяжке (Трофимов и др., 2005).

Для определения механизмов поступления легкорастворимых и обменных форм микроэлементов в раствор применялся анализ главных компонент (РССА). Спектр форм элементов, экстрагируемых азотнокислой вытяжкой доста-

точно широкий, поэтому идентификация механизмов перехода не реализуема при применении данного анализа. Известно, что основное взаимодействие описываемых экстрагентов происходит с ППК, поэтому в качестве независимых параметров были выбраны: S — сумма поглощенных оснований, отражающая количество катионов в ППК за исключением Al^{3+} , H^{+} ; $\text{C}_{\text{орг}}$ — содержание органических комплексов; pH — отражает преобладающее влияние ионов H^{+} при переходе металлов в раствор; H_Γ — отражает количество ионов Al^{3+} , H^{+} , способных к обмену.

Бурые почвы. Легкорастворимые Zn , Ni , Co имеют сродство к показателю суммы поглощенных оснований (рис. 3), поэтому основным механизмом поступления элементов в водную вытяжку является их замещение водородсодержащими ионами в ППК. Обменные формы Zn и легкорастворимые Cu имеют значимую взаимосвязь с содержанием органического углерода, можно предположить, что их преимущественное поступление в раствор происходит в составе органических комплексов. Обменные формы Cu , Ni , Co переходят в раствор за счет их замещения ионами H^{+} в ППК.

Подзолистые почвы. Обменные формы исследуемых микроэлементов имеют сродство к показателю суммы поглощенных оснований (рис. 4), следовательно, Zn , Cu , Ni , Co могут поступать в ацетатно-амонийную вытяжку в результате ионного обмена H^{+} , Na^{+} в ППК. Для легкорастворимых форм Ni основного механизма выщелачивания из почв по данным статистики, определено не было. Как и в бурых почвах, легкорастворимые формы Cu имеют сродство к $\text{C}_{\text{орг}}$, Co , Zn — к показателю актуальной кислотности почв.

Подвижность микроэлементов

По данным таблицы 4 были построены ряды последовательности изучаемых форм микроэлементов в бурых и подзолистых почвах: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$. Такая последовательность элементов характерна для фактических концентраций всех исследуемых форм в почвах. Исключение составляют содержание потенциально подвижных форм буроземов, в которых среднее содержание Co выше, чем Ni : $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$.

Для оценки миграционной активности элементов был использован показатель подвижности (P) и по формуле (2) рассчитано его значение. Подвижность исследуемых форм микроэлементов в бурых почвах выше, чем в подзолистых. По значениям показателя подвижности легкорастворимые и потенциально подвижные формы элементов в подзолистых почвах имеют одинаковый

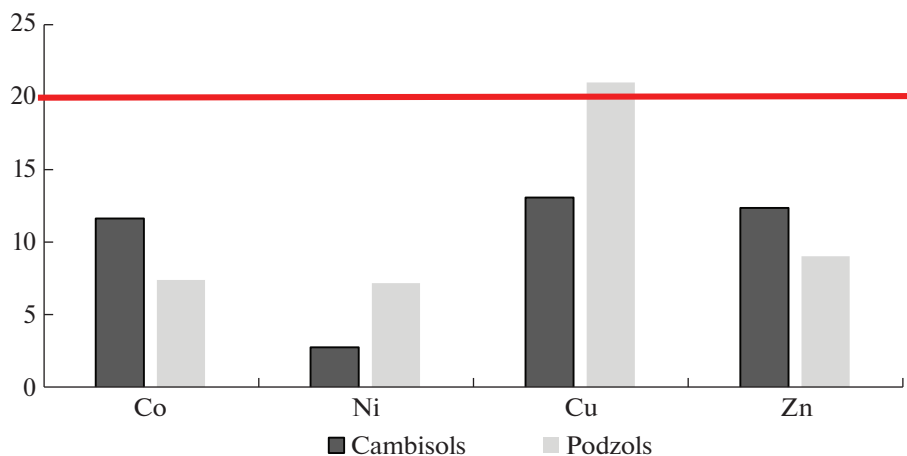


Рис. 5. Значения показателя экстракционного критерия для бурых и подзолистых почв.

последовательный ряд: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co}$. В бурых почвах ряды последовательности совпадают для обменных и потенциально подвижных форм: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$. По данным авторов (Горбунова, Протасова, 2008) подвижность обменных форм Zn в черноземах варьировалась от 0.2 до 0.7%, Cu – от 7 до 14; значения потенциально подвижных форм Zn лежали в пределах от 0.5 до 1.3%; Cu – от 14 до 19%. Исходя из этого миграционная активность обменных и потенциально подвижных форм Zn убывает в ряду: бурые-подзолистые-черноземы; обменные и потенциально подвижные формы Cu наиболее активно мигрируют в черноземах, по сравнению с бурыми почвами.

Таким образом, по суммарному показателю подвижности Cu является самым активным мигрантом в подзолистых и бурых почвах. Нахождение элемента в обменной форме определяет его доступность для растений. Стоит отметить, что биодоступность и потенциальный запас Co для растений превышает запас Ni в бурых почвах, мобильность легкорастворимых форм Zn, Cu подзолистых почв колеблется в узком диапазоне.

Оценка техногенности и обеспеченности подвижными формами элементов (экологическая значимость)

Несмотря на то, что почвы территории исследования считаются фоновыми, необходимо учитывать фактор локального и межрегионального загрязнения. Для выявления вклада техногенной составляющей в работе использовался ЭК. Почвы считаются фоновыми, если значение показателя составляет от 5 до 20%, загрязненными – более 50% (Водяницкий, 1998).

На рисунке 5 представлены значения экстракционного критерия для каждого элемента в изуча-

емых профилях почв. Для всех элементов показатель значительно ниже 20%, за исключением Cu. Небольшое превышение фонового порога может указывать на активное бионакопление и локальный техногенный принос Cu в бурые почвы. По суммарному показателю для Zn, Cu, Ni, Co подзолистые (ЭК = 10%) и бурые почвы (ЭК = 12%) относятся к фоновым почвам.

Отсутствие прямого техногенного влияния не исключает негативного воздействия на биоту из-за недостатка питательных элементов. Согласно

Таблица 4. Подвижность элементов, %

Элемент	Cambisols	Podzols
	потенциально подвижные	
Co	26.1 ± 0.6	4.0 ± 0.9
Ni	6.2 ± 0.6	4.4 ± 0.9
Cu	46.5 ± 9.2	11.1 ± 2.2
Zn	37.1 ± 4.6	5.9 ± 0.8
обменные		
Co	2.1 ± 0.5	0.9 ± 0.14
Ni	1.7 ± 0.2	1.3 ± 0.5
Cu	3.2 ± 1.2	1.8 ± 0.5
Zn	12.9 ± 2.4	2.3 ± 0.9
легкорастворимые		
Co	0.3 ± 0.11	0.1 ± 0.02
Ni	0.56 ± 0.07	0.23 ± 0.06
Cu	2.7 ± 0.9	0.92 ± 0.17
Zn	2.8 ± 0.8	0.4 ± 0.12

классификации обеспеченности почв подвижными формами микроэлементов (Соколов, Фридлянд, 1976), в которой градация изменялась от “очень бедной” до “очень богатой”, была произведена сравнительная оценка обеспеченности элементами (Zn, Cu, Co) бурых и подзолистых почв.

Обеспеченность Co, Cu бурых почв бедная, Zn — средняя. Градация обеспеченности подзолистых почв для Co, Cu — очень бедная, Zn — средняя. Несмотря на то, что Cu в большинстве случаев проявляет себя как более активный мигрант по сравнению с Zn, в исследуемых почвах наблюдается дефицит элемента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные характеристики и генезис исследуемых почв определяют различия в распределении валовых содержаний и концентраций подвижных форм элементов в почвенном профиле. Содержание подвижных зависит от валовой концентрации микроэлементов. Поэтому содержание подвижных форм халькофильных (Zn, Cu) выше, чем у сидерофильных элементов (Ni, Co).

В исследуемых типах почв наибольшей миграционной активностью обладает Cu, однако самые высокие содержания всех исследуемых форм отмечаются у Zn. Несмотря на более низкое валовое содержание Co, его миграционная активность обменных и потенциально подвижных форм преобладает среди сидерофильных элементов.

По данным статистического анализа было выявлено, что легкорастворимые формы Cu преимущественно выщелачиваются в составе органических комплексов. Динамика изменения актуальной и потенциальной кислотности оказывает преобладающее влияние на выщелачивание легкорастворимых формы Zn, Co. Обменные формы Zn, Cu, Ni, Co, в подзолистых почвах переходят в раствор в результате ионного обмена с H^+ , Na^+ в почвенно-поглощающем комплексе. Обменные формы Cu, Ni, Co бурых почв, главным образом, поступают в раствор за счет их замещения ионами H^+ .

Суммарный показатель экстракционного критерия для бурых и подзолистых почв ниже 20%, что говорит об отсутствии локальных и межрегиональных источников загрязнения. Обеспеченность почв биофильными Cu, Co “бедная”, лишь для Zn — “средняя”. При актуальной и прогнозной оценке степени загрязнения, вследствие обедненности почв изучаемыми элементами, необходимо учитывать показания фоновых значений и ретроспективный анализ данных.

Работа выполнена по бюджетной теме Лаборатории эволюционной биогеохимии и геоэкологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баранов Д.Ю., Моисеенко Т.И., Дину М.И. (2020) Геохимические закономерности формирования атмосферных выпадений в условно фоновом районе Валдайского Национального Парка. *Геохимия*. **65**(10), 1025-1040.
- Baranov D.Yu., Moiseenko T.I., Dinu M.I. (2020) Geochemical trends in the formation of atmospheric precipitation in the conditionally background area of the Valdai National Park. *Geochem. Int.* **58**(10), 1159-1173.
- Баранов Д.Ю. (2022) Миграция элементов в почвенных водах Валдайской возвышенности. *Геохимия*. **67**(5), 482-493.
- Baranov D.Yu. (2022) Migration of elements in soil waters in Valdai upland. *Gechem. Int.* **60**(5), 553-563.
- Бородин Н.А. (2014) Оценка техногенного загрязнения по содержанию кислоторастворимых форм тяжелых металлов в урбанизированных почвах города Свободного (Амурская область). *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. **1**(4), 1055-1058.
- Васильев А.А., Дьяков В.П. (1996) *География почв*. П.: Прокрость, 51 с.
- Водяницкий Ю.Н., Большаков В.А. (1998) Выявление техногенности химических элементов в почвах. Материалы Всероссийской конференции: *Антропогенная деградация почвенного покрова и меры ее предупреждения*. М., 16-18 июня. **2**. 116-119.
- Воробьева Л.А., Ладонин Д.В., Лопухина О.В., Рудакова Т.А., Кирюшин А.В. (2012) *Химический анализ почв. Вопросы и ответы*. М.: Наука. 186 с.
- Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И., Дину М.И., Таций Ю.Г., Баранов Д.Ю. (2020) Биогеохимическая миграция элементов в системе “атмосферные осадки-кروновые воды-почвенные воды-озеро” в фоновом регионе (Валдайский Национальный Парк). *Геохимия*. **65**(7), 693-710.
- Gashkina N.A., Moiseenko T.I., Dinu M.I., Tatsii Yu.G., Baranov D.Yu. (2020) Biogeochemical migration of elements in the system “atmospheric Precipitation—crown waters—soil waters—lake” in the background region (Valdai National Park). *Geochem. Int.* **58**(7), 835-849.
- Горбунова Н.С., Протасова Н.А. (2008) Формы соединений марганца, меди и цинка в черноземах Центрально-Черноземного региона. *Вестник ВГУ*. (2), 77-85.
- ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка волной вытяжки.
- ГОСТ 27821-88 Почвы. Определение суммы поглощенных оснований по методу Каппена.
- ГОСТ 26212-91 Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИ-НАО.
- ГОСТ 26213-91 Почвы. Методы определения органического вещества.
- ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава.

- Дину М.И. (2020) Геохимические особенности форм нахождения элементов в природных водах Валдайской возвышенности (Март–ноябрь 2019). *Геохимия*. **65**(12), 1237–1244.
- Dinu M.I. (2020) Geochemical features of element speciation in natural waters of the Valdai rise (March–November, 2019). *Geochem. Int.* **58**(12), 1379–1385.
- Енчилик П.Р., Семенов И.Н., Асеева Е.Н., Самонова О.А., Иовчева А.Д., Терская Е.В. (2020) Катенарная биогеохимическая дифференциация в южно-таежных ландшафтах (Центрально-Лесной заповедник, Тверская область). *Вестн. Моск. ун.-та. Серия 5. География*. (6), 121–133.
- Жигарева Т.Л., Ратников А.Н., Свириденко Д.Г., Попова Г.И., Петров К.В., Касьяненко А.А., Черных Н.А., Картузова М.Н. (2006) Изучение поведения Cd и Zn в дерново-подзолистой почве и их действие на почвенный микробоценоз. *Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности*. **1**(13). 34–40.
- Зонн С.В. (1982) *Железо в почвах*. М.: Наука. 206 с.
- Зырин Н.Г., Мотузова Г.В., Симонов В.Д., Обухов А.И. (1979) *Микроэлементы (бор, марганец, медь, цинк) в почвах западной Грузии*. М.: Изд-во МГУ. 159 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. (1989) *Микроэлементы в почвах и растениях*. М.: Мир, 439 с.
- Караванова Е.И., Шапиро А.Д. (2004) Влияние водорастворимого органического вещества на поглощение цинка дерново-подзолистой почвой. *Почвоведение*. **3**. 301–305.
- Касимов Н.С., Власов Д.В. (2015) Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии. *Вестн. Моск. ун.-та. Серия 5. География*. (2), 7–17.
- Ладонин Д.В. (2002) Соединения тяжелых металлов в почвах — проблемы и методы изучения. *Почвоведение*. (6), 682–692.
- Ладонин Д.В. (2019) *Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах*. М.: Изд-во Моск. ун.-та. 312 с.
- Лянгузова И.В. (2016) *Тяжелые металлы в северотаежных экосистемах России*. Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing. 260 с.
- Макаров В.А. (1969) Содержание микроэлементов в дерново-подзолистых почвах Вологодской области. Автореферат. Ленингр. сельскохозяйственный институт. 1–23.
- Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами*. (1981) М.: Гидрометеиздат, 109 с.
- Мудрых Н.М. (2011) *Пособие к лабораторным занятиям по агрохимии*. П.: Изд-во ФГБОУ ВПО Пермская ГСХА. 51 с.
- Нестерук (Шипкова) Г.В., Минкина Т.М., Федоров Ю.А., Невидомская Д.Г., Сушкова С.Н., Константинова Е.Ю. (2019) Содержание и распределение Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и Pb в автоморфных почвах Полистовского заповедника. *Вестник Томского государственного университета. Биология*. (46). 6–25.
- Плеханова О.И., Савельева В.А. (1999) Трансформация соединений кобальта в почвах при увлажнении. *Почвоведение*. (5), 568–574.
- ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.78–2013. Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.
- Программа ООН по окружающей среде (2021) [Электронный ресурс] URL: https://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conv_environment.shtml; дата обращения 15.11.2021.
- Протасова Н.А. (2004) Особенности формирования микроэлементного состава зональных почв Центрального Черноземья. *Почвоведение*. (1), 50–59.
- РД 52.18.286–91. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.
- Самофалова И.А. (2009) Химический состав почв и почвообразующих пород. П.: ФГОУ ВПО “Пермская ГСХА”. 132 с.
- Соколов А.В., Фридлянд В.М. (1976) *Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР*. М.: Наука. 361 с.
- Соколова Т.А., Трофимов С.Я. (2009) Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен. Тула: Гриф и К. 172 с.
- Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А., Голодковская Г.А., Васильчук Ю.Г., Зиангиров Р.С. (2005) *Грунтоведение*. М.: МГУ, 1024 с.
- Шеуджен А.Х. (2020) *Агрохимия биогенных элементов*. Краснодар: КубГАУ. 223 с.
- Шешнищан С.С., Шешнищан Т.Л., Капитальчук И.П. (2017) Марганец, цинк, медь, молибден и селен в системе “почва–растение” в долине нижнего Днестра: ретроспектива и перспективы исследований. *Успехи современной науки*. **2**(10), 176–180.
- Adriano D.C. (1986) *Trace elements in the terrestrial environment*. N.Y.: Springer-Verlag, 533 p.
- Alloway B.J. (2008) *Zinc in Soils and Crop Nutrition* Second edition. Brussels, Paris: IZA, IFA, 136 p.
- Alloway B.J. (2013) Heavy metals and metalloids as micronutrients for plants and animals. In: *Heavy Metals in Soils. Env. Pollut.* **22**. 195–209.
- Antoniadis V., Shaheen S.M., Levizou E., Shahid M., Niazi N.K., Vithanage M., Ok Y.S., Bolan N., Rinklebe J. (2019) A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: Are they protective concerning health risk assessment? *Env. Int.* **127**, 819–847.
- Barman M., Datta S.P., Rattan R.K., Meena M.C. (2015) Chemical fractions and bioavailability of nickel in alluvial soils. *Plant Soil Environ.* **61**(1), 17–22.

- Brummer G.W. (1986) *Heavy metals species mobility and availability in soil*. Verlag, Berlin, Heidelberg: Springer. 169 p.
- Cancès B., Ponthieu M., Rouelle M., Aubry E. (2003) "Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results." *Geoderma*. (113), 341-355.
- IUSS Working Group WRB (2015). *World Reference Base for Soil Resources 2014, Update 2015. International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps. World Soil Resources Reports No. 106*, Rome: FAO. 192 p.
- Panova E.G., Oleinikova G.A., Matinyan N.N., Bakhmatova K.A. (2016) Chemical Composition of Water-Soluble Fraction in Soils on Glaciolacustrine Deposits of the Russian Plain. *Soil Chem.* **49**(6), 679-689.
- Rutkowska B., Szulc W. (2013) Effects of soil properties on copper speciation in soil solution. *J. Elem.* **18**(4), 695-703.
- Seta A.K., Karathanasis A.D. (1997) Stability and Transportability of Water-Dispersible Soil Colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (61), 604-611.
- Shein E., Devin B.A. (2007) Current problems in the study of colloidal transport in soil. *Eurasian Soil Sci.* **40**, 399-408.
- Wada K., Kakuto Y. (1980) Selective adsorption of zinc on halloysite. *Clays, clay miner.* **28**, 321-334.