## Том 68, Номер 9

ISSN 0016-7525 Сентябрь 2023



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



# СОДЕРЖАНИЕ

-

\_

## Том 68, номер 9, 2023

Особенности состава породообразующих минералов лампроитовых лав вулкана Гауссберг, Восточная Антарктида	
Н. А. Мигдисова, Н. М. Сущевская, М. В. Портнягин, Т. А. Шишкина, Д. В. Кузьмин, В. Г. Батанова	897
Новая версия уравнения для расчета насыщенных содержаний воды в силикатных расплавах	
Я. Ю. Гнучев, Д. А. Бычков, Е. В. Коптев-Дворников	926
Распределение и формы нахождения лантаноидов в системе магнетит (гематит)—гидротермальный раствор при 450°с и давлении 100 МПа	
Н. В. Смагунов, С. В. Липко, В. Л. Таусон, О. Ю. Белозерова, Д. Н. Бабкин	938
Геохимия высокофосфористого циркона из верхнерифейских песчаников Южного Тимана	
О. В. Гракова, С. Г. Скублов, Н. Ю. Никулова, О. Л. Галанкина	947
Углеводороды в литоральных осадках и маршевых почвах юго-западного побережья Баренцева моря	
А. В. Куршева, И. П. Моргунова, В. И. Петрова, И. В. Литвиненко	964
Определение микроэлементного состава черносланцевых пород и руд. Стандартные образцы состава СЛг-1 и СЧС-1	
О. А. Тютюнник, С. Н. Набиуллина, И. В. Кубракова	982

### ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ ЛАМПРОИТОВЫХ ЛАВ ВУЛКАНА ГАУССБЕРГ, ВОСТОЧНАЯ АНТАРКТИДА<sup>1</sup>

© 2023 г. Н. А. Мигдисова<sup>*a*, \*</sup>, Н. М. Сущевская<sup>*a*, \*\*</sup>, М. В. Портнягин<sup>*b*</sup>, Т. А. Шишкина<sup>*a*</sup>, Д. В. Кузьмин<sup>*c*</sup>, В. Г. Батанова<sup>*d*</sup>

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

<sup>b</sup>GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, Киль, ФРГ

<sup>с</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук ИГМ СО РАН, просп. Академика Коптюга, 3/1, Советский район, микрорайон Академгородок, Новосибирск, Россия

<sup>d</sup> Институт Наук о Земле ISTerre Institut des Sciences de la Terre ISTerre Université J. Fourier-CNRS Maison des Géosciences, Гренобль, Франция

\*e-mail: nat-mig@vandex.ru

\*\*e-mail: nadsus@gmail.com

Поступила в редакцию 23.06.2022 г. После доработки 18.11.2022 г. Принята к публикации 06.04.2023 г.

В работе представлены новые многочисленные данные по геохимическому составу вкрапленников оливина, клинопироксена, лейцита, а также включений шпинели в оливине и закалочного стекла из лампроитов вулкана Гауссберг (восточная Антарктида). Большинство вкрапленников оливина в лампроитах Гауссберга составляют высокомагнезиальные разности (*Fo*<sub>89,01</sub>) с повышенными содержаниями Ni (до 4900 ppm) и высоким Ni/Co отношением. По данным около 320 анализов клинопироксенов установлены две группы вкрапленников, относящихся к группе диопсида. Группа I состоит преимущественно из высокомагнезиальных разностей (Mg# > 80), в то время как клинопироксены группы II – менее магнезиальные (Мg# 52-80). Главное различие клинопироксенов двух групп проявляется в повышенных содержаниях  $Al_2O_3$ , FeO и пониженных TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO в составах группы II по сравнению с группой I, а также различных содержаниях редких элементов, что может отражать их кристаллизацию из разных типов первичных расплавов. По данным изучения около 550 зерен вкрапленников лейцита в лампроитах Гауссберга показано, что они отвечают идеальной стехиометрии лейцита K[AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] и при этом обогащены Na<sub>2</sub>O (0.05-0.35 мас. %), но обеднены К<sub>2</sub>О (19.9–20.9 мас. %) по сравнению с лейцитами из лампроитов других провинций. Содержание BaO достигает 0.3 мас. %, SrO – 0.04 мас. %. Содержание железа в большинстве вкрапленников лейцита варьирует в пределах 0.7-1.2 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом встречаются отдельные зерна с пониженными содержаниями Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<0.5 мас. %). В микролитах основной массы и каймах вкрапленников содержание железа может достигать 2.4 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что может свидетельствовать о более окисленных условиях в момент извержения лав. На основании изучения природных образцов, существующих экспериментальных данных и расчетных моделей были восстановлены порядок и условия кристаллизации лампроитов Гауссберга. Кристаллизация происходила в порядке: хромшпинелид → хромшпинелид + оливин → оливин + лейцит (±хромшпинелид) → оливин + лейцит + клинопироксен (±хромшпинелид). Близликвидусная ассоциация, представленная вкрапленниками высокомагнезиального оливина с включениями хромшпинелида, образовалась в диапазоне температур от 1180 до 1250°С. Дальнейшая кристаллизация расплава с формированием ассоциации минералов-вкрапленников оливин + лейцит + клинопироксен могла происходить при давлении ниже 2 ГПа и температурах 1070-1180°С, соответствующих присутствию воды в магматической системе. Оценки окислительно-восстановительных условий кристаллизации лампроитов, полученные с использованием разных оксибарометров, варьируют в широком лиапазоне: от OFM-0.5 до QFM + 2.3. Повышенные содержания Ni в ликвидусных оливинах Гауссберга свидетельствуют о высоких содержаниях никеля в источнике. Показано, что возможное формирование ультраще-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S001675252309008Х для авторизованных пользователей.

лочных магм в районе вулкана Гауссберг происходило в ходе плавления континентальной литосферы, которая была гетерогенна и включала в себя как перидотитовую мантию, так и фрагменты водосодержащих пироксенитов.

**Ключевые слова:** оливин, клинопироксен, лейцит, лампроиты, ультращелочные породы, Гауссберг, Антарктида, пироксенит, перидотит, окислительно-восстановительные условия, температура кристаллизации, мантийный источник

DOI: 10.31857/S001675252309008X, EDN: WPNYVM

#### введение

Лампроиты являются редкими ультращелочными магнезиальными породами, характеризующимися низкими значениями CaO,  $Al_2O_3$  и Na<sub>2</sub>O, повышенной магнезиальностью и высокими отношениями K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O (Foley et al., 1987; Jaques et al., 1984). Проявления лампроитового магматизма различного геологического возраста обнаружены во многих регионах Земли, например, к ним относятся Лейцит Хиллз (Вайоминг, США), Вест Кимберли (Австралия), ультракалиевые вулканиты Средиземноморского вулканического пояса, западной части Восточно-Африканского рифта и вулканических полей на северо-востоке Китая (Foley et al., 1987; Gupta, 2015). Особенный интерес к изучению этих пород вызван обнаружением алмазов в лампроитах Западной Австралии (Sobolev, 1976; Atkinson et al., 1984; Jaques et al., 1984).

Несмотря на достаточно широкое изучение проблемы образования лампроитов в течение последних десятилетий, однозначного взгляда на их происхождение не существует (Gupta, 2015). Образование лампроитов связывается с низкими степенями плавления обогащенной мантии, что объясняет их необычное обогащение несовместимыми редкими элементами в сравнении с другими ультраосновными мантийными породами (Sun et al., 2014; Murphy et al., 2002; Foley, Jenner, 2004). Многие вопросы остаются по-прежнему дискуссионными, такие, например, как глубина нахождения обогащенного мантийного источника, а именно: расположен ли он в пределах субконтинентальной литосферной мантии (SCLM) (Avanzinelli et al., 2008; Chen et al., 2007; Chu et al., 2013; Davies et al., 2006; Prelevic et al., 2008; Zhang et al., 1995; Zou et al., 2003), в астеносфере (Choi et al., 2006) или в переходной мантийной зоне (Kiritani et al., 2013; Murphy et al., 2002). Происхождение метасоматизирующих флюидов и/или расплавов, существенно обогащающих источник, связывается с вовлечением глубинной астеносферной мантии (МсКenzie, 1989; Zhang et al., 2000), зоной субдукции (Elburg, Foden, 1999), деламинированной субконтинентальной литосферной мантии (Choi et al., 2006), переходной мантийной зоной (Kiritani et al., 2013; Murphy et al., 2002) или деламинированной нижней континентальной коры (Chu et al., 2013).

В результате экспериментов по плавлению ультраосновных пород, богатых водосодержащими минералами (флогопитом или К-рихтеритом) с присутствием акцессорных ильменита, рутила или апатита, проведенных при 1.5 и 5 ГПа, были получены расплавы лампроитового состава (Foley et al., 2022). Эти эксперименты показали, что важными компонентами мантийного источника большинства магматических пород должны являться водосодержашие пироксениты с различными акцессорными фазами (Foley et al., 2022). Формирующиеся при их плавлении глубинные высококалиевые расплавы могут изменять состав в ходе реакционного взаимодействия с вмещающими мантийными породами перидотитового состава. Это может привести к образованию вулканических пород базальтового состава с характеристиками перидотитового источника вследствие разбавления исходного вклада водосодержащих пироксенитов, даже если температура в области плавления мантии остается значительно ниже точки плавления перидотита (Folev et al., 2022). Возможность протекания подобных процессов изменения составов магм в ходе их движения от мантийного источника к поверхности усложняет нахождение однозначного ответа на вопрос о происхождении тех или иных первичных лампроитовых магм. Кроме того, следует учитывать неоднородность кратонной мантии как в региональном, так и в локальном масштабах, например, возможность присутствия участков с "жилами" расплавов разных стадий плавления. Подобная локальная неоднородность была выявлена для источника щелочных магм района Алданского щита (Chavka et al., 2020). Поэтому мы считаем, что вопрос о составах источника и первичных ультращелочных магм должен решаться в каждом конкретном случае индивидуально с учетом истории образования данной континентальной области. В общем случае происхождение лампроитов связывается с плавлением переработанного древнего сублитосферного вещества кратонов протерозойско-палеозойского возраста в присутствии существенно водного флюида при низкой активности CO<sub>2</sub> (Edgar, Mitchell, 1997; Foley, Jenner, 2004; Сущевская и др., 2014).

Лампроиты вулкана Гауссберга (восточная Антарктида) — это единственное проявление на Земле данного типа пород в виде пиллоу-лав, извержение



**Рис. 1.** Расположение станций отбора изученных образцов на топографической схеме горы Гауссберг (Сущевская и др., 2014). Точки наблюдения (тн) 1–3, 15-24 располагаются у подножия южного склона вулкана и не видны на представленной схеме опробования. Распределение изученных образцов по точкам наблюдения (тн): тн 1 – образец 458 (ОГ2); тн 2 – образцы 459 (ОГ3), 460 (ОГ4), 461 (ОГ5); тн 4 – образцы 462 (ОГ6), 464 (ОГ8), тн 5 – образец 465 (ОГ9); тн 7 – образцы 468 (Г12), 469 (Г13), 470 (Г14), 482 (Г26); тн 8 – образец 471 (Г15); тн 10 – образцы 475 (Г19), 476 (Г20); тн 11 – образец 477 (Г21); тн 13 – образец 479 (Г23); тн 14 – образец 480 (Г24). Серыми прямоугольниками показаны станции отбора проб в Австралийских экспедициях (Sheraton, Cundari, 1980).

которых происходило в подледных условиях, при этом они являются самыми молодыми лампроитами из известных на Земле (56000 ± 5000 лет, Tingev et al., 1983) (рис. 1). Первоначально эти породы были названы лейцититами благодаря присутствию вкрапленников лейцита, но в настоящее время в соответствии с классификацией **IUGS** (International Union of Geological Sciences) принято название лампроиты или лейцитовые лампроиты (Smellie, Collerson, 2020). Уникальность ультращелочных пород Гауссберга, существенно обогащенных  $K_2O$  (до 11–12 мас. %), делает их важным петрологическим объектом для изучения, особенно с учетом влияния избытка щелочей в исходных расплавах на температуру генерации и последующей кристаллизации основных магм. По классификации Фолли с соавторами (Foley et al., 1987) лампроиты Гауссберга подобно лампроитам Западного Кимберли относятся к группе расплавов, характеризующейся низкими содержаниями CaO, A12O3 и Na2O, высокой магнезиальностью и высокими К<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Последние данные, основанные на изотопии Мд и Zn, показали, что происхождение лампроитов Гауссберга может быть связано с плавлением суб-

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

континентальной мантии, метасоматизированной карбонатными расплавами, либо содержащей субдуцированные карбонат-содержащие осадки после плавления в мантийной переходной зоне (Liu et al., 2022).

Настоящая работа посвящена детальному изучению ассоциации минералов-вкрапленников лампроитов г. Гауссберг, полученных в ходе 2-ой Советской Антарктической экспедиции 1956-1958 гг. (Vyalov, Sobolev, 1959). С этой целью нами были определены содержания главных и редких элементов в основных минеральных фазах: оливине, клинопироксене, лейците и шпинели, а также в закалочных стеклах, с применением современных аналитических методов, что позволило дополнить и существенно расширить результаты предыдущих исследований минералогии лав Гауссберга (Foley, 1985: Foley, Jenner, 2004: Salvioli-Mariani et al., 2004). Одними из главных задач исследования было проведение оценки физикохимических условий, восстановление порядка кристаллизации высококалиевых магм Гауссберга, а также оценки вклада пироксенитов в мантийный источник лампроитовых расплавов на основании полученных аналитических данных.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ВУЛКАНА ГАУССБЕРГ

Гора Гауссберг (рис. 1), расположенная на восточном побережье Земли Принцессы Елизаветы (Земля Вильгельма II) (координаты 66°47' ю.ш., 89°18' в.д.), образована при подледном извержении вулкана и представляет собой изолированный конус высотой примерно 370 м (Golynsky, Golynsky, 2007). Поверхность вулкана покрыта пиллоу-лавами, в которых размеры отдельных подушек достигают 0.5-2 м в поперечнике и нередко имеют хорошо сохраненную черную стекловатую закалочную корку толщиной 3-5 см, а также обломками лав или туфобрекчиями. Вулкан был обнаружен в 1902 г. в ходе Немецкой Антарктической экспедиции судна "Гаусс", в честь которого и получил название вулкан (Von Drygalski, 1989). Позже в этом районе проводились исследования первой и второй Советских Антарктических экспедиций 1955–1958 гг. (Vyalov, Sobolev, 1959; Glebovsky, 1959), а также в ходе Австралийских Антарктических экспедиций в 1977, 1987 и 1997 гг. (Sheraton, Cundari, 1980; Golynsky, Golynsky, 2007).

По данным радиоэхолокации и системы RADARSAT известно, что вулкан Гауссберг является одной из структур хребта Гауссберг, который имеет протяженность более 500 км (Golynsky, Golynsky, 2007). Подводная часть хребта простирается до вулканических структур острова Кергелен, а наземная на побережье Антарктиды – до горы Браун (Лейченков, Гусева, 2006). Предполагаемый рифт Гауссберг, на котором расположены вулканические постройки, вероятно, был заложен одновременно с грабеном Ламберта и является частью рифтовой системы Ламберта (Лейченков, Гусева, 2006; Golynsky, Golynsky, 2007).

В соответствии с датировками, проведенными K-Ar методом, лампроиты Гауссберга сформировались в позднеплейстоценовое время (56000  $\pm$   $\pm$  5000 лет, Tingey et al., 1983).

Предыдущие исследования состава лав вулкана Гауссберг показали, что образцы пиллоу-лав, отобранные в разных точках вулкана и принадлежащие разным лавовым потокам, имеют близкий химический состав, варьирующий в узких пределах и представляют собой высококалиевые (11– 12 мас. %  $K_2O$ ), экстремально обогащенные редкими элементами породы, отвечающие по составу лампроитам. (Sheraton, Cundari, 1980; Sheraton, 1981; Murphy et al., 2002; Сущевская и др., 2014).

Изотопный состав Sr и Nd лампроитовых лав вулкана Гауссберг свидетельствует о чрезвычайно высоком обогащении мантийного источника (Williams et al., 1992; Nelson et al., 1986; Murphy et al., 2002; Сущевская и др., 2014). Первичный состав неодима в единицах эпсилон изменяется от -13до -15 (єNd), а <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr от 0.7092 до 0.7109. Со-

гласно работе (Nelson et al., 1986) возраст обогащения для источника расплавов лампроитов г. Гауссберг оценивается в 1.4–1.8 млрд лет при использовании U-Th-Pb изотопной системы. По мнению Нельсона с соавторами (Nelson et al., 1986) лампроиты были выплавлены из чрезвычайно древнего мантийного источника, который имел высокое U/Pb отношение на ранней стадии эволюции, и более молодого источника, с пониженными значениями U/Pb, которые типичны для толеитовых расплавов океана (MORB, mid ocean ridge basalts) на поздней стадии. На основании вариаций изотопных отношений Рь лампроитов вулкана Гауссберг было показано, что в формировании их мантийного источника участвовало вещество древнего источника, обедненного литофильными элементами, т.е. ураном (низкая величина U/Pb), что привело к низким величинам <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb отношения, но обогащенного <sup>207</sup>Pb и <sup>208</sup>Рb (Сущевская и др., 2014). Это может быть вызвано добавкой в источник "древнего" урана (в котором доля <sup>235</sup>U существенно больше, чем в современном уране) и тория.

#### ИЗУЧЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе были изучены составы минеральных и стекловатых фаз в 16 образцах лампроитов г. Гауссберг, химический и изотопный состав которых был описан ранее в работе Сущевской Н.М. с соавторами (2014). Большинство изученных образцов имеют близкие петрографические черты, минералогический и химический состав. Однородность составов позволяет рассматривать геохимические характеристики лав Гауссберга в совокупности, не разделяя на группы, что было отмечено и в предыдущих исследованиях (Sheraton, Cundari, 1980; Murphy et al., 2002).

Образцы пород представляли собой фрагменты неизмененных подушечных лав массой 1-2 кг со стекловатой, афанитовой или порфировой структурой. Лавы пористые, размеры пор увеличиваются от края к ядру подушек. Модальный состав типичных лампроитов Гауссберга представлен вкрапленниками оливина (10%), клинопироксена (5%), лейцита (20-40%), а также стекловатой или афанитовой основной массой (30-60%) (рис. 2а, 26, 3, 4). Типичный размер минералов-вкрапленников составляет 0.3-2 мм. Вкрапленники встречаются как в виде отдельных идиоморфных и субидиоморфных зерен, так и в виде гломеропорфировых сростков (рис. 2в, 2г). Во вкрапленниках оливина содержатся включения хромшпинелида (рис. 2е). В лейците и оливине присутствуют стекловатые расплавные включения (рис. 26, 2г). Основная масса пород сложена закалочным стеклом и микролитами лейцита, клинопироксена, флогопита, апатита (рис. 2а, 2б). В некоторых образ-



**Рис. 2.** Минералого-петрографические особенности лампроитов Гауссберга (образцы 458 и 1/5) (микрофотографии шлифов в проходящем свете без анализатора). (а) Общий вид породы (образец #458): вкрапленники и микровкрапленники оливина и лейцита, а также поры, распределенные в тонкораскристаллизованной основной массе, состоящей из микролитов лейцита, клинопироксена, с возможным присутствием апатита. (б) Основная масса породы (образец #1/5): микролиты лейцита, клинопироксена и флогопита. Микровкрапленник лейцита содержит расплавное включение. (в–г) Сростки вкрапленников лейцита, оливина и клинопироксена (образцы 458 и #1/5). (е) Микровкрапленник оливина с включениями хромшпинелида. (д) Сросток крупного вкрапленника лейцита, со следами вторичных изменений и вкрапленников клинопироксена зеленого цвета (образец #1/5). Условные обозначения: OI – Оливин, Lc – лейцит, Срх – клинопироксен, Sp – хромшпинелид, MI – расплавное (стекловатое) включение,*Phl*– флогопит. Дополнительные микрофотографии лампроитов Гауссберга приведены в приложении 1.

цах встречаются крупные зерна лейцита (до 2 мм) неправильной формы со следами вторичных изменений, часто в срастании с кристаллами клинопироксена зеленого цвета (рис. 2е, приложение 1).

Для аналитических исследований были изготовлены шашки диаметром 2.5 см из эпоксидной смолы с зернами минералов-вкрапленников и фрагментами закалочного стекла, отобранными из раздробленных образцов лампроитов Гауссберга (фракция 0.25—1 мм). Более 390 вкрапленников оливина (приложение 2, табл. S2,), 320 зерен клинопироксена (приложение 2, табл. S3a, b, c,), 550 зерен лейцита (приложение 2, табл. S4,) и закалочное стекло (около 30 анализов) в изученных образцах были проанализированы в Институте химии им. Макса Планка в Майнце, Германия (Max Plank Institute for Chemistry, Mainz, Germany or MPI-Mainz) на рентгеновском микроанализаторе с электронным зондом Jeol JXA 8200 Superprobe. Составы оливинов анализировались при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 300 наноампер по процедуре, разработанной А.В. Соболевым с

соавторами (Sobolev et al., 2007; Batanova et al., 2011). В ходе измерений для элементов Ni, Ca, Mn, Al, Ті, Сг, и Со погрешность 26 составила 20–30 ppm и 0.02 мол. % для форстеритового компонента оливина. Составы шпинели измерялись при 20 кВ и силе тока 80 наноампер. Для калибровки использован синтетический стандарт Р&Н Developments Ltd., Calibration Standards for Electron Probe Microanalysis, Standard Block GEO для всех элементов, кроме Mn, для которого использовался в качестве стандарта родонит. Составы клинопироксена и лейцита определены по обычной методике при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 20 наноампер. В качестве стандартов использовались международные природные минералы из коллекции Смитсоновского института США, г. Вашингтон (Jarosewich et al., 1980). Для всех минералов была применена процедура коррекции результатов ZAF.

Часть анализов оливина, а также включения шпинели (15 анализов) во вкрапленниках оливина (приложение 2, табл. S5), была выполнена на микрозонде JEOL JXA 8230 в Институте Наук о Земле ISTerre, Университет Гренобль-Альпы по методике высокоточного определения элементов-примесей (Batanova et al., 2015). По этой метолике в зернах оливина в дополнение к макрокомпонентам Mg, Fe, Si измерялись концентрации примесных элементов Na, Al, P, Ca, Ti, Ni, Mn Zn, Cr и Co. Применялись следующие параметры анализа: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда измерялся на чашке Фарадея 900 нА. Измерение примесных элементов производилось на пяти спектрометрах с дисперсией по длинам волн, главных элементов – на энерго-дисперсионном спектрометре. Время анализа одной точки составляло 12 мин. Вместе с образцами через каждые 30 точек производилось 3-х кратное измерение оливина Сан Карлос USNM 111312/44 (Jarosewich et al., 1980), используемого в качестве контрольного образца. Это позволяло контролировать и корректировать дрифт прибора. Воспроизводимость анализа, оцененная на контрольном образце оливина как 2 стандартных отклонения от среднего, для большинства примесных элементов составляет 4-10 ppm, для натрия 15 ppm, а для главных элементов 300 ррт.

Содержания элементов-примесей в клинопироксенах и части зерен оливина определялись в Институте химии им. Макса Планка в Майнце, Германия методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с лазерным пробоотбором вещества LA-ICP-MS на приборе Thermo Finnigan Element 2 с лазерной приставкой New Wave, Merchantek UP213 длина волны 213 нм. Диаметр лазерного пучка составлял 80 нм. Смесь гелия и аргона использовалась в качестве газа-переносчика из лазерной приставки в масс-спектрометр. Анализ фона длился 20 с, са-

мого образца – 80–100 с. Стекла KL2-G и NIST 612 использованы в качестве стандартов. При пересчете интенсивностей для клинопироксенов для внутреннего стандарта были взяты полученные на микрозонде содержания кальция. Точность измерений для большинства элементов составляла не менее 4% (Batanova et al., 2015). Содержания элементов-примесей в оливине также определялось методом LA-ICP-MS в институте GEOMAR г. Киль, ФРГ. Анализы проводились на масс-спектрометре Agilent 7500s, совмещенном с системой лазерной абляции GeolasPro Cogerent. Диаметр лазерного пучка составлял 60 микрон. Остальные условия анализа и стандартизации были аналогичны описанным в работе (Sobolev et al., 2016).

Анализы закалочных стекол (приложение 2, табл. S1) проводились методами электронномикрозондового анализа в Институте химии им. Макса Планка в Майнце, Германия (Max Plank Institute for Chemistry, Mainz, Germany or MPI-Mainz) на рентгеновском микроанализаторе с электронным зондом Jeol JXA 8200 Superprobe, а также методом LA-ICP-MS в институте GEOMAR г. Киль, ФРГ по методике, описанной в работе (Sobolev et al., 2016).

# СОСТАВЫ ЗАКАЛОЧНЫХ СТЕКОЛ И МИНЕРАЛОВ-ВКРАПЛЕННИКОВ

#### Закалочное стекло

Ценность лампроитов Гауссберга, как уникального объекта ультращелочных магм, в частности, заключается в наличии свежих закалочных стекол, образованных в результате подледного извержения. Составы закалочных стекол, определенные в настоящей работе, и валовые составы изученных образцов, опубликованные в статье Сущевская и др. (2014) приведены в таблице S1 (приложение 2) и на рис. 5, 6, 7. Как было сказано выше, валовые составы лампроитов Гауссберга варьируют в достаточно узких пределах (51.5-53.5 мас. % SiO<sub>2</sub>, 7.5-8.3 мас. % MgO) (рис. 5). Однородность валовых составов лав Гауссберга в отличие от стекол, скорее всего, может отражать незначительность вклада процессов кристаллизации и отсадки вкрапленников из расплава на ранних стадиях подъема магм. Это привело к отсутствию тренда дифференциации пород, в отличие от других лампроитовых серий, например, Вест Кимберли (западная Австралия) и Лейцит Хиллз (Вайоминг, США) (Murphy et al., 2002). При этом составы закалочных стекол в лавах Гауссберга образуют тренд дифференциации от относительно примитивных составов (51.5 мас. % SiO<sub>2</sub>, 6.7 мас. % MgO) до более продвинутых (56.8 мас. % SiO<sub>2</sub>, 1.6 мас. % МдО) (рис. 5).



**Рис. 3.** Изображения участка образца #475, полученные с использованием электронного микрозонда. (а), (б), (в) карты распределения Al, Fe и Ca, (д) изображение в режиме регистрации отраженных электронов (BSE). Отмечены минералы-вкрапленники: оливин (*Ol*), клинопироксен (*Cpx*) и лейцит (*Lc*) в слабораскристаллизованной основной массе, сложенной закалочным стеклом (Glass) с микролитами.

В стеклах лампроитов Гауссберга отмечаются достаточно высокие содержания летучих компонентов (рис. 6). Закономерное снижение концентрации фосфора (от 1.9 до 0.7 мас.  $\% P_2O_5$ ) при дифференциации остаточного расплава можно объяснить кристаллизацией апатита. Сера и хлор, наоборот, показывают тренды увеличения содержаний (от 0.02 до 1.0 мас. % S и от 0.13 до 0.27 мас. % Cl) при эволюции состава расплава. Подобные тренды могут свидетельствовать о накоплении этих летучих компонентов в расплаве в промежуточных очагах и последующей быстрой закалке при излиянии магм на поверхность.

По содержаниям редких литофильных элементов составы закалочных стекол наследуют характерные черты валовых составов лампроитов Гауссберга. На диаграммах распределения концентраций литофильных элементов, нормированных к составу примитивной мантии, отмечаются максимумы по содержанию Ba, La, Pb, Sr, Zr и Hf и минимумы U, Nb, Ta и Sm (рис. 7).

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

#### Оливин

Вкрапленники оливина в лампроитах Гауссберга, как правило, бесцветны, иногда имеют слабый желтоватый оттенок. В некоторых вкрапленниках оливина содержатся стекловатые расплавные включения или включения хромшпинелида (рис. 2e).

Изучение методами оптической микроскопии и микрозондового анализа показало отсутствие зональности оливинов по содержанию основных и редких элементов (кроме фосфора), при этом выделяется кайма, состав которой отличается от центра зерна (рис. 3). На рис. 8 приведены карты распределения химических элементов типичного зерна оливина в лампроитах Гауссберга. Видно, что состав зерна гомогенен, только самая кайма несколько обогащена Са и Fe, что может свидетельствовать о ее кристаллизации из более дифференцированного расплава или об изменении состава краевой части оливина при переуравновешивании с остаточным расплавом. Однако по



**Рис. 4.** Изображения основной массы в изученных образцах лампроитов вулкана Гауссберг, полученные в режиме регистрации отраженных электронов (BSE). (а–б) Образец #461: в стекловатой массе (Glass) распределены микролиты лейцита (*Lc*), диопсида (*Di*), и флогопита (*Phl*). (в) Образец #475: в стекловатой массе (Glass) распределены микролиты лейцита (*Lc*), диопсида (*Di*) и апатита (*Ap*); (г) образец #479: участок образца на границе закалочного стекла (Glass) и афанитовой основной массы. Округлое отверстие – кратер после анализа стекла методом LA-ICP-MS.

содержанию фосфора наблюдается многократно повторяющаяся осцилляторная зональность, которая может свидетельствовать о разной скорости роста зерна на разных этапах кристаллизации (обогащенные фосфором зоны образуются во время быстрого роста кристалла) (Milman-Barris et al., 2008). Отсутствие зональности в содержаниях других трехвалентных катионов в зерне оливина (Cr и Al) может свидетельствовать об относительно длительном нахождении вкрапленников в горячей магме, в результате чего произошло выравнивание концентраций этих элементов в пределах зерна, также как и для двухвалентных катионов (Milman-Barris et al., 2008). При этом зональность по содержанию фосфора сохранилась вследствие очень низких скоростей диффузии для данного элемента в оливине (Milman-Barris et al., 2008).

По результатам около 400 анализов отобранных вкрапленников зерен оливина установлено, что практически 95% выборки составляют высокомагнезиальные оливины  $Fo_{89-91}$  (табл. S2, приложение 2). Хотя в выборке присутствуют и редкие более железистые вкрапленники оливина (до Fo<sub>84</sub>), что свидетельствует о фракционировании расплавов.

Вариации содержаний элементов-примесей в оливинах Гауссберга демонстрируют закономерные изменения, отвечающие эволюции расплава в ходе кристаллизации. Отмечаются тренды накопления Мп от 1100 до 3000 ррт, Со от 110 до 180 ppm и тренды падения содержаний Ni от 4800 до 1800 ppm, Cr от 500 до 100 ppm (рис. 9). Для выявления особенностей состава вкрапленников оливина лампроитов Гауссберга проведено сравнение с литературными данными по другим характерным геологическим объектам. На рис. 9 приведены составы оливинов из пикритовых лав и лерцолитовых включений в лавах щелочной провинции Джетти, расположенной в Восточной Антарктиде и связанной с проявлением магматизма под воздействием плюма Кергелен около 117-110 млн лет (Сущевская и др., 2018). Приведенные для сравнения породы высокомагнезиальной ультращелочной ассоциации Джетти, содержащие около 20-25% оливина, около 1-2% пироксена, около 5% титаномагнетита с варьирующей примесью флогопита и карбонатных мине-



**Рис. 5.** Содержания главных петрогенных элементов в закалочных стеклах и породах вулкана Гауссберг. Стекла – данные этой работы. Породы – данные из работы Сущевская и др. (2014). Также приведены составы закалочных стекол и пород по литературным данным (Sheraton, Cundari, 1980; Sheraton, 1985; Murphy et al., 2002; Foley, Jenner, 2004; Salvioli-Mariani et al., 2004).



**Рис. 6.** Содержания летучих компонентов в закалочных стеклах вулкана Гауссберг в зависимости от содержания MgO (мас. %). Приведены данные нашей работы и литературные данные (Sheraton, Cundari, 1980; Foley, Jenner, 2004; Salv-ioli-Mariani et al., 2004).

ралов, образовались в результате плавления метасоматизированной континентальной мантии при T около 1270°C и на глубинах около 130–140 км (Сущевская и др., 2017). Лерцолитовые мантийные включения в щелочных лавах Джетти отражают состав континентальной мантии Восточной Антарктиды (Сущевская и др., 2017). На рис. 9 также приведены вариации оливинов из основных магм толеитов Южной Атлантики (PetDB, показаны полем) и траппов Земли Королевы Мол (Антарктида) (Grantham et al., 1996). Можно отметить, что оливины Гауссберга отличаются от других объектов повышенными содержаниями Ni и высокими Ni/Co отношениями. По сравнению с оливинами щелочной провинции Джетти они характеризуются повышенными содержаниями Ni и Ca, и пониженными концентрациями Al.

При этом встречаются единичные высокомагнезиальные оливины, отличающиеся пониженными содержаниями кальция (меньше 1000 ppm Ca) и алюминия (меньше 20 ppm Al), близкими к их содержаниям в оливинах из мантийных включений оазиса Джетти (рис. 9). Наиболее магнезиальные оливины Гауссберга имеют повышенные содержания Са (около 1000 ppm) по сравнению с оливинами Джетти (500 ppm), но ниже, чем содержания Са в оливинах трапповой провинции Антарктиды (1800 ppm). Значения Мп и Мп/Fe для оливинов Гауссберга также выше, чем в оливинах щелочных пикритов и лерцолитовых включений в них оазиса Джетти, но отличаются пониженными значениями от оливинов траппов Земли Королевы Мод. Уровень отношения NiO/CoO в магнезиальных оливинах Гауссберга (~40) значительно более высокий, чем в щелочных пикритах Джетти (~20). В оливине  $Fo_{89}$  и ниже этот показатель резко снижается, приближаясь к 15, что близко к значениям этих отношений в оливинах Джетти (рис. 9).

На рис. 10 показаны вариации содержаний Li, Ti, Zn и V/Sc в изученных образцах. Оливины лампроитов Гауссберга отличаются более низкими содержаниями Li (~5 ppm) по сравнению с данными по средиземноморским оливинам, но более высокими по сравнению с оливинами из базальтов океанических островов (0–3 ppm) (Foley et al., 2013). По данным (Foley et al., 2013) повышенные содержания Li (от 10 до 45 ppm) в щелоч-



**Рис.** 7. Содержания литофильных элементов (а) и редкоземельных элементов (б) в закалочных стеклах и породах г. Гауссберг, нормированные на состав примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989). Стекла – данные этой работы. Породы – данные из работы Сущевская и др. (2014).

ных базальтах Средиземноморского вулканического пояса могут быть связаны с примесью в источнике континентальных осадков. При этом содержание Li в оливинах перидотитов не превышает 1–5 ppm, обычно составляя 2 ppm (Foley et al., 2013).

Содержание цинка в оливинах лампроитов Гауссберга колеблется в узком диапазоне от 130 до 160 ppm, в то время как в оливинах средиземноморских лампроитов концентрации цинка составляют от 100 до 300 ppm. Содержание титана в оливинах Гауссберга составляет от 80 до 120 ppm, что соответствует диапазону составов средиземноморских оливинов (от 40 до 120 ppm), но ниже, чем в оливинах обычных континентальных базальтов или базальтов внутриплитного магматизма (Prelevic, Foley, 2007; Prelevic et al., 2013). Значения V/Sc в оливинах Гауссберга составляет 0.8–0.9,

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

что ниже диапазона V/Sc (от 1 до 5), характеризующего оливины щелочных пород Средиземноморья.

#### Клинопироксен

В нашей работе было изучено около 330 отдельных вкрапленников клинопироксена из образцов со всех станций отбора. Вкрапленники клинопироксена в породах Гауссберга представлены довольно крупными зеленоватыми субидиоморфными зернами до 2 мм. Составы клинопироксеновых вкрапленников лежат в широком диапазоне по магнезиальности (Mg#) от 92 до 52 (табл. S3a, b, c, приложение 2). Большую часть (около 90%) составляют клинопироксены повышенной магнезиальности (Mg# = 88–92). Диапазоны вариаций главных компонентов в клинопироксенах различных станций пробоотбора близки



**Рис. 8.** Изображения типичного вкрапленника оливина из лампроитов Гауссберга (образец #469-4), полученные с использованием электронного микрозонда. (а) изображение в режиме регистрации отраженных электронов (BSE). (б–е) карты распределения элементов Al, Ca, Cr, Fe и P. В оливине содержится удлиненное стекловатое включение. В более высоком разрешении данные изображения приведены в приложении 4.

между собой. Зональность во вкрапленниках клинопироксена не наблюдается, однако встречаются единичные зерна, в которых выделяется ядро с повышенным содержанием Fe и Al, окруженное оторочкой более магнезиального состава (рис. 3, приложение 1). На основании характерных различий в содержаниях ряда химических элементов можно выделить две группы клинопироксенов: группа I – основная генерация вкрапленников клинопироксена и группа II – малочисленные зерна клинопироксена, часто слагающие центральные части крупных вкрапленников ("зеленые ядра") (рис.3). Группа I состоит преимущественно из высокомагнезиальных разностей (Mg# > 80, хотя в некоторых зернах, отнесенныхнами к этой группе, отмечается Мg# до 69.5), с содержанием MgO на уровне 13-19 мас. %, и отличается повышенными содержаниями TiO<sub>2</sub> (от 0.6 до 1.7 мас. %), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (от 0.05 до 1.2 мас. %), NiO (0.02-0.07 мас. %) и пониженными содержаниями FeO (2.5–5 мас. %) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (менее 1.2 мас. %). Группа II в основном представлена менее магнезиальными клинопироксенами (Mg# 52-83) с содержанием MgO от 10 до 16 мас. %. Она отличается от группы I повышенным содержанием  $Al_2O_3$ (от 0.7 до 4.5 мас. %), FeO (от 2 до 16 мас. %) при пониженных содержаниях  $TiO_2$  (0.1–0.6 мас. %), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ниже 0.1 мас. %) и NiO (ниже 0.02 мас. %) (рис.11). Концентрации CaO в группе I варьируют в диапазоне от 20.5 до 24 мас. %, примерно такой

же диапазон характерен и для группы II. Содержания Na<sub>2</sub>O в клинопироксенах группы I (0.05-0.50 мас. % Na<sub>2</sub>O) в целом ниже, чем в клинопироксенах группы II (0.56-0.95 мас. % Na<sub>2</sub>O), хотя в отдельных зернах достигает 1.2–1.8 мас. % Na<sub>2</sub>O (рис. 11е) Средний состав, пересчитанный на миналы, клинопироксенов группы I выражается как Еп<sub>50.7</sub>Wo<sub>44.3</sub>Fs<sub>5</sub>, а группы II – Еп<sub>42.6</sub>Wo<sub>41.4</sub>Fs<sub>16</sub> (приложение 2, табл. S3a, b). Согласно современной классификации (Morimoto et al., 1988) обе группы клинопироксенов относятся к полю диопсида, хотя в предыдущих работах по исследованию минералогии лампроитов Гауссберга подобные более железистые ядра пироксенов назывались салитовыми, согласно более ранней классификации (Foley, Jenner, 2004; Poldervvart, Hess, 1951).

По содержанию основных элементов клинопироксены группы I лампроитов Гауссберга близки к составам вкрапленников высококалиевых пород провинций Лейцит Хиллз, Вайоминг, США и вайомингитов Вест Кимберли (западная Австралия) (Gupta, Yagi, 1980). При этом они отличаются от клинопироксенов пород Антарктиды (щелочные базальты побережья Хоббс и траппы Земли королевы Мод) более низкими содержаниями глинозема (рис. 11а). Клинопироксены второй группы Гауссберга по содержаниям Ті, Сг и Аl ближе к фракционированным составам клинопироксенов Антарктиды (рис. 11а, 11б).



**Рис. 9.** Содержание Ni, Mn, Co, Cr, Ca, Al и вариации характеристических отношений Ni/Co и 100\*Mn/Fe относительно форстеритового компонента (*Fo*) в оливиновых вкрапленниках лампроитов Гауссберга в сравнении с оливинами щелочных пикритов и лерцолитов оазиса Джетти (Сущевская и др., 2018), толеитов Южной Атлантики (PetDB, показаны полем) и траппов Земли Королевы Мод (Grantham et al., 1996). Значения Ni/Co отношения для BSE, ядра и хондритов приведены по данным (Sobolev et al., 2007).



**Рис. 10.** Содержания Li, Zn, Ti и отношения V/Sc в оливиновых вкрапленниках лампроитов Гауссберга в сравнении с оливинами из лампроитов средиземноморского пояса (Средиземноморские лампроиты (Prelevic, Foley, 2007), континентальные лампроиты (Prelevic et al., 2013)).

Содержания редких элементов в клинопироксенах Гауссберга приведены в табл. S3с (приложение 2). Содержание примесных элементов в клинопироксене группы II принципиально отличается от составов группы I, что еще раз подтверждает отсутствие генетической взаимосвязи между двумя группами клинопироксенов. При этом стоит отметить, что в пределах группы I характер распределения редких элементов во вкрапленниках клинопироксена весьма однороден, за исключением нескольких анализов (рис. 12). Содержания литофильных элементов (например, Zr, La, V, Sc, Nb) во вкрапленниках клинопироксенов значимо коррелируют между собой, хотя с главными элементами такой корреляции не наблюдается (приложение 3).

По содержанию элементов-примесей клинопироксены Гауссберга принципиально отличаются от клинопироксенов других вулканитов Антарктиды. По сравнению с клинопироксенами трапповых базальтов Земли Королевы Мод и щелочных базальтов побережья Хоббс (Мигдисова и др., 2004) в клинопироксенах Гауссберга выше содержания средних и ниже содержания тяжелых редкоземельных элементов (РЗЭ) (рис. 12). Данная особенность возможна связана с тем, что в ультращелочных породах позиция М2 в кристаллической структуре клинопироксена больше, чем в клинопироксенах из базальтовых расплавов и, соответственно, предоставляется большая возможность занять ее для сильно несовместимых элементов с большим ионным радиусом (Carbonin et al., 1989). Характеристическими особенностями нормированных на состав примитивной мантии спектров литофильных элементов клинопироксенов группы I Гауссберга являются минимумы Zr-Hf, Pb и Ti и максимумы Eu, La-Ce и Th. Двойной минимум Zr-Hf может быть связан с тем, что расплавы были пересыщены щелочами, с которыми Zr и Hf могут образовывать комплексы, что препятствует вхождению этих элементов в структуру клинопироксена (Foley, Jenner, 2004; Ellison, Hess, 1994).

Характерными особенностями спектра зерна из группы II являются резкие минимумы Sr, Ba, резкие максимумы Th-U и Pb, а также отсутствие минимума Zr-Hf и резкого обеднения тяжелыми редкими землями, типичного для остальных спек-



**Рис. 11.** Вариации содержаний основных оксидов и магнезиальности (Mg# = 100 (MgO/40.319)/((MgO/40.319) + (FeO/71.847)) для вкрапленников клинопироксенов лампроитов Гауссберга по данным настоящей работы и литературным данным ("диопсид" – Foley, 1985; Foley, Jenner, 2004; Salvioli-Mariani, 2004). На основании исследований данной работы выделены составы групп I и II вкрапленников клинопироксена в лампроитах Гауссберга. Показаны составы "зеленых ядер" клинопироксенов в лампроитах Гауссберга по данным (Foley, 1985; Foley, Jenner, 2004). Для сравнения нанесены составы вкрапленников клинопироксена щелочных базальтов района Хоббс шелочной провинции Антарктиды, мезозойских траппов Земли Королевы Мод (Hart et al., 1997; Мигдисова и др., 2004) и вайомингитов Вест Кимберли (западная Австралия) (Gupta, Yagi, 1980) и Лейцит Хиллз (Вайоминг, США) (Gupta, Yagi, 1980; Barton, Bergen, 1981). Для лейцититов Лейцит Холлз отдельно показаны основной группы вкрапленников ("диопсид") и "зеленых ядер" клинопироксенов (Barton, Bergen, 1981).



**Рис. 12.** Распределение редких и литофильных элементов во вкрапленниках клинопироксена лампроитов Гауссберга по данным нашей работы и Foley, Jenner (2004). Выделены значения для клинопироксенов групп I и II, а также отдельно показан анализ зерна 475-26, относящийся к группе I. Для сравнения приведены данные для вкрапленников клинопироксенов щелочной провинции Антарктиды – побережья Хоббс и мезозойских траппов Земли Королевы Мод (Мигдисова и др., 2004). Концентрации элементов нормированы к концентрациям в примитивной мантии по Sun and McDonough (1989).

тров клинопироксенов Гауссберга. Нормированный спектр клинопироксена группы II более сходен с составами вкрапленников трапповых базальтов Земли Королевы Мод и щелочных базальтов побережья Хоббс (Мигдисова и др., 2004) (рис. 12).

Выделение двух групп клинопироксенов, а именно присутствие "салитовых" или "зеленых ядер" с повышенными содержаниями FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O наряду с более светлоокрашенными вкрапленниками низкожелезистого клинопироксена диопсидового состава отмечалось ранее в лампроитах Гауссберга и других ультракалиевых вулканических породах (Gupta, 2015). В работах Foley (1985) и Foley, Jenner (2004) описано, что некоторые вкрапленники клинопироксена Гауссберга содержат корродированные зеленые ядра салитового состава, окруженные оболочкой диопсида. Составы этих зеленых ядер соответствуют составам группы II, выделенной в нашей работе (рис. 11). Наличие во вкрапленниках клинопироксена ярко-зеленых ядер с повышенными содержаниями Al, Fe и иногда Na фиксировалось также в лампроитах Шипрок (США) (Wagner, Velde 1986), Лейцит Хилз (США) (Barton, van Bergen, 1981), высококалиевых породах Италии и Греции (Barton et al. 1982; Pe-Piper, 1984) и других вулканических породах (Jankovics et al., 2016; Geng et al., 2022). По составу вкрапленники клинопироксенов и "зеленые ядра" из лейцититов провинции Лейцит Хиллз близки клинопироксенам групп I и II Гауссберга, соответственно (рис. 11).

#### Лейцит

Свежие неизмененные лейциты в лампроитовых породах крайне редки. Как правило, в ходе вторичных изменений пород они бывают замещены санидином, анальцимом, кварцем, карбонатами или цеолитами (Gupta, 2015). Однако вкрапленники лейцитов в породах Гауссберга в основном представлены неизмененными хорошо ограненными кристаллами, в которых могут содержаться стекловатые и флюидные включения. Хотя в некоторых образцах встречаются крупные зерна лейцита (до 2 мм) неправильной формы со следами вторичных изменений, что ранее также отмечалось в работах (Foley, 1985; Foley, Jenner, 2004) (рис. 2е; приложение 1). Зональность во вкрапленниках отсутствует, но наблюдается двойникование, связанное с переходом лейцита из кубической в тетрагональную сингонию при темпераrype ~690°C (Peacor, 1968; Henderson, Taylor, 1969).

В нашей работе проанализировано около 550 зерен лейцита в лампроитах Гауссберга (приложение 2, табл. S4). Состав лейцитов Гауссберга отвечает идеальной стехиометрии лейцита K[AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]. Лейциты обогащены Na<sub>2</sub>O (0.05– 0.35 мас. %), но при этом обеднены K<sub>2</sub>O (19.9 до 20.9 мас. %) и характеризуются пониженными значениями K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с лейцитами из лампроитов провинций Лейцит Хилз (США) и Вест Кимберли (Африка) (Jaques et al., 1986; Mitchell, Bergman, 1991) (рис. 13). Содержание ВаО в фенокристах лейцита Гауссберга достигает



**Рис. 13.** Содержания оксидов элементов (в мас. %) и отношение  $K_2O/Al_2O_3$  во вкрапленниках лейцитов пород Гауссберга в сравнении с лейцитами лампроитов провинций Вест Кимберли (Африка) (Jaques et al., 1986; Mitchell, Bergman, 1991) и Лейцит Хиллз (Вайоминг, США) (Mitchell, Bergman, 1991). Для Гаусберга приведены наши и литературные данные (Foley, 1985; Foley, Jenner, 2004 и Salvioli-Mariani et al., 2004), которые разделены на три группы: ядра вкрапленников, резорбированные низкожелезистые зерна, а также высокожелезистые микролиты и каймы вкрапленников. Значки наших составов, отмеченные диагональным крестом, соответствуют низкожелезистым зернам лейцита.

0.3 мас. %, SrO - 0.04 мас. %. Определение содержаний других элементов-примесей, например, редкоземельных элементов, в лейцитах затруднено из-за очень низких содержаний, которые объясняются невозможностью вхождения этих катионов в кристаллическую решетку из-за своего размера (Foley, Jenner, 2004).

По содержанию железа в лейцитах Гауссберга на основании наших и литературных данных можно выделить три группы составов (рис. 13). Большинство составов центральных частей вкрапленников образует поле с содержаниями  $Fe_2O_3$  в диапазоне 0.7–1.2 мас. %, при этом присутствуют зерна с содержаниями менее 0.45 мас. %  $Fe_2O_3$ , а также обога-

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

щенные железом лейциты  $(1.2-2.0 \text{ мас. }\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ . В работе Foley (1985) было выделено две генерации лейцита в лампроитах Гауссберга: более ранняя генерация, представленная резорбированными зернами, с пониженным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ниже 0.3 мас. %), и генерация типичных вкрапленников лейцита с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  выше 1 мас. %. Согласно данным работы (Salvioli-Mariani et al., 2004) вкрапленники образуют группу с низкими содержаниям  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а железистые разности лейцита в лампроитах Гауссберга (1.3–2.4 мас.  $\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ) представлены микролитами в основной массе и тонкими каймами вокруг вкрапленников (рис. 13).



**Рис. 14.** Составы включений шпинели во вкрапленниках оливина из лампроитов Гауссберга по нашим данным и данным работы (Foley, 1985). Содержания оксидов в мас. %.

Содержание  $Fe_2O_3$  во вкрапленниках Гауссберга находится на том же уровне, что и у лейцитов Вест Кимберли, но ниже, чем в щелочных породах провинции Лейцит Хиллз (Jaques et al., 1986; Mitchell, Bergman, 1991). Не отмечается закономерного изменения содержаний  $Fe_2O_3$ , Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O с содержанием SiO<sub>2</sub> во вкрапленниках лейцитов, что могло бы отражать ход кристаллизационной дифференциации. Можно отметить, что низкожелезистая группа зерен лейцита Гауссберга отличается также пониженными содержаниями SiO<sub>2</sub> и повышенными содержаниями K<sub>2</sub>O по сравнению с типичными вкрапленниками (рис. 13).

#### Хромистая шпинель

Составы включений шпинели во вкрапленниках оливина ( $Fo_{89-90}$ ), определенные в нашей работе, варьируют в более узких пределах, чем определенные в работе (Foley, 1985) (рис. 14; приложение 2 табл. S5). Магнезиальность (Mg# = = 100Mg/Mg + Fe<sup>2+</sup>) шпинели варьирует от 57 до 51, доля окисного железа (Fe<sup>3+</sup># = 100Fe<sup>3+</sup>/(Fe<sup>3+</sup> + + Fe<sup>2+</sup>)) изменяется от 29 до 37 (среднее 34). Эти значения ниже, чем было выявлено ранее Fe# ~ 40 для того же диапазона магнезиальности (Foley,

1985). Показатели хромистости (Cr# = 100Cr/(Cr +  $+ Al + Fe^{3+}$ )) совпадают с ранее опубликованными и составляют 84-77 (Foley, 1985). Содержания  $Cr_2O_3$  растут от 50 до 60 мас. % по мере падения магнезиальности шпинели, тогда как содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в среднем 3 мас. %), MnO (0.23–0.31 мас. %), NiO (0.2-0.25 мас. %), V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.08-0.14 мас. %) не зависят от концентрации MgO. Содержания TiO<sub>2</sub> (24-28 мас. %) имеют прямую корреляционную зависимость с содержаниями FeO 4.2-1.9 мас. % и снижаются с падением магнезиальности (рис. 14). Концентрации Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находятся в обратной корреляции с концентрациями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: по мере роста хромистости шпинели содержания в ней Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> падают, что обычно для магматических шпинелей (Sigurdsson, 1977).

#### ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАГМ ГАУССБЕРГА

#### Порядок и условия кристаллизации лампроитов Гауссберга

Проведенные в данной работе и предыдущие исследования петрографических особенностей лампроитов Гауссберга показали, что ранними кристаллизующимися фазами являются магнезиальные оливины и клинопироксены, а также лейцит, формирующие ассоциацию вкрапленников (Vyalov, Sobolev, 1959; Sheraton, Cundari, 1980; Foley, Jenner, 2004). При этом первой ликвидусной фазой лампроитов Гауссберга является хромистая шпинель, которая встречается в виде включений во вкрапленниках оливина ( $Fo_{89-90}$ ) (наши данные, Foley, 1985). В ассоциацию минералов основной массы входят: клинопироксен, лейцит, флогопит и апатит.

В основном вкрапленники в лампроитах Гауссберга образуют отдельные зерна идиоморфной и субидиоморфной формы, но встречаются и гломеропорфировые сростки (рис. 2в, 2г; приложение 1). В работе Vyalov, Sobolev (1959) отмечалась находка кристалла оливина, окруженного кристаллами клинопироксена, что свидетельствует о более ранней кристаллизации оливина.

Отсутствие характерных петрографических свидетельств не позволяет надежно восстановить порядок кристаллизации минералов-вкрапленников на основании изучения природных образцов. В данном случае важную информацию позволяют получить экспериментальные исследования лампроитовых магм, проведенные при контролируемых условиях. Существует большое количество экспериментальных работ, посвященных изучению фазовых равновесий в ультракалиевых магматических системах, однако данные, непосредственно соответствующие составу лампроитовых магм Гауссберга, достаточно ограниченны (Gupta, 2015).

Экспериментальные исследования по кристаллизации лампроитового расплава Гауссберга были проведены при атмосферном давлении и разных окислительно-восстановительных условиях в работе Foley (1985). Было показано, что при кристаллизации расплава, соответствующего среднему валовому составу лампроитов Гауссберга, в условиях фугитивности кислорода на уровне буферов NNO (никель-бунзенит) или MW (магнетит-вюстит), первой ликвидусной фазой являлся оливин при температуре 1260°С, к которому при снижении температуры на 10-20°С присоединялся лейцит. Кристаллизация клинопироксена и хромшпинелида начиналась при более низких температурах (<1200°С). Стоит отметить, что при более окисленных условиях (на уровне буферов НМ (гематит-магнетит) и MnH (манганозит-гаусманит) кристаллизация оливина и лейцита из расплава начиналась одновременно при температуре 1260°С. Появления хромшпинелида в качестве первой ликвидусной фазы (при 1280°С) в экспериментах Foley (1985) удалось добиться при добавлении в стартовый состав 0.2 мас. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этих экспериментах кристаллизация оливина совместно с лейцитом и хромшпинелидом начиналась при

1260°С во всем исследованном интервале окислительно-восстановительных условий (от MW до HM). Так как данная серия экспериментов проводилась только в узком диапазоне температур (близликвидусных), появление клинопироксена, ожидаемое при более низких температурах, не было отмечено.

Фазовые равновесия в синтетической системе форстерит + диопсид + лейцит (Fo-Di-Lc) были изучены в работах Gupta (1972) и Nag et al. (2007). Сухие эксперименты, проведенные при атмосферном давлении, показали, что кристаллизация расплава в системе Fo-Di-Lc из стартового состава Fo15Di40Lc45, достаточно близкого нормативному составу лампроитов Гауссберга. следует последовательности:  $Ol \rightarrow Ol + Lc \rightarrow Ol + Lc + CPx$ (с присутствием остаточного расплава) (Gupta, 1972). При этих условиях точка одновременной кристаллизации трех фаз находится при температуре 1296  $\pm$  3°C (нормативный состав *Fo*<sub>3</sub>*Di*<sub>60</sub>*Lc*<sub>37</sub>). В водонасыщенной системе Fo-Di-Lc при давлении 100 МПа точка одновременной кристаллизации трех минеральных фаз имеет температуру  $880 \pm 5^{\circ}$ С, что почти на 400°С ниже, чем в сухой системе при атмосферном давлении (Nag et al., 2007). При этом положение данной точки смещено в сторону лейцита, что отражает уменьшение поля стабильности этого минерала в водонасыщенной системе ( $Fo_3Di_{50}Lc_{47}$ ) (Nag et al., 2007). Стоит отметить, что при данных условиях (водонасыщенная система при 100 МПа) при дальнейшем снижении температуры до 850 ± 10°С наблюдается кристаллизация флогопита одновременно с оливином, лейцитом и клинопироксеном (Nag et al., 2007).

Эксперименты, проведенные в системе Fo-*Di*-*Lc* при давлении 2.3 ГПа и водонасыщенных условиях, показали, что при относительно высоком давлении в системе не наблюдается кристаллизация лейцита. При этом становятся стабильными флогопит, кальсилит и калиевый полевой шпат (Nag et al., 2007). Ранее экспериментальные исследования системы K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> показали, что в сухих условиях при температуре 1250°С лейцит стабилен при давлениях ниже ~2 ГПа, тогда как при более высоких давлениях разлагается на калиевый полевой шпат и кальсилит. При более низких температурах поле стабильности лейцита по давлению сужается (Fasshauer et al., 1998). В водонасыщенных условиях лейцит стабилен только при давлении ниже 0.5 ГПа (Tuttle, Bowen, 1958; Morse, 1969).

Таким образом, существующие экспериментальные данные показывают, что кристаллизация ассоциации оливин + лейцит + клинопироксен из высококалиевых расплавов возможна при достаточно широком диапазоне окислительно-восстановительных условий (от MW до MH), а температура кристаллизации сильно зависит от присутствия воды в системе. При этом стабильность лейцита ограничена давлением ниже 2 ГПа в сухих системах и ниже 0.5 ГПа в водонасыщенных.

Оценки ликвидусных температур примитивных магм Гауссберга были получены по составам равновесных пар включений шпинели во вкрапленниках оливина  $Fo_{89-91}$ . При применении метода термометрии, основанного на использовании зависимости коэффициента распределения  $Al_2O_3$ между оливином и шпинелью от температуры, предложенного Coogan с соавторами (Coogan et al., 2014), был получен диапазон значений T = 1180-1250°С. При использовании метода Ballhaus et al. (1991) получились более низкие оценки ликвидусных температур: 1086–1219°С (приложение 2, табл. S5).

Ранее оценка температуры кристаллизации лампроитовых магм Гауссберга была проведена при изучении расплавных включений в оливине и лейците в двух образцах лампроитов Гауссберга (Salvoli-Mariani et al., 2004). Микротермометрические исследования показали, что полное расплавление стекла во включениях происходит в диапазоне температур 1070-1140°C, хотя исчезновения усадочного пузырька авторам не удалось добиться. Плавление лейцита-хозяина начиналось при температуре 1213-1238°С. Также в работе (Salvoli-Mariani et al., 2004) проведены расчеты температуры кристаллизации оливина на основании коэффициента разделения Fe и Mg между оливином и расплавом по уравнению Ford et al. (1983). Отношение  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  было рассчитано с использованием оценки окислительно-восстановительных условий кристаллизации лампроитов Гауссберга на уровне NNO-0.5, полученных в экспериментальной работе Foley (1985). Температуры равновесия расплавных включений с оливином-хозяином, рассчитанные по данной методике находятся в диапазоне 1103-1158°С (Salvoli-Mariani et al., 2004). Температурные диапазоны, полученные при изучении расплавных включений, ниже экспериментально-определенных при сухих условиях (Foley, 1985; Gupta et al., 1972), что может свидетельствовать о присутствии в кристаллизующейся магме воды, способствующей понижению ликвидусных температур (Nag et al., 2007). Небольшое содержание воды (0.7 мас. % H<sub>2</sub>O) в закалочных стеклах Гауссберга, также как и присутствие СО<sub>2</sub>-содержащего флюида в закалочных пузырьках расплавных включений ранее было продемонстрировано для лампроитов Гауссберга (Salvoli-Mariani et al., 2004). Также наличие воды, накапливающейся в ходе фракционирования магмы, подтверждается кристаллизацией микролитов флогопита в основной массе (рис. 2б).

Условия окисления лампроитов Гауссберга на уровне около буфера NNO (что соответствует

~QFM + 0.7) были получены в работе Foley (1985) на основании экспериментальных данных и составов природных минералов. Автором были отмечены высокие концентрации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в лейцитовых вкрапленниках (до 2 мас. %) и повышенные значения Fe# во включениях шпинели в оливиновых вкрапленниках (~34). Также Foley (1985) привел данные о наличии двух генераций лейцита, различающихся по содержанию Fe<sup>3+</sup>: более ранние генерации лейцита заметно обеднены Fe<sup>3+</sup> (около 0.3 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) по сравнению с поздней генерацией. что позволило сделать вывод об изменении режима фугитивности от более низких значений fO2 ниже буфера MW до значений на vpoвне NNO ( $\sim$ OFM + 0.7), что соответствует окислению магмы по мере поднятия расплавов к поверхности (Foley, 1985). В нашем исследовании, основанном на анализе более 500 зерен и петрографических наблюдений, мы показываем, что типичные вкрапленники лейцита содержат 0.7-1.2 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а низкожелезистые зерна встречаются редко, в отдельных образцах, в виде измененных, частично резорбированных зерен, нередко в срастаниях с зеленым клинопироксеном (рис. 13, 2д). Являются ли данные низкожелезистые лейциты продуктами кристаллизации лампроитовой магмы Гауссберга при более восстановленных условиях, требует дополнительного изучения. В работе Salvoli-Mariani et al. (2004) было показано, что повышенное содержание Fe характерно для микролитов лейцита из основной массы и тонких кайм вкрапленников, что соответствует более окисленным условиям при излиянии лампроитовых магм Гауссберга на поверхность.

Мы провели оценки окислительно-восстановительных условий кристаллизации лампроитов Гауссберга с использованием нескольких методик. Результаты расчётов по оливин-шпинелевому оксибарометру (Ballhaus et al., 1991) соответствуют относительно окисленным условиям в диапазоне от QFM + 1.3 до QFM + 2.3 (приложение 2, табл. \$5,). При использовании оливиншпинелевого оксибарометра (Николаев и др., 2016) получены оценки в диапазоне OFM + 0.9 до QFM + 1.9. Оценки, проведенные с помощью оксибарометров, основанных на распределении ванадия между сосуществующими оливином и расплавом (Canil, Fedortchouk, 2001; Mallmann, O'Neill, 2013; Shishkina et al., 2018), также показывают более окисленные условия кристаллизации магм по сравнению с данными Фолли (Foley, 1985) в диапазоне от QFM-0.5 до QFM + 1.2 (Mallmann, O'Neill, 2013) или от OFM + 1.4 до OFM + 3.5 (Canil, Fedortchouk, 2001; Shishkina et al., 2018). Модель Mallmann, O'Neill (2013) в отличие от моделей Shishkina et al. (2018) и Canil, Fedortchouk (2001) учитывает эффект присутствия щелочей  $(K_2O и Na_2O)$  в расплаве, что принципиально для

ультракалиевых лампроитов Гауссберга (Шиш-кина и др., 2023).

Таким образом, комплекс методов по исследованию природных образцов в сочетании с результатами экспериментов по исследованию фазовых равновесий позволяет воссоздать главные тенленции в условиях кристаллизации лампроитовых магм Гауссберга. Первой кристаллизующейся фазой является хромшпинелид, который содержится в виде включений в кристаллах высокомагнезиального оливина. Кристаллизация ассоциации хромшпинелид + оливин могла происходить в диапазоне температур от 1180 до 1250°С. Дальнейшая кристаллизация магмы с формированием ассоциации минералов-вкрапленников в порядке оливин → оливин + лейцит → оливин + лейцит + + клинопироксен и с захватом расплавных включений могла происходить при более низких температурах в интервале 1070-1140°С, соответствующих присутствию воды в системе. Кристаллизация ассоциации минералов-вкрапленников лампроитов Гауссберга, скорее всего, происходила в малоглубинном очаге (ниже ~500 МПа), что соответствует полю стабильности лейцита в водосодержащих системах (Tuttle, Bowen, 1958; Morse, 1969). Кристаллизация ассоциации микролитов: клинопироксен + лейцит + флогопит при закалке лампроитовой магмы соответствует экспериментальным наблюдениям при пониженных температурах (<850°С) в водонасыщенной системе при 0.1 МПа (Nag et al., 2007). Проведенные расчеты показывают, что кристаллизация лампроитов могла происходить в широком диапазоне окислительновосстановительных условий от QFM-0.5 до QFM + 2.3, что соответствует существующим экспериментальным данным (Foley, 1985). Различия в оценках окислительно-восстановительных условий кристаллизации ультрашелочных магм Гауссберга на основании существующих оксибарометров показывают, что данные методики слабо применимы к подобным расплавам и нуждаются в проведении специальных калибровок для высокощелочных составов.

#### Присутствие "экзотических" минералов-вкрапленников клинопироксена и лейцита

На основании изучения внешнего вида вкрапленников и особенностей их состава, отмечается присутствие зерен клинопироксена и лейцита, которые принципиально отличаются от основной генерации минералов-вкрапленников лампроитов Гауссберга и, скорее всего, кристаллизовались из других порций магмы и при отличных физико-химических условиях. В некоторых образцах отмечаются агрегаты или сростки крупных резорбированных зерен лейцита (до 2 мм) и зеленых кристаллов клинопироксена, что может сви-

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

детельствовать об их одновременной кристаллизации (рис. 2е; приложение 1).

К данным минералам относится выделенная нами группа II вкрапленников клинопироксена, которые чаще всего слагают резорбированные или оплавленные "зеленые ядра". Они отличаются повышенным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO и Na<sub>2</sub>O при пониженных содержаниях TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO и отличными от типичных вкрапленников клинопироксенов Гауссберга (группа I) содержаниями элементов-примесей (рис. 11, 12).

Повышенные содержания Na и Al в клинопироксене могут отражать относительно высокое давление при их кристаллизации (Thompson, 1977). Если опираться на факт присутствия во вкрапленниках клинопироксенов Гауссберга ядер с повышенным содержанием Al и оторочек с низким содержанием Al, то можно сделать предположение о наличии двух уровней кристаллизации магм в ходе подъема к поверхности. Однако принципиальное разделение двух групп клинопироксенов Гауссберга по содержанию Ті, Сг, Ni и существенные различия в содержаниях редких элементов не позволяют предположить их кристаллизацию из порций родственной магмы. Принципиально отличающиеся содержания редких элементов клинопироксенов Группы II и указывают на то, что они не могут быть равновесны с расплавами основной группы изученных магм, сформировавших верхнюю часть вулкана Гауссберг. Возможно, в процессе его формирования были излияния и других первичных расплавов, более ранних этапов, не представленных в верхней части вулканической постройки. Присутствие "салитовых" вкрапленников в ультракалиевых породах, в том числе, лампроитах Гауссберга может объясняться разными механизмами. Они могут являться ксенокристаллами, захваченными лампроитовой магмой Гауссберга из разрушенных клинопироксен-содержащих нодулей (Barton, van Bergen, 1981) или указывать на смешение двух разных типов магм (Barton et al., 1982). В то же время, комплексные геохимические исследования, в том числе, и изотопного состава клинопироксенов в примитивных базальтах в пределах северного Китайского кратона показало, что "зеленые ядра" клинопироксенов могли кристаллизоваться из дифференцированных порций магмы, родственных основной базальтовой магме (Geng et al., 2022). B pacote (Jankovics et al., 2016) было, продемонстрировано, что "зеленые ядра" клинопироксенов в щелочных базальтах Карпато-Паннонского региона могут быть разделены на разные генерации. Среди них выделяются как клинопироксены метаморфогенного происхождения: ксенокристаллы, захваченные из мафических гранулитов, являющихся вмещающими породами, так и вкрапленники, образовавшиеся из порций родственной магмы, прошедших разные стадии дифференциации (Jankovics et al., 2016).

Среди обширной изученной выборки зерен лейцита в лампроитах Гауссберга также выделяется группа зерен, которая отличается от большинства типичных вкрапленников. Она представлена крупными зернами (до 2 мм), со следами резорбции и вторичными изменениями (рис. 2е; приложение 1). Данная генерация лейцита отличается пониженными содержаниями железа и кремния, и повышенными – калия, по сравнению с типичными лейцитами. На основании присутствия в лампроитах Гауссберга двух генераций лейцита в работе Foley (1985) был сделан вывод об изменении режима фугитивности кислорода в системе. Кристаллизация низкожелезистых кристаллов лейцита (более ранняя генерация) происходила в более восстановленных условиях (немного ниже буфера NNO). А на поздних стадиях, при приближении магмы к поверхности, кристаллизация основной группы вкрапленников происходила в более окисленных условиях (на уровне буфера NNO) (Foley, 1985). Кристаллизация высокожелезитсых микролитов лейцита и кайм вокруг вкрапленников отвечает еще более окисленным условиям, при излиянии магм на поверхность.

Вопрос о происхождении "зеленых ядер" клинопироксена группы II с повышенным содержанием глинозема, железа и натрия, а также низкожелезистых зерен лейцита в лампроитовых магмах Гауссберга требует дополнительного исследования.

#### Распределение редких элементов между оливином и высококалиевым расплавом

Содержания редких и рассеянных элементов в оливиновых вкрапленниках магматических пород достаточно низкие (табл. S2, приложение 1), за исключением Ni и Mn, концентрации которых в оливине могут превышать 1000 ррт. Размеры большинства катионов несовместимых элементов слишком велики, чтобы легко входить в кристаллическую решетку оливина на позиции М1 и М2, имеющие близкие размеры. Вхождение в структуру таких элементов как Zr<sup>4+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Li<sup>1+</sup>, имеющих подходящие размеры катионов, требует балансировки заряда, что приводит к их пониженным концентрациям в оливине (Kohn, Schofield, 1994). Условия выплавления и кристаллизации также оказывают определяющее влияние на возможность захвата кристаллами оливина примесных компонентов. Коэффициенты распределения редких элементов в оливине растут по мере дифференциации расплава с понижением температуры, падением концентраций MgO и ростом содержаний SiO<sub>2</sub> (Kohn, Schofield, 1994).

Наиболее совместимым среди элементов-примесей для оливина является никель. Как показано в работе (Koshlyakova et al., 2022) на основе анализа существующих экспериментальных данных существует большая зависимость коэффициента распределения никеля  $\left(D_{Ni}^{\textit{Ol/M}}\right)$  от состава расплава и температуры (Т). При этом как Т, так и содержание щелочей (Na и K) в расплаве имеют отрицательную корреляцию, тогда как содержание кремнезема в расплаве – положительную корреляцию со значениями D<sub>Ni</sub><sup>Ol/M</sup>. Увеличение содержания кремнезема приводит к большей полимеризации расплава и более низким значениям NBO/Т (отношения немостиковых кислородов к числу тетраэдрически координированных катионов). Тогда как К<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> являются катионамимодификаторами и препятствуют полимеризации расплавов, образуя большее количество немостиковых кислородов и увеличивая NBO/T (Mysen, Richet, 2018). Ранее отрицательная взаимосвязь значения NBO/T расплава и  $D_{Ni}^{Ol/M}$  была показана в работе Mysen, Virgo (1980). На основании своих экспериментальных данных Koshlyakova et al. (2022) предполагают, что отрицательный эффект содержания К в расплаве сильнее, чем Na, что имеет большое значение для лампроитовых пород.

В работе (Foley, Jenner, 2004) было сделано предположение, что коэффициент распределения никеля зависит от щелочности расплавов, и с ростом щелочности  $D_{Ni}^{\it Ol/M}$  растет и может достигать 60–80 в ультращелочных расплавах (Foley, Jenner, 2004). Значения коэффициентов распределения никеля между оливином и мафическими расплавами, определенные в экспериментальных исследованиях, обычно лежат в диапазоне от 2 до 20 (Koshlyakova et al., 2022). При этом самое высокое значение  $D_{Ni}^{Ol/M}$ , полученное в эксперименте с ма-фическим расплавом (54 мас. % SiO<sub>2</sub>, 12 мас. % MgO, 2.7 мас. % Na<sub>2</sub>O) при температуре 1250°C, составляет 48 (Duke, 1976). Рассчитанные в работе (Шишкина и др., 2023)  $D_{Ni}^{Ol/M}$  по валовым составам лампроитов и вкрапленников оливина составляют 11-21, тогда как рассчитанные по составам закалочных стекол варьируют в диапазоне 53-153. В работе Foley, Jenner (2004) значения  $\mathbf{D}_{\mathrm{Ni}}^{\mathit{Ol/M}}$ , рассчитанные по составам закалочных стекол, варьировали в диапазоне 62–95 (среднее значение 82). Расчёт, проведенный с использованием модели Koshlyakova et al. (2022), учитывающий влияние не только температуры, но и содержания щелочных элементов в расплаве, показал, что для лампроитовых расплавов Гауссберга значение D<sub>Ni</sub><sup>0l/M</sup> составляет 27. На наш взгляд, высокие коэффициенты распределения никеля для оливина в работе Foley, Jenner (2004) объясняются некорректным выбором состава расплава. Составы закалочных стекол лампроитов Гауссберга являются дифференцированными порциями расплава, неравновесными с высокомагнезиальными оливина-

ми, что подтверждается значениями  $KD_{Ol-Mel}^{Fe-Mg}t$  на уровне 0.10–0.15, которые не отвечают равновесию (Toplis, 2005).

Коэффициенты распределения редких элементов между оливином и примитивным расплавом Гауссберга были определены в работе (Шишкина и др., 2023) в сравнении с данными по островным дугам и базальтам срединно-океанических хребтов.

Отметим, что значения  $D_{element}^{Ol/M}$  в оливинах Гауссберга в целом близки к таковым для угандитов вулканического поля Буньяругуру и лейцититовых базанитов вулканического поля Вирунги (Foley et al., 2011).

Несмотря на отрицательный эффект содержания щелочей в расплаве на  $D_{Ni}^{Ol/M}$ , для оливинов из ультращелочных магм наблюдаются высокие содержания Ni, что может быть вызвано разными причинами и, в первую очередь, высокими концентрациями Ni в источнике выплавления магм (Davis, Smith, 1993), например, при вовлечении пироксенит-содержащего мантийного источника.

#### Происхождение ультракалиевых лампроитов вулкана Гауссберг

Принято считать, что образование лампроитовых расплавов происходит в результате плавления метасоматизированной, обогащенной литофильными и летучими элементами древней литосферной мантии, история формирования которой в каждом конкретном случае индивидуальна (Gupta, 2015). Полученные в нашей работе новые данные о содержаниях редких элементов в минералах лампроитов Гауссберга позволяют дополнить информацию о геохимической специфике лампроитовых магм и попытаться определить природу источника их выплавления.

На основании изучения примесных компонентов в ликвидусных оливинах можно восстановить историю их генерации из перидотитовой или пироксенитововой мантии (Sobolev et al., 2007). Так, повышенные содержания Ni, достигающие 4900 ppm в ликвидусных оливинах Гауссберга (рис. 9), могут указывать на присутствие безоливинового (пироксенитового) компонента в мантийном источнике (Sobolev et al., 2007). Оливины с высокими значениями 100\*Mn/Fe и наименышими Ni/(Mg/Fe)/1000) равновесны с перидотитовой мантией, а оливины из расплавов, выплавляющихся из пироксенитового (безоливинового) источника, обладают наибольшими Ni/(Mg/Fe)/1000 и наименьшими 100\*Mn/Fe (рис. 14). Расчет характери-

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023



Рис. 15. Генетическая роль составов оливинов. (а) Оценка доли пироксенитового компонента в плавящемся источнике Гауссберга. Расчет характеристического параметра  $X_{PX}$  проводился по формуле  $X_{PX}$ Ni = = 10.54NiO/(MgO/FeO) – 0.4368 (Sobolev et al., 2007). (б) вариации состава оливинов на графике в координатах 100Mn/Fe – Ni/(Mg/Fe) × 1000 (Sobolev et al., 2007), который позволяет идентифицировать пироксенитовый и перидотитовый источники для первичных расплавов (показаны полями).

стического параметра  $X_{PX}$  согласно предложенной (Sobolev et al., 2007) формуле ( $X_{PX}Ni =$ = 10.54NiO/(MgO/FeO) – 0.4368) для вкрапленников оливина в лампроитах Гауссберга, позволяет предположить наличие от 30 до 60% (в среднем 50%) пироксенитового вещества в плавящемся источнике ( $X_{PX}Ni \approx 0.5$ ) (рис. 15).

Численное моделирование показало, что рециклированный коровый материал, если он содержится в составе поднимающегося плюма, будет плавиться на глубине 150—170 км, образуя расплавы андезитового состава, которые в дальнейшем при взаимодействии с перидотитовым субстратом могут формировать реакционный пироксенит (Sobolev et al., 2005). При дальнейшем подъеме, на глубинах 150 км, будет происходить плавление этого реакционного пироксенита с образованием высокомагнезиальных железистых пикритов. На глубине около 100 км в плавление вступает и мантийный перидотит. Причиной возникновения пироксенитового компонента в источнике может быть как ассимиляция разнообразных коровых пород, так и деламинация корневых частей литосферы при плюмовом воздействии (Sobolev et al., 2007). В то же время нельзя отрицать возможность образования обогащенного источника за счет метасоматического преобразования перидотита с образованием клинопироксена и флогопита (например, Grégoire et al., 2002), что приведет к кристаллизации из формирующихся расплавов оливинов с повышенными концентрациями Ni и пониженными Mn по отношению к Fe.

Существуют различные предположения о природе источников формирования ультракалиевых магм. Изучение лампроитов провинции Ксиаогулих привело Sun et al. (2014) к выводу, что последние происходят из флогопит-содержашего гранатового источника нижней континентальной мантии. Это соответствует экспериментальным исследованиям, показывающим, что лампроитовые (оливин-лейцититовые) магмы могут быть производными высококалиевых оливин-пироксенитовых расплавов, которые могли образоваться в результате частичного плавления флогопит-содержащих гарцбургитов или лерцолитов в относительно восстановительных условиях в присутствии водосодержащего флюида (Gupta, 1972; Foley, 1989, 1993; Foley et al., 2022). Первичные расплавы, получаемые из гранатовых пироксенитов, в отличие от перидотитов, должны быть обогащены глиноземом и особенно заметно кальцием (Zou et al., 2003). Однако ликвидусные оливины Гауссберга относительно обогащены Ni, CaO, но обеднены глиноземом, что может объясняться гетерогенностью пироксенитовых источников (Elkins et al., 2019; Sobolev et al., 2007). По сравнению с оливинами Ксиаогулихского четвертичного комплекса оливины Гауссберга имеют достаточно низкие отношения Fe/Mn в среднем около 62, что, возможно, предполагает более окислительные условия плавления (Herzberg, 2011; Kelley, Cottrell, 2009).

Новые экспериментальные данные показывают, что важными компонентами мантийного источника для формирования ультракалиевых пород должны являться водосодержащие пироксениты, в состав которых входят флогопит или К-рихтерит (Foley et al., 2022). При этом в ходе продвижения исходных магм они могут растворять вмещающие перидотитовые породы, что приводит к стиранию "пироксенитовой метки". Кроме того следует учитывать возможность существования локальной неоднородности мантийного источника, что может приводить к излиянием щелочных лав разного состава на близлежащих территориях (Chayka et al., 2020).

В отличие от высокомагнезиальных щелочных базальтов провинции Джетти, обогащенных летучими и в первую очередь CO<sub>2</sub>, содержание которого в породах достигает 8 мас. %. (Сущевская и др., 2017) и формирование которых произошло в результате глубинного плавления метасоматизированной, значительно обогащенной летучими ультраосновной мантии, расплавы Гауссберга не столь обогащены летучими. Хотя в закалочных стеклах и расплавных включениях во вкрапленниках лампроитов Гауссберга и выявлено присутствие СО<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O – содержащего флюида, и других летучих компонентов (S, Cl, P, F) (Savioli-Marziani, 2004; наши данные), но их концентрации свидетельствуют о недосыщенности расплавов летучими компонентами. Возможно, присутствие летучих компонентов наследуется из первичных расплавов, образовавшихся при плавлении водосодержащего мантийного источника, например, пироксенита, содержащего флогопит или калиевый амфибол. Кроме того расплавы Гауссберга изначально обогащены U и Th, так называемыми континентальными маркерами, свидетельствующими о вовлечении в плавление фрагментов континентальной литосферы (Сущевская и др., 2014).

Ранее на основании изотопно-геохимических данных была предложена модель формирования мантийного источника изученных лампроитов вулкана Гауссберг за счет вещества, аналогичного древнему 2.2—2.4 млрд лет палеопротерозойскому субстрату нижней коры — верхней мантии, в сочетании с современным плюмовым веществом (Сущевская и др., 2017). Условия для такого смешения и плавления могли возникнуть в результате подъема и распространения плюма Кергелен вблизи, или в пределах существующей спрединговой зоны, разделяющей Антарктиду и Индию (Frey et al., 2000).

При этом согласно термохимической модели, предложенной А.В. Соболевым с соавторами (Соболев и др., 2009), в апикальных частях плюма под краем континента могли возникать условия, достаточные для глубинного плавления метасоматизированной мантии. Ее последующее плавление могло привести к появлению обогащенных расплавов низких степеней плавления, часть из которых поднималась на поверхность, а другая могла остаться и законсервироваться в мантийном каркасе. С этим этапом связано проявление щелочного магматизма в восточной Антарктиде и юго-восточной Индии (Сущевская и др., 2017). Локальное термальное воздействие плюма Кергелен хотя и ослабевающее, продолжается до современного времени, о чем свидетельствует образование вулканических островов Росс и Херд в пределах плато Кергелен (Сущевская и др., 2014). Последующее плавление под воздействием Кергелен-плюма древних литосферных областей окраины Антарктиды, включающих фрагменты гипербазитов, пироксенитов и жил или даек, обогащенных шелочных базальтов, образованных на разных этапах континентального развития Гондваны, привело к образованию лампроитовых расплавов, сформировавших вулкан Гауссберг. Эти расплавы низких степеней плавления отличались изотопными характеристиками, отвечающими обогащенной древней континентальной мантии (Сущевская и др., 2017).

Таким образом, геохимические исследования, дополненные данными о составе оливина, позволяют сделать вывод о том, что появление ультращелочных магм в районе вулкана Гауссберг могло произойти в ходе плавления древней континентальной литосферы Гондваны, которая была гетерогенна и включала в себя как перидотитовую мантию, так и фрагменты водосодержащих пироксенитов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря получению новых многочисленных данных (сотни анализов) с использованием высокоточных современных аналитических методик, в нашей работе достоверно установлены вариации составов вкрапленников оливина, клинопироксена, лейцита, а также включений шпинели в оливине и закалочного стекла из лампроитов вулкана Гауссберг (восточная Антарктида). Продемонстрировано, что большинство вкрапленников оливина представлено достаточно высокомагнезиальными составами (Fo<sub>89-91</sub>) с повышенным содержанием Ni (до 4900 ppm). На основании изучения большой выборки зерен клинопироксена были выявлены две группы сосуществующих клинопироксенов, различающихся уровнем содержаний Fe, Ti, Al, Cr, Na и соотношениями литофильных элементов, не связанные между собой единым трендом дифференциации. Первая группа характеризует составы типичных вкрапленников клинопироксена, кристаллизовавшихся из лампроитовой магмы Гауссберга. В то время как вторая группа вкрапленников (с повышенными содержаниями FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O и пониженными TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO), которая в предыдущих работах называлась "салитовыми" или "зелеными ядрами" (Foley, 1985; Foley, Jenner, 2004), кристаллизовалась из иных первичных расплавов в отличающихся физико-химических условиях. Составы типичных вкрапленников лейцита образуют однородное поле с содержаниями железа в диапазоне 0.7-1.2 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако встречаются редкие резорбированные зерна лейцита с пониженными содержаниями железа (<0.45 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), которые могли кристаллизоваться при более восстановительных условиях. Более железистые разности лейцита (до 2.5. мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) типичны для микролитов или тонких кайм вкрапленников.

На основании изучения природных образцов, существующих экспериментальных данных и расчетных моделей были восстановлены порядок и

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

условия кристаллизации лампроитов Гауссберга. Кристаллизация происходила в порядке: хромшпинелид → хромшпинелид + оливин → оливин + лейцит (±хромшпинелид) → оливин + + лейцит + клинопироксен (±хромшпинелид). Близликвидусная ассоциация, представленная вкрапленниками высокомагнезиального оливина с включениями хромшпинелида, образовалась в диапазоне температур от 1180 до 1250°С. Дальнейшая кристаллизация расплава с формированием ассоциации минералов-вкрапленников оливин + лейцит + клинопироксен могла происходить при давлении ниже 2 ГПа и температурах в диапазоне 1070-1180°С, соответствующем присутствию воды в магматической системе. Оценки окислительно-восстановительных условий кристаллизации лампроитов, полученные с использованием разных оксибарометров, варьируют в широком диапазоне: от QFM-0.5 до QFM + 2.3, что свидетельствует о необходимости дополнительных исследований и калибровки уравнений оксибарометров для ультращелочных систем.

С применением современных подходов геохимического исследования, основанных на изучении поведения главных и примесных элементов, а также их отношений, в ликвидусных оливинах, определен тип первичного источника магм Гауссберга. Наряду с перидотитовым веществом, вероятно, в плавлении принимали участие породы, имеющие характеристики пироксенитовой мантии. Возможно, в качестве таких пород могло выступать вещество гетерогенной древней литосферы Гондваны, перидотитового и пироксенитового состава, вовлеченное в плавление в результате воздействия плюма Кергелен.

Детальное исследование минералогии и геохимии лампроитов Гауссберга показало, что для более надежного воссоздания условий эволюции и кристаллизации подобных магм необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований по изучению фазовых равновесий и распределения редких элементов между расплавом и кристаллическими фазами в ультракалиевых системах, соответствующих стабильности системы оливин + клинопироксен + лейцит. Открытым остается вопрос об источнике "зеленых ядер" клинопироксенов с повышенными содержаниями FeO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, встречающимися в лампроитах Гауссберга и вулканических породах разных щелочных провинций мира. Для решения этого вопроса необходимо проведение дополнительных детальных геохимических исследований составов вкрапленников из лав и содержащихся в них кристаллических нодулей.

Авторы выражают большую благодарность научному редактору статьи О.А. Луканину, а также А.М. Асавину и анонимным рецензентам за ценные конструктивные замечания, которые помогли существенно доработать материал статьи. Также авторы благодарят А.Н. Кошлякову за внимательное прочтение и важные уточнения по статье.

Работа выполнена при поддержке темы Государственного задания ГЕОХИ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Лейченков Г.Л., Гусева Ю.Б. (2006) Строение и история развития земной коры осадочного бассейна моря Дейвиса, Восточная Антарктика. В сб.: Научные результаты геолого-геофизических исследований в Антарктике. Ред. Лейченков Г.Л., Лайба А.А. Вып. 1. СПб.: ВНИИОкеангеология, 101–115.

Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С., Назаров М.А., Альмеев Р.Р. (2016) Тестирование *Ol–Opx–Sp* оксибарометра Балльхауса–Берри–Грина и калибровка нового уравнения для оценки окислительного состояния расплавов, насыщенных оливином и шпинелидом. *Геохимия.* **4**, 323-343.

Nikolaev G.S., Ariskin A.A., Barmina G.S., Nazarova M.A., Almeev R.R. (2016) Test of the Ballhaus–Berry–Green *Ol–Opx–Sp* oxybarometer and calibration of a new equation for estimating the redox state of melts saturated with olivine and spinel. *Geochem. Int.* **54**(4), 301–320.

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.

Сущевская Н.М., Беляцкий Б.В., Ткачева Д.А., Лейченков Г.Л., Кузьмин Д.В., Жилкина А.В. (2018) Раннемеловой щелочной магматизм Восточой Антарктиды (специфика, условия формирования, взаимосвязь с плюмом Кергелен). *Геохимия*. (11), 1005-1026.

Sushchevskaya N.M., Belyatsky B.V., Tkacheva D.A., Leitchenkov G.L., Kuzmine D.V., Zhilkina A.V. (2018) Early Cretaceous Alkaline Magmatism of East Antarctica: Peculiarities, Conditions of Formation, and Relationship with the Kerguelen Plume. *Geochem. Int.* **56**(11), 1051-1070.

Сущевская Н.М., Мигдисова Н.А., Антонов А.В., Крымский Р.Ш., Беляцкий Б.В., Кузьмин Д.В., Бычкова Я.В. (2014) Геохимические особенности лампроитовых лав четвертичного вулкана Гауссберг (Восточная Антарктида) — результат влияния мантийного плюма Кергелен. *Геохимия*. (12), 1079-1098.

Sushchevskaya N.M., Migdisova N.A., Antonov A.V., Krymsky R.Sh., Belyatsky B.V., Kuzmin D.V., Bychkova Ya.V. (2014) Geochemical Features of the Quaternary Lamproitic Lavas of Gaussberg Volcano, East Antarctica: Result of the Impact of the Kerguelen Plume. *Geochem. Int.* **52**(12), 1030-1048.

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

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

Шишкина Т.А., Аносова М.О., Мигдисова Н.А., Портнягин М.В., Сущевская Н.М., Батанова В.Г. (2023) Элементы-примеси в оливине вулканических пород: использование для изучения магматических систем. *Геохимия*. **68**(1), 1-24.

Shishkina T.A., Anosova M.O., Migdisova N.A., Portnyagin M.V., Sushchevskaya N.M. and Batanova V.G. (2023) Trace Elements in Olivine of Volcanic Rocks: Application to the Study of Magmatic Systems. *Geochem. Int.* **61**(1), 1-23.

Atkinson W.J., Hughes F.E., Smith C.B. (1984) A review of the kimberlitic rocks of Western Australia/ In: *Kimberlites I: Kimberlites and Related Rocks* (Kornprobst O ed.), Amsterdam: Elsevier, 195-224 p.

Avanzinelli R., Elliott T., Tommasini S., Conticelli S. (2008) Constraints on the genesis of potassium-rich Italian volcanic rocks from U/Th disequilibrium. *J. Petrol.* **49**, 195-223.

Ballhaus C.G., Berry R.F., Green D.H. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxenespinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **107**, 27-40.

Barton M., Van Bergen M.J. (1981) Green clinopyroxene and associated phases in a potassium-rich lava from Leucite Hills, Wyoming. *Contrib. Min. Petrol.* **77**, 101-114.

Barton M., Varekamp K.C., van Bergen M.J. (1982) Complex zoing of clinopyroxenes in the lavas of Vulsini, Latium, Italy: evidence for magma mixing. *J. Volcanol. Geortherm. Res.* **14**, 361-388.

Batanova V., Sobolev A.V., Kuzmin D.V. (2015) Trace element analysis of olivine: High precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser. *Chem. Geol.* **419**, 149-157.

Batanova V.G., Belousov I.A., Savelieva G.N., Sobolev A.V. (2011) Consequences of chanellized and diffuse melt transport in Supra-subduction zone mantle: Evidence from the Voykar ophiolite (Polar Ural). *J. Petrol.* **52**(12), 2483-2521.

Canil D., Fedortchouk Y. (2001). Olivine-liquid partitioning of vanadium and other trace elements, with applications to modern and ancient picrites. *Can. Min.* **39**, 319-330.

Carbonin S., Salviulo G., Munno R., Desiderio M. (1989) Crystal-chemical examination of natural diopsides: some geometrical indications of Si-Ti tetrahedral substitution. *Mineral. Petrol.* **41**, 1-10.

Chayka I.F., Sobolev A.V., Andrey E. Izokh A.E., Batanova V.G., Krasheninnikov S.P., Chervyakovskaya M.V., Kontonikas-Charos A., Kutyrev A.V., Lobastov B.M., Chervyakovskiy V.S. (2020) Fingerprints of Kamafugite-Like Magmas in Mesozoic Lamproites of the Aldan Shield: Evidence from Olivine and Olivine-Hosted Inclusions. *Minerals* **10**(337). www.mdpi.com/journal/minerals https://doi.org/10.3390/min10040337

Chen Y., Zhang Y., Graham D., Su S., Deng J. (2007) Geochemistry of Cenozoic basalts and mantle xenoliths in Northeast China. *Lithos.* **96**, 108-126.

Choi S.H., Mukasa S.B., Kwon S.T., Andronikov A.V. (2006) Sr, Nd, Pb and Hf isotopic compositions of late Cenozoic alkali basalts in South Korea: evidence for mixing between the two dominant asthenospheric mantle domains beneath East Asia. *Chem. Geol.* **232**, 134-151.

Chu Z.Y., Harvey J., Liu C.Z., Guo J.H., Wu F.Y., Tian W., Zhang Y.L., Yang Y.H. (2013). Source of highly potassic basalts in northeast China: evidence from Re–Os, Sr–Nd–Hf isotopes and PGE geochemistry. *Chem. Geol.* **357**, 52-66.

Collerson K.D., McCulloch Malcolm T. (1983) Nd and Sr isotope geochemistry of leucite-bearing lavas from Gaussberg, East Antarctica. Oliver R.L., James P.R. & Jago J.B. (eds.) / Antarctic Earth Science. Cambridge, Cambridge University Press, 676-680 p.

Coogan L.A., Saunders A.D., Wilson R.N. (2014) Aluminium-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provences. *Chem. Geol.* **368**, 1-10.

Davies G.R., Stolz A.J., Mahotkin I.L., Nowell G.M., Pearson D.G. (2006) Trace element and Sr–Pb–Nd–Hf isotope evidence for ancient, fluid-dominated enrichment of the source of Aldan shield lamproites. *J. .Petrol.* **47**, 1119-1146.

Davis L.L., Smith D. (1993) Ni-rich olivine in minettes from two Buttes, Colorado: a connection between potassic melts from the mantle and low Ni partition coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**(1), 123-129.

Duke J.M. (1976) Distribution of the period four transition elements among olivine, calcic clinopyroxene and mafic silicate liquid: experimental results. *J. Petrol.* **17(4)**, 499-521.

Edgar A.D., Mitchell R.H. (1997) Ultra high pressure – temperature melting experiments on an SiO2-rich lamproite from Smoky Butte, Montana: Derivation of siliceous lamproite magmas from enriched sources deep in the continental mantle. *J. Petrol.* **38**(6), 457-477.

Elburg M., Foden J. (1999) Sources for magmatism in central Sulawesi: geochemical and Sr–Nd–Pb isotopic constraints. *Chem. Geol.* **156**, 67-93.

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

Ellison A.J.G., Hess P.C. (1994) Raman-study of potassium-silicate glasses containing  $Rb^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  and  $Zr^{4+}$ -implications for cation solution mechanisms in multicomponent liquids. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**, 1877-1887.

Fasshauer D.W., Wunder B., Chatterjee N.D., Hohne G.W.H. (1998) Heat capacity of wadeite-type  $K_2Si_4O_9$  and the pressure-induced stable decomposition of K-feldspar. *Contrib. Mineral. Petrol.* **131**, 210-218

Foley S.F. (1985) The oxidation state of lamproitic magmas. *Min.Petr.Mitt.* **34**, 217-238.

Foley S.F. (1989) Experimental constraints on petrology and Chemistry in lamproites: 1. The effect of water activity and oxygen fugacity. *Eur. J. Mineral.* **1**, 411-426.

Foley S.F. (1993) An experimental study of olivine lamproite: First results from the diamond stability field. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**, 483-489

Foley S.F., Jacob D.E., O'Neil H.St.C. (2011) Trace element variations in olivine phenocrysts from Ugandan potassic rocks as clues to the chemical characteristics of parental magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* **162**, 1-20.

Foley S.F., Jenner G.A. (2004) Trace element partitioning in lamproitic magmas – the Gaussberg olivine leucitite. *Lithos.* **75**, 19-38.

Foley S.F., Prelevic D., Rehfeldt T., Jacob D.E. (2013) Minor and trace elements in olivines as probes into early igneous and mantle melting processes. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **363**, 181-191.

Foley S.F., Venturelli G., Green D.H., Toscani L. (1987) The ultrapotassic Rocks: Characteristics, classification, and constraints for petrogenetic models. *Earth Sci. Rev.* 24, 81-134.

Foley S.F., Ezad I.S., van der Laan S.R., Pertermann M. (2022) Melting of hydrous pyroxenites with alkali amphiboles in the continental mantle: 1. Melting relations and major element compositions of melts. *Geosci. Front.* **13**(4), 101 380.

Ford C.E., Russel D.G., Graven J.A., Fisk M.R. (1983) Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe<sup>2+</sup>, Ca and Mn. *J. Petr.* **24**, 256-265.

Frey F.A., Coffin M.F., Wallace P.J. (2000) Origin and evolution of a submarine large igneous province: the Kerguelen Plateau and Broken Ridge, Southern Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **176**, 73-89.

Geng X., Liang Z., Zhang W., Liu Y., Hu Z., Deng L. (2022) Formation of green-core clinopyroxene in continental basalts through magmatic differentiation and crustal assimilation: Insights from in-situ trace element and Pb isotopic compositions. *Lithos.* **410–411**, 106587.

https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106587

Glebovsky Yu.S. (1959) Subice Brown-Gaussberg Ridge. *Byull. Soviet Antarct. Expedition.* **10**, 13-17.

Golynsky D.A., and Golynsky A.V. (2007) "Gaussberg rift—illusion or reality?" in In *10th ISAES*, (Eds.edited by A.K. Cooper A.K., and C.R. Raymond C.R.) et al. Extended Abstract 168. U.S.Geol. Surv. Nat. Acad.; USGS OF 2007. **1047**, 5, 168 p.

Grantham G.H. (1996) In: Weddell Sea tectonics and Gondwana break-up., *London: GS Special publication*. **108**, 63-71.

Grergoire M., Bell D.R., Le Roex A.P. (2002) Trace element geochemistry of phlogopite-rich mafic mantle xenoliths:their classification and their relationship to phlogopite-bearing peridotites and kimberlites revisited. *Contrib. Mineral. Petrol.* **142**, 603-625.

Gupta A.K., Yagi K. (1980) Petrology and genesis of the leucite-bearing rocks. Springer, Berlin. 252 p.

Gupta A.K. (2015) Origin of Potassium-rich Silica-deficient Igneous Rocks. Springer Geology (2015), Springer India, 529 p. DOI http://www.springer.com/series/101721 https://doi.org/10.1007/978-81-322-2083-1

Gupta A.K. (1972). The system forsterite-diopside-akermanite-leucite and its significance in the origin of potassium-rich mafic and ultramafic rocks. *Am. Min.* **57**, 1242-1259.

Gurenko A.A., Sobolev A.V., Kononkova N.N. (1989) New petrologic data on ugandites from the East African rift, as revealed by study of magmatic inclusions in minerals. *Doklady of the USSR Academy of Sciences.* **305**, 130-134.

Hart S.R., Blusztajn J., Lemasurier W.E., Rex D.C. (1997) Hobbs Coast Cenozoic volcanism: Inplications for the West Antarctic rift system. *Chem. Geol.* **139**, 223-248.

Henderson C.M.B., Taylor D. (1969) An experimental study of the leucite mineral group. *Progr. Exp. Petrol.* **1**, 45-50.

Herzberg, C. (2011) Basalts as temperature probes of Earth's mantle. *Geology* **39**, 1179-1180.

Jankovics M.E., Taracsák Z., Dobosi G., Embey-Isztin A., Batki A., Harangi S., Hauzenberger C.A. (2016) Clinopyroxene with diverse origins in alkaline basalts from the western Pannonian Basin: Implications from trace element characteristics. *Lithos.* **262**, 120-134.

Jaques A.L., Lewis J.D., Smith C.B. (1986) The kimberlites and lamproites of Western Australia. *Geol. Surv. West. Aust. Bull.* **132**, 269.

Jaques A.L., Lewis J.D., Smith C.B., Gregory G.P., Ferguson J., Chappell B.W., McCulloch M.T. (1984) The diamond-bearing ultrapotassic (lamproitic) rocks of the West Kimberly region, Western Australia. In: Kornprobst, J. (Ed.), *Kimberlites I: Kimberlites and Related Rocks* (Eds. Kornprobst O ed.), Amsterdam: Elsevier, p. 225-254.

Jarosewich E.J., Nelen J.A., Norberg J.A. (1980) Reference samples for electron microprobe analysis. *Geostandards*. *Newsletter*. **4**, 43-47.

Kelley K.A., Cottrell E. (2009) Water and the oxidation state of subduction zone magmas. *Science*. **325**, 605-607.

Kiritani T., Kimura J.I., Ohtani E., Miyamoto H., Fukuyama K. (2013) Transition zone origin of potassic basalts from Wudalianchi volcano, northeast China. *Lithos.* **156–159**, 1-12.

Kohn S.C., Schofield P.F. (1994) The importance of melt composition in controlling trace-element behavior: an experimental study of Mn and Zn partitioning between forsterite and silicate melts. *Chem. Geol.* **117**, 73-87.

Koshlyakova A.N., Sobolev A.V., Krasheninnikov S.P. Batanova V.G., Borisov A.A. (2022) Ni partitioning between olivine and highly alkaline melts: An experimental study. *Chem. Geol.* **587**, 120615.

Liu J.Q., Chen L.H., Wang X.J., Zhang X.Y., Zeng G., Erdmann S., Murphy D.T., Kenneth K.D., Komiya T., Krmíček L. (2022) Magnesium and zinc isotopic evidence for the involvement of recycled carbonates in the petrogenesis of Gaussberg lamproites, Antarctica. *Chem. Geol.* **609**, 121067.

Mallmann G., O'Neill H.St.G. (2013) Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between olivine and silicate melt. *J. Petrol.* **54**(5), 933-949.

McKenzie D. (1989) Some remarks on the movement of small melt fractions in the mantle. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **95**, 53-72.

Migdisova N.A., Sushchevskaya N.M., Luttinen A.V., Mikhal'skii E.M. (2004) Variations in the composition of clinopyroxene from the basalts of various geodynamic settings of the Antarctic region. *Petrology*. **12**(2), 206-224.

Milman-Barris M.S., Beckett J.R., Baker M.B., Hofmann A.E., Morgan Z., Crowley M.R., Vielzeuf D., Stolper E. (2008) Zoning of phosphorus in igneous olivines. *Contrib.Mineral.Petrol.* **155**, 739-765.

Mitchell R.H., Bergman S.C. (1991) *Petrology of lamproites*. New York: Plenum. 446 p.

Morimoto N., Fabries J., Fergusson A.K., Ginzburg I.V., Ross M., Seifert F.A., Zussman J., Aoki K., Gottardi G. (1988). Nomenclature of pyroxenes. *Am. Min.* **73**, 1123-1133.

Morse S.A. (1969) Alkali feldspar-water at 5 kb. *Carnegie Inst Wash Yearb*. **67**, 120–126.

Murphy D.T., Collerson K.D., Kamber B.S. (2002) Lamproites from Gaussberg, Antarctica: Possible Transition Zone Melts of Archaean Subducted Sediments. *J. Petrol.* **43**(6), 981-1001.

Mysen B.O., Richet P. (2018) Silicate glasses and melts. Elsevier. 2018 720 p.

Mysen B.O., Virgo D. (1980) Trace element partitioning and melt structure: an experimental study at 1 atm. pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **44**(12), 1917-1930.

Nag K., Arima M., Gupta A.K. (2007) Experimental study of the join forsterite-diopside-leucite and forsterite-leuciteakermanite up to 2.3 GPa [P (H<sub>2</sub>O) = P (total)] and variable temperatures; its petrological significance. *Lithos.* **98**(1–4), 177-194.

Nelson D.R., McCulloch M.T., Sun S.-S. (1986) The origins of ultrapotassic rocks as inferred from Sr, Nd, and Pb isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **50**, 231-245.

Peacor D.R. (1968) A high temperature single crystal diffractometer study of leucite (K, Na) AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. *Z. Kristallogr.* **127**, 213-224.

Pe-Piper G. (1984) Zoned pyroxenes from shoshonite lavas of Lesbos, Greece: inferences concerning shoshonite petrogenesis. *J. Petrol.* **25**, 453-472.

PetDB: https://search.earthchem.org/

Poldervaart A., Hess H.H. (1951) Pyroxenes in the Crystallization of Basaltic Magma. *J. Geol.* **59**(5), 472-489.

Prelevic D., Foley S.F. (2007) Accretion of arc-oceanic lithospheric mantle in the Mediterranean: evidence from extremely high-Mg olivines and Cr-rich spinel inclusions in lamproites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **256**, 120-135.

Prelevic D., Jacob D.E., Foley S.F. (2013) Recycled continental crust is an essential ingredient of Mediterranean orogenic mantle lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **362**, 187-197.

Prelevic D., Foley S.F., Romer R., Conticelli S. (2008) Mediterranean tertiary lamproites derived from multiple source components in postcollisional geodynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**, 2125-2156.

Salvioli-Mariani E., Toscani L., Bersani D. (2004). Magmatic evolution of the Gaussberg lamproite (Antarctica): volatile content and glass composition. *Mineral. Mag.* **68**, 83-100,

https://doi.org/10.1180/0026461046810173

Sheraton J.W. (1981) Chemical analyses of rocks from East Antarctica. *Bur. Min. Res. Record.* **1981/14**, 67-68.

Sheraton J.W. (1985) Chemical analyses of rocks from East Antarctica: Part 2. *Bur. Min. Res. Record.* **1985/12.** 

Sheraton J.W., and Cundari A. (1980) Leucitites from Gaussberg, Antarctica. *Contrib. Mineral. Petrol.* **71**, 417-427. https://doi.org/10.1007/BF00374713

Shishkina T.A., Portnyagin M.V., Botcharnikov R.E., Almeev R.R., Simonyan A.V., Garbe-Schönberg D., Schuth S., Oeser M., Holtz F. (2018) Experimental calibration and implications of olivine-melt vanadium oxybarometry for hydrous basaltic arc magmas. *Am. Mineral.* **103**, 369-383.

Sigurdsson H. (1977) Spinels in leg 37 bazalts and peridotites: phase chemistry and zoning. Proc. Ocean Drill. Program: Initial Rep. Deep sea drilling project, *Initial Reports* **37**, 883-891.

Smellie J.L., Collerson K.D. (2021) Chapter 5. Gaussberg: volcanology and petrology. *Geological Society, London, Memoirs*, **55**(1), 615-628.

https://doi.org/10.1144/M55-2018-85

Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Nicholas T. Arndt, Sun-Lin Chung, Danyushevsky L.V., Elliott Tim, Frey Frederick A., Garcia Michael O., Gurenko Andrey A., Kamenetsky Vadim S., Kerr Andrew C., Krivolutskaya Nadezhda A., Matvienkov Vladimir V., Nok-

ogosian Igor K., Rocholl Alexander, Sigurdsson Ingvar A., Suschevskaya Nadezhda M., Mengist Teklay. (2007) The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science*. **316**(5823), 412-417.

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

https://doi.org/10.1038/nature03411

Sobolev A.V., Sobolev N.V., Smith S.B., Kononkova N.N. (1976) New data on the petrology of the olivine lamproites of Western Australia revealed by the study of magmatic inclusions in olivine. *Doklady Akademii Nauk SSSR.* **284**(1), 196-201.

Sobolev A.V., Asafov E.V., Gurenko A.A., Arndt N.T., Batanova V.G., Portnyagin M.V., Garbe-Schonberg D., Krasheninnikov S.P. (2016) Komatiites reveal a hydrous Archaean deep-mantle reservoir. *Nature*. **531**, 628-632.

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

Sun Y., Ying J., Zhou X., Shao J., Chu Z., Su B. (2014) Geochemistry of ultrapotassic volcanic rocks in Xiaogulihe NE China: Implications for the role of ancient subducted sediments. *Lithos.* **208–209**, 53-66.

Thompson R.N. (1977) Primary basalts and magma genesis(III), Alban hills, Roman Comagamatic Province, central Italy. *Contrib. Mineral. Petrol.* **60**, 91-108.

Tingey R.J., McDougall I., Gleadow A.J.W. (1983) The age and mode of formation of Gaussberg, Antarctica. *J. Geol. Soc. Austral.* **30**, 241-246. Toplis M.J. (2005) The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* **149**, 22-39.

Tuttle O.F., Bowen N.L. (1958) Origin of granite in the light of experimental studies in the system  $NaAlSi_3O_8$ -KAlSi\_3O\_8-SiO\_2-H\_2O. Geol. Soc. Am. Mem. 74, 153.

Von Drygalski, Erich; Translated by M.M. Raraty. (1989) *The Southern Ice-Continent: The German South Polar Expedition Aboard the Gauss, 1901–1903.* United Kingdom: Published by Bluntisham Books; Erskine Press., United Kingdom, 373 p.

Vyalov O.S., Sobolev V.S. (1959) Gaussberg, Antarctica., *Int. Geol. Rev.* 1(7), 30-40.

Wagner C., Velde D. (1986) The mineralogy of K-richterite-bearing lamproites. *Am. Mineral.* **71**, 17-37.

Williams R.W., Collerson K.D., Gill J.B., Deniel C. (1992) High Th/U ratios in subcontinental lithospheric mantle: mass spectrometric measurement of Th isotopes in Gaussberg lamproites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **111**, 257-268.

Zhang M., Suddaby P., O'Reilly S.Y., Norman M., Qiu J.X. (2000) Nature of the lithospheric mantle beneath the eastern part of the Central Asian fold belt: mantle xenoliths evidence. *Tectonophysics.* **328**, 131-156.

Zhang M., Suddaby P., Thompson R.N., Thirlwall M.F., Menzies M.A. (1995) Potassi\c volcanic rocks in NE China: geochemical constraints on mantle source and magma genesis. *J. Petrol.* **36**, 1275-1303.

Zou H., Reid M.R., Liu Y., Yao Y., Xu X., Fan Q. (2003) Constraints on the origin of historic potassic basalts from northeast China by U–Th disequilibrium data. *Chem. Geol.* **200**, 189-201.

### НОВАЯ ВЕРСИЯ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА НАСЫЩЕННЫХ СОДЕРЖАНИЙ ВОДЫ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. Я. Ю. Гнучев<sup>а,</sup> \*, Д. А. Бычков<sup>а,</sup> \*\*, Е. В. Коптев-Дворников<sup>а,</sup> \*\*\*

<sup>а</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова Геологический факультет, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

> \*e-mail: gnuchevyakov@mail.ru \*\*e-mail: dmibychkov@gmail.com; \*\*\*e-mail: ekoptevmail@gmail.com Поступила в редакцию 14.02.2023 г. После доработки 28.03.2023 г. Принята к публикации 03.04.2023 г.

На основании литературных источников сформирована выборка экспериментальных данных, содержащая результаты 394 закалочных опытов, характеризующих насыщенное содержание воды в широком диапазоне интенсивных параметров силикатных систем. Анализ основных опубликованных типов моделей растворимости воды в силикатном расплаве показал, что уравнение Gordon Moore с соавторами (1998) наилучшим образом описывает экспериментальные результаты. Перекалиброванное уравнение Moore с использованием расширенной экспериментальной выборки позволяет с неопределенностью, не превышающей  $\pm 0.01$  мольной доли, либо  $\pm 0.2$  мас. % предсказывать насыщенные содержания воды в силикатных расплавах в диапазонах: составов расплавов от базальтов до риолитов; давления от атмосферного до 15 кбар; температур от 550 до 1300°C.

Ключевые слова: модель растворимости воды, выборка водонасыщенных экспериментов, силикатный расплав

DOI: 10.31857/S0016752523090042, EDN: WNOVRM

#### **ВВЕДЕНИЕ**

К настоящему времени разработаны системы уравнений композитометров (уравнений для расчета составов минералов в равновесии с расплавом при определенных интенсивных параметрах), в которых в качестве переменных используются экспериментальные данные, а именно: температура, давление, химический состав системы, фугитивность кислорода (Арьяева и др., 2016; Коптев-Дворников и др., 2012, 2019, 2020; Романова и др., 2020). Однако эти композитометры получены путем статистической обработки результатов безводных экспериментов, в то время как подавляющее большинство природных магм и лав в большей или меньшей мере являются водосодержащими.

К настоящему времени выполнено большое количество экспериментов с участием как чисто водных, так и сложных по составу флюидов. В данной работе мы ограничились анализом взаимодействия силикатного расплава с водным флюидом.

Для учета влияния воды на процессы внутрикамерной дифференциации нужно решить две проблемы. При создании представительной выборки выяснилось, что только в 20% экспериментов, охарактеризованных авторами как водонасыщенных, приводится концентрация воды в расплаве, что исключает из статистической обработки существенную часть данных. С другой стороны, вода является некогерентным компонентом при кристаллизации породообразующих минералов базитовых систем, поэтому накапливается в остаточных расплавах. Необходимо знать тот предел содержания воды в расплаве, выше которого вода образует самостоятельную паровую фазу.

Выходом из этой ситуации является разработка уравнения, позволяющего рассчитывать насыщенную концентрацию воды в расплаве. Наличие такого уравнения позволит решить и проблему ограниченного объема выборки водосодержащих экспериментов. А.А. Арискин и Г.С. Бармина первыми использовали подобное уравнение для расчета концентрации воды в водонасыщенных экспериментах с неизмеренным содержанием воды, что позволило увеличить потенциальные размеры выборки для вывода термобарометров расплавминерал (Арискин, Бармина, 2000). Кроме того, растворенные летучие газы сильно влияют на плотность и вязкость магм земной коры и, таким образом, играют решающую роль в подъеме магмы. Чтобы оценить плотность и вязкость восходящих магм, необходимо полагаться на модели растворимости летучих компонентов, которые позволяют рассчитывать изменение состава расплава и пара в зависимости от давления и температуры (Newman, Lowenstern, 2002). Такие модели будут полезны и для планирования экспериментов с водосодержащими системами, проверки экспериментально полученной растворимости воды в расплавах.

К настоящему времени уже предложен ряд уравнений, однако они дают разные значения насыщенного содержания воды при одинаковых условиях. Цель исследования состояла в получении уравнения, которое наилучшим образом воспроизводит доступные экспериментальные данные. Такое уравнение может быть получено либо выбором из уже предложенных ранее моделей растворимости воды, либо путем разработки оригинального уравнения.

#### ФОРМИРОВАНИЕ ВЫБОРКИ ВОДОНАСЫЩЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Ранее большинство экспериментаторов выводили свои уравнения на основе ограниченного количества результатов оригинальных водосодержащих экспериментов, реже использовались выборки, содержащие результаты, извлеченные из нескольких работ (размеры выборок составляли от ~20 до ~100 экспериментов с чисто водным флюидом). Поэтому имеет смысл собрать выборку большого объема экспериментальных данных и на ее основе проверить эти уравнения. При анализе литературы обнаружено 33 работы с приведенным содержанием растворенной воды в водонасыщенном расплаве, всего 412 экспериментов.

Основным источником данных для формирования выборки послужила база данных ИНФОРЕКС (Ariskin et al., 1996). Помимо ИНФОРЕКС'а, привлекались экспериментальные данные из работ, результаты которых были использованы при выводе ранее опубликованных уравнений (Shishkina et al., 2010; Berndt et al., 2002; Botcharnikov et al., 2004; Moore at al., 1995, 1998; Carrol, Blank., 1997; Silver et al., 1990; Shaw et al., 1963; Liu et al., 2005; Shigeru Yamashita, 1999; Schmidt, Behrens, 2008).

Критериями отбора экспериментов в выборку являлись наличие информации о равновесии расплава известного состава с флюидной фазой, не содержащей иных компонентов кроме воды, температуры и давления.

#### ОБЗОР ИМЕЮЩИХСЯ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА МОЛЬНОЙ ДОЛИ ВОДЫ В РАСПЛАВЕ

Исследователями был предложен целый ряд уравнений, описывающих насыщенную раство-

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

римость воды в силикатных расплавах. При выборе уравнения мы двигались от самых простых типов уравнений как в получении, так и калибровке, в которые входит только одна переменная, к более сложным.

Очень часто применяются самые простые уравнения, описывающие насыщенную концентрацию воды в силикатном расплаве, как функция давления (Carroll, Blank., 1997; Moore et al., 1995, 1998; Zhang et al., 2007). Из уравнений подобного вида мы выбрали для рассмотрения уравнение (1) (Shishkina et al., 2010), поскольку его вывод был основан на экспериментах, выполненных в широком диапазоне давлений.

#### Уравнение Шишкиной с соавторами (2010)

В работе Татьяны Шишкиной с соавторами (Shishkina et al., 2010) было предложено уравнение вида (1).

$$Ln C_{H,0} = 0.2351 P^{0.5758}, \tag{1}$$

где  $C_{H_{2}O}$  – насыщенное содержание растворенной  $H_2O$  в массовых процентах, P – давление в МПа.

Диапазон интенсивных параметров выборки, на основе которой было получено уравнение, характеризуется температурой 1250°С, давлением от 1 бара до 5 кбар, содержанием растворенной воды от 1 до 9 мас. %. Объем выборки – 27 точек, состав – толеитовые базальты.

Сравнение результатов расчетов по этой модели растворимости с экспериментальными данными из нашей выборки (рис. 1) показало, что одной и той же расчетной концентрации соответствует широкий диапазон экспериментальных концентраций воды, что приводит нас к выводу о необходимости учета и других интенсивных параметров.

#### Уравнение Liu с соавторами (2005)

Другим примером зависимости насыщенной концентрации воды от давления является уравнение Yang Liu (Liu et al., 2005). В отличие от предыдущего уравнения, в нем добавляется новый параметр — температура:

$$C_{w} = \frac{354.94\sqrt{P_{w}} + 9.623P_{w} - 1.5223P_{w}^{\frac{2}{2}}}{T} +$$
(2)

+ 
$$0.0012439P_w^{\overline{2}} + P_{CO_2} \times 10^{-4} (-1.084\sqrt{P_w} - 0.1362P_w),$$

где  $C_w$  — насыщенное содержание растворенной  $H_2O$  в массовых процентах, T — температура в градусах кельвина,  $P_w$  — парциальное давление воды в МПа,  $P_{CO_2}$  — парциальное давление  $CO_2$  в МПа.



**Рис. 1.** Сравнение результатов расчета растворимости по модели Шишкиной с соавторами (Shishkina et al., 2010) с экспериментальными данными (412 экспериментов в выборке), где залитые кружки — эксперименты, использованные авторами для калибровки уравнения, открытые — остальные эксперименты из нашей выборки.



Рис. 2. Сравнение результатов расчета растворимости по модели Liu с соавторами (Liu et al., 2005) с экспериментальными данными (412 экспериментов в выборке), где залитые кружки — эксперименты, использованные авторами для калибровки уравнения, открытые — остальные эксперименты из нашей выборки.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется температурой 700–1200°С, давлением от 1 бара до 5 кбар, насыщенным содержанием растворенной воды от 0.5 до 11 мас. %. Уравнение получено оптимизацией выборки из 299 экспериментов, однако опытов с природными преимущественно кислыми составами расплавов и чисто водной флюидной фазой – порядка 80. Именно эти точки показаны на рис. 2.

Сравнение результатов расчетов по этой модели растворимости с экспериментальными данными из нашей выборки (рис. 2) показало, что с одной стороны воспроизведение экспериментальных данных улучшилось в области низких концентраций. С другой стороны, для повышенных концентраций сохраняется разброс, а в области высоких концентраций воды (более 7 мас. %) наблюдается систематическое завышение расчетных данных относительно экспериментальных.

Очевидно, для того, чтобы улучшить воспроизведение экспериментальных данных необходимо в том или ином виде учесть влияние состава расплава.

#### Уравнение Zhang с соавторами (2007)

Авторы следующего уравнения (Zhang et al., 2007) продолжили усилия Liu с соавторами. В отличие от первых двух уравнений, у них появляется еще один параметр — коэффициент агпаитности, зависящий от состава расплава:

$$C_{w} = \left(-0.231 + \frac{651.1}{T}\right)\sqrt{P} + \left(0.03424 - \frac{32.57}{T} + 0.02447AI\right)P,$$
(3)

где С<sub>w</sub> – насыщенное содержание растворенной  $H_2O$  в массовых процентах, *T* – температура в градусах кельвина, *P* – общее давление в МПа, AI = (Na + K - AI) где Na, K и Al – мольные доли катионов в расплаве (AI – коэффициент агпаитности).

+

Youxue Zhang с соавторами вывел уравнение используя выборку, состоящую из 93 экспериментальных точек, содержащую помимо кислых расплавов, средние и основные.

Сравнение результатов расчета по этой модели растворимости с экспериментальными данными из нашей выборки (рис. 3) показало, что в области низких и средних концентраций воспроизведение в расчетах экспериментальных значений улучшилось, однако в области высоких концентраций в расчетах сохранилось систематическое завышение насыщенной концентрации воды.

#### Уравнение Альмеева и Арискина (1996)

Другим примером уравнения, использующим упрощенный учет влияния состава расплава на растворимость в нем чистой воды, является уравнение Р.Р. Альмеева и А.А. Арискина (Альмеев, Арискин, 1996). Влияние состава расплава на растворимость воды учитывается путем использования отношений в расплаве Si/O и Al/Si:

Ln C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 4.39 + 
$$\frac{\left[38483\left(\frac{\text{Si}}{\text{O}}\right)^{l} - 14710\right]}{T}$$
 + (4)  
+ 0.59LnP - 21.45 $\left(\frac{\text{Si}}{\text{O}}\right)^{l}$  + 3.89 $\left(\frac{\text{Al}}{\text{Si}}\right)^{l}$ ,

где *T* – градусы Кельвина; *P* – в барах, а параметры расплава в атомных единицах, *l* – расплав.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется температурой 800—1200°С, давлением от 200 бар до 9 кбар, содержанием растворенной воды от 0.5 до 12 мас. %. Объем выборки — 79 точек, составы экспериментальных данных покрывают диапазон от базальтов до риолитов.

Сравнение результатов расчета по этой модели растворимости с экспериментальными данными из нашей выборки приведено на рис. 4. Сравнение рис. 3 и 4 показывает, что использование Si/O и Al/Si не привело к улучшению воспроизведения в расчетах экспериментальных значений растворимости воды.

#### Уравнение Moore с соавторами (1998)

В этом уравнении зависимость насыщенной концентрации воды от состава расплава реализуется путем учета мольных долей  $Al_2O_3$ , FeO и  $Na_2O$ , нормированных на безводную силикатную матрицу (Moore et al., 1998):

$$2\mathrm{Ln}X_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}}^{melt} = \frac{a}{T} + \sum b_{i}X_{i}\left(\frac{P}{T}\right) + c\mathrm{Ln}f_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}}^{fluid} + d, \qquad (5)$$

где  $X_{H_2O}^{melt}$  — насыщенная мольная доля воды в расплаве; T — температура в градусах кельвина;  $X_i$  — мольная доля оксида в расплаве; P — давление в барах;  $f_{H_2O}^{fluid}$  — фугитивность воды во флюиде в барах, которое рассчитывалось по модифицированному уравнению Редлиха—Квонга;  $a, b_i, c$  — коэффициенты при соответствующих переменных; d — константа.

Поскольку для чисто водного флюида фугитивность воды близка к общему давлению, мы решили проверить, насколько отличаются результаты расчетов насыщенного содержания воды с использованием фугитивности от результатов с использованием общего давления. Оказалось, что при использовании одних и тех же коэффициентов максимальная разница между результатами



**Рис. 3.** Сравнение результатов расчета растворимости по модели Zhang с соавторами (Zhang et al., 2007) с экспериментальными данными (412 экспериментов в выборке), где залитые кружки — эксперименты, использованные авторами для калибровки уравнения, открытые — остальные эксперименты из нашей выборки.



Рис. 4. Сравнение результатов расчета растворимости по модели Альмеева и Арискина (Альмеев, Арискин, 1996) с экспериментальными данными (412 экспериментов в выборке), где залитые кружки – эксперименты, использованные авторами для калибровки уравнения, открытые – остальные эксперименты из нашей выборки.


**Рис. 5.** Сравнение результатов расчета растворимости по уравнению (6) с экспериментальными данными (412 экспериментов в выборке), где залитые кружки – эксперименты, использованные Gordon Moore с соавторами (Moore et al., 1998) для калибровки уравнения, открытые – остальные эксперименты из нашей выборки.

расчетов с использованием этих подходов не превышает 0.08 мас. %  $H_2O$  (для 41 эксперимента из работы Мооге с соавторами). Поэтому с целью упрощения мы привели уравнение Мооге к следующему виду, оставив те же значения коэффициентов:

$$2\mathrm{Ln}X_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}}^{melt} = \frac{a}{T} + \sum b_{i}X_{i}\left(\frac{P}{T}\right) + c\,\mathrm{Ln}P + d. \tag{6}$$

Диапазон интенсивных параметров выборки, использованной Мооге с соавторами (Moore et al., 1998), характеризуется температурой 800–1200°С, давлением от 190 бар до 6 кбар, содержанием растворенной воды от 1.5 до 10 мас. %. Объем выборки – 41 эксперимент (с чисто водным флюидом), использовались образцы фонолитового, андезитового, риолитового составов.

Сравнение результатов расчета по этой модели с экспериментальными данными из нашей выборки приведено на рис. 5.

Анализ рис. 1–5 показывает, что каждое из этих уравнений неплохо воспроизводит те эксперименты, которые использовались авторами для вывода коэффициентов соответствующих уравнений. Однако наилучшим образом экспериментальные значения из нашей большей выборки воспроизводятся уравнением Gordon Moore с соавторами, о чем свидетельствует максимальное значение коэффициента детерминации, близость углового коэффициента в уравнении регрессии к единице, а свободного члена — к нулю.

Вместе с тем это уравнение было получено на небольшой экспериментальной выборке (41 эксперимент), поэтому спустя 25 лет мы решили перекалибровать это уравнение на большем количестве экспериментов из нашей выборки.

Кроме рассмотренных, в литературе приводится большое количество более сложных моделей (см., например, Newman, Lowenstern, 2002; Papale et al., 2006 и литературный обзор в этой работе), однако мы решили остановить свой выбор на уравнении Мооге с соавторами, и рассмотреть более сложные уравнения в том случае, если результат перекалибровки уравнения Мооге с соавторами нас не удовлетворит.

### ПЕРЕКАЛИБРОВКА УРАВНЕНИЯ MOORE С СОАВТОРАМИ (1998)

Перекалибровка заключалась в подборе таких значений констант, которые при подстановке в уравнение вида (6) оптимальным образом воспроизводили бы экспериментальные данные. Уравнение вида (6) является линейным относительно переменных при коэффициентах и логарифме мольной доли воды. Это обстоятельство делает, на первый взгляд, предпочтительным использование многомерной линейной регрессии для нахождения коэффициентов и константы. Привлекательность этого метода определяется его хорошей теоретической обоснованностью и возможностью нахождения однозначно оптимальных значений коэффициентов и константы с оценкой их достоверности (Воробьев, 2016).

Вместе с тем, в методе наименьших квадратов наибольший относительный вес получают значения с наибольшими абсолютными величинами. В случае использования уравнения (6) мы оптимизируем логарифмы концентраций воды, выраженных в виде мольных долей. Мольные доли, по определению, меньше единицы, и поэтому чем меньше содержание, тем больше абсолютная величина логарифма этой концентрации. Следовательно, если минимизировать отклонения логарифмов, преувеличенно большой вес приобретают низкие содержания. Аналитическая практика показывает, что низкие концентрации неизбежно измеряются с большей относительной ошибкой. Следовательно, велик риск того, что выведенная зависимость будет предсказывать искаженные содержания. Действительно, на рис. 5 отчетливо видно, что разброс точек возрастает по мере увеличения концентрации воды в расплаве. С таким обстоятельством мы ранее столкнулись в работе, посвященной выводу уравнения для вычисления содержаний серы в сульфидонасыщенных базитовых расплавах (Коптев-Дворников и др., 2012).

Решение этой проблемы было найдено преобразованием линейного относительно логарифма концентрации уравнения к показательному относительно собственно концентрации и прямой оптимизацией разницы между экспериментальной и расчетной концентрациями, а не их логарифмов. Такое преобразование делает невозможным использование аппарата многомерной линейной регрессии, поэтому для оптимизации мы применили надстройку "Поиск решения" в MS Excel, выбрав в качестве метода решения опцию "Поиск решения нелинейных задач методом ОПГ".

#### Оптимизация показательных уравнений

Из уравнения (5) следует выражение для мольной доли насыщенного содержания воды в расплаве:

$$X_{\rm H_{2}O}^{melt} = \exp^{\left(\frac{a}{T} + \sum b_i X_i \left(\frac{P}{T}\right) + c \ln P + d\right)},\tag{7}$$

где  $X_i$  — выражены в виде мольных долей выбранных оксидов в однокатионной форме, пересчитанных на безводную основу. Следует заметить, что при преобразовании уравнения (6) был исключен множитель 2.

Наш опыт оптимизации экспериментальных данных уравнениями вида (7) демонстрирует, что в большинстве случаев распределение остатков (разности между расчетными и экспериментальными значениями оптимизируемой величины) близко к нормальному (Коптев-Дворников и др., 2012; Коптев-Дворников, Бычков, 2019; и др.). Это подтверждается как формой гистограмм, так и критерием согласия. Нормальность распределения остатков позволяет использовать для оценки качества термобарометров хорошо разработанный для этого случая аппарат статистики.

Как правило, для оценки качества оптимизации используется стандартное отклонение (Herzberg, O'Hara, 2002 и многие другие). Однако этот подход не корректен, поскольку стандартное отклонение характеризует среднее отклонение экспериментальной величины от рассчитанной по модели и ничего не говорит об отклонении рассчитанной по модели величины от неизвестного истинного значения.

Более верным подходом к оценке качества аппроксимации экспериментальных данных является использование доверительных интервалов. **Преимущество** доверительных интервалов — их нацеленность, в отличие от стандартного отклонения, не на оценку качества единичного измерения, а на определение (при заданной вероятности) границ отклонения расчетной величины от истинного значения. Полезные свойства доверительных интервалов заключаются в возможности их определения для зависимостей (в случае нормального распределения остатков) и возможности их сужения путем увеличения числа измерений. За счет большого размера выборки ширина доверительного коридора существенно уже  $\pm \sigma$  во всем диапазоне экспериментальных значений.

Таким образом, опираясь на имеющийся опыт оптимизации уравнений, основанных на экспериментальных данных, мы решили оценивать качество предсказания этой концентрации шириной доверительного коридора на 95% уровне доверия.

Приступая к перекалибровке уравнения вида (7) мы проверили оптимальность набора оксидов, предложенных Мооге с соавторами. Наилучших результатов удалось достичь при использовании в качестве аргументов мольные содержания FeO, CaO, NaO<sub>0.5</sub>. По некоторым литературным данным (Papale et al., 2006) заметное влияние на растворимость воды оказывает содержание  $KO_{0.5}$  в расплаве, однако проверка наборов, включающих концентрации  $KO_{0.5}$  или суммы ( $KO_{0.5}$  +  $NaO_{0.5}$ ) привели к ничтожному уменьшению суммы квадратов остатков на 0.07%, несмотря на широкий диапазон содержаний в нашей выборке  $K_2O$  от 0 до 12.5 мас. %, а суммы ( $K_2O$  +  $Na_2O$ ) от 1.7 до 17.5 мас. %.

При оптимизации уравнения вида (7) были удалены опыты, для которых остатки превышали 3σ, при этом выборка сократилась до 394 экспериментов. Характеристики окончательной выборки приведены в таблице 1 и на рисунке 6.

Многогранник 394 экспериментальных составов расплавов в координатах концентраций оксидов для окончательной выборки характеризуется следующими величинами (мас. %): SiO<sub>2</sub> от 45.8 до 77.5, TiO<sub>2</sub> от 0 до 2.92, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 8 до 20.4, FeO\* от 0.1 до 13.74 (FeO\* – все железо, пересчитанное на FeO), MgO от 0 до 9.59, CaO от 0 до 12.6, Na<sub>2</sub>O от 1.2 до 9.72, K<sub>2</sub>O от 0 до 12.25, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от 0 до 2.14. Таким образом, в выборке представлены составы расплавов от базальтов до риолитов.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется температурой 550–1300°С, давлением от 1 бара до 14.9 кбар, фугитивностью кислорода  $\lg f_{0,0}$ от –14.2 до –6.8.

Выборка может быть предоставлена по запроcy (gnuchevyakov@mail.ru; dmibychkov@gmail.com).

Полученные в результате оптимизации коэффициенты констант уравнения вида (7) приведены в табл. 2.

Результаты оптимизации уравнения с аргументами в виде мольных концентраций FeO, CaO, NaO<sub>0.5</sub> показаны на рис. 7а. Коэффициенты этого уравнения приведены в табл. 2.

Уравнение вида (7) предпочтительно использовать для численного моделирования процессов магматической эволюции. Вместе с тем, для многих

# ГНУЧЕВ и др.

Количество экспериментов, N	T, ℃	<i>Р</i> , кбар	Состав	Метод определения воды	Литературный источник
9	1250	0.5-5	Толеит	FTIR, KFT	Shishkina et al., 2010
13	1000-1200	1-9	Базальт	Весовые методы	Хитаров и др., 1968
1	1000	2	Базальт	Авторадиография трития	Миронов и др.,1993
6	1200	0.2-0.7	Базальт	FTIR	Dixon et al., 1995
10	1045-1135	0.3-0.8	Базальт	FTIR	Metrich, Rutherford, 1998
21	1011-1090	1-2	Базальт	SIMS	Parman et al., 2011
1	901	14.9	Базальт	EPMA	Winther, Newton, 1991
28	910-1030	1-2	Базальт	EPMA	Erdman et al., 2015
3	980-1020	2	Базальт	EPMA	Feig et al., 2010
6	1200	0.5-5	Базальт	KFT	Berndt et al., 2002
6	1020-1100	1	Высоко Al–базальт, базальт, андезит	FTIR	Sisson, Grove, 1993
3	1200	2	Fe–базальт	FTIR	Botcharnikov et al., 2004
7	900-1000	1-2	Сиенит	EPMA	Parat et al., 2010
1	1150	1.2	Андезибазальт	EPMA	Muntener et al., 2001
11	1100	1-6.1	Базальт, андезит	Весовые методы	Hamilton et al., 1964
10	1000-1200	1-5	Андезит	Весовые методы	Кадик и др., 1986
8	1200-1250	0.5-3	Андезит, базальт	Манометрия	Pineau et al., 1998
3	876-951	2-2.1	Андезит	EPMA, KFT	Martel et al., 1999
6	945-1025	3.9-4.3	Андезит, базальт	KFT	Pichavant et al., 2002
2	875-900	0.4-0.6	Фонолит	FTIR	Carrol, Blank., 1997
69	845-1200	0.5-3.95	Фонолит	Весовые методы, KFT	Schmidt, Behrens, 2008
1	810	1	Риолит	SIMS	Mutch et al., 2016
3	650-800	1.5-1.6	Трахит	EPMA	Scaillet, Macdonald, 2006
8	1000-1180	0.66-1.93	Риолит	EPMA	Moore et al., 1995
55	700-1300	0.1-3.5	Гранит	Весовые методы	Кадик и др., 1971
1	866	2.1	Дацит	EPMA	Scaillet, Evans, 1999
58	552-1200	0.001-0.3	Риолит, гаплогранит	FTIR	Liu et al., 2005
2	800-900	1-2	Риолит	Весовые методы	Shaw et al., 1963
6	850-1133	2	Риолит	EPMA	Baker, Rutherford, 1996
5	850	0.2-1.5	Риолит	FTIR	Silver et al., 1990
15	850-1200	0.22-1	Риолит	FTIR	Shigeru Yamashita, 1999
16	900-1100	1.8-3.1	Андезит, андезиба- зальт, фонолит, тра- хит, риолит, базальт	EPMA	Moore et al.,1998

**Таблица 1.** Характеристика выборки, использованной для калибровки параметров модели растворимости воды (394 эксперимента)

Примечания. FTIR – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье;

КFT – титрование методом Карла Фишера;

Весовые методы включают: появление флюидной фазы при равновесии, потеря веса при прокаливании, поглощение воды ангидридом в трубках Прегля при прокаливании образца, термогравиметрия;

SIMS – масс-спектрометрия вторичных ионов;

ЕРМА – электронно-зондовый микроанализ;

Манометрия – измерение давление пара после прокаливания в вакууме (при 1300°С).



Рис. 6. Диапазон вариации экспериментальных составов расплавов (394 эксперимента).



**Рис.** 7. а — Результат оптимизации показательного уравнения вида (7), б — результат оптимизации показательного уравнения вида (8); пунктирная линия — доверительная область на 95% уровне доверия, 394 эксперимента в выборке.

исследователей, которые работают непосредственно с экспериментальным или природным материалом, удобнее рассчитывать растворимость воды в массовых процентах, используя в качестве аргументов уравнения массовые содержания оксидов в расплаве, пересчитанные на безводную основу:

$$C_{\rm H_2O}^{melt} = \exp^{\left(\frac{a}{T} + \sum b_i C_i \left(\frac{P}{T}\right) + cLnP + d\right)},\tag{8}$$

где  $C_i$  – массовое содержание оксидов в расплаве,

выраженное в весовых процентах;  $C_{\rm H_2O}^{melt}$  – насыщенное содержание воды в массовых процентах; остальные обозначения смотри уравнение (7).

**Таблица 2.** Параметры уравнения (7), полученные в результате оптимизации данных на выборке из 394 экспериментов

а	b <sub>CaO</sub>	$b_{\rm FeO}$	$b_{\mathrm{NaO}_{0.5}}$	С	d
440	-0.730	0.149	0.045	0.517	-5.55



**Рис. 8.** Сравнение результатов расчета растворимости показательного уравнения (8) с коэффициентами из табл. 3 с экспериментальными данными (412 экспериментов в выборке).

Результаты оптимизации уравнения (8) с аргументами в виде массовых процентов FeO, CaO, Na<sub>2</sub>O показаны на рис. 76. Коэффициенты этого уравнения приведены в табл. 3.

Из рис. 7 следует, что оптимизация показательного уравнения привела к хорошим результатам в обоих случаях.

Приведенное на рис. 7а и 76 сопоставление экспериментальных и расчетных данных показывает их хорошее соответствие, о чем свидетельствует близость угловых коэффициентов в уравнениях регрессии к единице, свободных членов – к нулю, близкие к единице значения коэффициентов детерминации и весьма малая ширина доверительных коридоров. На рис. 7а максимальная ширина доверительного коридора в области высоких содержаний воды не превышает ±0.01 мольной доли (в остальном диапазоне концентраций существенно ниже). На рис. 76 максимальная ширина доверительного коридора составляет ±0.2 мас. %. Характер гистограмм остатков на рис. 7 демонстрирует близость распределений к нормальному и несмещенность оценок растворимости воды. Рассчи-

**Таблица 3.** Параметры уравнения (8), полученные в результате оптимизации данных на выборке из 394 экспериментов

а	b <sub>CaO</sub>	$b_{\rm FeO}$	$b_{\rm Na_2O}$	с	d
447	-0.0094	0.0021	0.0050	0.628	-3.37

танные средние отклонения расчетных концентраций от экспериментальных в мольных долях составляют -0.000081, в массовых процентах -0.0042. Стандартные отклонения равны соответственно 0.017 и 0.45, диапазон отклонений расчетных значений от экспериментальных в мольных долях составляет от -0.051 до 0.059, в массовых процентах от -1.29 до 1.66%.

Таким образом, оптимизации уравнений для расчета насыщенных содержаний воды как в виде мольных долей, так и в виде массовых процентов показали близкие и весьма удовлетворительные результаты, несмотря на то, что содержания воды в экспериментах определялись различными методами: инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS), авторадиография трития, электронно-зондовый микроанализ (ЕРМА), титрование методом Карла Фишера (KFT) и рядом других методов (табл. 1). Сопоставление этих методов, выполненное в ряде работ (Devine et al., 1995; Shishkina et al., 2010; Schmidt, Behrens, 2008; Silver et al., 1990 и многие др.), установило, что все они дают согласованные результаты, но наибольшей дисперсией характеризуется метод ЕРМА, поскольку его результаты сильно зависят от качества микрозондового анализа, поэтому авторы обзоров рекомендуют выборочно контролировать этот метод другими более точными, но и более трудоемкими методами. В методе ЕРМА содержание воды оценивается по разности между 100% и суммой содержания оксидов, определенных методом локального микроанализа. Хорошая согласованность различных методов определения содержания воды на примере нашей исходной выборки (412 экспериментов) показана на рис. 8.

На рис. 8 отчетливо видно, что определения методом EPMA отличаются повышенной дисперсией, тем не менее, большая их часть не нарушает генеральной совокупности нашей выборки.

### ПРИМЕР ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУЧЕННОЙ МОДЕЛИ

Недавно опубликованная работа (Crisp, Berry, 2022) дала нам повод продемонстрировать полезность полученной модели растворимости воды в силикатном расплаве. В этом экспериментальном исследовании в широком диапазоне температур (800–1500°С), давлений (1 бар–40 кбар) и составов водосодержащих расплавов содержания воды определялись методом ЕРМА. Используя уравнение вида (8), мы рассчитали насыщенную концентрацию воды в расплавах для тех экспериментов, давление в которых не превышало 15 кбар (ограничения диапазона давлений нашей выборки), с тем, чтобы убедиться, что экспериментально определенные содержания воды не превышали расчетных предельных значений (в выборке



**Рис. 9.** Сопоставление рассчитанных по уравнению (8) насыщенных концентраций воды с экспериментальными данными из работы (Crisp, Berry, 2022); 151 эксперимент в выборке.

151 эксперимент). Результаты расчетов приведены на рис. 9.

На рис. 9 отчетливо видно, что подавляющее количество точек лежат в области ненасыщенных водой расплавов или близки к линии насыщения. Поскольку в работе насыщение водой расплавов не обсуждается, содержание воды в этих экспериментах не противоречит оценкам по уравнению (8). Вместе с тем вызывают недоумение нереалистично высокие содержания воды в продуктах 18 экспериментов, выполненных при 1 баре. Решение уравнения (8) относительно давления позволяет сделать вывод, что такие содержания растворенной воды могут быть достигнуты только при давлениях от 3 до 7 кбар.

Поскольку в этой работе содержание воды оценивалось методом ЕРМА, и из текста статьи следует, что эти оценки, вопреки методическим рекомендациям, не заверялись другими методами, такой подход к анализу состава заставляет усомниться в правдоподобности приведенных в статье результатов, относящихся к водосодержащим образцам.

# выводы

На основании литературных источников сформирована выборка экспериментальных данных, содержащая результаты 394 закалочных опытов, характеризующих насыщенное содержание воды в

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

широком диапазоне интенсивных параметров силикатных систем.

Анализ основных опубликованных типов моделей растворимости воды в силикатном расплаве показал, что уравнение Gordon Moore с соавторами (Moore et al., 1998) наилучшим образом описывает экспериментальные результаты.

Перекалиброванное уравнение Мооге с использованием расширенной экспериментальной выборки позволяет с максимальной неопределенностью, не превышающей  $\pm 0.01$  мольной доли, либо  $\pm 0.2$  мас. % предсказывать насыщенные содержания воды в силикатных расплавах в диапазоне: составов расплавов от базальтов до риолитов; давления от атмосферного до 15 кбар; температур от 550 до 1300°С.

Авторы статьи приносят искреннюю благодарность А.А. Борисову и Н.С. Горбачеву за полезные замечания, которые позволили улучшить качество публикации. Отдельно авторы благодарят научного редактора О.А. Луканина за строгое, но конструктивное отношение к отдельным, допущенным авторами, неточностям. Особую благодарность мы выражаем коллективу под руководством А.А. Арискина за предоставленную базу данных ИНФОРЕКС, что значительно упростило поиск и оценку необходимых работ.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Альмеев Р.Р., Арискин А.А. (1996) ЭВМ—моделирование расплавно-минеральных равновесий в водосодержащей базальтовой системе. *Геохимия*. (7), 624-636.

Арискин А.А., Мешалкин С.С., Альмеев Р.Р., Бармина Г.С., Николаев Г.С. (1997) Информационно-поисковая система ИНФОРЭКС: анализ и обработка экспериментальных данных по колебанию состава изверженных пород. *Петрология*. **5**(1), 32-41.

Арискин А.А., Бармина Г.С. (2000) Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: Наука/Интерпериодика, 363.

Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. (2016) Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия хромшпинелиды-расплав: метод вывода и верификация. Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. (4), 30-39.

Воробьев С. А. (2016) Информатика. Математическая обработка геолого-геохимических данных. Учебное пособие. Барнаул: Новый формат, 266.

Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. (1971) Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 268.

Кадик А.А., Максимов А.П., Иванов Б.В. (1986) Физико-химические условия кристаллизации и генезис андезитов (на примере Ключевской группы вулканов). М.: Наука, 158 с.

Коптев-Дворников Е.В., Арьяева Н.С., Бычков Д.А. (2012) Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах. *Петрология*. **20**(5), 495-495. Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. (2019) Разработка ликвидусного термобарометра для моделирования равновесия оливин-расплав. Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. (5), 62-74.

Коптев-Дворников Е.В., Романова Е.С., Бычков Д.А. (2020) Ортопироксеновый термобарометр-композитометр для диапазона составов от магнезиальных базитов до дацитов. *Труды Всероссийского ежегодного семи*нара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, 74-77.

Миронов А.Г., Эпельбаум М.Б., Чехмир А.С. (1993) Экспериментальное определение относительной растворимости воды в гранитных и базальтовых расплавах при 900—1100°С и 2 кбар тритиевым авторадиографическим методом. *Геохимия*. (4), 487-498.

Романова Е.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. (2020) Пижонитовый ликвидусный термобарометр для диапазона составов расплавов от магнезиальных базитов до дацитов. *Труды Всероссийского ежегодного семи*нара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, 90-93.

Хитаров Н.И., Кадик А.А., Лебедев Е.Б. (1986) Растворимость воды в расплавах базальта. *Геохимия*. (7), 763.

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

Baker L.L., Rutherford M.J. (1996) The effect of dissolved water on the oxidation state of silicic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60**(12), 2179-2187.

Behrens H., Jantos N. (2001) The effect of anhydrous composition on water solubility in granitic melts. *Am. Mineral.* 86(1-2), 14-20.

Berndt J., Liebske C., Holtz F., Freise M., Nowak M., Ziegenbein, Hurkuck W., Koepke J. (2002) A combined rapidquench and  $H_2$ -membrane setup for internally heated pressure vessels: Description and application for water solubility in basaltic melts. *Am. Mineral.* **87**(11–12), 1717-1726.

Botcharnikov R.E., Koepke J., Holtz F., McCammon C., Wilke M. (2005) The effect of water activity on the oxidation and structural state of Fe in a ferro-basaltic melt. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**(21), 5071-5085.

Carroll M.R., Blank J.G. (1997) The solubility of  $H_2O$  in phonolitic melts. *Am. Mineral.* **82**(5–6), 549-556.

Clemens J.D., Holloway J.R., White A.J.R. (1986) Origin of an A-type granite: Experimental constraints. *Am. Mineral.* **71**(3/4), 317-324.

Crisp L.J., Berry A.J. (2022) A new model for zircon saturation in silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **177**(7), 71.

Devine J.D., Gardner J.E., Brack H.P., Layne G.D., Rutherford M.J. (1995) Comparison of microanalytical methods for estimating  $H_2O$  contents of silicic volcanic glasses. *Am. Mineral.* **80**(3–4), 319-328.

Devine J.D., Gardner J.E., Brack H.P., Layne G.D., Rutherford M.J. (1995) Comparison of microanalytical methods for estimating  $H_2O$  contents of silicic volcanic glasses. *Am. Mineral.* **80**(3–4), 319-328.

Dixon J.E., Stolper E.M., Holloway J.R. (1995) An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part 1: Calibration and solubility models. *J. Petrol.* **36**(6), 1607-1631.

Erdmann M., Fischer L.A., France L., Zhang C., Godard M., Koepke J. (2015) Anatexis at the roof of an oceanic magma chamber at IODP Site 1256 (equatorial Pacific): an experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **169**(4), 1-28.

Feig S.T., Koepke J., Snow J.E. (2010) Effect of oxygen fugacity and water on phase equilibria of a hydrous tholeiitic basalt. *Contrib. Mineral. Petrol.* **160**(4), 551-568.

Hamilton D.L., Burnham C.W., Osborn E.F. (1964) The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas. *J. Petrol.* **5**(1), 21-39.

Herzberg C., O'Hara M.J. (2002) Plume-associated ultramafic magmas of Phanerozoic age. *J. Petrol.* **43**(10), 1857-1883.

Herzberg C., O'Hara M.J. (2002) Plume-associated ultramafic magmas of Phanerozoic age. *J. Petrol.* **43**(10), 1857-1883.

Liu Y., Zhang Y., Behrens H. (2005) Solubility of  $H_2O$  in rhyolitic melts at low pressures and a new empirical model for mixed  $H_2O-CO_2$  solubility in rhyolitic melts. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **143**(1–3), 219-235.

Martel C., Pichavant M., Holtz F., Scaillet B., Bourdier J.L., Traineau H. (1999) Effects of  $fO_2$  and  $H_2O$  on andesite phase relations between 2 and 4 kbar. *J. Geophys. Res.: Solid Earth.* **104**(B12), 29453-29470.

Métrich N., Rutherford M.J. (1998) Low-pressure crystallization paths of  $H_2O$ -saturated basaltic-hawaiitic melts from Mt Etna: Implications for open-system degassing of basaltic volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **62**(7), 1195-1205.

Moore G., Righter K., Carmichael I.S.E. (1995) The effect of dissolved water on the oxidation state of iron in natural silicate liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **120**(2), 170-179.

Moore G., Vennemann T., Carmichael I.S.E. (1998) An empirical model for the solubility of  $H_2O$  in magmas to 3 kilobars. *Am. Mineral.* **83**(1–2), 36-42.

Müntener O., Kelemen P.B., Grove T.L. (2001) The role of  $H_2O$  during crystallization of primitive arc magmas under uppermost mantle conditions and genesis of igneous pyroxenites: an experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **141**(6), 643-658.

Mutch E.J.F., Blundy J.D., Tattitch B.C., Cooper F.J., Brooker R.A. (2016) An experimental study of amphibole stability in low-pressure granitic magmas and a revised Alin-hornblende geobarometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* **171**(10), 1-27.

Newman S., Lowenstern J.B. (2002) VolatileCalc: a silicate melt $-H_2O-CO_2$  solution model written in Visual Basic for excel. *Comput. Geosci.* **28**(5), 597-604.

Papale P., Moretti R., Barbato D. (2006) The compositional dependence of the saturation surface of  $H_2O + CO_2$  fluids in silicate melts. *Chem. Geol.* **229**(1–3), 78-95.

Parat, F., Holtz, F., René, M., Almeev, R. (2010) Experimental constraints on ultrapotassic magmatism from the Bohemian Massif (durbachite series, Czech Republic). *Contrib. Mineral. Petrol.* **159**(3), 331-347.

Parman S.W., Grove T.L., Kelley K.A., Plank T. (2011) Along-arc variations in the pre-eruptive  $H_2O$  contents of Mariana arc magmas inferred from fractionation paths. *J. Petrol.* **52**(2), 257-278.

Pichavant M., Martel C., Bourdier J.L., Scaillet B. (2002) Physical conditions, structure, and dynamics of a zoned

magma chamber: Mount Pelée (Martinique, Lesser Antilles Arc). J. Geophys. Res.: Solid Earth. 107(B5), ECV-1.

Pineau F., Shilobreeva S., Kadik A., Javoy M. (1998) Water solubility and D/H fractionation in the system basaltic andesite $-H_2O$  at 1250 C and between 0.5 and 3 kbars. *Chem. Geol.* **147**(1–2), 173-184.

Scaillet B., Evans B.W. (1999) The 15 June 1991 eruption of Mount Pinatubo. I. Phase equilibria and pre-eruption P– $T-fO_2-fH_2O$  conditions of the dacite magma. *J. Petrol.* **40**(3), 381-411.

Scaillet B., Macdonald R. (2006) Experimental constraints on pre-eruption conditions of pantelleritic magmas: evidence from the Eburru complex, Kenya Rift. *Lithos.* **91**(1–4), 95-108.

Schmidt B.C., Behrens H. (2008) Water solubility in phonolite melts: Influence of melt composition and temperature. *Chem. Geol.* **256**(3–4), 259-268.

Shaw H.R. (1963) Obsidian- $H_2O$  viscosities at 1000 and 2000 bars in the temperature range 700° to 900°C. *J. Geophys. Res.* **68**(23), 6337-6343.

Shishkina T.A., Botcharnikov R.E., Holtz F., Almeev R.R., Portnyagin M.V. (2010) Solubility of  $H_2O$ -and  $CO_2$ -bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa. *Chem. Geol.* **277**(1–2), 115-125.

Silver L.A., Ihinger P.D., Stolper E. (1990) The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **104**(2), 142-162.

Sisson T.W., Grove T.L. (1993) Temperatures and  $H_2O$  contents of low-MgO high-alumina basalts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **113**(2), 167-184.

Winther K.T., Newton R.C. (1991) Experimental melting of hydrous low-K tholeiite: evidence on the origin of Archaean cratons. *Bull. Geol. Soc. Den.* **39**, 213-228.

Yamashita S. (1999) Experimental study of the effect of temperature on water solubility in natural rhyolite melt to 100 MPa. *J. Petrol.* **40**(10), 1497-1507.

Zhang Y., Xu Z., Zhu M., Wang H. (2007) Silicate melt properties and volcanic eruptions. *Rev. Geophys.* **45**(4).

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ В СИСТЕМЕ МАГНЕТИТ (ГЕМАТИТ)–ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ РАСТВОР ПРИ 450°С И ДАВЛЕНИИ 100 МПа

© 2023 г. Н. В. Смагунов<sup>а,</sup> \*, С. В. Липко<sup>а,</sup> \*\*, В. Л. Таусон<sup>а,</sup> \*\*\*, О. Ю. Белозерова<sup>а,</sup> \*\*\*\*, Д. Н. Бабкин<sup>а,</sup> \*\*\*\*

<sup>а</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: nicksm@igc.irk.ru \*\*e-mail: slipko@yandex.ru \*\*\*e-mail: vltauson@igc.irk.ru \*\*\*\*e-mail: obel@igc.irk.ru \*\*\*\*e-mail: dimit172@mail.ru Поступила в редакцию 15.03.2023 г. После доработки 10.04.2023 г. Принята к публикации 16.04.2023 г.

Представлены первые результаты экспериментального изучения гидротермальной мультисистемы, включающей лантаноиды (Ln) и оксиды Fe – магнетит и гематит. Содержания Ln в растворах и в кристаллах определялись методами ИСП-МС и ЛА-ИСП-МС соответственно. Полученные коэффициенты распределения и сокристаллизации Ln интерпретированы как максимальные оценки "истинных" значений коэффициентов для структурной примеси. Показано, что Ln (кроме Eu) совместимы в гидротермальном магнетите, тяжелые Ln (начиная с Tb) когерентны в гематите. Установлена четко выраженная тенденция повышения обоих коэффициентов с атомным номером Ln, начиная с Gd-Tb, что важно для использования соотношения легких и тяжелых Ln как типохимического признака при локализации источника рудных элементов. В ассоциациях с магнетитом и гематитом получены собственные фазы Ln оксихлоридного (без Fe) и оксигидроксидного (с Fe) состава, которые демонстрируют пример совмещения легких и тяжелых Ln в пространстве единой гидротермальной системы за счет совместной кристаллизации фаз, избирательно аккумулирующих легкие и тяжелые лантаноиды.

Ключевые слова: эксперимент, лантаноиды, магнетит, гематит, гидротермальная система, коэффициент распределения, коэффициент сокристаллизации, форма нахождения **DOI:** 10.31857/S0016752523090091, **EDN:** WPPANA

### введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ), включающие группу лантаноидов (*Ln*), относятся к стратегическим металлам. По причине широкого использования в различных областях современных технологий их называют "витаминами индустрии" (Chen et al., 2022). В связи с ограниченностью ресурсов РЗЭ, актуальны вопросы разведки их месторождений и усовершенствования способов добычи, а также рационального использования содержащего их вторичного сырья. Решение этих задач требует знания особенностей поведения РЗЭ в гетерогенных системах, констант их распределения, растворимости, характеристик адсорбции, форм нахождения в минералах и химических соединениях.

Магнетит и гематит часто присутствуют на железорудных с РЗЭ месторождениях (Tallarico et al., 2005; Harlov et al., 2016), включая крупнейшие, как например, Fe-REE-Nb месторождение мирового класса Байан Обо (Внутренняя Монголия, Китай) (Huang et al., 2015). Магнетит и гематит обычно не рассматриваются в качестве основных носителей РЗЭ (Кулик, Мельгунов, 1992; Zamanian, Radmard, 2016); таковыми являются, главным образом, минералы кальция – флюорит, кальцит, доломит, апатит. В связи с этим, коэффициенты распределения и сокристаллизации РЗЭ в оксидах железа практически не изучены. Это большое упущение, если иметь в виду исключительно полезные свойства магнетита как индикатора состава минералообразующей среды (Smagunov et al., 2021). В настоящей работе представлены первые результаты изучения мультисистемы, включающей практически полный набор лантаноидов и оксиды Fe - магнетит и гематит, в гидротермальных условиях. Получены численные значения коэффициентов распределения и сокристаллизации, изучены сопутствующие этим минералам фазы *Ln*.

### МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА

Эксперименты выполнены по стандартной технологии термоградиентного гидротермального синтеза при 450°С и 100 МПа (1 кбар) с использованием внутреннего пробоотбора для определения состава высокотемпературного флюида (Tauson et al., 2018; Smagunov et al., 2021). Использовали автоклавы из нержавеющей стали конструкции Института кристаллографии АН объемом ~200 см<sup>3</sup> (рис. 1). Автоклавы оснащали пассивированными титановыми (ВТ-8) реакционными контейнерами (вкладышами) объемом ~50 см<sup>3</sup> с расположенной в верхней части титановой ловушкой для флюида. В первые 4 сут. опыта поддерживали изотермический режим для гомогенизации системы, в последующие 20 сут. создавали температурный перепад 15°С по внешней стенке автоклава, который в данной конфигурации эксперимента соответствует реальному градиенту Т во вкладыше ~0.1 град/см.

Опыты заканчивали закалкой сосудов в холодной проточной воде со скоростью ~5 град/с. После вскрытия вкладышей отбирали раствор из ловушки (pH растворов составил 8.3-8.4) и промывали ее царской водкой. Затем объединяли раствор с промывными водами и анализировали полученные растворы методами атомно-абсорбционной спектрометрии (Fe) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (*Ln*). К недостаткам метода следует отнести то обстоятельство, что захват флюида в ловушку не контролируется и в определенной мере имеет характер случайного события. Это иногда приводит к дефициту захваченного в ловушку раствора и необходимости повторения опыта.

При синтезе магнетита (опыты 1 и 2) в качестве минерализатора применяли 10%-ный раствор хлорида аммония, в шихте присутствовали все лантаноиды, кроме прометия. В опыте 1 к 5 г Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO в мол. отношении 0.8 добавлено по 0.88% массы шихты каждого *Ln* в форме оксида III (IV для Ce). В опыте 2 к 5 г Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO в мол. отношении 0.5 добавлено по 1.56% массы шихты каждого *Ln* в той же форме.

При синтезе гематита (опыты 3 и 4) в опыте 3 использовали 5%-ный раствор  $NH_4Cl$ , в шихте к 5 г  $Fe_2O_3$  добавлено по 0.88% массы шихты каждого *Ln* в форме оксида III (IV для Ce). В опыте 4 использовали 10%-ный раствор  $NH_4Cl$ , в шихте к 5 г  $Fe_2O_3$  добавлено по 1.56% массы шихты каждого *Ln* в той же форме.

Квалификация реагентов —  $Fe_2O_3$ , FeO - ч. д. а.,  $NH_4Cl - x. ч. Оксиды лантаноидов III и CeO_2 по-$ 

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023



Рис. 1. Схема термоградиентного гидротермального синтеза.

лучены от разных производителей, содержания основного компонента – от 99.0 до 99.93%.

Содержания *Ln* в растворах определяли методом ИСП-МС на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT-2 (Finnigan MAT, Германия) в ИГХ СО РАН. Операционные условия: мощность генератора 1200 Вт, отраженная мощность <4 Вт, расходы газовых потоков (аргон) — 0.8-0.95, 16 и 0.9-1.2 л/мин для транспортирую-

Элемент	В растворе, мкг/г	В кристалле, мкг/г
La	0.7	1.3
Ce	0.4	3.5
Pr	0.1	0.2
Nd	0.4	0.7
Sm	0.1	1.0
Eu	1.4	0.4
Gd	0.3	1.2
Tb	0.04	0.2
Dy	0.2	0.7
Но	0.03	0.3
Er	0.1	0.4
Tm	0.02	Не опр.
Yb	0.08	0.2
Lu	0.02	0.2

**Таблица 1.** Пределы обнаружения элементов в растворах (ИСП-МС) и в кристаллах (ЛА-ИСП-МС)

шего. плазмообразующего и вспомогательного потоков соответственно, скорость подачи раствора 0.9 мл/мин, распылитель Meinhard концентрический, распылительная камера кварцевая с охлаждением до 3°C, время подвода образца 60 с, регистрации спектра 100–120 с, промывки (3% HNO<sub>3</sub>) 120-240 с, чувствительность 106 имп/с на 1 нг/мл In. внутренний стандарт Rh (2 нг/мл). Применяли внешнюю градуировку по раствору Tuning Solution с концентрацией 1 ppb определяемых элементов. Для расчета концентраций использовали сертифицированные растворы CLMS-1-4 фирмы SPEX (США) с концентрациями элементов 0.1, 1.0 и 5.0 нг/мл и контролем дрейфа сигнала по внутреннему стандарту <sup>103</sup>Rh. Матричный эффект нивелировался путем разбавления растворов анализируемых проб. Пределы обнаружения оценивали по 3σ критерию (табл. 1). Для контроля правильности результатов использовали стандартные мульти-элементные растворы (MERCK, Германия; NIST, США).

Содержания *Ln* в кристаллах магнетита и гематита определены методом ЛА-ИСП-МС на приборе Agilent 7500се (Agilent Tech., США) с платформой лазерной абляции New Wave Research UP-213 в ЛИН СО РАН. Параметры эксперимента: мощность плазмы 1500 Вт, поток несущего газа 1.5 л/мин, мощность лазера 80%, частота 10 Гц, диаметр пучка 55 мкм, время прожига 15 с. Метод сканирования — 3 точки на массу, время сканирования одной точки 0.1 с.

Расчет содержаний *Ln* основывался на стандарте NIST 612, который признан подходящим для получения надежных результатов при измерении концентраций микроэлементов в магнетите на уровне мкг/г и ниже (Nadoll et al., 2014; Smagunov et al., 2021). Расчетные значения пределов обнаружения представлены в табл. 1, стандартные отклонения — в табл. 2 и 3.

При обработке результатов ЛА-ИСП-МС анализа в отдельных точках на гранях кристаллов применяли метод, позволяющий выделить равномерно распределенную составляющую содержания примеси *Ln*, формально отвечающую структурной форме нахождения микроэлемента (Таусон, Лустенберг, 2008). Для Tm не было получено устойчивых результатов при таком подходе, и данные по нему ограничиваются содержаниями в растворах.

Образовавшиеся совместно с магнетитом и гематитом собственные фазы *Ln* изучали методами сканирующей электронной микроскопии с системой энергодисперсионного микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 с безазотным детектором (Oxford Instruments Analytical Ltd., Англия) (СЭМ-ЭДС) и рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) на приборах MIRA 3 LMH (TESCAN, Чехия) и Superprobe JXA 8200 (JEOL Ltd., Япония) Центра коллективного пользования "Изотопно-геохимических исследований" ИГХ СО РАН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате экспериментов в зоне роста получены кристаллы магнетита (гематита), в основном, октаэдрического (*Mt*) и ромбоэдрического (*Hem*) габитуса размером до 1 мм (рис. 2) в ассоциации с собственными фазами лантаноидов, представленными светло-желтыми пластинчатыми и темно-красными игольчатыми кристаллами (рис. 3).

Результаты анализа растворов (закалочных из вкладыша и отобранных в ловушку) показаны на рис. 4.

Содержания *Ln* по данным ЛА-ИСП-МС и рассчитанные по ним коэффициенты распределения и сокристаллизации *Ln* представлены в табл. 2 и 3 и на рис. 5.

Данные рис. 4 показывают, что лантаноиды практически не удерживаются в растворе при его охлаждении в процессе закалки. При охлаждении системы с гематитом ( $\lg fO_2 > -21.6$  бар при 450°С) в растворе остается ~1.3–7.5% *Ln* (кроме Се и Еu, сохраняющих высокотемпературные содержания на 17 и 33% соответственно). В системе с магнетитом, при более низкой  $fO_2$ , в закалочном растворе остается несколько больше *Ln* (3.3–18% для большинства элементов), при этом Се сохраняется на 33%, а Еu – полностью. Это говорит о более высокой устойчивости комплексов Се и Еu в растворе по сравнению с другими лантаноидами. Вместе с тем, отсутствие для Еu повышения коэффициен-

Элемент	$C_{Ln} \pm \Delta$	*, мкг/г	D <sub>L</sub>	n/Fe	D	s/aq Ln
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 1	Опыт 2
La	3 ± 2	$26\pm5$	$4.1 \times 10^{-3}$	$5.2 \times 10^{-3}$	0.9	1.4
Ce	$2\pm 2$	$2.6\pm0.4$	$5.7 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-3}$	1.3	1.6
Pr	$12 \pm 12$	$23\pm5$	$1.1 \times 10^{-2}$	$4.8 \times 10^{-3}$	2.5	1.4
Nd	$13 \pm 13$	$20\pm5$	$1.0 \times 10^{-2}$	$4.8 \times 10^{-3}$	2.3	1.3
Sm	$6\pm 5$	$19\pm5$	$6.0 \times 10^{-3}$	$5.2 \times 10^{-3}$	1.4	1.5
Eu	$5\pm 5$	$8\pm 2$	$2.2 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	0.5	0.4
Gd	$10\pm7$	$26\pm7$	$7.9 \times 10^{-3}$	$8.4 \times 10^{-3}$	1.8	2.4
Tb	$12 \pm 9$	$34\pm9$	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$	2.2	4.4
Dy	$16 \pm 16$	$43 \pm 10$	$1.4 \times 10^{-2}$	$2.9 \times 10^{-2}$	3.2	3.9
Er	$24\pm24$	$52 \pm 11$	$4.4 \times 10^{-2}$	$7.3 \times 10^{-2}$	9.9	22.1
Tm		I	Не опр	еделяли	I	1
Yb	$36 \pm 32$	$50\pm10$	0.116	0.126	26.3	35.5
Lu	$52 \pm 48$	$58 \pm 11$	0.202	0.182	45.6	50.9

**Таблица 2.** Содержания лантаноидов в магнетите (ЛА-ИСП-МС), коэффициенты сокристаллизации *Ln*/Fe и коэффициенты распределения кристалл/флюид

\* Погрешность рассчитана для уровня значимости 0.90 при числе точек n < 10 и 0.95 при  $n \ge 10$ . Число точек для отдельных элементов в финальных выборках от 6 до11 (оп. 1) и от 11 до 13 (оп. 2).

Элемент	$C_{Ln} \pm \Delta$	Δ*, мкг/г	D <sub>L</sub>	n/Fe	D	s/aq Ln
	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 3	Опыт 4
La	9±6	28 ± 16	$1.9 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$	0.3	0.4
Ce	$0.5\pm0.2$	$4\pm3$	$1.6 \times 10^{-3}$	$7.4 \times 10^{-2}$	0.2	8.5
Pr	$10\pm 6$	$32 \pm 18$	$1.1 \times 10^{-3}$	$8.5 \times 10^{-3}$	0.2	1.0
Nd	$10\pm 6$	$30 \pm 15$	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	0.2	1.2
Sm	$10\pm 5$	$23 \pm 10$	$3.0 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-2}$	0.4	1.4
Eu	$10 \pm 4$	$21 \pm 10$	$1.1 \times 10^{-3}$	$5.1 \times 10^{-3}$	0.2	0.6
Gd	$15 \pm 4$	$25 \pm 10$	$4.2 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-2}$	0.6	1.7
Tb	$31 \pm 10$	$35 \pm 13$	$1.5 \times 10^{-2}$	$3.6 \times 10^{-2}$	2.1	4.2
Dy	$52 \pm 14$	$50 \pm 16$	$3.1 \times 10^{-2}$	$7.0 \times 10^{-2}$	4.2	8.1
Er	$112 \pm 23$	$91 \pm 30$	0.119	0.254	16	29
Tm			Не опред	целяли		I
Yb	$328\pm53$	$229\pm46$	0.609	0.94	84	107
Lu	$571 \pm 68$	$466 \pm 155$	1.322	2.192	182	250

**Таблица 3.** Содержания лантаноидов в гематите (ЛА-ИСП-МС), коэффициенты сокристаллизации *Ln*/Fe и коэффициенты распределения кристалл/флюид

\* Погрешность рассчитана для уровня значимости 0.95. Число точек для отдельных элементов в финальных выборках от 9 до 13 (оп. 3) и от 12 до14 (оп. 4).



**Рис. 2.** Синтезированные кристаллы гематита (а) и магнетита (б) – основные габитусные формы.

та сокристаллизации и даже очевидный его минимум (рис. 5а) не поддерживает предположения о его сильной закомплексованности в растворе. По данным (Migdisov et al., 2009), при 150–250°С хлоридные комплексы Еи не имеют каких-либо аномалий в плане констант устойчивости относительно соседних *Ln*. В ряду лантаноидов эти константы снижаются только для тяжелых Ln – Tm, Yb и Lu. Однако, судя по образованию оксихлорида и оксигидроксида Ln (см. ниже), в наших опытах в переносе участвуют не чисто хлоридные комплексы  $LnCl^{2+}$  и  $LnCl_2^+$ , а гидроксихлоридный  $Ln(OH)Cl^+$ . Таким образом, европиевый минимум во флюидно-минеральных системах может быть связан не только с отсутствием минераловконцентраторов Eu, но и с его более низким коэффициентом сокристаллизации по сравнению с другими лантаноидами (по крайней мере, для магнетита и гематита).

Максимум  $D_{Ce/Fe}$  в гематите в оп.4 может объясняться более окислительной обстановкой при увеличении добавки оксидов *Ln* в шихту. В этом случае возможно появление значительного количества  $Ce^{4+}$ , более сильно закомплексованного в растворе по сравнению с  $Ce^{3+}$ , что подтверждается обнаружением с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обеих форм на поверхности гематита в подобных условиях (Tauson et al., 2018). Следует, впрочем, иметь в виду, что содержание Ce в гематите в оп.4 близко к пределу обнаружения (табл. 1), а в остальных случаях даже ниже его.



**Рис. 3.** Собственные фазы *Ln* в поле кристаллизации гематита (оп. 4). Пластинчатые кристаллы – водный оксихлорид преимущественно легких и средних *Ln*, игловидные – оксигидроксид Fe и средних-тяжелых *Ln*, изометричные кристаллы ромбической формы – гематит.



**Рис. 4.** Содержания *Ln* во флюиде из ловушки (*1*) и в закаленном растворе из вкладыша (*2*) в опытах по синтезу гематита (а, оп. 3) и магнетита (б, оп. 2).



**Рис. 5.** Результаты экспериментов по распределению Ln между магнетитом (*Mt*), гематитом (*Hem*) и гидротермальным раствором при 450 °С и давлении 1 кбар.

а – коэффициент сокристаллизации *Ln*/Fe, б – коэффициент распределения *Ln* кристалл-раствор.

За исключением Eu, лантаноиды обнаруживают совместимость в магнетите, причем Er, Yb и Lu характеризуются относительно высокой степенью когерентности (табл. 2). Данные опытов с гематитом несколько расходятся, но тенденция роста коэффициентов с увеличением атомного номера Ln сохраняется и даже усиливается по сравнению с магнетитом (табл. 3). Тяжелые лантаноиды, начиная с Tb, определенно совместимы в гематите. Отнесение элемента к разряду совместимых (когерентных) и несовместимых (некогерентных) основывается на значении его коэффициента распределения между твердой фазой и раствором:  $D^{s/aq} > 1$  и  $D^{s/aq} < 1$ , соответственно.

В настоящее время трудно сказать, насколько полученные оценки соответствуют структурной примеси Ln в минералах. Хотя для ЛА-ИСП-МС анализа выбирали ровные, чистые грани, их ограниченная площадь из-за малого размера кристал-

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

лов могла приводить к частичному захвату поверхностной составляющей примеси, более обильной, чем структурная форма (Smagunov et al., 2021). Это отчасти подтверждает высокая дисперсия данных в оп.1 (табл. 2), где кристаллы магнетита были более мелкими и число точек анализа, очевидно, было недостаточным. Данные РСМА и СЭМ не показывают присутствия собственных фаз РЗЭ в кристаллах магнетита и гематита. При обработке данных ЛА-ИСП-МС были предприняты меры для выделения именно структурной составляющей примеси РЗЭ по методике, предложенной ранее (Таусон, Лустенберг, 2008). К сожалению, по причине недостаточного числа и малого размера кристаллов, не удалось применить вариант методики, позволяющий полностью исключить поверхностную составляющую содержания примеси РЗЭ. С этим связана квалификация полученных данных как максимальных оценок "ис-



**Рис. 6.** Энергодисперсионный рентгеновский спектр (EDX) пластинчатых (а) и игловидных (б) кристаллов, ассоциирующих с магнетитом и гематитом (рис. 2).

тинных" коэффициентов распределения и сокристаллизации для структурных примесей Ln. Тем не менее, использование полученных данных для определения соотношения Ln в гидротермальных растворах в любом случае более оправдано, чем применение для этой цели низкотемпературных адсорбционных констант распределения  $K_d$  (например, Alibert, 2016). В случае гематита в растворе NaCl,  $K_d$  для легких и средних Ln превышают полученные нами значения коэффициентов распределения более чем на 3 порядка, тогда как для тяжелых Ln (Yb, Lu) они оказываются вполне сопоставимыми с данными табл. 3 (Тао et al., 2004). Стоит напомнить, что поведение РЗЭ при повышенных температурах отличается от теоретических предсказаний, в частности, правил Пирсона (Williams-Jones et al., 2012). Кроме того, расхождение может объясняться разными механизмами поглощения примеси в нормальных и близких к ним условиях (адсорбция) и в гидротермальных термоградиентных системах, когда происходит рост кристалла посредством поверхностной неавтономной фазы (Таусон и др., 2019).

Слелует особо отметить четкую тенлениию повышения коэффициентов сокристаллизации для тяжелых Ln, начиная с Gd-Tb (рис. 5). В какой-то мере причиной этого может быть снижение растворимости их оксидов (шпинелей) соответствующей стехиометрии и структурного типа относительно растворимости железистых миналов (Чернышев, 1980). Действительно, экспериментальные результаты показывают, что повышение D<sub>Ln/Fe</sub> для тяжелых Ln сопровождается снижением их содержаний относительно Fe во флюиде и (в меньшей степени) – увеличением содержаний в кристаллах магнетита и гематита. Последнее можно объяснить эффектом лантаноидного сжатия: например, замещение Fe<sup>3+</sup> в высокоспиновом состоянии в магнетите на *Ln*<sup>3+</sup> в октаэлрической позиции регламентировано относительным несоответствием эффективных ионных радиусов 37% для La и более низким значением (24%) для Lu.

Обнаруженный эффект может оказаться важным в геохимическом плане. Считается, что легкие РЗЭ обладают более высокой геохимической подвижностью и преимущественно распространяются на большие расстояния от магматического источника по сравнению с тяжелыми (Williams-Jones et al., 2012). Это могло бы помочь выявить первичные источники рудных элементов. Однако если разгрузка флюида будет происходить с образованием минералов оксидов Fe, их последующий анализ покажет обогащение тяжелыми РЗЭ относительно легких независимо от расстояния до магматического тела, исключительно по причине более высоких D<sub>Ln/Fe</sub> для тяжелых лантаноидов. Поэтому применение данного типохимического признака (соотношения тяжелых и легких Ln) для выявления источника РЗЭ требует знания форм нахождения элементов и коэффициентов их сокристаллизации в минералах потенциальных их носителях. В этом плане определенную помощь могли бы оказать наблюдения собственных минералов лантаноидов в рудопроявлениях.

В наших экспериментах, как в поле магнетита, так и гематита, получены собственные фазы *Ln*, кристаллизовавшиеся одновременно (наблюдаются взаимопрорастания, рис. 3), но имеющие контрастные составы. Эти фазы не имеют аналогов среди известных гидротермальных минералов P3Э, перечисленных в обзоре (Migdisov et al., 2016). Их исследование в настоящее время еще не закончено, однако, по предварительным данным, желтые прозрачные кристаллы представляют собой водный оксихлорид *Ln*, который может быть представлен формулой *Ln*ClO·H<sub>2</sub>O, где *Ln* – преимущественно легкие и средние лантаноиды (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd и Tb) (рис. 6а). Красные игольчатые кристаллы представлены оксигидроксидом Fe и *Ln* и напротив, обогащены тяжелыми *Ln*. Их идеализированная формула (Fe<sub>2/3</sub>*Ln*<sub>1/3</sub>)OOH, где *Ln* представлены тяжелыми и средними лантаноидами (Lu, Yb, Ho, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd) (рис. 66).

Данный пример показывает, каким образом может происходить совмещение легких и тяжелых РЗЭ в пространстве единой гидротермальной системы — за счет совместной кристаллизации фаз, избирательно принимающих в свой состав легкие и тяжелые лантаноиды.

В плане продолжения экспериментальных исследований распределения *Ln* понятно, что увеличить перенос Fe в пользу его оксидов, с целью получения более крупных кристаллов, можно, исключив конкурирующую Fe-содержащую фазу путем перехода к более "кислым" составам гидротермального раствора.

#### выводы

1. В гидротермальных условиях при  $450^{\circ}$ С и 1 кбар определены коэффициенты распределения и сокристаллизации *Ln* в магнетите и гематите, которые интерпретированы как максимальные оценки "истинных" коэффициентов для структурной примеси.

2. Большинство лантаноидов не удерживается в растворе при его охлаждении в процессе закалки, поэтому эксперимент по синтезу кристаллов оксидов железа должен сопровождаться отбором пробы высокотемпературного флюида.

3. Лантаноиды (кроме Eu) совместимы в гидротермальном магнетите, причем Er, Yb и Lu характеризуются относительно высокой степенью когерентности. Тяжелые *Ln*, начиная с Tb, являются когерентными элементами в гематите.

4. Тенденция повышения коэффициентов сокристаллизации и распределения для тяжелых *Ln*, начиная с Gd-Tb, характерна для обоих оксидов Fe. Этот пример показывает, что применение такого типохимического признака как соотношение тяжелых и легких *Ln* для выявления источника РЗЭ требует знания их форм нахождения и коэффициентов сокристаллизации в минералах – потенциальных носителях РЗЭ.

5. Полученные в ассоциациях с магнетитом и гематитом собственные фазы *Ln* демонстрируют пример совмещения легких и тяжелых РЗЭ в пространстве единой гидротермальной системы за счет совместной кристаллизации фаз, избирательно принимающих в свой состав легкие и тяжелые элементы.

6. Перенос Fe в пользу его оксидов с целью получения более крупных кристаллов, легированных *Ln*, по-видимому, требует повышения кислотности гидротермального раствора — минерализатора.

Авторы глубоко признательны Н.Н. Пахомовой и [Т.М. Пастушковой] за участие в аналитической части работы. Благодарим научного редактора А.Ю. Бычкова, а также В.А. Алексеева и анонимного рецензента за ценные замечания и интерес к работе.

Работа выполнена согласно государственному заданию ИГХ СО РАН, проект № 0284-2021-0002. Использовалось оборудование ЦКП "Изотопно-геохимических исследований" ИГХ СО РАН и "Ультрамикроанализ" ЛИН СО РАН.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кулик Н.А., Мельгунов С.В. (1992) Об эволюции минералообразования в комплексных гематит-флюоритбастнезитовых проявлениях юга Тувы. *Геология и геофизика*, (2) (374), 93-103.

Таусон В.Л., Липко С.В., Арсентьев К.Ю., Смагунов Н.В. (2019) Рост кристалла посредством неавтономной фазы: следствия для распределения элементов в рудных системах. *Кристаллография.* **64**(3), 465-476.

Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е. (2008) Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных. *Геохимия.* (4), 459-464.

Tauson V.L., Lustenberg E.E. (2008) Quantitative determination of modes of gold occurrence in minerals by the statistical analysis of analytical data samplings. *Geochem. Int.* **46**(4), 423-428.

Чернышев Л.В. (1980) К теории гидротермальных равновесий минералов переменного состава. *Геохимия*. (6), 787-797.

Alibert C. (2016) Tare earth elements in Hamersley BIF minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **184**, 311-328.

Chen F., Liu F., Wang L., Wang J. (2022) Comparison of the preparation process of rare earth oxides from the water leaching solution of waste Nd-Fe-B magnets' sulfate roasting products. *Processes.* **10**, art. 2310.

Harlov D.E., Meighan C.J., Kerr I.D., Samson I.M. (2016) Mineralogy, chemistry, and fluid-aided evolution of the Pea Ridge Fe oxide-(Y plus REE) deposit, Southeast Missouri, USA. *Econ. Geol.* **111**(8), 1963-1984.

Huang X.-W., Zhou M.-F., Qui Y.-Z., Qi L. (2015) In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: The Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, North China. *Ore Geol. Rev.* **65**, 884-899.

Migdisov A.A., Williams-Jones A.E., Wagner T. (2009) An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bear-

ing aqueous solutions at temperatures up to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**, 7087-7109.

Migdisov A., Williams-Jones A.E., Brugger J., Caporuscio F.A. (2016) Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chem. Geol.* **439**, 13-42.

Nadoll P., Angerer T., Mauk J.L., French D., Walshe J. (2014) The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. *Ore Geol. Rev.* **61**, 1-32.

Smagunov N., Tauson V., Lipko S., Babkin D., Pastushkova T., Belozerova O., Bryansky N. (2021) Partitioning and surficial segregation of trace elements in iron oxides in hydrothermal fluid systems. *Minerals.* **11**, art. 57.

Tallarico F.H.B., Figueiredo B.R., Groves D.I., Kositcin N., McNaughton N.J., Fletcher I.R., Rego J.L.(2005) Geology and SHRIMP U-Pb geochronology of the Igarape Bahia deposit, Carajas Copper-Gold belt, Brazil: An Archean (2.57 Ga) example of iron-oxide Cu-Au-(U-REE) mineralization. *Econ. Geol.* **100**(1), 7-28.

Tao Z., Wang X., Guo Z., Chu T. (2004) Is there a tetrad effect in the adsorption of lanthanides (III) at solid-water interfaces? *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Aspects.* **251**, 19-25.

https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.08.078

Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G. (2018) Trace element partitioning dualism under mineral-fluid interaction: Origin and geochemical significance. *Minerals.* **8**, art. 282.

Williams-Jones A.E., Migdisov A.A., Samson I.M. (2012) Hydrothermal mobilization of the rare earth elements – a tale of "Ceria" and "Yttria". *Elements*. **8**, 355-360.

Zamanian H., Radmard K. (2016) Geochemistry of rare earth elements in the Baba Ali magnetite skarn deposit, western Iran – a key to determine conditions of mineralization. *Geologos.* **22**(1), 33-47.

# ГЕОХИМИЯ ВЫСОКОФОСФОРИСТОГО ЦИРКОНА ИЗ ВЕРХНЕРИФЕЙСКИХ ПЕСЧАНИКОВ ЮЖНОГО ТИМАНА

© 2023 г. О. В. Гракова<sup>а, \*</sup>, С. Г. Скублов<sup>b, c</sup>, Н. Ю. Никулова<sup>а</sup>, О. Л. Галанкина<sup>b</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия <sup>b</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия <sup>c</sup>Санкт-Петербургский горный университет, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

> \*e-mail: ovgrakova@geo.komisc.ru Поступила в редакцию 13.12.2022 г. После доработки 27.03.2023 г. Принята к публикации 05.04.2023 г.

Детальное минералого-геохимическое исследование циркона из песчаников джежимской свиты на Южном Тимане методами электронно-зондового микроанализа (ЕРМА) и масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) позволило установить в нем аномально высокое содержание фосфора (до 10.21 мас. % Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> по данным ЕРМА), коррелирующее с повышенным содержанием других элементов-примесей, основными из которых являются Y, REE, Ca, Fe, Al, Ti, Sr, Ba, Th, U. Особо следует отметить значительное количество летучих компонентов в цирконе (до 0.49 мас. % воды и до 0.26 мас. % фтора, определенных методом SIMS). Суммарное содержание элементов-примесей может превышать 20 мас. %, что является характерной особенностью состава циркона, подвергшегося воздействию флюида, либо образованного в результате гидротермально-метасоматических процессов. Основным механизмом вхождения примесей в состав циркона был гетеровалентный изоморфизм ксенотимового типа, когда присутствие пятивалентного фосфора компенсируется участием трехвалентных Y и REE. Подчиненное значение имела схема изоморфизма, обеспечивающая вхождение водорода (воды). Участки циркона, обогащенные фосфором и другими примесями, приурочены к краю зерен, либо системам трещин и флюидопроницаемым участкам. Возможным источником циркона послужили гранитоиды, а процесс преобразования его состава (перекристаллизации и обогащением локальных участков, реже – целых зерен), вероятно, произошел при метаморфизме и/или гидротермальном процессе в составе пород фундамента Восточно-Европейской платформы, послуживших одним из основных источников обломочного материала при формировании песчаников джежимской свиты.

Ключевые слова: циркон, геохимия редких элементов, геохимия редкоземельных элементов, джежимская свита, Южный Тиман

DOI: 10.31857/S0016752523090054, EDN: WNPSHZ

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Циркон (ZrSiO<sub>4</sub>) – широко распространенный акцессорный минерал, встречающийся почти во всех горных породах (Finch, Hanchar, 2003). Циркон стал самым используемым минералом для определения возраста геологических событий и генезиса вмещающих пород благодаря ряду особенностей: циркон обогащен U и Th и обеднен в отношении Pb, что делает его универсальным минералом-геохронометром (Davis et al., 2003): будучи высокоустойчивым к наложенным эндогенным и экзогенным процессам, циркон позволяет расшифровывать раннюю эволюцию Земли (Hoskin, 2005); сохранность первичных изотопных и геохимических характеристик циркона (например, изотопный состав O, Li и Hf, распределение редких и редкоземельных (REE) элементов) предоставляет информацию о петрогенезисе содержащих его горных пород (Hoskin, Ireland, 2000; Griffin et al., 2000; Mojzsis et al., 2001; Kemp et al., 2007; Trail et al., 2007; Ushikubo et al., 2008; Wang et al., 2012; Румянцева и др., 2022; Skublov et al., 2022; Levashova et al., 2023).

Содержание редких примесных элементов в цирконе может значительно изменяться, как правило, не превышая некоторых эмпирически установленных пороговых значений (Harley, Kelly, 2007). Наибольшим содержанием этих элементов, почти всегда присутствующих в виде изоморфных примесей, отличаются так называемые гидротермально-метасоматические цирконы (Hoskin, Schaltegger, 2003). Если цирконы, обогащенные Hf, U, Th, встречаются часто (например, Xie et al., 2005; Kudryashov et al., 2020), то значительные от-



**Рис. 1.** Схематическая геологическая карта возвышенности Джежимпарма (по Терешко, Кириллин, 1991 г. с изменениями (Никулова, 2017)). Условные обозначения: *1* – четвертичная система, средний-верхний отделы – пески, глины, алевриты, галечники, суглинки, супеси; *2* – пермская система: известняки, доломиты, гипсы, ангидриты, глины; *3* – каменноугольная система: известняки, доломиты, глины; *4* – девонская система, средний-верхний отделы – пески, средний-верхний отделы: гравелиты, песчаники, конгломераты, алевролиты, аргиллиты; *5* – рифейская эратема, верхняя часть, ышкемесская свита: доломиты, песчаники, алевролиты, аргиллиты сланцы, алевролиты, песчаники, гравелиты, б – средняя часть, джежимская свита: песчаники, алевролиты, гравелиты; *7* – геологические границы: а – достоверные, б – предполагаемые; *8* – изученный разрез (место отбора пробы).

клонения по содержанию Р, Y и REE менее известны (Breiter et al., 2006; Horie et al., 2006; Levskii et al., 2009; Скублов и др., 2009, 2011).

Обогащенный элементами-примесями (в первую очередь, P, Y и REE) циркон был обнаружен при исследовании акцессорных минералов из песчаников джежимской свиты на Южном Тимане. Детальный анализ внутреннего строения и состава циркона, выяснение механизмов их образования и возможных источников являются предметом исследования настоящей работы.

# ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА

На Южном Тимане накопление верхнерифейской алеврито-песчаной толщи джежимской свиты предшествовало глобальной структурно-тектонической перестройке на рубеже рифея-венда, в результате которой терригенные породы стали субстратом коры выветривания на континенте, существовавшем до начала позднего девона (Тиманский ..., 2010). Выходы пород рифейского фундамента в этом равнинном районе с развитым осадочным чехлом крайне редки и вскрываются лишь в нескольких пространственно разобщенных разрезах в ядрах Джежимпарминской, Очпарминской и Вадьявожской антиклинальных структурах, что делает невозможным проследить распространение пород по простиранию и затрудняет сопоставление отдельных частей разреза.

В юго-западной части возвышенности Джежимпарма в разрезе, вскрытом в карьере Асыввож (61°47′11.5″ с.ш., 54°06′35.2″ в.д.), на породах верхнерифейской джежимской свиты с несогласием залегает песчано-гравелитовая толща среднедевонской асыввожской свиты (рис. 1). Досреднедевонская кора выветривания по породам джежимской свиты представляет собой фрагментарно сохранившийся, несогласно залегающий на различных слоях рифейских отложений и выполняющий неровности древнего рельефа, горизонт мощностью несколько метров, сложенный каолинитовой глиной с примесью песчаного материала и мелкой дресвой подстилающих пород. Отложения среднедевонской асыввожской свиты представлены кварцевыми песчаниками с прослоями и линза-



Рис. 2. Фотография исследованной популяции циркона.

ми мелкогалечных конгломератов, гравелитов, алевролитов и глин и перекрыты верхнедевонскими доломитами с прослоями известняков и глин. Песчаники и гравелиты асыввожской свиты являются промежуточным коллектором алмазов, коренным источником которых предполагаются позднедокембрийские кимберлиты Коми-Пермяцкого и Сысольского сводов Восточно-Европейской платформы (Оловянишников, 1998; Щербаков и др., 2001; Гракова, 2011, 2014). Отложения джежимской свиты представлены аркозовыми песчаниками с подчиненными прослоями алевролитов и аргиллитов. Вишнево-коричневые массивные песчаники джежимской свиты состоят преимущественно из кварца (70-90%) и полевого шпата (10-30%). Обломки пород представлены мелкокристаллическими полевошпат-кварцевыми породами, микрокварцитами, кварцитами, кислыми вулканитами, глинистыми сланцами. В тяжелых фракциях протолочных проб постоянно присутствуют циркон, рутил, турмалин, лейкоксен, анатаз, гематит. Реже встречаются титанит, монацит, апатит, магнетит, амфибол. Возраст отложений джежимской свиты определен на основании вышележащих фаунистически охарактеризованных отложений вапольской свиты, содержащей позднерифейские онколиты и строматолиты, и подтвержден датированием детритовых цирконов, определенных U-Pb методом как верхнерифейские (Кузнецов и др., 2010). Проведенное нами литолого-геохимическое изучение песчаников джежимской свиты позволило установить, что постседиментационные преобразования верхнерифейских терригенных пород соответствуют стадии позднего диагенеза-начального катагенеза, а в их формировании принимали участие продукты размыва метаморфических и слабо измененных кислых магматических пород (Никулова, 2017). Актуальность изучения типоморфных особенностей циркона из песчаников джежимской свиты определяется тем, что эти отложения являются одним из источников обломочного материала для вышележащих алмазсодержащих девонских терригенных пород. Кроме того, джежимская свита Южного Тимана является возрастным и фациальным аналогом золотоносной аньюгской свиты Среднего Тимана (Тиманский..., 2010).

### ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования явилась одна из популяций циркона, присутствующих в песчаниках джежимской свиты в карьере Асыввож на Южном Тимане, которая заметно отличается от прочих яркой желтовато-коричневой окраской зерен циркона (рис. 2). Именно в таких зернах при предварительном исследовании методом SEM-EDS было установлено повышенное содержание  $P_2O_5$  (до 7.56 мас. %).

Минералогическая проба в полевых условиях была раздроблена в ступе и промыта до серого шлиха, после чего разделена на фракции с использованием бромоформа, магнитной и электромагнитной сепарации по стандартной методике. Извлеченная под бинокуляром монофракция циркона была помещена в шайбу, залитую эпоксидной смолой, выведена на поверхность препарата и отполирована для дальнейшего исследования. Морфологические особенности изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6400. Предварительное исследование внутреннего строения и состава циркона было выполнено методом SEM-EDS на сканирующем



**Рис. 3.** BSE-изображения зерен циркона с положением кратеров SIMS (белые кружки) и точек ЕРМА (белые точки подписаны курсивом). Здесь и на других рисунках номера точек анализа соответствуют таблицам 1 и 2.

электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 LMH с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-MAX 50 mm<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 20 кВ, размере пучка 180 нм и области возбуждения до 5 мкм с использованием программного обеспечения Aztec в ЦКП "Геонаука" Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Измерения содержания главных и малых элементов в цирконе были выполнены в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН на электроннозондовом микроанализаторе JEOL-JXA-8230 с тремя волнодисперсионными спектрометрами. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда на цилиндре Фарадея 20 нА, с диаметром зонда 3 мкм. Для расчета поправок использовался метод ZAF из программного обеспечения JEOL. В качестве стандартных образцов использованы синтетические циркон (ZrLα, SiK $\alpha$ ) и гафнон (HfM $\alpha$ ), а также чистые металлы и соединения.

Содержание REE и редких элементов в цирконе определено на ионном микрозонде Сатеса IMS-4f (ЯФ ФТИАН) по методике, описанной в работах (Hinton, Upton,1991; Федотова и др., 2008). Методика измерения летучих компонентов (вода, фтор и хлор) приведена в работах (Kudryashov et al., 2020; Скублов и др., 2022). Оценка фонового содержания летучих компонентов проводилась по наименее измененному домену циркона (зерно 2, точка 18). Точность определения составляет 10–15% для элементов с концентрацией >1 ррт и 10–20% для элементов с концентрацией 0.1–1 ррт, предел обнаружения составляет 5–10 ррb. При обработке первичных аналитических данных и расчете концентраций редких элементов использовалось реальное содержание кремнезема в участке анализа. Размер кратера составляет примерно 20 мкм. При построении спектров распределения REE состав циркона нормирован к составу хондрита CI (McDonough, Sun, 1995). Температура кристаллизации циркона рассчитана с помощью термометра Ti-в-цирконе (Watson et al., 2006).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Методами EPMA и SIMS детально было исследовано 8 зерен циркона.

Зерно 87 (рис. 3). Изометричной формы (до 100–120 мкм в поперечнике), в значительной степени окатанное. Для циркона характерно наличие трещин различной мощности, в которых, как и в основной массе, установлены микровключения калиевого полевого шпата, кварца, мусковита, монацита и ксенотима (по данным SEM-EDS). Окраска циркона в BSE-изображении неравномерная, в темно-серых тонах. Более темные участки неправильной формы приурочены к краевой части зерна.

Отличительной особенностью состава для данного зерна является крайне низкое содержание кремнезема – 16.02 мас. % (здесь и ниже приводится среднее значение по 4 точкам, табл. 1). Содержание  $ZrO_2$  также пониженное – 45.43 мас. %. Установлено повышенное содержание  $P_2O_5$  (7.63 мас. %) и  $Y_2O_3$  (от 2.20 до 5.25 мас. %, при среднем содержании 3.96 мас. %). Также отмече-

1400000		o e rab I	inpiton	а по да			(mao. )	,0)								
Зерно	Точка	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	$P_2O_5$	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Al_2O_3$	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сумма
87	1	16.85	46.18	1.38	1.50	0.35	8.09	5.25	2.92	2.33	0.26	0.56	1.30	0.83	0.39	88.19
	2	15.62	47.54	1.10	1.58	0.19	7.49	2.20	2.19	5.26	0.14	0.43	0.54	0.45	0.36	85.08
	1-1	16.30	44.98	1.50	1.02	0.15	7.21	3.63	2.90	2.97	0.26	0.55	1.45	0.54	0.38	83.83
	1-2	15.33	43.02	1.19	1.61	0.38	7.73	4.76	2.71	3.30	0.27	0.76	1.15	0.69	0.47	83.36
19	4	33.26	65.36	1.22	_	0.03	_	—	_	0.03	_	_	_	0.02	0.02	99.95
	3	24.15	53.60	0.89	0.54	0.16	1.45	2.75	1.02	2.24	0.26	0.43	0.84	0.38	0.17	88.88
	3-1	25.62	56.52	0.85	0.35	0.24	2.37	1.85	1.24	1.53	0.20	0.36	0.88	0.19	0.12	92.32
17	5	21.70	54.85	1.58	0.28	0.22	4.90	3.28	2.45	2.50	0.24	0.48	1.42	0.38	0.22	94.52
	6	25.48	57.28	1.25	0.08	0.14	2.07	1.43	1.15	2.15	0.12	0.24	0.77	0.17	0.09	92.42
	5-1	23.82	54.61	1.48	0.32	0.18	3.35	2.34	1.60	1.45	0.21	0.37	0.97	0.27	0.20	91.16
	6-1	26.45	56.95	1.28	0.05	0.10	1.81	1.28	1.01	1.78	0.08	0.18	0.67	0.14	0.08	91.86
15	9	32.92	64.98	1.37	0.01	0.01	0.02	—	_	0.04	_	_	_	0.01	—	99.36
	7	14.53	44.85	1.26	3.66	0.30	10.21	5.13	3.29	3.13	0.23	0.77	1.04	0.85	0.48	89.71
	8	24.79	55.24	1.75	0.20	0.16	3.02	2.36	1.39	1.48	0.20	0.38	1.12	0.28	0.18	92.56
	7-1	14.54	42.63	1.21	3.44	0.26	9.29	4.85	2.85	3.13	0.26	0.75	0.98	0.63	0.44	85.24
	8-1	24.19	54.83	1.75	0.48	0.13	2.93	2.20	1.43	1.40	0.22	0.40	1.16	0.25	0.19	91.54
14	10-1	33.02	64.97	1.62	0.02	0.08	-	0.04	-	0.03	0.01	0.00	_	0.02	0.01	99.82
	11	26.88	58.42	1.46	0.16	0.15	1.99	1.22	1.08	1.44	0.11	0.20	0.84	0.15	0.08	94.17
	11-1	25.32	55.50	1.34	0.20	0.17	2.29	1.73	1.15	1.48	0.20	0.34	0.89	0.22	0.15	90.95
11	13	21.52	50.56	1.33	0.57	0.18	5.44	5.10	1.92	1.83	0.42	0.76	1.19	0.60	0.47	91.89
	12	26.44	58.51	1.45	0.14	0.15	1.88	1.26	1.02	1.56	0.10	0.21	0.65	0.17	0.10	93.62
	13-1	22.09	51.99	1.35	0.51	0.20	4.77	4.12	1.64	1.37	0.28	0.65	0.98	0.50	0.39	90.83
	12-1	28.53	60.07	1.34	0.09	0.10	1.29	0.80	0.73	1.25	0.07	0.12	0.50	0.12	0.07	95.06
5	14	32.53	65.92	1.21	_	_	0.03	0.08	_	0.05	0.02	0.02	0.01	0.04	0.02	99.93
	15	24.55	55.57	1.33	0.17	0.16	1.45	1.85	1.00	3.04	0.20	0.28	0.73	0.26	0.12	90.71
	16	20.30	45.68	1.18	0.25	0.27	5.54	5.91	1.60	2.14	0.54	0.78	1.01	0.71	0.57	86.48
	15-1	24.93	54.87	1.29	0.21	0.19	2.15	1.75	1.19	1.94	0.17	0.37	0.82	0.25	0.10	90.24
	16-1	18.99	45.05	1.16	0.41	0.17	6.12	5.12	1.90	3.12	0.50	0.75	0.94	0.62	0.54	85.38
2	18	33.11	66.04	1.09	0.01	0.05	0.01	—	—	0.01	0.04	0.03	—	-	0.01	100.40
	17	26.18	58.82	0.90	0.16	0.10	2.39	1.69	1.30	1.50	0.13	0.24	0.60	0.21	0.06	94.27
	17-1	26.89	59.63	0.83	0.18	0.10	1.91	1.44	1.00	0.85	0.08	0.19	0.61	0.14	0.08	93.92

Таблица 1. Состав циркона по данным ЕРМА (мас. %)

Примечания. Прочерком отмечено содержание ниже порога определения.

но повышенное содержание элементов-примесей Ca, Fe и Al (2.68 мас. % CaO, 3.47 мас. % FeO, 1.11 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Содержание ThO<sub>2</sub> преобладает над содержанием UO<sub>2</sub> (1.43 и 0.27 мас. %, соответственно). Содержание HfO<sub>2</sub> варьирует от 1.10 до 1.50 мас. % при среднем значении 1.29 мас. %. Суммарное содержание измеренных методом EPMA оксидов составляет всего лишь 85.11 мас. %, что подразумевает существенное присутствие летучих компонентов, включая воду.

Циркон в проанализированных методом SIMS точках (87-1 и 87-2, табл. 2) характеризуется аномально повышенным содержанием REE (в среднем 38412 ppm). Спектры распределения REE идентичны для обеих точек (рис. 4а) и умеренно фракционированы от легких к тяжелым REE ( $Lu_N/La_N$  отношение 44.2). Положительная Сеаномалия и отрицательная Eu-аномалия в значительной степени редуцированы. Содержание редких элементов по данным SIMS хорошо согласуется с результатами микрозондового анализа. Установлено повышенное содержание Р (23209 ррт), Y (45384 ррт), Ca (12626 ррт), Hf (14369 ррт). Кроме того, зафиксировано повышенное содержание других неформульных элементов-примесей: Sr (200 ррт), Ba (1842 ррт) и Nb (303 ррт). Содержание Ti аномально велико (876 ррт), поэтому в данном случае использование этого эле-

Mound if is the indication of the indicat		Таблица	2. Coct	ав цирк	она по д	ahhbim ;														
Metric1234567899101103731011041013333333333333101010101013103310101010101010101010101010101310 <th></th> <th>Компо-</th> <th>~</th> <th>87</th> <th>-</th> <th>6</th> <th>1</th> <th>7</th> <th></th> <th>15</th> <th></th> <th>17</th> <th>+</th> <th>11</th> <th></th> <th></th> <th>5</th> <th></th> <th>7</th> <th></th>		Компо-	~	87	-	6	1	7		15		17	+	11			5		7	
		нент	1	2	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Cc   100   321   100   420   100   420   100   420   100   323   400   324   100   324   100   324   100   324   100   324   100   324   100   324   100   324   100   324   100   324   100   325   100   324   100   325   324   100   325   324   100   325   324   100   325   324   126   324   126   324   126   324   126   326   324   126   326   126   326   324   126   326   126   326   324   126   326   126   326   324   126   326   126   326   126		La	266	242	132	49.5	54.6	57.9	303	53.0	94.8	18.1	111	60.3	158	16.5	78.7	119	34.4	0.47
Prescale445445446447446447446456476476476476476476476Nu758549546546546546546546546546546546547547547547547547547547547547547547547546		Ce	2619	2321	1761	432	590	591	1278	769	1265	218	1693	592	4072	158	1141	3169	552	40.1
Not   373   389   417   646   867   960   973   573   544   573   544     Li   939   560   101   646   967   539   107   537   644   53     Cu   733   646   3346   173   640   539   536   107   737   643   736   134     Cu   733   106   536   103   103   103   103   103   103   103   103 <		Pr	465	415	296	87.2	107	114	208	126	231	37.3	300	117	333	32.4	202	299	78.8	1.40
Sint   299   C398   G60   Sint   C10   C10<		Nd	3721	3389	2417	646	847	869	1406	992	1778	285	2317	913	2593	264	1579	2521	644	8.13
Ev   009   953   623   130   304   305   305   403   576   403   576   130   576   130   576   130   576   130   576   130   576   130		Sm	2939	2598	1660	391	616	593	887	731	1342	202	1712	610	1921	182	1077	2177	433	5.43
Gd408578546946105113173123131100		Eu	1099	953	622	121	218	199	349	309	505	56.5	678	196	689	63.9	413	783	138	2.36
		Gd	4782	4098	2548	546	946	865	1359	1111	2178	312	2433	859	3656	280	1506	4092	727	14.1
The set of the		Dy	7631	6541	3992	750	1364	1194	2028	1623	3396	416	3346	1187	7098	448	2094	7568	1110	36.0
		Er	6838	5864	3405	700	1215	961	1714	1275	2558	429	2634	992	6321	421	1670	6737	1121	63.4
		Yb	9554	8156	4738	1139	1590	1277	2438	1691	3314	695	3359	1307	8309	782	2287	9133	1621	148
		Lu	1233	1100	658	194	215	185	332	237	465	109	464	182	1052	135	326	1124	240	27.0
		Li	0.24	0.17	5.53	21.0	9.11	7.44	3.18	2.76	13.8	6.77	3.84	3.09	6.31	3.64	2.20	9.44	12.9	2.87
		Р	24371	22 048	12074	3047	4070	3890	6366	4586	9978	1439	8386	4383	15169	1481	5870	18444	3151	173
		Ca	13976	11 277	6819	1778	2228	2443	2980	2540	4551	816	5158	2815	6509	878	3926	7745	1811	60.2
Sr22317889.89.93.33.55.03.5.75.03.5.75.03.5.71.082.2.11.083.0Y48.9641.7326.2335.03.5.87.041.5.301.041.5.65.2.39781.933.05N3.52.941.653.52.942.053.12.051.7.82.0301.0352.0311.0353.033.05N3.557.991.473.352.041.3751.013.052.041.3551.1270.013.05Hr14918939991.5702.062.071.1371.662.013.051.1271.0673.05U0.0094157.0708001.7068330.042.0115.552.1051.2551.2442.2711.3933.060U0.0094157.0368330.042.0115.551.022.3131.0193.051.0271.0271.027U0.0094157.0368330.042.0317.031.0562.0122.0132.0132.0142.0132.014U0.0094157.038365.3371.0772.033.0462.0333.0562.0472.0333.0562.0472.0333.056U1.012.552.532.0412.552.5622.9333.93691.5762.0473		Ti	975	776	347	84.7	115	68.3	339	232	295	49.9	294	79.5	587	334	96.4	583	37.0	10.1
Y   4896   4173   26233   510   5704   1230   1034   1356   5337   8193   300   610   8193   300   610   8193   300   610   302   1221   1310   610   8193   300   610   302   1221   1241   312   820   1893   600   8193   600   600   110   4873   1303   600   600   1303   600   600   1303   600   600   600   100   600   600   100   600   600   100   600   600   100   100   600 <td></td> <td>Sr</td> <td>223</td> <td>178</td> <td>89.8</td> <td>19.8</td> <td>33.0</td> <td>33.5</td> <td>50.6</td> <td>35.7</td> <td>62.5</td> <td>9.6</td> <td>84.5</td> <td>38.1</td> <td>80.3</td> <td>14.2</td> <td>55.4</td> <td>108</td> <td>22.1</td> <td>0.96</td>		Sr	223	178	89.8	19.8	33.0	33.5	50.6	35.7	62.5	9.6	84.5	38.1	80.3	14.2	55.4	108	22.1	0.96
		Y	48 996	41773	26223	5161	8508	7704	12300	10 3 4 8	17798	3022	21 223	7613	48824	2904	13565	52397	8193	396
Bat   2049   1635   799   126   233   206   438   301   520   718   156   607   117   487   1123   101   610     Th   1492   13895   8899   1417   1891   1137   6584   1478   1557   1251   1221   1393   6700   9812     Th   1009   9415   1077   1077   1674   1574   1574   1573   565   234     H   4047   3581   1979   1077   1748   2353   2909   1447   553   2905   244   785   244   788   244   788   244   788   244   788   244   788   244   788   244   788   244   788   244   788   244   788   244   788   244   788   244   788   244   788   244   788   244   788   2493   241   78   244		ЧN	362	245	98.1	44.1	34.2	33.5	37.0	25.4	29.6	10.3	39.7	16.1	59.2	14.7	33.2	82.0	18.9	6.06
Hr $ 442$ $ 3895$ $9899$ $ 4147$ $ 1891$ $ 1570$ $4763$ $ 1137$ $ 6544$ $ 4771$ $ 1263$ $ 2121$ $ 2193$ $6760$ $9813$ Th $10099$ $9415$ $7070$ $800$ $1709$ $893$ $6289$ $8444$ $5523$ $903$ $2119$ $1047$ $1674$ $8756$ $1440$ $157$ H $0$ $9445$ $3951$ $3951$ $3951$ $3961$ $700$ $800$ $1703$ $856$ $5346$ $2233$ $1040$ $2213$ $1244$ $1942$ $2033$ $3918$ $3956$ $3565$ $554$ H $94453$ $9920$ $3531$ $901$ $353$ $1294$ $1942$ $2133$ $3218$ $3918$ $3928$ $3569$ $1387$ $106$ Th/U $2250$ $2339$ $143$ $712$ $348$ $586$ $0.70$ $7.38$ $1.77$ $2278$ $3318$ $3918$ $3969$ $12807$ $1067$ Th/U $2.50$ $233$ $0.1$ $145$ $738$ $1.77$ $2.75$ $1.60$ $973$ $753$ $2211$ $1067$ $2233$ $149$ $2773$ $211$ $2778$ $201$ $1067$ $201$ Th/U $2.50$ $2.66$ $0.70$ $0.73$ $0.73$ $0.73$ $0.73$ $0.73$ $0.73$ $0.73$ $0.73$ $0.72$ $0.72$ $0.75$ Th/Lu $2.50$ $1407$ $2.50$ $1267$ $0.73$ $0.79$ $0.76$ $0.78$ $0.76$ $0.75$ $0.75$		Ba	2049	1635	667	126	253	206	438	301	520	71.8	726	206	697	117	487	1122	161	6.76
		Hf	14842	13895	6686	14147	11891	11 570	4763	11 137	16584	14718	15507	11263	12515	12424	12221	13193	6760	9812
		$_{\mathrm{Th}}$	10099	9415	7070	800	1709	893	6289	1844	5532	903	2119	1016	4482	1717	1674	8726	1440	157
		U	4047	3581	1897	1097	1097	1276	853	1040	2011	566	2173	1244	1942	211	1554	2053	565	234
CF260723301712348586546103362810911961090604100627811372278337ndC114995.390.114570818361.578.417819.891.036317625.335.0149241ndM11.500.731.560.731.560.707.381.772.751.600.980.822.318.121.062.5335.0149241ndM1.712.502.633.730.731.560.731.560.731.560.730.730.730.730.730.750.67M1.712.161.800.890.890.890.890.890.890.890.890.890.890.890.750.750.67MCc/ce*1.801.712.151.501.761.272.132.232.232.010.730.790.860.990.800.790.750.87MCc/ce*1.801.712.151.561.722.232.051.1072.132.132.132.132.132.132.132.132.132.132.132.141.162.132.160.750.872.160.750.872.160.800.910.752.632.162.172.19 <t< td=""><td>ГF</td><td><math>H_2O</math></td><td>49425</td><td>39 659</td><td>36348</td><td>9481</td><td>17980</td><td>23804</td><td>22503</td><td>17148</td><td>24132</td><td>7359</td><td>33245</td><td>21 905</td><td>25062</td><td>9333</td><td>33918</td><td>39869</td><td>12807</td><td>pu</td></t<>	ГF	$H_2O$	49425	39 659	36348	9481	17980	23804	22503	17148	24132	7359	33245	21 905	25062	9333	33918	39869	12807	pu
	Ω)	Ц	2607	2330	1712	348	586	546	1033	628	1091	196	1090	604	1006	278	1137	2278	337	pu
$ \begin{array}{   c   c   c   c   c   c   c   c   c   $	ш	C	149	95.3	99.1	145	70.8	183	61.5	78.4	178	19.8	91.0	363	176	25.3	35.0	149	241	pu
$ \begin{array}{ ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	ли	Th/U	2.50	2.63	3.73	0.73	1.56	0.70	7.38	1.77	2.75	1.60	0.98	0.82	2.31	8.12	1.08	4.25	2.55	0.67
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	я	Eu/Eu*	0.89	0.89	0.92	0.80	0.87	0.85	0.97	1.05	0.90	0.69	1.01	0.83	0.79	0.86	0.99	0.80	0.75	0.82
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Т	Ce/Ce*	1.80	1.77	2.15	1.59	1.87	1.76	1.23	2.28	2.07	2.03	2.25	1.70	4.29	1.65	2.19	4.06	2.56	11.99
$ \sum_{\mathbf{v}} \text{ ELREE } 7072 \ 6367 \ 4606 \ 1215 \ 1598 \ 1632 \ 1395 \ 1632 \ 3195 \ 1940 \ 3368 \ 558 \ 4421 \ 1683 \ 7157 \ 470 \ 3000 \ 6108 \ 1309 \ 50 \ 500$	ом	<b><i><b>DREE</b></i></b>	41 148	35677	22 228	5057	7762	6905	12301	8916	17127	2778	19047	7015	36 203	2783	12374	37 721	8699	346
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	68	<b><i><b>\SUREE</b></i></b>	7072	6367	4606	1215	1598	1632	3195	1940	3368	558	4421	1683	7157	470	3000	6108	1309	50
$ \sum_{\sigma} L_{\rm UN}/L_{\rm AN}  44.57  43.88  47.96  37.73  38.00  30.75  10.54  43.05  47.25  57.72  40.20  29.05  64.08  78.75  39.94  90.85  67.13  555.47 \ \ 0.11  0.12  0.12  0$		ΣHREE	30 038	25759	15340	3330	5330	4481	7870	5936	11911	1961	12236	4527	26436	2067	7884	28654	4818	288
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	№	Lu <sub>N</sub> /La <sub>N</sub>	44.57	43.88	47.96	37.73	38.00	30.75	10.54	43.05	47.25	57.72	40.20	29.05	64.08	78.75	39.94	90.85	67.13	555.47
$\sum_{i=1}^{2} \frac{5 m_i / La_N}{10} = 17.66 = 17.22 = 20.11 = 12.64 = 18.06 = 16.40 = 4.69 = 22.09 = 22.68 = 17.87 = 24.67 = 16.18 = 19.45 = 17.67 = 21.90 = 29.24 = 20.13 = 18.56 = 17.07 = 14.14 = 1360 = 1196 = 975 = 1016 = 946 = 1191 = 1124 = 1166 = 908 = 1165 = 966 = 1299 = 1188 = 992 = 1298 = 873 = 744 = 14.04 = 14.$	9	Lu <sub>N</sub> /Gd <sub>N</sub>	2.09	2.17	2.09	2.87	1.84	1.73	1.97	1.72	1.73	2.82	1.54	1.71	2.33	3.90	1.75	2.22	2.67	15.48
C T(Ti), C 1414 1360 1196 975 1016 946 1191 1124 1166 908 1165 966 1299 1188 992 1298 873 744	2	$Sm_N/La_N$	17.66	17.22	20.11	12.64	18.06	16.40	4.69	22.09	22.68	17.87	24.67	16.18	19.45	17.67	21.90	29.24	20.13	18.56
	023	T(Ti), °C	1414	1360	1196	975	1016	946	1611	1124	1166	908	1165	996	1299	1188	992	1298	873	744

ГРАКОВА и др.



**Рис. 4.** Спектры распределения REE, нормированные к хондриту CI, для зерен циркона: а – 87, б – 19, в – 17, г – 15, д – 14, е – 11, ж – 5, з – 2.

мента для оценки температуры кристаллизации циркона лишено геологического смысла. Содержание Th заметно преобладает над U (Th/U отношение составляет 2.56). Содержание воды в цирконе находится на уровне 4—5 мас. % (в среднем 44542 ppm). Кроме этого, было определено значительное количество фтора (2468 ppm) и на порядок меньшее содержание хлора (122 ppm).

Зерно 19 (рис. 3). Четко выраженной удлиненной формы (примерно 100×250 мкм), вершины зерна окатаны (рис. 3). Характеризуется сложным внутренним строением: центральная часть (ядро?) представлена цирконом темно-серого оттенка в BSE-изображении; основная часть серого цвета отличается тонкополосчатой зональностью, напоминающей ростовую осцилляционную зональность; внешняя часть зерна представлена оторочкой переменной мощности (до 20–30 мкм), имеющей светло-серую окраску в BSE. В центральной части зерна установлены включения монацита и кварца, само зерно обрастает ксенотимом вдоль граней призмы.

Циркон центральной части темно-серого оттенка (точки 3 и 3-1, табл. 1) характеризуется пониженным содержанием кремнезема — в среднем 24.89 мас. %, содержание  $ZrO_2$  также пониженное — 55.06 мас. %. Установлено повышенное содержание  $Y_2O_3$  и  $P_2O_5$  (2.30 и 1.91 мас. % соответственно), и других элементов-примесей (1.13 мас. % CaO, 1.88 мас. % FeO, 0.86 мас. %  $Al_2O_3$ ). Содержание ThO<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub> находится на умеренном уровне — 0.44 и 0.20 мас. %, соответственно. Содержание HfO<sub>2</sub> составляет 0.87 мас. %. Для темно-серого в BSE циркона установлен дефицит суммы (90.60 мас. %), который может быть объяснен вхождением в состав летучих компонентов.

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

Состав более светлоокрашенного циркона в краевой зоне (точка 4, табл. 1) отличается стехиометрическим соотношением SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> (33.26 и 65.36 мас. %), крайне низким (или ниже порога обнаружения) содержанием Th, U, Y, P, а также элементов-примесей Ca, Fe и Al. Содержание HfO<sub>2</sub>, напротив, заметно выше (1.22 мас. %), чем в доменах циркона с темно-серой окраской. Дефицит суммы анализа не установлен, что говорит об отсутствии летучих компонентов в составе данных участков циркона.

На ионном микрозонде был проанализирован состав темно-серого циркона из центральной части (точка 19-3) и тонкополосчатого циркона основной части зерна (точка 19-4, табл. 2). Суммарное содержание REE в этих точках отличается более чем в четыре раза (22228 и 5057 ррт соответственно). Спектры распределения REE в этих точках (рис. 4б), отличаясь по уровню накопления REE, демонстрируют подобие со сходными характеристиками фракционирования от легких к тяжелым REE (Lu<sub>N</sub>/La<sub>N</sub> отношение 48.0 и 37.7) и редуцированными положительной Се-и отрицательной Еи-аномалиями. По данным SIMS, темно-серый циркон центральной части отличается от серого тонкополосчатого циркона повышенным содержанием У (26223 и 5161 ррт, соответственно), Р (12074 и 3047 ррт) и других элементов-примесей: Sr (90 и 20 ppm), Ва (799 и 126 ppm) и Nb (98 и 44 ppm). Содержание Ті также уменьшается – от 347 до 85 ppm. Содержание Th понижается примерно в 9 раз (с 7070 до 800 ррт), U – почти в два раза (с 1897 до 1097 ррт), при этом Th/U отношение понижается в пять раз (с 3.73 до 0.73). Содержание Hf, напротив, повышается с 9899 до 14147 ррт. Содержание воды, по данным метода SIMS, уменьшается более чем в три раза (с 36348 до 9481 ppm), фтора — примерно в пять раз (1712 и 348 ppm), содержание хлора меняется несущественно.

Зерно 17 (рис. 3). Имеет слабо удлиненную форму (примерно, 100 × 200 мкм), границы зерна участками корродированы. В ВЅЕ-изображении отчетливо прослеживается ростовая зональность, представленная чередованием темно- и светлоокрашенных полос переменной мощности (до 10 мкм).

Методом ЕРМА анализировался состав темноокрашенных полос (4 точки, табл. 1). В них циркон отличается пониженным содержанием главных компонентов Si и Zr (SiO<sub>2</sub> – в среднем 24.36 мас. %, ZrO<sub>2</sub> – 55.92 мас. %). Содержание Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> повышенное (2.08 и 3.03 мас. % соответственно), при этом может варьировать более чем в два раза от точки к точке. Аналогично ведут себя другие элементы-примеси (1.55 мас. % CaO, 1.97 мас. % FeO, 0.96 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Содержание ThO<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub> невысокое – 0.19 и 0.16 мас. % соответственно. Содержание HfO<sub>2</sub> составляет 1.40 мас. %. Суммарное содержание измеренных методом ЕРМА оксидов составляет 92.49 мас. %, что говорит о возможном присутствии летучих компонентов.

Результаты анализа данного зерна методом SIMS являются интегральными (с преобладанием вклада темных полос) по причине того, что диаметр кратера превышает ширину проанализированных темных полос. Суммарное содержание REE составляет в среднем 7334 ppm (точки 17-5 и 17-6, табл. 2). Спектры распределения REE демонстрируют умеренное фракционирование от легких к тяжелым REE (Lu<sub>N</sub>/La<sub>N</sub> отношение 34.4), Се-аномалия и Еи-аномалия проявлены слабо (рис. 4в). Установлено повышенное содержание P (3980 ppm), Y (8106 ppm) и Ca (2336 ppm). Содержание других элементов-примесей существенно ниже: Sr (33.2 ppm), Ва (229 ppm) и Nb (33.9 ррт). Содержание Ті (91.6 ррт) не позволяет его использовать для оценки температуры кристаллизации циркона. Содержание Th и U не обнаруживает закономерностей, поэтому Th/U отношение варьирует для двух точек (1.56 и 0.70). Содержание воды в цирконе находится на уровне 2 мас. % (в среднем 20892 ррт). Содержание фтора составляет 566 ррт, хлора – 127 ррт.

Зерно 15 (рис. 3). Окатанное, имеет слабо удлиненную форму (примерно 100 × 200 мкм). Вдоль граней призмы наблюдается обрастание тонкой (до 5 мкм) полоской ксенотима. Центральная часть зерна (ядро?) имеет темно-серую окраску в BSE-изображении и пятнистую незакономерную внутреннюю структуру. Ядро по периметру окаймлено зоной с чередованием темно- и светлоокрашенных полос переменной мощности. На вершинах зерна наблюдается светло-серая однородная внешняя кайма мощностью до 20 мкм.

Состав темноокрашенного ядра отличается пониженным содержанием главных компонентов: SiO<sub>2</sub> – в среднем 14.54 мас. %, ZrO<sub>2</sub> – 43.74 мас. % (точки 7 и 7-1, табл. 1). В этих точках наблюдается повышенное содержание  $Y_2O_3$  и  $P_2O_5$  (4.99 и 9.75 мас. % соответственно). Содержание других элементов-примесей также повышенное (3.07 мас. % CaO, 3.13 мас. % FeO, 1.01 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Содержание ThO<sub>2</sub> существенно преобладает над UO<sub>2</sub> – 3.55 и 0.28 мас. % соответственно. Содержание HfO<sub>2</sub> составляет 1.23 мас. %. Суммарное содержание измеренных методом ЕРМА оксидов составляет 87.48 мас. %, что указывает на присутствие летучих компонентов.

Состав темно-серых полос из участков вокруг ядра с чередованием разноокрашенных полос отличается более высоким содержанием главных компонентов: SiO<sub>2</sub> – в среднем 24.49 мас. %, ZrO<sub>2</sub> – 55.03 мас. % (точки 8 и 8-1). Содержание  $Y_2O_3$  уменьшается до 2.28 мас. %,  $P_2O_5$  – до 2.98 мас. %. Содержание CaO уменьшается до 1.41 мас. %, FeO – до 1.44 мас. %, содержание  $Al_2O_3$  даже несколько увеличивается до 0.34 мас. %,  $UO_2$  – до 0.14 мас. %. Содержание HfO<sub>2</sub> возрастает до 1.75 мас. %. Суммарное содержание измеренных компонентов возрастает до 92.05 мас. %, что указывает на сокращение количества летучих компонентов.

Состав светлоокрашенного циркона в кайме (точка 9, табл. 1) отличается стехиометрическим соотношением SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> (32.92 и 64.98 мас. %), низким (или ниже порога обнаружения) содержанием Y, P, Th и U, а также элементов-примесей Ca, Fe и Al. Содержание HfO<sub>2</sub> составляет 1.37 мас. %. Дефицит суммы анализа (99.36 мас. %) незначителен.

Методом SIMS был проанализирован состав ядра (точка 7, табл. 2), темных полос вокруг него (точка 8) и внешней каймы (точка 9). По всей видимости, при анализе каймы в область анализа попало вещество темных полос, потому что по уровню содержания REE и характеру их спектров существенных отличий не наблюдается (рис. 4г). Суммарное содержание REE составляет в среднем 12781 ppm. Спектры REE слабо фракционированы от легких к тяжелым REE, положительная Се-аномалия проявлена слабо, Еи-аномалия практически отсутствует. Зафиксировано повышенное содержание Р (6977 ppm), Y (13482 ppm) и Са (3357 ррт). Среди других элементов-примесей преобладает Ва (420 ррт), ниже содержание Sr (49.6 ppm) и Nb (30.7 ppm). Содержание Ті (289 ppm) не позволяет его использовать для оценки температуры кристаллизации циркона. Содержание Th высокое, но варьирует (от 1844 до 6289 ppm). Содержание U более выдержанное (от 853 до 2011 ppm), соответственно, Th/U отношение варьирует от 1.77 до 7.38. Содержание воды в цирконе находится на уровне 2 мас. % (в среднем 21261 ppm). Содержание фтора составляет 917 ppm, хлора – 106 ppm.

Зерно 14 (рис. 3). Окатанное, имеет слабо удлиненную форму (примерно 100 × 200 мкм). Центральная часть (ядро), составляющая примерно треть от площади сечения зерна, имеет реликты мозаичной зональности, выраженной чередованием участков со светло-серой и темно-серой окраской в BSE-изображении. В краевой зоне переменной мощности (до 30–50 мкм) отмечены реликты неравномерной полосчатости, представленной цирконом темно-серой окраски.

Светлоокрашенный циркон в ядре (точка 10, табл. 1) характеризуется стехиометрическим соотношением SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> (33.02 и 64.97 мас. %), низким (или ниже порога обнаружения) содержанием Y, P, Th и U, а также элементов-примесей Ca, Fe и Al. Содержание HfO<sub>2</sub> составляет 1.62 мас. %. Дефицит суммы анализа (99.82 мас. %) практически не наблюдается.

Циркон из полос темно-серого оттенка в краевой зоне отличается пониженным содержанием главных компонентов: SiO<sub>2</sub> – в среднем 26.10 мас. %, ZrO<sub>2</sub> – 56.96 мас. % (точки 11 и 11-1, табл. 1). В этих точках наблюдается повышенное содержание Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> (1.48 и 2.14 мас. %, соответственно). Содержание других элементов-примесей также повышенное (1.11 мас. % СаО, 1.46 мас. % FeO, 0.86 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Содержание ThO<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub> близкое и находится в интервале 0.15-0.20 мас. %. Содержание HfO<sub>2</sub> несущественно понижается, по сравнению со светло-серым цирконом, и составляет 1.40 мас. %. Суммарное содержание измеренных методом ЕРМА компонентов составляет 92.56 мас. %, что указывает на возможное присутствие летучих компонентов.

Светло-серый и темно-серый циркон контрастно различается по уровню суммарного содержания REE (табл. 2): в светло-сером содержится 2778 ррт (точка 10), в темно-сером — 19047 ppm (точка 11). В обеих разновидностях положительная Се-аномалия сильно редуцирована, но в светло-сером цирконе наблюдается отрицательная Eu-аномалия, в темно-сером цирконе Еи-аномалия отсутствует (рис. 4д). Темно-серый циркон отличается от светло-серого повышенным содержанием Р (8386 и 1439 ррт. соответственно), Y (21223 и 3022 ррт) и Ca (5158 и 816 ppm). Содержание других элементов-примесей (Sr, Ba и Nb) также закономерно выше в темно-сером цирконе. Содержание Ті составляет 294 и 50 ррт, что приводит к завышенным оценкам температуры по Ті-в цирконе термометру. Соотношение Th и U не обнаруживает закономерностей, поэтому Th/U отношение ва-

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

рьирует для двух точек (1.60 и 0.98). Темно-серый циркон отличается повышенным содержанием воды (33245 ppm), в светло-сером цирконе воды гораздо меньше (7359 ppm). Содержание фтора и хлора в темно-сером цирконе также примерно в пять раз выше, чем в светло-сером (1090 и 196 ppm для F, 91 и 20 ppm для Cl).

Зерно 11 (рис. 3). Окатанное, форма ближе к округлой (примерно 100 × 120 мкм). Во внутреннем строении наблюдается незакономерное чередование темных и более светлых полос и участков различной мощности. Краевая часть зерна в основном имеет темно-серый оттенок. В целом циркон темно-серого цвета составляет примерно 70–80% от площади сечения зерна.

Методом ЕРМА были проанализированы 4 точки из участков с темно-серым оттенком (табл. 1): точки 12 и 12-1 относятся к центральной части зерна, точки 13 и 13-1 – к краевой зоне. Во всех точках циркон отличается пониженным содержанием главных компонентов Si и Zr, но в краевой зоне этот дефицит заметней, чем в центре зерна (SiO<sub>2</sub> – в среднем 21.81 и 27.48 мас. %, соответственно, ZrO<sub>2</sub> – 51.28 и 59.29 мас. %). Аналогичным образом соотносится в целом повышенное содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5.11 и 1.59 мас. % для Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>, 4.61 и 1.03 мас. % для Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Похоже ведут себя другие элементы-примеси: содержание СаО и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>отличается примерно в два раза, но содержание FeO изменяется незначительно. Краевая зона отличается от центра зерна повышенным содержанием ThO<sub>2</sub> (0.54 и 0.11 мас. %, соответственно),при этом содержание UO<sub>2</sub> меняется незначительно (0.19 и 0.12 мас. %). Содержание HfO<sub>2</sub> достаточно выдержанное для проанализированных участков циркона и составляет в среднем 1.36 мас. %. Суммарное содержание оксидов составляет 94.34 мас. % для центральной части зерна и 91.36 мас. % для краевой, что свидетельствует о большем вкладе летучих компонентов в состав циркона в краевой зоне.

Методом SIMS были проанализированы участки преимущественно с темно-серой окраской в центральной и краевой зоне зерна циркона. Краевая зона отличается от центральной части повышенным содержанием REE (точка 13 – 36204 ppm, точка 12 – 7015 ppm, табл. 2). В обеих точках проявлена слабо выраженная отрицательная Еи-аномалия, в краевой зоне – положительная Се-аномалия, которая практически отсутствует в центральной части (рис. 4е). Спектры распределения REE демонстрируют умеренное фракционирование от легких к тяжелым REE (Lu<sub>N</sub>/La<sub>N</sub> отношение 64.1 и 29.1 для края и центра, соответственно). Содержание ряда элементов существенно повышается от центра к краю зерна: P (4383 и 15169 ppm, соответственно), Y (7613 и 48824 ppm), Са (2815 и 6509 ppm) и Ті (79.5 и 587 ppm).

Аналогично изменяется содержание и других элементов-примесей (Sr, Ba и Nb). Содержание Th возрастает к краю более чем в четыре раза, содержание U — только в полтора раза, Th/U отношение увеличивается от 0.82 до 2.31. Примечательно, что содержание воды в различных участках зерна отличается незначительно (21905 ppm в центральной части, 25062 ppm — в краевой зоне). Содержание фтора повышается в краевой зоне (от 604 до 1006 ppm), содержание хлора, напротив, понижается — от 363 до 176 ppm.

Зерно 5 (рис. 3). Удлиненной формы (примерно 150 × 250 мкм), вершины зерна окатаны, границы частично корродированны. В центральной части присутствует ядро (примерно 50 × 100 мкм), очертания которого повторяют внешние границы зерна. Ядро отличается светло-серой окраской в BSE-изображении. Основная часть зерна в основном темно-серого оттенка, за исключением редких полос и участков, окраска которых идентична ядру. Окраска краевой зоны зерна участками является более темной, при этом четких границ между зонами с разной интенсивностью темно-серой окраски не наблюдается.

Светлоокрашенный циркон в ядре (точка 14, табл. 1) характеризуется стехиометрическим соотношением SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> (32.53 и 65.92 мас. %), низким (или ниже порога обнаружения) содержанием Y, P, Th и U, а также элементов-примесей Ca, Fe и Al. Содержание HfO<sub>2</sub> составляет 1.21 мас. %. Дефицит суммы анализа (99.93 мас. %) отсутствует.

Циркон темно-серого оттенка из основной части зерна отличается пониженным содержанием главных компонентов: SiO<sub>2</sub> – в среднем 24.74 мас. %, ZrO<sub>2</sub> – 55.22 мас. % (точки 15 и 15-1, табл. 1). В этих точках наблюдается повышенное содержание Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1.80 и 1.80 мас. %, соответственно). Содержание других элементов-примесей также повышенное (1.09 мас. % CaO, 2.49 мас. % FeO, 0.78 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Содержание ThO<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub> близкое и находится в интервале 0.16-0.21 мас. %. Содержание HfO<sub>2</sub> практически не меняется и составляет 1.31 мас. %. Суммарное содержание измеренных методом EPMA компонентов составляет 90.48 мас. %, что указывает на возможное присутствие летучих компонентов.

Циркон более темного оттенка из краевой части зерна отличается еще более пониженным содержанием главных компонентов:  $SiO_2$  – в среднем 19.65 мас. %,  $ZrO_2$  – 45.36 мас. % (точки 16 и 16-1, табл. 1). В этих точках наблюдается заметно повышенное содержание  $Y_2O_3$  и  $P_2O_5$  (5.52 и 5.83 мас. %, соответственно). Содержание других элементов-примесей также возрастает (1.75 мас. % CaO, 2.63 мас. % FeO, 0.97 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Содержание ThO<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub> принципиально не меняется (находится в интервале 0.17–0.41 мас. %). Содержание HfO<sub>2</sub> незначительно понижается и составляет 1.17 мас. %. Дефицит суммы измеренных компонентов (85.93 мас. %) возрастает.

Методом SIMS были проанализированы ядро светло-серого оттенка (точка 14), темно-серая основная часть зерна (точка 15) и более темная краевая часть зерна (точка 16, табл. 2). В этом ряду закономерно возрастает суммарное содержание REE: от 2783 до 12374 и, далее, до 37721 ppm. Положительная Се-аномалия проявлена только в краевой зоне (рис. 4ж). Во всех трех точках наблюлается слабопроявленная отрицательная Ецаномалия. Спектры распределения REE демонстрируют умеренное фракционирование от легких к тяжелым REE ( $Lu_N/La_N$  отношение составляет в среднем 69.9). Содержание ряда релких элементов существенно повышается от ядра к основной части зерна и, далее, к краевой зоне (в этом же ряду возрастает интенсивность темно-серой окраски): Р (1481, 5870 и 18444 ppm, соответственно), Ү (2904, 13565 и 52397 ррт), Са (878, 3926 и 7745 ррт). Аналогично изменяется содержание и других элементов-примесей (Sr, Ba и Nb). Содержание Ті в целом большое (от 96.4 до 583 ppm), но без тренда увеличения от светлоокрашенного ядра к темносерой основной зоне зерна. Содержание Th возрастает только в краевой зоне (от 1674 до 8726 ppm), содержание U минимальное в ядре (211 ppm), в основной части зерна по мере интенсивности темной окраски возрастает от 1554 до 2053 ppm, Th/U отношение варьирует от 8.12 (ядро) до 1.08 (основная часть) и 4.25 (краевая темная зона). Содержание воды минимальное в ядре (9333 ppm), в основной части зерна — 33918 ррт, в краевой зоне еще выше — 39869 ррт. Аналогичным образом повышается содержание фтора (276-1137-2278 ррт) и хлоpa (25–35–149 ppm).

Зерно 2 (рис. 3). Имеет окатанную изометричную форму, сильно трещиноватое и частично обломано, первоначальный размер не менее 100 × 150 мкм. Циркон в основном демонстрирует светло-серую окраску и минимально затронут наложенными изменениями. Наблюдаются участки, приуроченные к трещинам с более темным оттенком в BSEизображении. Края циркона обрастают вытянутыми агрегатами зерен ксенотима микронной толщины.

Светлоокрашенный циркон (точка 18, табл. 1) характеризуется стехиометрическим соотношением SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> (33.11 и 66.04 мас. %), низким (или ниже порога обнаружения) содержанием Y, P, Th и U, а также элементов-примесей Ca, Fe и Al. Содержание HfO<sub>2</sub> составляет 1.09 мас. %. Дефицит суммы анализа (100.40 мас. %) отсутствует.

Циркон из доменов темно-серого оттенка отличается пониженным содержанием главных компонентов: SiO<sub>2</sub> – в среднем 26.53 мас. %, ZrO<sub>2</sub> – 59.22 мас. % (точки 17 и 17-1, табл. 1). В этих точках наблюдается повышенное содержание  $Y_2O_3$  и  $P_2O_5$  (1.56 и 2.15 мас. %, соответственно). Содержание других элементов-примесей также повышенное (1.15 мас. % CaO, 1.18 мас. % FeO, 0.60 мас. %  $Al_2O_3$ ). Содержание ThO<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub> близкое и находится в интервале 0.10–0.18 мас. %. Содержание HfO<sub>2</sub> несущественно понижается, по сравнению со светло-серым цирконом, и составляет 0.86 мас. %. Дефицит суммы анализа (94.10 мас. %) возрастает, что предполагает присутствие летучих компонентов.

Светлоокрашенный циркон имеет минимальное содержание REE (346 ppm, точка 18, табл. 2) среди всех проанализированных зерен. Спектр распределения REE дифференцирован от легких к тяжелым REE ( $Lu_N/La_N$  отношение составляет 555), четко выражена положительная Се-аномалия, отрицательная Eu-аномалия проявлена слабо (рис. 43). Содержание элементов-примесей в светлоокрашенном также минимальное, например, содержание Р составляет всего 173 ррт, Y – 396 ррт. Содержание Th и U составляет 157 и 234 ppm, соответственно. Th/U отношение равняется 0.67 и является типичным для циркона магматического генезиса (Möller et al., 2003; Kirkland et al., 2015; Yakymchuk et al., 2018). Содержание Ті составляет 10.1 ppm, что соответствует реалистичной оценке температуры кристаллизации циркона – 744°С. Содержание летучих (воды, фтора и хлора) в светлоокрашенном цирконе не измерялось, поскольку он был использован в качестве оценки фонового содержания летучих компонентов.

Циркон с более темным оттенком в BSE-изображении характеризуется более высоким содержанием REE (6698 ppm, точка 17, табл. 2). Положительная Се-аномалия в значительной степени редуцирована, отрицательная Eu-аномалия остается на таком же уровне, как для светлоокрашенного циркона. Спектр распределения REE демонстрирует умеренное фракционирование от легких к тяжелым REE (Lu<sub>N</sub>/La<sub>N</sub> отношение составляет 67.1). Содержание элементов-примесей существенно возрастает, по сравнению с точкой 18, - содержание Р составляет 3151 ррт, У – 8193 ррт, также возрастает содержание Са (от 60 до 1811 ррт). Аналогично изменяется содержание и других элементов-примесей (Sr. Ba и Nb). Содержание Ті возрастает до 37 ppm, что не позволяет использовать этот элемент для расчетов температуры кристаллизации. Содержание Th возрастает почти на порядок, до 1440 ppm, содержание U — до 565 ppm. Th/U отношение возрастает до 2.55. Содержание летучих компонентов довольно значительное: воды установлено 12807 ppm, фтора — 337 ppm, хлора — 241 ppm.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Исследованные цирконы демонстрируют сильную положительную связь между содержа-

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

нием Р (по данным метода SIMS) и всех других редких элементов, за исключением Li и Hf. Из летучих компонентов с содержанием Р положительно коррелирует содержание воды и фтора, корреляция с содержанием хлора отсутствует. Так, на бинарных графиках соотношения содержания Р и других компонентов фигуративные точки циркона образуют единый прямолинейный тренд при сопоставлении с содержанием Y, HREE, Ca (рис. 5а–5в). На этих графиках обособленное нижнее положение занимает фигуративная точка 18, относящаяся к циркону светло-серого оттенка в BSE-изображении с минимальным (по сравнению с другими проанализированными точками) содержанием элементов-примесей. Для Ті также фиксируется сильная положительная корреляция, но прямолинейной зависимость становится только с содержаний Р выше 10000 ррт (рис. 5г). Для воды, у которой характер распределения содержания отвечает нормальному закону (в отличие от других элементов), установлен более сложный тренд (рис. 5д). Фигуративные точки циркона отчетливо распадаются на две группы, в зависимости от уровня содержания воды. Циркон с содержанием воды менее 3 мас. % образует свой собственный тренд, как и циркон с содержанием воды более 3 мас. %.

Th и U по отдельности положительно коррелируют с Р (r = 0.92 и 0.93, соответственно), но положительная корреляция между этими элементами слабее (r = 0.80, рис. 5е). Данная зависимость отражает значительные вариации в цирконе Th/U отношения (табл. 2). Повышенное содержание фосфора в цирконе впервые было отмечено в 30-х годах прошлого века для циркона из гранитных пегматитов — 4.23 мас. %  $P_2O_5$  (Kimura, Hironaka, 1936); 5.3 мас. % Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> (Hata, 1938). Как было установлено позднее, повышенное содержание фосфора в цирконе сопровождается повышенным содержанием Y и HREE (Deer et al., 1997; Hoskin, Schaltegger, 2003). Одновременное обогащение циркона фосфором и тяжелыми редкоземельными элементами обозначает, что эти элементы входят в структуру циркона в соответствии со схемой гетеровалентного изоморфизма  $(Y + REE)^{3+} + P^{5+} =$  $= Zr^{4+} + Si^{4+}$ , которая получила название "замещение ксенотимового типа" (Speer, 1980; Finch et al., 2001; Finch, Hanchar, 2003). Циркон и ксенотим оба имеют тетрагональную сингонию и изоструктурны, однако непрерывный ряд твердых растворов, промежуточных по составу между конечными членами серии циркон-ксенотим, в природе отсутствует (Förster, 2006).

Ксенотимовая схема изоморфизма предполагает пропорциональное увеличение содержания У и REE с одной стороны, и P с другой. При этом корреляция этих элементов фиксируется на микроуровне, в масштабах тонких полосок ростовой осцилляционной зональности. Было установле-



Рис. 5. Соотношение содержания элементов (ppm) в цирконе: фосфора и Y (a), HREE (б), Ca (в), Ti (г), H<sub>2</sub>O (д); Th и U (е).

но, что именно фосфор определяет количество присутствующих в цирконе Y и REE, поскольку находящийся в магматическом расплаве P характеризуется меньшей скоростью диффузии, по сравнению с Zr, что и приводит к флуктуациям содержания этого элемента вдоль поверхности кристаллизующегося циркона (Yang et al., 2016).

Действительно, совместный рост содержания P, Y и REE, вплоть до аномально высоких значений, был установлен для целого ряда объектов. Так, это отмечено для циркона из рудопроявления Ичетъю (Средний Тиман), в котором содержание P достигает 41830 ppm при росте содержания Y и REE до 96240 и 104578 ppm соответственно (Макеев, Скублов, 2016). Случаи, когда богатый фосфором циркон не демонстрирует повышенное содержание Y и REE, являются более редкими и имеют отношение к фракционированным, перглиноземистым, богатым P (0.5–1.0 мас. %  $P_2O_5$ ) гранитам и пегматитам (Raimbault, 1998; Raimbault, Burnol, 1998; Huang et al., 2000).

Также существуют примеры, общим для которых является воздействие на породы флюидов, обогащенных несовместимыми элементами (HFSE и REE), обычно немобильными при магматических и метаморфических процессах, когда увеличение содержания Р в цирконе значительно отстает от роста содержания Y и REE (ссылки в Skublov et al., 2020). Возможно предположить, что в рассмотренных случаях замещение ксенотимового типа имеет подчиненное значение, а преобладающим является механизм вхождения водорода Н<sup>+</sup> +  $+ (REE, Y)^{3+} = Zr^{4+}$  (De Hoog et al., 2014). Для высокофосфористого циркона из песчаников джежимской свиты, напротив, ксенотимовая схема изоморфизма имеет основное значение (Yang et al., 2016), поскольку содержание Р сопоставимо с суммарным содержанием У и REE – фигуративные точки циркона тяготеют к диагональной линии равного содержания этих компонентов (рис. 6). Однако в области высоких значений содержания Р тренд точек состава начинает отклоняться в сторону превышения Y+REE над Р. Помимо вхождения водорода (что фиксируется по повышенному содержанию воды в высокофосфористом цирконе), компенсация изоморфного вхождения трехвалентных Y и REE также может осуществляться по схемам (Mg, Fe)<sup>2+</sup> +  $3(REE, Y)^{3+} + P^{5+} =$  $= 3Zr^{4+} + Si^{4+} u$  (Al, Fe)<sup>3+</sup> + 4(REE, Y)<sup>3+</sup> + P<sup>5+</sup> = = 4Zr<sup>4+</sup> + Si<sup>4+</sup> (Hoskin, 2000). Подтверждением такого изоморфизма является установленное повышенное содержание Al (до 1.45 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и Fe (до 5.26 мас. % FeO, без разделения железа по валентности) по данным ЕРМА (табл. 1), положительно коррелирующее с содержанием Р<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в цирконе (r = 0.69 и 0.77 соответственно). Альтернативная схема гетеровалентного изоморфизма,

предполагающая вхождение одновалентного лития – Li<sup>+</sup> + 2(REE, Y)<sup>3+</sup> + P<sup>5+</sup> = 2Zr<sup>4+</sup> + Si<sup>4+</sup> (Hanchar et al., 2001; Ushikubo et al., 2008), вряд ли реализовывалась, поскольку содержание Li в исследованном цирконе не превышало 21 ppm (табл. 2), а сам Li демонстрирует отрицательную корреляцию с P (r = -0.23).

Индикатором флюидного воздействия на циркон является повышенное содержание в нем неформульных элементов – Ca, Sr, Ba (Geisler, Schleicher, 2000; Geisler et al., 2007). Содержание Са около 100 ррт можно считать условным порогом для установления факта воздействия флюидов на циркон (Geisler, Schleicher, 2000). Уровень содержания Sr в цирконе, как правило, на порялок меньше, чем уровень содержания Са. В исследуемом цирконе из песчаников содержание Са ниже 100 ррт было установлено только в одном зерне (точка 18 – Са 60 ppm и Sr 0.96 ppm), в котором содержание всех неформульных элементов-примесей минимальное. В остальных проанализированных точках содержание Са варьирует от 816 до 13975 ppm, содержание Sr – от 9.6 до 223 ррт. Содержание Са положительно коррелирует с содержанием Ti (r = 0.92). Считается, что в земном цирконе содержание Ті, как правило, не превышает 20 ppm (Fu et al., 2008). Именно на этот диапазон содержания Ті от 0 до 20 ррт был откалиброван Ті-в цирконе термометр (Watson et al., 2006). В данный интервал содержания Ті попадает только вышеотмеченная точка 18, в остальных точках содержание Ті варьирует от 37 до 975 ррт (табл. 2), что отражает привнос Ті фюидом и не позволяет его использовать для количественной оценки температуры кристаллизации минерала.

На диаграмме соотношения содержания La и  $(Sm/La)_N$  отношения в цирконе, характеризующего степень фракционирования LREE, основная популяция высокофосфористого циркона из песчаников джежимской свиты тяготеет к полям гидротермального и "пористого" циркона, образованного в результате интенсивной флюидной переработки (рис. 7а). В область пересечения полей неизмененного магматического и "пористого" циркона попадает только точка наименее измененного циркона (точка 18), в которой содержание фосфора минимальное (173 ppm, табл. 2).

На диаграмме соотношения содержания U и Ca (рис. 76) — предназначенной для разграничения неизмененного циркона от измененного и "пористого", подвергшихся интенсивной флюидной переработке, фигуративные точки образуют единый тренд, параллельный полю "пористого" циркона, но отличающийся бо́льшим содержанием Ca.

Этот тренд начинается от границ поля неизмененного циркона и заканчивается в пределах поля измененного циркона. Непосредственно в по-



**Рис. 6.** Соотношение содержания фосфора в цирконе с суммарным содержанием Y и REE. Содержание элементов приведено в ppm.

ле измененного циркона попадают точки 1 и 2, характеризующиеся максимальным содержанием не только U и Ca, но и P (24371 и 22048 ppm P по данным SIMS, 8.09 и 7.49 мас. %  $P_2O_5$  по данным EPMA, соответственно, табл. 2 и 1).

На дискриминационной диаграмме соотношения U и Y фигуративные точки циркона расположены в поле циркона из гранитоидов (рис. 8). В пользу этой материнской породы для высокофосфористого циркона также свидетельствует значительное количество монацита (минерала, характерного для гранитоидов), присутствующего во вмещающих его песчаников.

Отдельным является вопрос, в результате каких процессов произошло обогащение исследованного циркона фосфором и другими неформульными элементами-примесями. Возможны два варианта ответа: либо это результат кристаллизации циркона из насыщенного фосфором перглиноземистого гранитного расплава, либо циркон своим составом зафиксировал наложенное флюидное воздействие. Учитывая то, что в рассмотренном цирконе ростовая осцилляционная зональность в основном нарушена темными в BSE-изображении зонами изменения, а в цирконе с максимальным содержанием фосфора и ряда других элементовпримесей (зерно 87, рис. 3) магматическая осцилляционная зональность вообше отсутствует, то более правдоподобным представляется вариант наложенного процесса обогащения фосфором. Локация доменов циркона с повышенным содержанием фосфора различна – это могут быть как краевые зоны циркона, так и участки ядер, и центральная часть зерна, контактирующая с ядром, и даже зерно целиком (зерно 87). Общим является



**Рис. 7.** Дискриминационные диаграммы для определения генезиса циркона. Поля составов приведены по: (a) (Hoskin, 2005; Grimes et al., 2009; Bouvier et al., 2012); (б) (Rayner et al., 2005; Bouvier et al., 2012).

то, что все обогащенные фосфором участки либо расположены на краю зерна, либо сообщаются с внешней средой системой трещин, что и обеспечивало взаимодействие с флюидом/гидротермальным раствором, который выступил транспортом неформульных элементов-примесей, вошедших в состав циркона. В пользу данного предположения свидетельствует высокое и коррелирующее с фосфором содержание элементовпримесей, являющихся индикаторами флюидного воздействия – Ca, Sr, Ba и ряда других, а также самих летучих компонентов в составе циркона (воды – до 0.49 мас. %, фтора – до 0.26 мас. %). Для сходного по соотношению элементов-примесей (Р – более 4 мас. %, Ү – более 9.6 мас. %, REE – более 7 мас. %, вода – более 8 мас. %) высокофосфористого-Y-REE циркона из полиминерального алмаз-золото-редкометалльно-редкоземельно-титанового проявления Ичетью на Среднем Тимане ранее был установлен гидротермальный генезис (Макеев, Скублов, 2016), а предположительный источник поступления этого циркона был определен как палеопротерозойские образования фундамента Среднего Тимана. Само присутствие аномального по содержанию элементов-примесей циркона может выступать индикатором целого ряда рудопроявлений и месторождений (включая титановые, редкометалльные и алмазные), уже установленных и предполагаемых.

В случае с высокофосфористым цирконом из песчаников джежимской свиты сделать одно-



**Рис. 8.** Дискриминационная диаграмма для определения материнской породы для циркона. Приведены поля по (Belousova et al., 2002): 1 – карбонатиты; 2 – кимберлиты; 3 – сиениты; 4 – основные породы; 5 – сиенитовые пегматиты; 6 – гранитоиды; 7 – нефелиновые сиениты и сиенитовые пегматиты.

значный вывод об их генезисе, с учетом отсутствия геохронологического исследования циркона и сосуществующих минералов-геохронометров (например, монацита), на данный момент не представляется возможным.

Таким образом, проведенное детальное минералого-геохимическое исследование циркона из песчаников джежимской свиты на Южном Тимане позволило установить в нем аномально высокое содержание фосфора (до 10.21 мас. % Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> по данным ЕРМА), коррелирующее с повышенным содержанием элементов-примесей, основными из которых являются Y, REE, Ca, Fe, Al, Ti, Sr, Ba, Th, U. Особо следует отметить значительное количество летучих компонентов в цирконе (до 0.49 мас. % воды и до 0.26 мас. % фтора, определенных методом SIMS). Суммарное содержание элементов-примесей может превышать 20 мас. %, что является характерной особенностью состава циркона, подвергшегося воздействию флюида, либо образованного в результате гидротермально-метасоматических процессов (Скублов и др., 2011). Основным механизмом вхождения примесей в состав циркона был гетеровалентный изоморфизм ксенотимового типа, когда вхождение пятивалентного фосфора компенсируется участием трехвалентных Y и REE. Подчиненное значение имела схема изоморфизма, обеспечивающая вхождение водорода (воды). Участки циркона, обогащенные фосфором и другими примесями, приурочены к краю зерен, либо системам трещин и флюидопроницаемым участкам. На основании датирования цирконов джежимской свиты Н.Б. Кузнецовым с соавторами сделан вывод о преобладании в составе песчаников продуктов разрушения древних кристаллических комплексов фундамента Восточно-европейской платформы (Кузнецов и др., 2010). Одним из источников цирконов в составе метаморфических пород фундамента ВЕП могли быть щелочные гранитоиды Фенноскандинавского щита. Последующее геохронологическое исследование высокофосфористой популяции циркона, возможно, позволит конкретизировать его источник и время флюидного воздействия.

Авторы благодарят С.Г. Симакина, Е.В. Потапова (ЯФ ФТИАН), А.С. Шуйского, Е.М. Тропникова (ЦКП "Геонаука" ИГ Коми НЦ УрО РАН) за проведение аналитических исследований, научного редактора журнала "Геохимия" О.А. Луканина, Н.В. Сорохтину и рецензентов за помощь в работе над текстом статьи

Работа выполнена в рамках тем государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (122040600013-9 и 122040600012-2) и ИГГД РАН (FMUW-2022-0002).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Гракова О.В. (2011) Акцессорный ильменорутил алмазсодержащих среднедевонских пород Южного Тимана. Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. **10**(202), 11-13.

Гракова О.В. (2014) Видовой состав, химические и типоморфные особенности акцессорных минералов девонских алмазсодержащих отложений Южного и Среднего Тимана. Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. **3**(231), 3-9.

Кузнецов Н.Б., Натапов Л.М., Белоусова Е.А., Гриффин У.Л., О'Рейлли С., Куликова К.В., Соболева А.А., Удоратина О.В. (2010) Первые результаты U/Pb-датирования и изотопно-геохимического изучения детрит-

ных цирконов из позднедокембрийских песчаников Южного Тимана (увал Джежим-Парма). ДАН. **435**(6), 798-805.

Макеев А.Б., Скублов С.Г. (2016) Иттриево-редкоземельные цирконы Тимана: геохимия и промышленное значение. *Геохимия*. (9), 821-828.

Makeyev A.B., Skublov S.G. (2016) Y-REE-RICH zircons of the Timan region: geochemistry and economic significance. *Geochem. Int.* **54**(9), 788-794.

Никулова Н.Ю. (2017) Состав и условия образования терригенных пород верхнего рифея (возвышенность Джежимпарма, Южный Тиман). Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. (4), 27-35.

Оловянишников В.Г. (1998) *Верхний докембрий Тимана* и полуострова Канин. Екатеринбург: УрО РАН, 163 с.

Румянцева Н.А., Скублов С.Г., Ванштейн Б.Г., Ли С.-Х., Ли Ч.-Л. (2022) Циркон из габброидов хребта Шака (Южная Атлантика): U-Pb возраст, соотношение изотопов кислорода и редкоэлементный состав. Записки РМО. **151**(1), 44-73.

Скублов С.Г., Гаврильчик А.К., Березин А.В. (2022) Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (PCA) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE). Записки Горного института. 255, 455-469.

Скублов С.Г., Лобач-Жученко С.Б., Гусева Н.С., Гембицкая И.М., Толмачева Е.В. (2009) Распределение редкоземельных и редких элементов в цирконах из миаскитовых лампроитов Панозерского комплекса Центральной Карелии. *Геохимия*. (9), 958-971.

Skublov S.G., Lobach-Zhuchenko S.B., Guseva N.S., Gembitskaya I.M., Tolmacheva E.V. (2009) Rare earth and trace element distribution in zircons from miaskite lamproites of the Panozero complex, Central Karelia. *Geochem. Int.* **47**(9), 901-913.

Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Галанкина О.Л., Симакин С.Г., Мыскова Т.А., Астафьев Б.Ю. (2011) Первая находка аномально (Y+REE)-обогащенных цирконов в породах Балтийского щита. *ДАН*. **441**(6), 792-799.

Тиманский кряж. Литология и стратиграфия, геофизическая характеристика Земной коры, тектоника, минерально-сырьевые ресурсы (2010) Т. 2. Ухта: УГТУ, 437 с.

Федотова А.А., Бибикова Е.В., Симакин С.Г. (2008) Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях. *Геохимия* (9), 980-997.

Fedotova A.A., Bibikova E.V., Simakin S.G. (2008) Ionmicroprobe zircon geochemistry as an indicator of mineral genesis during geochronological studies. *Geochem. Int.* **46**(9), 912-927.

Щербаков Э.С., Плякин А.М., Битков П.П. (2001) Условия образования среднедевонских алмазоносных отложений Тимана. Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт, 39-40.

Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.L. (2002) Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type. *Contrib. Mineral. Petrol.* **143**(5), 602-622.

Bouvier A.S., Ushikubo T., Kita N.T., Cavosie A.J., Kozdon R., Valley J.W. (2012) Li isotopes and trace elements as a petrogenetic tracer in zircon: insights from Archean TTGs and sanukitoids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **163**(5), 745-768.

Breiter K., Förster H.J., Škoda R. (2006) Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U-and F-rich zircon from fractionated perphosphorous granites: The peraluminous Podlesí granite system, Czech Republic. *Lithos.* **88**(1–4), 15-34.

Davis D.W., Krogh T.E., Williams I.S. (2003) Historical development of zircon geochronology. *Rev. Mineral. Geochem.* **53**(1), 145-181.

De Hoog J.C.M., Lissenberg C.J., Brooker R.A., Hinton R., Trail D., Hellebrand E. (2014) Hydrogen incorporation and charge balance in natural zircon. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **141**, 472-486.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1997) Rock-forming minerals. Orthosilicates, vol. 1A. *Geol. Soc. London*. 418-442.

Finch R.J., Hanchar J.M. (2003) Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **53**(1), 1-25.

Finch R.J., Hanchar J.M., Hoskin P.W., Burns P.C. (2001) Rare-earth elements in synthetic zircon: Part 2. A singlecrystal X-ray study of xenotime substitution. *Amer. Mineral.* **86**(5–6), 681-689.

Förster H.J. (2006) Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite. *Lithos.* **88**(1–4), 35-55.

Fu B., Page F.Z., Cavosie A.J., Fournelle J., Kita N.T., Lackey J.S., Wilde S.A., Valley J.W. (2008) Ti-in-zircon thermometry: Applications and limitations. *Contrib. Mineral. Petrol.* **156**, 197-215.

Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. (2007) Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements.* **3**, 43-50.

Geisler T., Schleicher H. (2000) Improved U–Th–total Pb dating of zircons by electron microprobe using a simple new background modeling procedure and Ca as a chemical criterion of fluid-induced U-Th-Pb discordance in zircon. *Chem. Geol.* **163**, 269-285.

Griffin W.L., Pearson N.J., Belousova E., Jackson S.V., Van Achterbergh E., O'Reilly S.Y., Shee S.R. (2000) The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**(1), 133-147.

Grimes C.B., John B.E., Cheadle M.J., Mazdab F.K., Wooden J.L., Swapp S., Schwartz J.J. (2009) On the occurrence, trace element geochemistry, and crystallization history of zircon from in situ ocean lithosphere. *Contrib. Mineral. Petrol.* **158**(6), 757-783.

Hanchar J.M., Finch R.J., Hoskin P.W., Watson E.B., Cherniak D.J., Mariano A.N. (2001) Rare earth elements in synthetic zircon: Part 1. Synthesis, and rare earth element and phosphorus doping. *Amer. Mineral.* **86**(5–6), 667-680. Harley S.L., Kelly N.M. (2007) Zircon tiny but timely. *Ele*-

Harley S.L., Kelly N.M. (2007) Zircon tiny but timely. *Elements*. 3(1), 13-18.

Hata S. (1938) Xenotime and a variety of zircon from Iisaka. *Sc. P. of the Inst. of Phys. Chem. Res.* **34**, 619-622.

Hinton R.W., Upton B.G.J. (1991) The chemistry of zircon: variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **55**, 3287-3302.

Horie K., Hidaka H., Gauthier-Lafaye F. (2006) Elemental distribution in zircon: alteration and radiation-damage effects. *Phys. Chem. of the Earth. Parts A/B/C.* **31**(10–14), 587-592.

Hoskin P.W. (2000) Patterns of chaos: fractal statistics and the oscillatory chemistry of zircon. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**(11), 1905-1923.

Hoskin P.W. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**(3), 637-648.

Hoskin P.W., Ireland T.R. (2000) Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. *Geology*. **28**(7), 627-630.

Hoskin P.W., Schaltegger U. (2003) The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev. Mineral. Geochem.* **53**(1), 27-62.

Huang X.L., Wang R.C., Chen X.M., Liu C.S. (2000) Study on phosphorus-rich zircon from Yashan topaz–lepidolite granite, Jiangxi province, South China. *Acta Miner. Sinica*. **20**, 22-27.

Kemp A.I.S., Hawkesworth C.J., Foster G.L., Paterson B.A., Woodhead J.D., Hergt J.M., Gray C.M., Whitehouse M.J. (2007) Magmatic and crustal differentiation history of granitic rocks from Hf-O isotopes in zircon. *Science*. **315**(5814), 980-983.

Kimura K., Hironaka Y. (1936) Chemical investigations of Japanese minerals containing rarer elements: XXIII. Yama-gutilite, a phosphorus-bearing variety of zircon, found at Yamaguli Village, Nagano Prefecture. *J. Chem. Soc. Japan.* **57**, 1195-1199.

Kirkland C.L., Smithies R.H., Taylor R.J.M., Evans N., McDonald B. (2015) Zircon Th/U ratios in magmatic environs. *Lithos.* **212**, 397-414.

Kudryashov N.M., Skublov S.G., Galankina O.L., Udoratina O.V., Voloshin A.V. (2020) Abnormally high-hafnium zircon from rare-metal pegmatites of the Vasin-Mylk deposit (the northeastern part of the Kola Peninsula). *Geochem. Int.* **80**(3), 125489.

Levashova E.V., Mamykina M.E., Skublov S.G., Li Q.-L., Li X.-H. (2023) Geochemistry of zircons (TE, REE, Oxygen isotope system) from leucogranites of Belokurikha massif, Gorny Altai. *Geochem. Int.* 

Levskii L.K., Skublov S.G., Gembitskaya I.M. (2009) Isotopic-geochemical study of zircons from metabasites of the Kontokki dike complex: Age of regional metamorphism in the Kostomuksha structure. *Petrology.* **17**(7), 669-683.

McDonough W.F., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223-253.

Mojzsis S.J., Harrison T.M., Pidgeon R.T. (2001) Oxygenisotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago. *Nature*. **409**(6817), 178-181. Möller A., O'Brien P.J., Kennedy A., Kröner A. (2003) The use and abuse of Th-U ratios in the interpretation of zircon. *EGS-AGU-EUG Joint Assembly.* 12113.

Raimbault L. (1998) Composition of complex lepidolitetype granitic pegmatites and of constituent columbite-tantalite, Chedeville, Massif Central, France. *Can. Mineral.* **36**(2), 563-583.

Raimbault L., Burnol L. (1998) The Richemont rhyolite dyke, Massif Central, France; a subvolcanic equivalent of rare-metal granites. *Can. Mineral.* **36**(2), 265-282.

Rayner N., Stern R.A., Carr S.D. (2005) Grain-scale variations in trace element composition of fluid-altered zircon, Acasta Gneiss Complex, northwestern Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.* **148**(6), 721-734.

Skublov S.G., Berezin A.V., Li X.-H., Li Q.-L., Salimgaraeva L.I., Travin V.V., Rezvukhin D.I. (2020) Zircons from a pegmatite cutting eclogite (Gridino, Belomorian Mobile Belt): U-Pb-O and trace element constraints on eclogite metamorphism and fluid activity. *Geosciences*. **10**(5), 197.

Skublov S.G., Rumyantseva N.A., Li Q., Vanshtein B.G., Rezvukhin D.I., Li X. (2022) Zircon xenocrysts from the Shaka Ridge record ancient continental crust: New U-Pb geochronological and oxygen isotopic data. *J. Earth Sci.* **33**(1), 5-16.

Speer J.A. (1980) Zircon. Rev. Mineral. Geochem. 5(1), 67-112.

Trail D., Mojzsis S.J., Harrison T.M., Schmitt A.K., Watson E.B., Young E.D. (2007) Constraints on Hadean zircon protoliths from oxygen isotopes, Ti-thermometry, and rare earth elements. *Geochem., Geoph., Geosyst.* **8**, Q06014.

Ushikubo T., Kita N.T., Cavosie A.J., Wilde S.A., Rudnick R.L., Valley J.W. (2008) Lithium in Jack Hills zircons: Evidence for extensive weathering of Earth's earliest crust. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **272**(3–4), 666-676.

Wang S.J., Li S.G., An S.C., Hou Z.H. (2012) A granulite record of multistage metamorphism and REE behavior in the Dabie orogen: constraints from zircon and rock-forming minerals. *Lithos.* **136**, 109-125.

Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. (2006) Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 413-433.

Xie L., Wang R., Chen X., Qiu J., Wang D. (2005) Th-rich zircon from peralka line A-type granite: Mineralogical features and petrological implications. *Chin. Sci. Bull.* **50**(8), 809-817.

Yakymchuk C., Kirkland C.L., Clark C. (2018) Th/U ratios in metamorphic zircon. J. Metamorph. Geol. 36(6), 715-737.

Yang W., Lin Y., Hao J., Zhang J., Hu S., Ni H. (2016) Phosphorus-controlled trace element distribution in zircon revealed by NanoSIMS. *Contrib. Mineral. Petrol.* **171**(3), 28.

# УГЛЕВОДОРОДЫ В ЛИТОРАЛЬНЫХ ОСАДКАХ И МАРШЕВЫХ ПОЧВАХ ЮГО-ЗАПАДНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ БАРЕНЦЕВА МОРЯ

© 2023 г. А. В. Куршева<sup>*a*, \*</sup>, И. П. Моргунова<sup>*a*</sup>, В. И. Петрова<sup>*a*</sup>, И. В. Литвиненко<sup>*a*, *b*</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение "Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана им. академика И.С. Грамберга (ФГБУ "ВНИИОкеангеология"), Английский пр., 1. Санкт-Петербург, 190121 Россия

> <sup>b</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Университетская наб., 7—9, Санкт-Петербург, 199034 Россия \*e-mail: A.Kursheva@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.2023 г. После доработки 04.04.2023 г. Принята к публикации 05.04.2023 г.

По результатам хромато-масс-спектрометрического изучения состава и распределения углеводородов (*н*-алканов, изопреноидов, стеранов, гопанов, полициклических ароматических углеводородов и их алкилгомологов) охарактеризованы генезис, фациальные условия осадконакопления, степень преобразования органического вещества донных отложений и маршевых почв юго-западного побережья Баренцева моря. Осуществлена оценка влияния уровней токсичности полиаренов на биоту, населяющую приливно-отливные зоны побережья. Выявлены районы с повышенной антропогенной нагрузкой (литораль восточного Тана-фьорда, деревни Киберг, Абрам-мыса, поселка Мишуково, устья реки Кулонга, кутовой части губы Ярнышная, бухты Оскара), свидетельствующие о неблагополучном экологическом состоянии приливно-отливных зон побережья Баренцева моря.

**Ключевые слова:** углеводороды, литораль, соленые марши, биомаркеры, ПАУ, токсичность, побережье Баренцева моря

DOI: 10.31857/S0016752523090078, EDN: WNYHYE

# введение

В настоящий момент Баренцевоморский регион является одним из самых крупных нефтегазоносных бассейнов Арктики, на побережье которого активно ведется хозяйственная деятельность, направленная на развитие инфраструктуры для освоения шельфовых месторождений, что увеличивает риск загрязнения приливно-отливных зон (Bambulyak et al., 2015; Соснин, Куранов, 2018; Патин, 2017). Прибрежные экосистемы (особенно в кутовых частях заливов и бухт) подвержены значительной антропогенной нагрузке, поскольку именно здесь расположены урбанизированные территории, порты, нефтеперегрузочные терминалы и, соответственно, концентрируются загрязняющие вещества, попадающие как со стороны берега, так и со стороны моря. С этой точки зрения побережья Баренцева моря представляют особый интерес для изучения как модельные районы в связи с вариациями их геологического, геоморфологического и биологического разнообразия и, как следствие, изменчивостью органо-геохимических характеристик и чувствительности к загрязнениям (Панов, 1940; Тарасов, Алексеев, 1985; Айбулатов, 2005; AMAP, 2010; Boitsov et al., 2020).

Одним из ключевых факторов химического стресса для арктического побережья является загрязнение углеводородами (УВ) (АМАР, 1997; Dahle et al., 2006; Бойцов et al., 2009; Немировская, 2013). Их детальное изучение дает необходимую информацию об источниках органического вещества (ОВ), его термической зрелости и процессах биодеградации, данные об интенсивности которых можно получить, сравнивая характеристики УВ соединений – н-алканов, изопреноидов, стеранов, гопанов и полициклических ароматических углеводородов – ПАУ (Eglinton, Murphy, 1969; Peters et al., 2005). Соответственно, комплексное изучение состава УВ рассеянного ОВ (РОВ) в осадках и почвах баренцевоморского мелководья является необходимым этапом в экологическом мониторинге Арктического побережья.

ПАУ – наиболее важная группа молекулярных маркеров с точки зрения наличия в отложениях и почвах УВ нефтяного ряда, в том числе опасных и токсичных компонентов топлив и продуктов их горения (AMAP, 1997, 2010; Honda, Suzuki, 2020). Традиционно при определении фоновых органогеохимических характеристик арктических районов и оценке уровня их загрязнения используется



Рис. 1. Карта-схема расположения станций отбора проб.

группа из 16 приоритетных ПАУ (U.S. EPA, 2005). Однако, согласно недавним исследованиям (Keith, 2015; Meyer et al., 2014; Richter-Brockmann, Achten, 2018), этот список следует значительно расширить, включив в него и другие голоядерные и алкилированные полиарены, токсичность которых ранее не принималась во внимание из-за их естественного происхождения и/или широкого распространения в окружающей среде.

Наряду с этим важно учитывать разный вклад индивидуальных соединений в общую токсичность ПАУ (TEQ – toxic equivalent) (Nisbet, La-Goy, 1992), а также критерии качества осадков для жизнедеятельности биоты. В данной работе мы рассматриваем критерии, отражающие пороговые уровни содержания индивидуальных соединений в отложениях, ниже которых их токсичность возможна с вероятностью не более 10% (ERL – effect range low) и не более 50% (ERM – effect range medium) (Long et al., 1995; MacDonald et al., 2003). Такой комплексный подход к оценке экологического состояния среды и входящих в ее состав биообъектов имеет ключевое значение и необходим наряду с традиционным определением суммы 16 приоритетных ПАУ и источников их происхождения (пирогенные, нафтидогенные и биогенные).

Целью данного исследования является изучение углеводородов в донных отложениях и маршевых почвах различных приливно-отливных зон (соленых маршей, каменистых и илисто-песчаных литоралей) баренцевоморского побережья для оценки их современного состояния и выявления районов с повышенной антропогенной на-грузкой.

Задачи исследования состоят в характеристике группового состава OB, изучении молекулярного состава углеводородных биомаркеров (*н*-алканы, изопреноиды, цикланы) и углеводородных маркеров – ПАУ и их алкилгомологов в донных осадках и маршевых почвах юго-западного побережья Баренцева моря, а также в определении влияния уровней токсичности полиаренов на организмы, обитающие в исследованных отложениях.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом исследования послужили пробы донных отложений и почв, отобранные при помощи ручного пробоотборника "Робур-Ил" во время отливов на норвежской и российской территории Баренцевоморского побережья летом 2019—2020 гг. (рис. 1).

Станции пробоотбора на побережье Норвегии располагались в кутовой части Варангер фьорда (ст. 1), западной (Смальфьорд) и восточной (Аустертана) части Тана-фьорда (ст. 2, 3 соответственно) и в районе деревни Киберг (ст. 4). На российском побережье Баренцева моря точки отбора находились в Кольском заливе — в районах Амбрам-мыса (ст. 5), поселка Мишуково (ст. 6), в устье реки Кулонга (ст. 7) и на побережье Восточ-
ного Мурмана – в губе Ярнышной (ст. 8, 10), губе Порчниха (ст. 9), бухте Оскара (ст. 11). Пробоотбор осуществлялся в приливно-отливной зоне по профилю сублитораль-литораль-супралитораль/марш. Пробы с сублиторали отбирались из-под воды чуть ниже уреза воды в период максимального отлива. Пробы литорали были отобраны в средней части. Положение супралиторали всегда было выше среднего уровня литорали и зависело от типа побережья: на открытых участках берега она располагалась в самой верхней зоне литорали/(далее – супралитораль), а в затишных участках — в самой верхней зоне литорали, в зоне галофитной растительности на соленом марше (далее марш, маршевые почвы). Интервалы отбора по колонке были определены в соответствии со сменой литологического состава изучаемых отложений и почв. Общее количество проб составило 42 образца, отобранных из 11 разрезов.

Предложенная схема опробования позволяет детально охарактеризовать и выявить особенности пространственного распределения РОВ, оценить изменения интенсивности влияния антропогенной нагрузки в зависимости как от зоны и типа литорали. где были отобраны пробы, так и от непосредственного расположения станций пробоотбора (близость населенного пункта/пирса, порта и т.д.). Кроме этого, данный подход эффективен для оценки изменений характера загрязнения во времени, влияния на него природных условий акватории (размыв, переотложение осадочного вещества, застойные лагуны), а также для установления нагрузки на биологические сообщества, населяющие прибрежную территорию, с помощью геохимических индексов токсичности.

Донные отложения и пробы почв для камеральных исследований помещали в стерильную тару и сохраняли при —18°С. В стационарной лаборатории образцы были лиофильно высушены (Scanvac CoolSafe Freeze Dryer), измельчены, отситована фракция с величиной зерна 0.25 мм, квартованием отобраны навески для экстракции органических веществ.

Аналитическая процедура исследования OB включала: определение содержания органического ( $C_{opr}$ ) и карбонатного ( $C_{кар6}$ ) углерода методом Кнопа (химическое сжигание), сокслетную экстракцию битумоидов ( $A_{xn}$  – экстракция хлороформом,  $A_{cn-6}$  – экстракция спиртобензолом), определение их группового состава, включая определение содержания гуминовых кислот (ГК) и остаточного OB (OOB), хроматографическое фракционирование с выделением суммы циклано-алкановой и ароматической фракций УВ, ГХ-МС анализ *н*-алканов, изопреноидов, цикланов и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

ГХ-МС анализ углеводородной фракции проводили на комплексе Agilent Technologies 6850/5973 с квадрупольным масс-детектором и программным пакетом обработки аналитической информации (Петрова и др., 2017; Morgunova et al., 2019). Все соединения были определены путем сравнения их времен удерживания и масс-спектров со стандартными образцами (Supelco 47930-U, 46955-U, 49451-U; Chiron AS 2634.27-5UG, AS 0613.30-100-10, AS 2616.31-10UG, AS 2635.27-5UG, AS 0976.29-10-IO, AS 2646.30-10UG, AS 9876.16-50-IO, AS 9877.16-50-IO, AS 1693.16-500-IO), библиотеками NIST и WILEY, и/или с опубликованными данными (Stout, 1992; George et al., 2008; Meyer et al., 2014).

Анализ алифатических и циклических УВ проводили на капиллярной колонке HP DB 30 м ×  $\times 0.25$  мм с неподвижной фазой: 5%-й фенил- и 95%-й метилсиликон; газ-носитель – гелий, скорость потока 1.2 мл/мин; температура инжектора 320°С. Температурный режим анализа: от 50 до 320°С по 3°С/мин, затем удерживание 7 мин при 320°С. Детектирование – по полному ионному току (SCAN от 50 до 500 *m/z*, 70 эВ). *н*-Алканы и изопреноиды идентифицировали по селективному иону 71 *m/z*, циклановые УВ по *m/z* 191 и 217, 218.

Анализ полиароматических УВ проводили на той же колонке; газ-носитель — гелий, скорость потока 1.2 мл/мин; температура инжектора 290°С. Температурный режим анализа: от 60 до 200°С по 20°С/мин, далее до 300°С по 10°С и удерживание 5 мин при 300°С. Детектирование по полному ионному току (SCAN от 50 до 500 *m/z*, 70 эВ). Голоядерные ПАУ идентифицировали по селективным ионам *m/z* 128, 166, 178, 202, 228, 252, 276, 278; алкилированные — по селективным ионам *m/z* 156, 165, 170, 183, 184, 192, 206, 216, 219, 220, 234, 242, 256, 274, 324.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вещественный состав отложений в литоральной зоне определяется преимущественно геологическим строением и литолого-петрографическим составом пород, слагающих дно исследуемой акватории и побережье, отражая специфику характеристик РОВ как донных осадков, так и почв/грунтов в вышерасположенной части берега, которая представлена либо абразионным типом (формируются терригенные отложения: от глыб до песков), либо аккумулятивным (песчаные и галечные пляжи). На низменных берегах, затопляемых во время высоких приливов/нагонов, образуются марши — водно-болотные луга с илистыми или песчано-илистыми наносами.

#### Характеристика группового состава органического вещества

Содержание органического углерода (С<sub>орг</sub>, табл. 1) в изученных разрезах изменяется в преде-

лах от 0.1 до 9.0%, а в его распределении прослеживается роль гранулометрического контроля, т.е. наблюдается закономерное увеличение в ряду пески-глины (Вассоевич, 1973).

В целом, изученные отложения характеризуются невысоким содержанием  $C_{opr} < 2\%$ , за исключением проб, отобранных с супралиторалей/маршей, где зафиксированы наибольшие концентрации гуминовых кислот (ГК до 12.9%), что обусловлено смешением песчаных наносов с почвами, обогащенными гумусом.

В составе растворимых компонентов РОВ наблюдаются значительные вариации отношения полярных и неполярных соединений ( $A_{xn}/A_{cn-6} = 0.2-4.8$ , табл. 1), что свидетельствует о смене окислительно-восстановительных условий осадконакопления.

Степень битуминизации РОВ (коэффициент β) изменяется от 0.4 до 52.4%. При этом отложения с высоким значением В характеризуются, как правило, минимальными значениями ООВ (нерастворимой в водных растворах шелочей и в органических растворителях части ОВ). Это может быть обусловлено поступлением в осадки УВ нефтяного ряда, ввиду близости части отобранных для исследований образцов к населенным пунктам и шоссейным дорогам, а также наличием судоремонтного завода/базы/пирса для обслуживания судов (ст. 3, 5, 6, 7, 11). В групповом составе битумоидов не выявлены значительные отклонения от фоновых характеристик прибрежно-шельфовых осадков западно-арктического региона (Романкевич, 1977; Данюшевская и др., 1990; Morgunova et al., 2021). Содержание УВ в отложениях и почвах колеблется от 0.0002 до 0.3%, а состав УВ преимущественно циклано-алкановый (до 88.2%), однако в ряде проб доля ароматической составляющей превышает 40% (табл. 1). При этом содержание нерастворимых компонентов достигает 99.0%, что, вероятно, связано с присутствием в составе отложений РОВ постдиагенетического уровня трансформации, поступившего в осадки в результате размыва и переотложения древних пород.

#### Характеристика углеводородных молекулярных биомаркеров

Биомаркеры (*н*-алканы, изопреноиды, стераны, гопаны) частично наследуют структуру и стереохимию соединений, входящих в состав клеточных компонентов и несут информацию о генезисе исходного OB, что позволяет оценить вклад различных источников в формирование отложений, охарактеризовать условия их накопления и уровень преобразования (Вассоевич, 1958; Eglinton, Murphy, 1969; Успенский, 1970; Peters et al., 2005).

*н*-Алканы и изопреноиды. В составе *н*-алканов в РОВ изученных проб высокомолекулярные гомологи, генетически связанные с наземной растительностью, доминируют над низкомолекулярными соединениями (*н*-C<sub>15-19</sub>/*н*-C<sub>27-31</sub>~0.4), отвечающими за участие гидробионтов в процессе формирования РОВ осадков и почв (табл. 2). При этом характер распределения н-алканов не является единообразным для всех изученных образцов, что свидетельствует о различиях в составе исходного ОВ и его источников и находит подтверждение в широких вариациях значений коэффициента нечетности (CPI (1) = 1.1-7.4), уровней преобразования короткоцепочечных и длинноцепочечных *н*-алканов (ОЕР<sub>17-19</sub> = 0.7-18.2; OEP<sub>27-31</sub> = 1.7-13.0) и в соотношениях изопреноидов (Пр/Фит = 0.5-1.5).

В отложениях, отобранных на сублиторали и литорали в большинстве изученных станций (ст. 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11), в составе низкомолекулярных *н*-алканов доминировали соединения *н*- $C_{18}$ , *н*- $C_{20}$ , а значение индекса нечетности варьировало СРІ (1): 1.1–2.2. Такое преобладание четных *н*-алканов в верхнем слое отложений связывают с наличием в составе РОВ продуктов биодеградации нафтидогенных компонентов, с бактериальным разложением водорослевого детрита, либо с вкладом продуктов жизнедеятельности микробиоты (Nishimura, Baker, 1986; Лейн и др., 2013).

Доминирование четных *н*-алканов было зафиксировано нами и раньше в осадках, отобранных на сублиторали и литорали побережья Тромсе (Норвегия) (Morgunova et al., 2021), где их наличие на фоне "нафтенового горба" в высокомолекулярной области и низкие величины СРІ (1) ~ 1, были связаны с антропогенным влиянием (нефтеналивной терминал и стоянка яхт).

Генетический тип исходного OB, особенности условий осадконакопления и уровень термальной зрелости POB изученных отложений наглядно иллюстрирует диаграмма Коннана–Кассоу (рис. 2) (Connan, Cassou, 1980). Так, согласно соотношениям изопреноидных коэффициентов ( $\Pi p/C_{17}$  и Фит/ $C_{18}$ ), POB осадков и почв имеет смешанный генезис, а фациальные условия его формирования характеризуются как преимущественно мелководно-морские и/или лагунные.

При этом наибольшей деградации РОВ подверглось в пробах, отобранных на литорали восточного Тана-фьорда (ст. 4-1 (0-2)), в западной части Кольского залива (ст. 5-1, 6-0, 6-2, 7-1, 7-2) и в бухте Оскара (ст. 11-0, 11-2) Дальние Зеленцы. Важно отметить, что в составе РОВ отложений ст. 4-1 (0-2), 5-1, 11-2 доминируют короткоцепочечные *н*-алканы, индекс нечетности снижается до СРІ (1) ~ 1.2 и наличие УВ "горба" в высокомолекулярной области на хроматограммах (рис. 3) подтверждают присутствие нефтепродуктов и ан-

Табл	ица 1. I	сохимическая характе	ристика РОВ									
Ŋ	No	Расположение		Содержа	ание в ос	адке, %		auu		% VR	Cocrab	VB, %
п.п.	пробы	на профиле/интервал отбора, см	Литологическая характеристика	$C_{kap6}$	$C_{opr}$	ΓК	$A_{x_{JI}}/A_{cn-6}$	BOB, %	* 2	в осадке	цикл алкан.	аром.
1	Варанг	ер фьорд (Varangerfjord, <sup>1</sup>	Varangerbotn), mapur									
2	1-0	Сублитораль/0-14	Ил с песч. примесью	0.01	0.3	0.01	0.7	94.5	2.8	0.001	75.0	25.0
С	1-1	Литораль/0-17	Глина	0.01	0.5	0.12	0.5	81.5	2.8	0.003	74.4	25.6
4	1-2	Супралитораль/0-2	Дерн	0.03	9.0	8.49	1.0	42.2	5.6	0.021	72.7	27.3
5	1-2	Супралитораль/2-10	Глина	0.01	0.9	0.59	1.4	59.6	3.8	0.002	76.2	23.8
9	Тана-ф	ьорд западный (Tanafjoru	d, Smalfjorden), wapu	_	_	-	_	_	_	-	_	
٢	2-0	Сублитораль/0-2	Глина с песч. примесью	0.02	0.3	4.05	1.6	I	40.7	0.006	72.7	27.3
8	2-0	Сублитораль/2-16	Песок, камни	0.06	0.2	0.01	0.5	88.9	5.1	0.002	75.0	25.0
6	2-1	Литораль/0-2	Глина с песч. примесью и ед. раст. остатк.	0.04	0.3	0.20	1.1	56.3	6.8	0.002	83.3	16.7
10	2-1	Литораль/2-10	Ткор. песок	0.07	0.4	0.04	0.3	90.2	1.9	0.002	81.3	18.8
11	2-2	Марш/0-2	Травян. поверхность	0.02	2.0	0.84	1.8	64.7	14.6	0.024	73.3	26.7
12	2-2	Mapur/2-10	Глина с песком, растит. остатк. и камнями	0.02	0.6	0.25	1.0	74.9	2.7	0.002	70.0	30.0
13	д. Кибе	pr (Kiberg, Vardø) камени	истая литораль	_	_	-	_		-	-	_	
14	3-0	Сублитораль/1-15	Песок с ед. включениями ракушняка	0.06	0.2	0.00	1.6	97.7	2.6	0.001	71.4	28.6
15	3-1	Литораль/0-15	Песок с ед. включениями ракушняка	0.16	0.4	0.00	1.0	98.8	1.1	0.001	71.4	28.6
16	3-2	Супралитораль/2-10	Дерн, камни	0.04	6.3	4.49	0.7	55.3	4.2	0.012	66.7	33.3
17	Тана-ф	ьорд восточный (Tanafjo	rd, Austertana, Leiropollen), mapur	-	_	-	_	_	-	-	_	
18	4-0	Сублитораль/0-2	Коричневая глина с песч. примесью	0.03	1.0	0.30	1.5	72.2	13.0	0.004	72.2	27.8
19	4-0	Сублитораль/2-8	Черн. глина с песч. примес. и камнями	0.01	0.5	0.09	0.2	88.8	0.4	0.000	73.7	26.3
20	4-1	Литораль/0-2	Коричневая глина	0.01	0.7	0.15	0.9	73.9	11.8	0.004	58.5	41.5
21	4-1	Литораль/2-10	Черная глина	0.02	0.2	0.10	1.1	69.2	7.4	0.002	80.0	20.0
22	4-2	Марш/0-8	Дерн, корни	0.08	7.9	12.9	1.6	6.2	4.3	0.020	70.0	30.0
23	Абрам-	мыс, каменистая литора.		_	_	-	_	_	-	-	_	
24	5-0	Сублитораль/0-6	Крупнозернистый песок, галька, камни, раклиняк	0.03	0.2	0.01	3.9	82.2	22.1	0.018	69.2	30.8
25	5-1	Литораль/0-3	Крупнозернистый песок, галька, камни	0.05	0.1	0.01	1.5	47.0	52.4	0.027	76.2	23.8
26	Мишун	(ово, марш	_	_		_			_	_		
27	0-9	Сублитораль/0-8	Чернкор. песок, галька, камни	0.04	0.3	0.01	1.0	91.9	5.5	0.004	72.7	27,3
28	6-1	Литораль/0-10	Серкор. песок с глин. примесью	0.03	0.2	0.09	1.1	75.8	3.5	0.002	75.0	25.0
29	6-2	Супралитораль/0-8	Кор. песок с глиной под слоем дерна	0.02	2.4	0.69	3.2	55.2	39.9	0.216	65.7	34.3

968

КУРШЕВА и др.

<sup>2023</sup> 

Таблица 1. Окончание

Ž	Ŷ	Расположение		Содерж	ание в ос	садке, %		OOR		% VR	Cocraв	yB, %
п.п.	пробы	на профиле/интервал отбора, см	Литологическая характеристика	C <sub>kap6</sub>	$C_{opr}$	ΓK	$A_{x_{JI}}/A_{cn-6}$	BOB, %	* 2	в осадке	цикл алкан.	аром.
30	Устье р.	. Кулонга, марш										
31	7-0	Сублитораль/0-14	Сер. песок с черн. просл., камни	0.01	0.3	0.01	0.9	83.1	13.1	0.016	77.8	22.2
32	7-1	Литораль/0-6	Корсер. песок с черн. песчан. просл.	0.04	0.3	0.08	4.3	68.0	24.2	0.029	71.9	28.1
33	7-2	Супралитораль/0-10	Кор. песок с камнями, растит.	0.03	4.6	5.69	4.8	14.9	26.7	0.316	79.3	20.7
34	<b>Iy6a Ap</b>	нышная, каменистая ли	тораль	-		-	-		-			
35	8-0	Сублитораль/0-5	Ракушняк, песок, камни	0.40	0.7	0.01	0.8	9.96	2.1	0.002	75.0	25.0
36	8-1	Литораль/0-3	Ракушняк, песок, камни	0.00	0.2	0.00	1.7	98.0	2.3	0.001	75.0	25.0
37	Губа Пс	орчниха, марш	-	_		_	_		-		_	
38	0-6	Сублитораль/0-15	Глина с прим. гидротроилита	0.04	0.4	0.00	0.6	97.3	1.7	0.002	88.2	11.8
39	9-1	Литораль/0-12	Глина с прим. гидротроилита	0.02	0.3	0.00	0.9	98.0	1.7	0.001	76.9	23.1
40	9-2	Марш/0-3	Песок, глина с ост. раст. и камнями	0.00	0.5	0.25	1.5	67.9	5.6	0.003	73.1	26.9
41	9-2	Mapu1/3-12	Глина	0.01	0.4	0.01	0.8	95.8	2.3	0.002	57.9	42.1
42	<b>Iy6a Ap</b>	нышная, марш	-	-		-	-		-			
43	10-0	Сублитораль/0-12	Глина с песком	0.00	0.3	0.01	1.2	92.2	5.5	0.002	66.7	33.3
44	10-0	Сублитораль/12-24	Глина с прим. гидротроилита	0.04	0.4	0.01	0.6	96.2	1.7	0.000	60.0	40.0
45	10-1	Литораль/0-7	Песок, незначительные глинистые комки, камни	0.01	0.1	0.01	2.3	87.0	10.7	0.002	80.0	20.0
46	10-2	Mapuı/0-5	Песок с небольшой примесью глины	0.01	0.8	0.27	1.1	79.0	2.8	0.003	82.6	17.4
47	10-2	Mapu1/5-10	Песок с красной глиной	0.04	0.5	0.16	0.8	77.4	2.4	0.001	72.7	27.3
48	<b>Byxra</b> (	Оскара, илисто-песяаная	н литораль									
49	11-0	Сублитораль/0-5	Смесь песка, гальки с примесью глины, камни, ракушняк	0.47	1.0	0.01	1.2	98.0	1.4	0.003	78.6	21.4
50	11-0	Сублитораль/5-15	Глина с ракушн. и незнач. прим. песка	4.67	1.2	0.00	1.6	97.9	2.3	0.007	58.5	41.5
51	11-1	Литораль/0-9	Песок с ракушн., камнями и незнач. прим. глины	0.26	0.5	0.00	0.7	96.3	2.8	0.005	80.0	20.0
52	11-1	Литораль/9-23	Песок с ракушн. и незн. прим. глины	0.02	0.2	0.00	0.4	95.9	2.2	0.001	71.4	28.6
53	11-2	Супралитораль/0-17	Песок с ракушн. и незн. прим. глины	0.03	0.4	0.00	1.1	95.1	4.7	0.006	61.1	38.9
* ß =	$(A_{XJ}/C_{op})$	$_{\rm r}$ ) × 100%, где $A_{\rm XI}$ – кони	сентрация хлороформного битумоида (Баженова	а и др., 20	.(00C							

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9

2023

# КУРШЕВА и др.

Таблица 2. Характеристика н-алканов и изопреноидов в составе РОВ

п.п.         пробы         интернал отбора, см         C <sub>15−19</sub> /C <sub>27−31</sub> OEP <sub>17−19</sub> OEP <sub>27−31</sub> Фит/C <sub>18</sub> Пр/C <sub>17</sub> CPI (1)         Пр/C           1         Варангер фьорд (Varangerfjord, Varangerbotn)	JNº	N⁰	Расположение на профиле/		ŀ	-алканы и	изопренои	іды		
1         Bapaurep φьορд (Varangerfjord, Varangerbotn)           2         1-0         Сублитораль/0-14         0.2         2.0         5.1         0.7         0.3         4.2         1.0           3         1-1         Литораль/0-17         0.2         1.8         6.4         0.6         0.2         4.5         1.0           4         1-2         Mapui/2-10         0.4         10.2         7.8         0.9         0.02         6.9         0.7           7         2-0         Cyfourtopanb/0-2         0.0         1.6         13.0         0.8         0.5         6.5         1.5           8         2-0         Cyfourtopanb/0-2         0.0         1.6         13.0         0.8         0.5         0.5         1.5           9         2-1         Литораль/2-16         0.2         3.3         4.4         6.0         0.7         0.1         5.1         1.0           10         2-1         Литораль/2-10         0.2         3.3         6.2         0.5         0.1         4.7         0.7           11         2-2         Mapui/2-10         0.0         2.5         7.0         0.6         0.2         4.6         1.1	п.п.	пробы	интервал отбора, см	C <sub>15-19</sub> /C <sub>27-31</sub>	OEP <sub>17-19</sub>	OEP <sub>27-31</sub>	Фит/С <sub>18</sub>	Пр/С <sub>17</sub>	CPI (1)	Пр/Фит
2         1-0         Сублитораль/0-14         0.2         2.0         5.1         0.7         0.3         4.2         1.0           3         1-1         Литораль/0-17         0.2         1.8         6.4         0.6         0.2         4.5         1.0           4         1-2         Марш/0-2         0.2         1.8         2.9         1.1         0.02         4.5         1.0           5         1-2         Марш/2-10         0.4         10.2         7.8         0.9         0.02         4.7         0.5           7         2-0         Сублитораль/0-2         0.0         1.6         13.0         0.8         0.5         6.5         1.5           8         2-0         Сублитораль/0-2         0.3         4.4         6.0         0.7         0.1         5.1         1.0           10         2-1         Литораль/0-2         0.3         4.4         6.0         0.7         0.1         5.1         1.0           11         2-2         Марш/0-2         0.0         6.3         11.6         0.8         0.1         5.8         1.2           12         2-2         Марш/0-15         0.5         1.3         2.0	1	Варанге	ер фьорд (Varangerfjord, Vara	ngerbotn)						
3         1-1         Литораль/0-17         0.2         1.8         6.4         0.6         0.2         4.5         1.0           4         1-2         Марш/0-2         0.2         18.2         12.9         1.1         0.02         6.9         0.7           5         1-2         Марш/2-10         0.4         10.2         7.8         0.9         0.02         4.7         0.5           6         Тана-фьорд западный (Tanafjord, Smalfjorden)	2	1-0	Сублитораль/0-14	0.2	2.0	5.1	0.7	0.3	4.2	1.0
4       1-2       Марш/0-2       0.2       18.2       12.9       1.1       0.02       6.9       0.7         5       1-2       Марш/2-10       0.4       10.2       7.8       0.9       0.02       4.7       0.5         6       Тана-фьорд западный (Tanafjord, Smalfjorden)       7       2-0       Сублитораль/0-2       0.0       1.6       13.0       0.8       0.5       6.5       1.5         8       2-0       Сублитораль/2-16       0.5       1.7       4.1       0.5       0.2       3.4       0.5         9       2-1       Литораль/2-10       0.2       3.3       6.2       0.5       0.1       4.7       0.7         10       2-1       Литораль/2-10       0.0       6.3       11.6       0.8       0.1       5.8       1.2         12       2-2       Марш/0-2       0.0       6.3       11.6       0.8       0.1       5.8       1.2         13       л. Киберг (Kiberg, Vardo)       .0       1.5       1.2       0.5       0.5       0.5       0.5       2.0       0.8         15       3-1       Лигораль/0-15       0.5       1.3       2.0       1.1       0.7       0.7	3	1-1	Литораль/0-17	0.2	1.8	6.4	0.6	0.2	4.5	1.0
5       1-2       Марш/2-10       0.4       10.2       7.8       0.9       0.02       4.7       0.5         6       Тана-фьорд западный (Tanafjord, Smalfjorden)	4	1-2	Марш/0-2	0.2	18.2	12.9	1.1	0.02	6.9	0.7
6         Тана-фьорд западный (Tanafjord, Smalfjorden)           7         2-0         Сублитораль/0-2         0.0         1.6         13.0         0.8         0.5         6.5         1.5           8         2-0         Сублитораль/2-16         0.5         1.7         4.1         0.5         0.2         3.4         0.5           9         2-1         Литораль/2-10         0.2         3.3         6.2         0.5         0.1         4.7         0.7           10         2-1         Литораль/2-10         0.2         3.3         6.2         0.5         0.1         4.7         0.7           11         2-2         Марш/0-2         0.0         6.3         11.6         0.8         0.1         5.8         1.2           12         2-2         Марш/0-2         0.0         2.5         7.0         0.6         0.2         4.6         1.1           3-0         Сублитораль/0-15         0.5         1.3         2.0         1.1         0.7         1.7         0.5           14         3-0         Сублитораль/0-10         0.0         1.5         12.6         0.8         0.5         6.5         1.4           7         7 <td< td=""><td>5</td><td>1-2</td><td>Марш/2-10</td><td>0.4</td><td>10.2</td><td>7.8</td><td>0.9</td><td>0.02</td><td>4.7</td><td>0.5</td></td<>	5	1-2	Марш/2-10	0.4	10.2	7.8	0.9	0.02	4.7	0.5
7       2-0       Сублитораль/0-2       0.0       1.6       13.0       0.8       0.5       6.5       1.5         8       2-0       Сублитораль/2-16       0.5       1.7       4.1       0.5       0.2       3.4       0.5         9       2-1       Литораль/0-2       0.3       4.4       6.0       0.7       0.1       5.1       1.0         10       2-1       Литораль/2-10       0.2       3.3       6.2       0.5       0.1       4.7       0.7         11       2-2       Mapui/0-2       0.0       6.3       11.6       0.8       0.1       5.8       1.2         2-2       Mapui/2-10       0.0       2.5       7.0       0.6       0.2       4.6       1.1         3-0       Сублитораль/0-15       0.5       1.3       2.0       1.1       0.7       1.7       0.5         15       3-1       Литораль/2-10       0.0       1.5       12.6       0.8       0.5       1.4         17       Тана-фьорд восточный (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)       14       4-0       Сублитораль/0-2       0.1       1.0       8.1       0.5       0.3       6.4       1.0         18	6 ]	Тана-ф	ьорд западный (Tanafjord, Sn	nalfjorden)						
8         2-0         Сублитораль/2-16         0.5         1.7         4.1         0.5         0.2         3.4         0.5           9         2-1         Литораль/0-2         0.3         4.4         6.0         0.7         0.1         5.1         1.0           10         2-1         Литораль/2-10         0.2         3.3         6.2         0.5         0.1         4.7         0.7           11         2-2         Марш/0-2         0.0         6.3         11.6         0.8         0.1         5.8         1.2           12         2-2         Марш/2-10         0.0         2.5         7.0         0.6         0.2         4.6         1.1           13 <b>л. Киберг (Kiberg, Vardø)</b> 1.1         0.7         1.7         0.5           16         3-2         Сублитораль/2-10         0.0         1.5         12.6         0.8         0.5         6.5         1.4           17         Тана-фьорл восточный (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)              0.5         1.3         2.0         1.3         1.0            16         4-0         Су	7	2-0	Сублитораль/0-2	0.0	1.6	13.0	0.8	0.5	6.5	1.5
9       2-1       Литораль/0-2       0.3       4.4       6.0       0.7       0.1       5.1       1.0         10       2-1       Литораль/2-10       0.2       3.3       6.2       0.5       0.1       4.7       0.7         11       2-2       Марш/0-2       0.0       6.3       11.6       0.8       0.1       5.8       1.2         12       2-2       Марш/2-10       0.0       2.5       7.0       0.6       0.2       4.6       1.1         3 <b>л. Киберг (Kiberg, Vardø</b> )	8	2-0	Сублитораль/2-16	0.5	1.7	4.1	0.5	0.2	3.4	0.9
10       2-1       Литораль/2-10       0.2       3.3       6.2       0.5       0.1       4.7       0.7         11       2-2       Марш/0-2       0.0       6.3       11.6       0.8       0.1       5.8       1.2         12       2-2       Марш/0-2       0.0       2.5       7.0       0.6       0.2       4.6       1.1         13 <b>д. Киберт (Kiberg, Vardø)</b> 0.6       0.2       4.6       1.1         3-0       Сублитораль/0-15       0.5       1.3       2.0       1.1       0.7       1.7       0.5         3-2       Сублитораль/2-10       0.0       1.5       12.6       0.8       0.5       6.5       1.4         17 <b>Тана-фьорд восточный (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)</b> 0.5       6.5       1.4          18       4-0       Сублитораль/0-2       0.1       1.0       8.1       0.5       6.3       1.6       0.5         20       4-1       Литораль/0-2       2.4       1.0       2.2       2.0       2.3	9	2-1	Литораль/0-2	0.3	4.4	6.0	0.7	0.1	5.1	1.0
11       2-2       Марш/0-2       0.0       6.3       11.6       0.8       0.1       5.8       1.2         12       2-2       Марш/2-10       0.0       2.5       7.0       0.6       0.2       4.6       1.1         13       л. Киберг (Ківед, Уаґдо)	10	2-1	Литораль/2-10	0.2	3.3	6.2	0.5	0.1	4.7	0.7
12       2-2       Марш/2-10       0.0       2.5       7.0       0.6       0.2       4.6       1.1         13       л. Киберг (Ківег, Vardø)         14       3-0       Сублитораль/1-15       0.3       0.9       2.5       0.5       0.5       2.0       0.8         15       3-1       Литораль/0-15       0.5       1.3       2.0       1.1       0.7       1.7       0.5         16       3-2       Супралитораль/2-10       0.0       1.5       12.6       0.8       0.5       6.5       1.4         7       Тана-фьорд восточный (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)       84       0.5       0.3       6.4       1.0         18       4-0       Сублитораль/0-2       0.1       1.5       6.8       0.8       0.4       5.0       1.0         19       4-0       Сублитораль/0-2       2.4       1.0       2.2       2.0       2.3       1.4       0.7         20       4-1       Литораль/0-2       2.4       1.0       2.2       2.0       2.3       1.4       0.7         21       4-1       Литораль/0-3       3.06       1.0       1.9       1.8       1.5       1.1         2	11	2-2	Марш/0-2	0.0	6.3	11.6	0.8	0.1	5.8	1.2
13       д. Киберг (Kiberg, Vardø)         14       3-0       Сублитораль/1-15       0.3       0.9       2.5       0.5       0.5       2.0       0.8         15       3-1       Литораль/0-15       0.5       1.3       2.0       1.1       0.7       1.7       0.5         16       3-2       Супралитораль/2-10       0.0       1.5       12.6       0.8       0.5       6.5       1.4         7       Тана-фьорд восточный (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)       1.1       0.7       1.7       0.5         18       4-0       Сублитораль/0-2       0.1       1.0       8.1       0.5       0.3       6.4       1.0         20       4-1       Литораль/0-2       2.4       1.0       2.2       2.0       2.3       1.4       0.7         21       4-1       Литораль/0-2       2.4       1.0       2.2       2.0       2.3       1.4       0.7         21       4-1       Литораль/0-3       3.06       1.0       1.9       1.8       1.5       1.1         23       Aбрам-мыс	12	2-2	Марш/2-10	0.0	2.5	7.0	0.6	0.2	4.6	1.1
14       3-0       Сублитораль/1-15       0.3       0.9       2.5       0.5       0.5       2.0       0.8         15       3-1       Литораль/0-15       0.5       1.3       2.0       1.1       0.7       1.7       0.5         16       3-2       Супралитораль/2-10       0.0       1.5       12.6       0.8       0.5       6.5       1.4         7 <b>Тана-фьорд восточный (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)</b> 11       0.7       1.7       0.5         18       4-0       Сублитораль/0-2       0.1       1.0       8.1       0.5       0.3       6.4       1.0         20       4-1       Литораль/0-2       2.4       1.0       2.2       2.0       2.3       1.4       0.7         21       4-1       Литораль/0-2       2.4       1.0       2.2       2.0       2.3       1.4       0.7         22       4-2       Марш/0-8       0.2       1.1       12.7       0.7       0.5       5.1       1.1         23       Абрам-мыс       2       1.1       12.7       0.7       0.5       5.1       1.1         25       5-1       Литораль/0-6       0.03       1.9 <td< td=""><td>13</td><td>д. Кибе</td><td>pr (Kiberg, Vardø)</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<>	13	д. Кибе	pr (Kiberg, Vardø)							
15       3-1       Литораль/0-15       0.5       1.3       2.0       1.1       0.7       1.7       0.5         16       3-2       Супралитораль/2-10       0.0       1.5       12.6       0.8       0.5       6.5       1.4         7 <b>Тана-фьорд восточный (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)</b>	14	3-0	Сублитораль/1-15	0.3	0.9	2.5	0.5	0.5	2.0	0.8
16       3-2       Супралитораль/2-10       0.0       1.5       12.6       0.8       0.5       6.5       1.4         17       Тана-фьорд восточный (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)         18       4-0       Сублитораль/0-2       0.1       1.0       8.1       0.5       0.3       6.4       1.0         19       4-0       Сублитораль/0-2       0.1       1.5       6.8       0.8       0.4       5.0       1.0         20       4-1       Литораль/0-2       2.4       1.0       2.2       2.0       2.3       1.4       0.7         21       4-1       Литораль/2-10       0.1       1.2       8.5       0.7       0.5       6.0       0.9         22       4-2       Марш/0-8       0.2       1.1       12.7       0.7       0.5       5.1       1.1         23       Абрам-мыс	15	3-1	Литораль/0-15	0.5	1.3	2.0	1.1	0.7	1.7	0.9
17       Тана-фьорд восточный (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)         18       4-0       Сублитораль/0-2       0.1       1.0       8.1       0.5       0.3       6.4       1.0         19       4-0       Сублитораль/2-8       0.1       1.5       6.8       0.8       0.4       5.0       1.0         20       4-1       Литораль/0-2       2.4       1.0       2.2       2.0       2.3       1.4       0.7         21       4-1       Литораль/2-10       0.1       1.2       8.5       0.7       0.5       6.0       0.9         22       4-2       Марш/0-8       0.2       1.1       12.7       0.7       0.5       5.1       1.1         23       Абрам-мыс	16	3-2	Супралитораль/2-10	0.0	1.5	12.6	0.8	0.5	6.5	1.4
18       4-0       Сублитораль/0-2       0.1       1.0       8.1       0.5       0.3       6.4       1.0         19       4-0       Сублитораль/2-8       0.1       1.5       6.8       0.8       0.4       5.0       1.0         20       4-1       Литораль/0-2       2.4       1.0       2.2       2.0       2.3       1.4       0.7         21       4-1       Литораль/2-10       0.1       1.2       8.5       0.7       0.5       6.0       0.9         22       4-2       Марш/0-8       0.2       1.1       12.7       0.7       0.5       5.1       1.1         23       Абрам-мыс	17 [	Тана-ф	ьорд восточный (Tanafjord, A	ustertana, Lei	ropollen)	0.1				1.0
19       4-0       Сублитораль/2-8       0.1       1.5       6.8       0.8       0.4       5.0       1.0         20       4-1       Литораль/0-2       2.4       1.0       2.2       2.0       2.3       1.4       0.7         21       4-1       Литораль/2-10       0.1       1.2       8.5       0.7       0.5       6.0       0.5         22       4-2       Марш/0-8       0.2       1.1       12.7       0.7       0.5       5.1       1.1         23       Абрам-мыс	18	4-0	Сублитораль/0-2	0.1	1.0	8.1	0.5	0.3	6.4	1.0
20       4-1       Литораль/0-2       2.4       1.0       2.2       2.0       2.3       1.4       0.7         21       4-1       Литораль/2-10       0.1       1.2       8.5       0.7       0.5       6.0       0.5         22       4-2       Марш/0-8       0.2       1.1       12.7       0.7       0.5       5.1       1.1         23       Абрам-мыс       24       5-0       Сублитораль/0-6       0.03       1.9       12.5       0.5       0.3       7.4       1.1         25       5-1       Литораль/0-3       3.06       1.0       1.9       1.8       1.5       1.1       0.7         26       Мишуково       27       6-0       Сублитораль/0-8       0.4       1.0       3.8       1.2       1.3       3.1       1.2         28       6-1       Литораль/0-10       0.1       1.1       3.8       0.8       0.5       4.0       0.8         29       6-2       Марш/0-8       0.6       1.3       2.3       2.1       0.9       1.9       0.6         30       Устье р. Кулонга       31       7-0       Сублитораль/0-14       0.1       1.0       2.0       0.6	19	4-0	Сублитораль/2-8	0.1	1.5	6.8	0.8	0.4	5.0	1.0
21       4-1       Литораль/2-10       0.1       1.2       8.5       0.7       0.5       6.0       0.5         22       4-2       Марш/0-8       0.2       1.1       12.7       0.7       0.5       5.1       1.1         23       Абрам-мыс       24       5-0       Сублитораль/0-6       0.03       1.9       12.5       0.5       0.3       7.4       1.1         25       5-1       Литораль/0-3       3.06       1.0       1.9       1.8       1.5       1.1       0.7         26       Мишуково       27       6-0       Сублитораль/0-8       0.4       1.0       3.8       1.2       1.3       3.1       1.2         28       6-1       Литораль/0-10       0.1       1.1       3.8       0.8       0.5       4.0       0.8         29       6-2       Марш/0-8       0.6       1.3       2.3       2.1       0.9       1.9       0.6         30       Устье р. Кулонга       31       7-0       Сублитораль/0-14       0.1       1.0       2.0       0.6       0.4       1.8       0.6         32       7-1       Литораль/0-6       0.4       1.7       2.4       2.0	20	4-1	Литораль/0-2	2.4	1.0	2.2	2.0	2.3	1.4	0.7
22       4-2       Марш/0-8       0.2       1.1       12.7       0.7       0.5       5.1       1.1         23       Абрам-мыс         24       5-0       Сублитораль/0-6       0.03       1.9       12.5       0.5       0.3       7.4       1.1         25       5-1       Литораль/0-3       3.06       1.0       1.9       1.8       1.5       1.1       0.7         26       Мишуково       7       6-0       Сублитораль/0-8       0.4       1.0       3.8       1.2       1.3       3.1       1.2         28       6-1       Литораль/0-10       0.1       1.1       3.8       0.8       0.5       4.0       0.8         29       6-2       Марш/0-8       0.6       1.3       2.3       2.1       0.9       1.9       0.6         30       Устье р. Кулонга       7-1       0.1       1.0       2.0       0.6       0.4       1.8       0.6         31       7-0       Сублитораль/0-14       0.1       1.0       2.0       0.6       0.7         32       7-1       Литораль/0-6       0.4       1.7       2.4       2.0       0.6       2.0       0.7 </td <td>21</td> <td>4-1</td> <td>Литораль/2-10</td> <td>0.1</td> <td>1.2</td> <td>8.5</td> <td>0.7</td> <td>0.5</td> <td>6.0</td> <td>0.9</td>	21	4-1	Литораль/2-10	0.1	1.2	8.5	0.7	0.5	6.0	0.9
23       Абрам-мыс         24       5-0       Сублитораль/0-6       0.03       1.9       12.5       0.5       0.3       7.4       1.1         25       5-1       Литораль/0-3       3.06       1.0       1.9       1.8       1.5       1.1       0.7         26       Мишуково       27       6-0       Сублитораль/0-8       0.4       1.0       3.8       1.2       1.3       3.1       1.2         28       6-1       Литораль/0-10       0.1       1.1       3.8       0.8       0.5       4.0       0.8         29       6-2       Марш/0-8       0.6       1.3       2.3       2.1       0.9       1.9       0.6         30       Устье р. Кулонга       31       7-0       Сублитораль/0-14       0.1       1.0       2.0       0.6       0.4       1.8       0.6         31       7-0       Сублитораль/0-14       0.1       1.0       2.0       0.6       0.4       1.8       0.6         32       7-1       Литораль/0-6       0.4       1.7       2.4       2.0       0.6       2.0       0.7	22	4-2	Марш/0-8	0.2	1.1	12.7	0.7	0.5	5.1	1.1
24       5-0       Сублитораль/0-6       0.03       1.9       12.5       0.5       0.3       7.4       1.1         25       5-1       Литораль/0-3       3.06       1.0       1.9       1.8       1.5       1.1       0.7         26       Мишуково       27       6-0       Сублитораль/0-8       0.4       1.0       3.8       1.2       1.3       3.1       1.2         28       6-1       Литораль/0-10       0.1       1.1       3.8       0.8       0.5       4.0       0.8         29       6-2       Марш/0-8       0.6       1.3       2.3       2.1       0.9       1.9       0.6         30       Устье р. Кулонга       31       7-0       Сублитораль/0-14       0.1       1.0       2.0       0.6       0.4       1.8       0.6         31       7-0       Сублитораль/0-6       0.4       1.7       2.4       2.0       0.6       2.0       0.7         32       7-1       Литораль/0-6       0.4       1.7       2.4       2.0       0.6       2.0       0.7	23	Абрам-	мыс	0.02	1.0	10.5		0.2		1.1
25       5-1       Литораль/0-3       3.06       1.0       1.9       1.8       1.5       1.1       0.7         26       Мишуково       27       6-0       Сублитораль/0-8       0.4       1.0       3.8       1.2       1.3       3.1       1.2         28       6-1       Литораль/0-10       0.1       1.1       3.8       0.8       0.5       4.0       0.8         29       6-2       Марш/0-8       0.6       1.3       2.3       2.1       0.9       1.9       0.6         30       Устье р. Кулонга       31       7-0       Сублитораль/0-14       0.1       1.0       2.0       0.6       0.4       1.8       0.6         31       7-0       Сублитораль/0-14       0.1       1.0       2.0       0.6       0.4       1.8       0.6         32       7-1       Литораль/0-6       0.4       1.7       2.4       2.0       0.6       2.0       0.7	24	5-0	Сублитораль/0-6	0.03	1.9	12.5	0.5	0.3	/.4	1.1
26       Мишуково         27       6-0       Сублитораль/0-8       0.4       1.0       3.8       1.2       1.3       3.1       1.2         28       6-1       Литораль/0-10       0.1       1.1       3.8       0.8       0.5       4.0       0.8         29       6-2       Марш/0-8       0.6       1.3       2.3       2.1       0.9       1.9       0.6         30       Устье р. Кулонга       31       7-0       Сублитораль/0-14       0.1       1.0       2.0       0.6       0.4       1.8       0.6         32       7-1       Литораль/0-6       0.4       1.7       2.4       2.0       0.6       2.0       0.7	25	5-1	Литораль/0-3	3.06	1.0	1.9	1.8	1.5	1.1	0.7
27       6-0       Сублитораль/0-8       0.4       1.0       3.8       1.2       1.3       3.1       1.2         28       6-1       Литораль/0-10       0.1       1.1       3.8       0.8       0.5       4.0       0.8         29       6-2       Марш/0-8       0.6       1.3       2.3       2.1       0.9       1.9       0.6         30       Устье р. Кулонга       31       7-0       Сублитораль/0-14       0.1       1.0       2.0       0.6       0.4       1.8       0.6         32       7-1       Литораль/0-6       0.4       1.7       2.4       2.0       0.6       2.0       0.7	26	Мишук		0.4	1.0	1 2 0	1.0	1 1 2	1 2 1	1.2
28       6-1       Литораль/0-10       0.1       1.1       3.8       0.8       0.5       4.0       0.8         29       6-2       Марш/0-8       0.6       1.3       2.3       2.1       0.9       1.9       0.6         30       Устье р. Кулонга       0.1       1.0       2.0       0.6       0.4       1.8       0.6         31       7-0       Сублитораль/0-14       0.1       1.0       2.0       0.6       0.4       1.8       0.6         32       7-1       Литораль/0-6       0.4       1.7       2.4       2.0       0.6       2.0       0.7	27	0-0	Cyoлитораль/0-8	0.4	1.0	3.8	1.2	1.3	3.1	1.2
29       6-2       Марш/0-8       0.6       1.3       2.3       2.1       0.9       1.9       0.6         30       Устье р. Кулонга       31       7-0       Сублитораль/0-14       0.1       1.0       2.0       0.6       0.4       1.8       0.6         32       7-1       Литораль/0-6       0.4       1.7       2.4       2.0       0.6       2.0       0.7	28	0-1		0.1	1.1	5.8 2.2	0.8	0.5	4.0	0.8
30       Устье р. Кулонга         31       7-0       Сублитораль/0-14         32       7-1       Литораль/0-6         32       7-2       Марии (0, 10)         0.5       1.2       2.0       0.6       2.0       0.7	29	0-2 Voru o n		0.6	1.5	2.3	2.1	0.9	1.9	0.6
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	21	устье р.	. Кулонга Сублутоводу (0, 14	0.1	1.0	1 20	06	0.4	10	0.6
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	22	7-0	Сублитораль/0-14	0.1	1.0	2.0	0.0	0.4	1.0	0.0
	32	7-1	Марии /0, 10	0.4	1.7	2.4	2.0	0.0	2.0	0.7
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	24	7-2 Буба <b>П</b> и	Mapm/0-10	0.5	1.2	2.0	2.1	1.0	1.0	0.0
$34   1 y u \pi p holiman$ $35   8 0   Cy6_{\pi \mu \pi o p a \pi / 0.5}   0.4   10   10   10   0.6   0.5   15   10$	34	8 0	Сублиторали /0.5	0.4	1.0	10	0.6	0.5	15	1.0
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	36	8 1		0.4	0.8	1.9	0.0	0.5	1.5	0.0
$\frac{30}{37} \int \nabla 6 a \Pi a \rho u \mu v a$	37	0-1 Буба Па		0.8	0.8	1.9	0.5	0.0	1.5	0.9
37 Гублиторань/0-15 02 07 29 02 02 04 22 12	38	9_0	Сублитораль/0-15	0.2	0.7	29	0.2	04	22	12
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	30	9_1	Питораль /0-12	0.2	0.7	5.4	0.2	0.4	3.1	0.9
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	40	9_2	Марии /0-3	0.2	13	6.0	0.4	0.5	2.1 4.0	14
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	41	9-2	Mapui/3-12	0.1	1.5	3.6	0.5	0.2	23	1.4
42 Губа Ярнышная кутовая обл	42	Губа Яп	нышная кутовая обл	0.5	1.1	5.0	0.1	0.5	2.5	1.0
43   10-0   Cytomutomatic / 0-12   0.3   1.3   5.3   0.4   0.3   3.3   1.0   0.5   0.4   0.5	43	10-0	Сублитораль/0-12	03	13	53	04	03	33	1.0
$44 10-0 Cy6\pi\mu Toparb/12-24 01 0.8 30 03 04 22 08$	44	10-0	Сублитораль/12-24	0.1	0.8	3.0	0.3	0.3	2.2	0.8
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	45	10-1	Питораль/0-7	0.3	0.0	4 5	0.5	0.1	2.2	12
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	46	10-2	Manuu/0-5	0.5	13	8.6	0.1	0.1	4 5	1.2
$47  10^{-2}  \text{Mapm}/5^{-10} \qquad 01  10  52  04  04  37  11$	47	10-2	Mapui/ $5-10$	0.1	1.0	5.2	0.4	0.3	3 7	1.5
48 Бухта Оскара	48	Бухтя С	)ckana	0.1	1.0	1 2.2				1.1
49 11-0 Сублитораль/0-5 0.2 0.9 4.0 0.7 0.7 2.3 1.1	49	11-0	Сублитораль/0-5	0.2	0.9	4.0	0.7	0.7	2.3	1.1
50 11-0 Сублитораль/5-15 0.8 1.1 3.8 1.2 1.0 2.1 1.0	50	11-0	Сублитораль/5-15	0.8	1.1	3.8	1.2	1.0	2.1	1.0
51 11-1 Литораль/0-9 0.5 1.1 2.1 0.8 0.8 1.5 1.7	51	11-1	Литораль/0-9	0.5	1.1	2.1	0.8	0.8	1.5	1.2
52 11-1 Литораль/9-23 0.3 1.0 1.7 0.6 0.6 1.3 0.9	52	11-1	Литораль/9-23	0.3	1.0	1.7	0.6	0.6	1.3	0.9
53 11-2 Супралитораль/0-17 1.2 1.0 1.9 1.4 1.4 1.4 1.0	53	11-2	Супралитораль/0-17	1.2	1.0	1.9	1.4	1.4	1.4	1.0

Примечания. OEPn =  $(n-Cn-2+6 \times n-Cn+n-Cn+2)/(4 \times n-Cn-1+4 \times n-Cn+1)$ ; OEP<sub>17-19</sub> = (OEP<sub>17</sub> + OEP<sub>19</sub>)/2 (Peters et. al., 2005); CPI (1) = 2\*(n-C23 + n-C25 + n-C27 + n-C29)/[n-C22 + 2\*(n-C24 + n-C26 + n-C28) + n-C30] (Peters et al., 2005); Пр – пристан, Фит – фитан.

# 970



**Рис. 2.** Характеристика генетического типа РОВ и фациальных условий осадконакопления (диаграмма Коннана–Кассоу) (Connan, Cassou, 1980).

тропогенное влияние (Bouloubassi, Saliot, 1993b), что, наиболее вероятно, связано с работой карьера по добыче кварцита и терминалом для судов в восточном Тана-фьорде, с непосредственной близостью Абрам-мыса от порта в Кольском заливе, с наличием пристани для швартовки судов в бухте Оскара в поселке Дальние Зеленцы.

Наблюдаемая картина распределения коэффициентов Пр/С<sub>17</sub> и Фит/С<sub>18</sub> для большинства указанных станций пробоотбора согласуется с битуминологическими данными (высокий  $\beta$ , низкое ООВ, максимальное содержание УВ в осадке, табл. 1).

**Терпаны.** Терпановые показатели условий формирования РОВ изученных отложений свидетельствуют о его смешанном генезисе ( $H_{35}/H_{34} = 0.0 - 1.4$ ;  $H_{29}/H_{30} = 0.0 - 1.0$ ) (табл. 3) и подтверждают ранее высказанное предположение о преимущественно мелководно-морских и/или лагунных фациальных обстановках осадконакопления (Каширцев, 2003; Peters et al., 2005).

В распределении терпанов в составе РОВ значимую роль играют наименее преобразованные компоненты – биогопаны и биогопены (рис. 4). Основными соединениями являются  $17\beta(H)-22$ , 29, 30-трисноргопан (Т $\beta$ ), 22, 29, 30-трисноргоп-17(21)-ен (Те) и неогоп-13(18)-ен, которые образуются в процессе диагенетической трансформации бактериального OB.

Максимальный уровень биодеградации >45% (содержание слабопреобразованных биогопанов от общей суммы гопанов) выявлен в РОВ отложе-

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

ний, отобранных на сублиторали губы Порчниха – ст. 9-0 (0-15) и губы Ярнышная – ст. 10-0 (12-24) (рис. 4). Учитывая, что в составе низкомолекулярных *н*-алканов данных образцов доминировал октадекан *н*-С<sub>18</sub> (на фоне отсутствия на хроматограммах "нафтенового горба"), а в высокомолекулярной области величины СРІ (1) > 2.0, наиболее вероятно, биодеградация обусловлена бактериальным разложением водорослевого детрита, либо вкладом продуктов жизнедеятельности микробиоты в процессе диагенеза. При этом

Ion 71.0 (70.7 ro 71.7): AE2019-5-1(0-3) - AL-01.D



Время

**Рис. 3.** Масс-фрагментограмма распределения *н*-алканов в составе РОВ донных осадков (литораль Абрам-мыса, ст. 5-1).

			Расположение на		Терпань	ы				Стераны	
Int. II. [Probal         ordops. cs.         (S + R) (29Ts + C_2)         H <sub>30</sub> H <sub>34</sub> C_2         (app + accord)         (app + accord)           1         Datarrep doopd (Varingerfjort, Varingerboin)         Varingerfjort, Varingerboin         Varingerfjort, Varingerboin           1         1-1         Jibroopari/0-17         0.4         0.2         0.8         0.0         0.0         0.0         0.0         0.0           5         1-2         Mapu/0-2         0.5         0.2         1.0         1.1         0.6         0.5         0.4         1.5           7         2-0         Cy6inropani/2-16         0.5         0.2         0.7         1.0         0.8         0.4         0.6         2.8         0.9         0.2         0.5         0.2         0.7         1.0         0.7         0.4         0.4         1.0           1         2-2         Ky6inropani/2-16         0.5         0.2         0.7         1.0         0.5         0.4         0.4         1.0           12         2-2         Mapu/0-2         0.5         0.2         0.7         0.5         0.4         0.4         1.0           12         2-2         Mapu/0-10         0.5         0.2	N⁰	N⁰	профиле/интервал	C <sub>21</sub> S/	29Ts/	H20/	$H_{25}R/$	$C_{27}/$	$C_{29\alpha\beta\beta}/$	$C29\alpha\alpha S/$	$C29 (\alpha\beta S +$
Image Propert (Varangerford, Varangerford)         Propert (Varangerford, Varangerford)           2         1-0         Cy5ntrropant/0-14         0.5         0.2         1.0         0.0         0.5         0.4         1.3           3         1-1         Jirropant/0-14         0.5         0.2         1.0         0.0         0.0         0.0         0.0           4         1-2         Mapm/2-10         0.5         0.2         0.0         0.0         0.0         0.0         0.0           7         2-0         Cy5ntrropant/0-12         0.5         0.2         0.7         1.0         0.5         0.4         0.4         0.6         2.8         0.0         0.4         0.4         0.6         2.8         0.0	п.п.	пробы	отбора, см	(S + R)	$(29T_{s} + C_{20})$	$H_{20}^{297}$	$H_{24}R$	$C_{20}$	$(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$	(S + R) (K1)	$+ \alpha \beta R)/\alpha \alpha R (K2)$
$\begin{aligned} \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	1	D			2 <i>1</i>	30	34	- 29	(0.44	() ()	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••
$  \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	י ר	<b>Баранг</b>	ер фьорд (varangerijord	i, varang	gerboth)	1.0		07	0.5	0.4	1.2
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	2	1-0	Сублитораль/0-14	0.5	0.2	1.0	0.0	0.7	0.3	0.4	1.5
1 = 1         INAULUYAL         0.4         0.4         0.5         0.7         0.6         0.4         0.4         0.4         0.9           1         2-1         Jirropant/2-10         0.5         0.2         0.7         1.0         0.5         0.4         0.4         0.9           1         2-2         Mapu//2-10         0.5         0.2         0.7         0.6         0.4         0.5         1.6           3         A. Subger (Kiterg, Vards)	5 1	1 - 1 1 2	Литораль/0-1/ Марци /0-2	0.4	0.2	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1         1         1         1         1         0.5         1         0.5         1         0.5         1         0.5         1         0.5         1         0.5         1         0.5         1         0.5         1         0.5         1         0.5         0.5         0.5         0.5         0.5         0.5         0.5         0.5         0.5         0.5         0.5         0.5         0.5         0.5         0.5         0.7         1.0         0.7         0.4         0.4         1.0           10         2-1         Jurropaus/2-10         0.5         0.2         0.7         1.0         0.5         0.4         0.4         1.0           11         2-2         Mapm/0-2         0.5         0.2         0.7         0.5         0.4         0.4         1.0           12         2-2         Mapm/0-10         0.5         0.2         0.7         0.4         0.4         1.1         1.4         1.5         1.4         1.5           13         Jurropaus/2-10         0.5         0.2         0.7         0.8         0.7         0.4         0.4         1.1           16         3-0         Cyfinuropaus/2-10         0.	+ 5	1-2	Марш/0-2 Марш/2-10	0.4	0.2	1.0	1.1	0.0	0.0	0.0	1.5
1         2-0         Cy6anropans/0-2         0.5         0.2         0.7         1.0         0.8         0.4         0.6         2.8           2         2-0         Cy6anropans/2-16         0.5         0.2         0.7         1.0         0.7         0.4         0.4         0.4         0.4           10         2-1         Литораль/2-10         0.5         0.2         0.7         1.0         0.5         0.4         0.4         0.4           12         22         Mapmi/0-2         0.5         0.2         0.7         1.0         0.5         0.4         0.4         0.4           12         22         Mapmi/0-15         0.5         0.2         0.7         0.0         0.0         0.4         0.4         0.0           13         7. Köčeyrovans/0-15         0.5         0.2         0.7         0.8         0.0         0.4         0.5         1.4           14         3-0         Cy6mropans/0-2         0.5         0.2         0.7         0.8         0.7         0.4         0.4         1.1           19         4-0         Cy6mropans/2-10         0.0         0.0         0.0         0.0         0.0         0.0         0.0	6	1-2 Тана-d	ыорд запалный (Tanafid	ord. Sma	olfiorden)	1.0	1.1	0.0	0.5	0.4	1.5
8         2-0         Сублитораль/2-16         0.5         0.2         0.7         1.0         0.8         0.4         0.6         2.8           9         2-1         Литораль/0-2         0.5         0.2         0.7         1.0         0.5         0.4         0.4         1.0           10         2-1         Дитораль/0-2         0.5         0.2         0.7         1.0         0.5         0.4         0.4         1.0           11         2-2         Maput/2-10         0.5         0.2         0.7         0.0         0.6         0.4         0.4         1.0           12         2-2         Maput/2-10         0.5         0.2         0.7         0.0         0.4         0.0         0.0           14         3-0         Cyfomropank/0-15         0.5         0.2         0.8         1.0         0.0         0.4         0.5         1.4           16         3-2         Cympantropank/0-15         0.5         0.2         0.7         0.8         0.7         0.4         0.4         1.1           17         Tana-doopa nocorous difti (Tanafjord, Austertana, Leiropa nocorous difti (Tanafjord, Austertana, Leiropa nocorous difti Augut/0-8         0.5         0.4         1.3	7	2-0	Сублитораль/0-2	0.5	0.2	0.9	1.2	0.5	0.5	0.3	0.9
9         2-1         Литораль/0-2         0.5         0.2         0.7         1.0         0.7         0.4         0.4         1.0           10         2-1         Литораль/2-10         0.5         0.2         0.7         1.0         0.5         0.4         0.4         0.9           11         2-2         Mapui/0-2         0.5         0.2         0.6         1.0         0.6         0.4         0.4         1.0           12         2-2         Mapui/2-10         0.5         0.2         0.7         0.0         0.4         0.4         0.1           13         A. Kufeyer (Kiberg, Varde)             0.2         0.7         0.8         0.0         0.4         0.0         0.0           15         3-1         Литораль/0-15         0.5         0.2         0.7         0.8         0.7         0.4         0.4         1.1           14         4.0         Cy6ntropans/0-2         0.6         0.2         0.7         0.8         0.5         0.4         1.3           20         4-1         Литораль/0-16         0.5         0.2         0.7         0.8         0.5         0.4         1.4	8	2-0	Сублитораль/2-16	0.5	0.2	0.7	1.0	0.8	0.4	0.6	2.8
10         2-1         Лигораль/2-10         0.5         0.2         0.7         1.0         0.5         0.4         0.4         1.0           11         2-2         Maput/2-10         0.5         0.2         0.7         0.7         0.5         0.4         0.4         1.0           13         2-2         Maput/2-10         0.5         0.2         0.7         0.0         0.4         0.5         1.6           13	9	2-1	Литораль/0-2	0.5	0.2	0.7	1.0	0.7	0.4	0.4	1.0
11         2-2         Mapm/2-10         0.5         0.2         0.7         0.7         0.5         0.4         0.4         1.0           12         2-2         Mapm/2-10         0.5         0.2         0.6         1.0         0.6         0.4         0.4         1.0           14         3-0         Cy5mropans/1-15         0.5         0.2         0.7         0.0         0.4         0.0         0.0           15         3-1         Juropans/0-15         0.6         0.2         0.8         0.0         0.4         0.0         0.0           16         3-2         Cympanyropans/2-10         0.5         0.2         0.7         0.8         0.7         0.4         0.4         1.1           19         4-0         Cy5mropans/0-2         0.5         0.2         0.7         0.8         0.5         0.4         1.3           24         4-1         Juropans/0-2         0.6         0.2         0.6         0.5         0.5         0.5         2.2           24         4-2         Mapm/0-8         0.5         0.2         0.8         1.4         0.8         0.5         0.0         0.0           25         5-1 <td< td=""><td>10</td><td>2-1</td><td>Литораль/2-10</td><td>0.5</td><td>0.2</td><td>0.7</td><td>1.0</td><td>0.5</td><td>0.4</td><td>0.4</td><td>0.9</td></td<>	10	2-1	Литораль/2-10	0.5	0.2	0.7	1.0	0.5	0.4	0.4	0.9
12       2-2       Mapm/2-10       0.5       0.2       0.6       1.0       0.6       0.4       0.5       1.6         3       n. Ku6epr (Kiberg, Var0)              4       3-0       Cy6nurtopank/1-15       0.6       0.2       0.8       0.0       0.4       0.0       0.0         15       3-1       Intropank/0-15       0.6       0.2       0.8       1.0       0.0       0.4       0.0       0.0         16       3-2       Cyfourtopank/0-2       0.5       0.2       0.7       0.8       0.7       0.4       0.4       0.4       0.4       0.4       0.4       1.1         17       4-0       Cyfourtopank/0-2       0.6       0.2       0.7       0.9       0.6       0.5       0.4       1.3         24       Mapu/0-8       0.5       0.2       0.7       0.0       0.8       0.5       0.4       1.8         3       Afgpaar-Mate         0.5       0.2       0.8       1.4       0.8       0.5       0.0       0.0         25       5-1       Intropank/0-18       0.5       0.2       0.6       0.8<	11	2-2	Марш/0-2	0.5	0.2	0.7	0.7	0.5	0.4	0.4	1.0
13 <b>r. Kur6epr (Kiberg, Vardo)</b> 1         1 <th< td=""><td>12</td><td>2-2</td><td>Марш/2-10</td><td>0.5</td><td>0.2</td><td>0.6</td><td>1.0</td><td>0.6</td><td>0.4</td><td>0.5</td><td>1.6</td></th<>	12	2-2	Марш/2-10	0.5	0.2	0.6	1.0	0.6	0.4	0.5	1.6
14       3-0 $Cy6surropans/1-15$ 0.5       0.2       0.7       0.0       0.4       0.0       0.0         15       3-1 $Iurropans/0-15$ 0.6       0.2       0.8       0.0       0.7       0.4       0.0       0.0         17 $Iara-\phi_{Dep}corrownsiti (Tanaford, Austertana, Leiropollen)      $	13	д. Кибе	ерг (Kiberg, Vardø)				1	1	I	1	
15       3-1       Литораль/0-15       0.6       0.2       0.8       0.0       0.7       0.4       0.0       0.0 <b>Tana-φ-op: Rocrownsii (Tanafyord, Austertana, Leiropollen)</b>	14	3-0	Сублитораль/1-15	0.5	0.2	0.7	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0
16       3-2       Супралитораль/2-10       0.5       0.2       0.8       1.0       0.0       0.4       0.0       0.0         17       Тапа-фьора восточный (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)	15	3-1	Литораль/0-15	0.6	0.2	0.8	0.0	0.7	0.4	0.5	1.4
17       Tana-φ-bop, accromutati (Tanafjord, Austertana, Leiropollen)         18       4-0       Cy6nurropant/0-2       0.5       0.2       0.7       0.8       0.7       0.4       0.4       0.4         19       4-0       Cy6nurropant/2-8       0.5       0.2       0.7       0.8       0.7       0.4       0.5       0.4       1.3         20       4-1       Литораль/0-2       0.6       0.2       0.7       0.0       0.4       0.5       0.4       1.3         20       4-1       Литораль/0-2       0.6       0.2       0.7       0.0       0.8       0.5       0.4       1.8         21       4-1       Марти/0-8       0.5       0.2       0.8       1.4       0.8       0.5       0.4       1.8         3       Afopan-Moc       0.5       0.2       0.8       1.4       0.8       0.5       0.4       1.8         3       Afopan-Moc       0.5       0.2       0.6       0.5       0.5       0.6       2.6         60       Cy6nurropanb/0-8       0.5       0.1       0.6       0.8       0.6       0.5       0.5       1.1         7       6-0       Cy6nuropanb/0-10 <t< td=""><td>16</td><td>3-2</td><td>Супралитораль/2-10</td><td>0.5</td><td>0.2</td><td>0.8</td><td>1.0</td><td>0.0</td><td>0.4</td><td>0.0</td><td>0.0</td></t<>	16	3-2	Супралитораль/2-10	0.5	0.2	0.8	1.0	0.0	0.4	0.0	0.0
18         4-0         Cyöлитораль/0-2         0.5         0.2         0.7         0.8         0.7         0.4         0.4         1.1           19         4-0         Cyöлитораль/2-8         0.5         0.2         0.7         0.9         0.6         0.5         0.4         1.3           24         1.4         Литораль/0-2         0.6         0.2         0.6         0.9         0.4         0.5         0.5         2.2           24         4-1         Литораль/2-10         0.0	17	Тана-ф	ьорд восточный (Tanaf	jord, Au	stertana, Lei	ropolle	en)	1	1	1	
19       4-0       Сублитораль/2-8       0.5       0.2       0.7       0.9       0.6       0.5       0.4       1.3         20       4-1       Литораль/2-10       0.6       0.2       0.6       0.9       0.4       0.5       0.5       2.2         14       1.1       Литораль/2-10       0.0	18	4-0	Сублитораль/0-2	0.5	0.2	0.7	0.8	0.7	0.4	0.4	1.1
20       4-1       Литораль/0-2       0.6       0.2       0.6       0.9       0.4       0.5       0.5       2.2         21       4-1       Литораль/2-10       0.	19	4-0	Сублитораль/2-8	0.5	0.2	0.7	0.9	0.6	0.5	0.4	1.3
21       4-1       Лигораль/2-10       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         22       4-2       Mapun/0-8       0.5       0.2       0.7       0.0       0.8       0.5       0.4       1.8         3 A6pax-mac       24       5-0       Cy6лигораль/0-6       0.5       0.2       0.8       1.4       0.8       0.5       0.0       0.0         25       5-1       Лигораль/0-8       0.5       0.1       0.6       0.8       0.6       0.5       0.4       1.6         6-0       Cy6лигораль/0-10       0.5       0.2       0.0       0.9       0.6       0.5       0.4       1.6         9       6-2       Mapun/0-8       0.5       0.2       0.7       0.9       0.7       0.5       0.5       1.8         Verke p. Kynomz       7       7       Лигораль/0-14       0.5       0.2       0.6       1.0       0.5       0.4       1.4         37       7-2       Mapun/0-10       0.5       0.2       0.7       1.1       0.6       0.4       0.5       1.9         74       Mapun/0-10       0.5       0.2 <td>20</td> <td>4-1</td> <td>Литораль/0-2</td> <td>0.6</td> <td>0.2</td> <td>0.6</td> <td>0.9</td> <td>0.4</td> <td>0.5</td> <td>0.5</td> <td>2.2</td>	20	4-1	Литораль/0-2	0.6	0.2	0.6	0.9	0.4	0.5	0.5	2.2
22       4-2       Mapu/0-8       0.5       0.2       0.7       0.0       0.8       0.5       0.4       1.8         23       Aбрам-мыс	21	4-1	Литораль/2-10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
23         λδραν-νыс         1 <th< td=""><td>22</td><td>4-2</td><td>Марш/0-8</td><td>0.5</td><td>0,.2</td><td>0.7</td><td>0.0</td><td>0.8</td><td>0.5</td><td>0.4</td><td>1.8</td></th<>	22	4-2	Марш/0-8	0.5	0,.2	0.7	0.0	0.8	0.5	0.4	1.8
24       5-0       Сублитораль/0-6       0.5       0.2       0.8       1.4       0.8       0.5       0.0       0.0         25       5-1       Литораль/0-3       0.6       0.2       0.6       0.9       0.5       0.5       0.6       2.6         27       6-0       Сублитораль/0-10       0.5       0.2       0.0       0.9       0.6       0.5       0.4       1.6         28       6-1       Литораль/0-10       0.5       0.2       0.0       0.9       0.6       0.5       0.4       1.6         29       6-2       Mapu/0-8       0.5       0.2       0.6       1.0       0.5       0.5       0.5       1.8         Verse p. Kynoma         31       7-0       Cyблитораль/0-6       0.5       0.3       0.5       0.5       0.4       1.4         31       7-2       Mapu/0-10       0.5       0.2       0.6       1.0       0.7       0.5       0.6       2.0         33       7.2       Mapu/0-10       0.5       0.2       0.6       1.0       0.7       0.5       0.6       2.5         36       8-1       Литораль/0-15       0.2       0.0<	23	Абрам-	мыс								
25       5-1       Литораль/0-3       0.6       0.2       0.6       0.9       0.5       0.5       0.6       2.6         26       Мишуково       0.5       0.5       0.1       0.6       0.8       0.6       0.5       0.5       2.1         28       6-1       Литораль/0-10       0.5       0.2       0.0       0.9       0.6       0.5       0.4       1.6         29       6-2       Марш/0-8       0.5       0.2       0.7       0.9       0.7       0.5       0.5       1.8         30       Verbe p. Kyontra       0.5       0.2       0.6       1.0       0.5       0.5       0.4       1.4         32       7-1       Литораль/0-6       0.5       0.3       0.5       0.9       0.4       0.4       0.6       1.9         33       7-2       Маршила       0.5       0.2       0.7       1.1       0.6       0.4       0.5       1.9         37       6-0       0.5       0.2       0.6       1.0       0.7       0.4       0.5       1.9         38       0       Cy6литораль/0-12       0.3       0.0       0.5       0.0       0.0       0.0	24	5-0	Сублитораль/0-6	0.5	0.2	0.8	1.4	0.8	0.5	0.0	0.0
26       Munyson         27       6-0       Cy6литораль/0-18       0.5       0.1       0.6       0.8       0.6       0.5       0.4       1.6         28       6-1       Литораль/0-10       0.5       0.2       0.7       0.9       0.7       0.5       0.5       1.8         30       Yerse p. Kyroura           0.5       0.2       0.7       0.9       0.7       0.5       0.5       1.8         30       Yerse p. Kyroura           0.5       0.2       0.6       1.0       0.5       0.5       0.4       1.4         31       7-0       Cy6литораль/0-14       0.5       0.2       0.7       1.1       0.6       0.4       0.5       2.0         33       7-2       Mapm/0-10       0.5       0.2       0.7       1.1       0.6       0.4       0.5       2.0         34       Fy6a Ярышная          0.6       0.3       0.6       0.0       0.7       0.5       0.6       2.5       0.6         36       8-0       Cy6литораль/0-15       0.2       0.0       0.5       0.0       0.0 </td <td>25</td> <td>5-1</td> <td>Литораль/0-3</td> <td>0.6</td> <td>0.2</td> <td>0.6</td> <td>0.9</td> <td>0.5</td> <td>0.5</td> <td>0.6</td> <td>2.6</td>	25	5-1	Литораль/0-3	0.6	0.2	0.6	0.9	0.5	0.5	0.6	2.6
27       6-0       Сублитораль/0-8       0.5       0.1       0.6       0.8       0.6       0.5       0.5       2.1         28       6-1       Литораль/0-10       0.5       0.2       0.0       0.9       0.6       0.5       0.4       1.6         29       6-2       Марш/0-8       0.5       0.2       0.7       0.9       0.7       0.5       0.5       1.8         30 <b>Устье р. Кулонга</b> 7-1       Литораль/0-6       0.5       0.2       0.6       1.0       0.5       0.5       0.4       1.4         32       7-2       Марш/0-10       0.5       0.2       0.7       1.1       0.6       0.4       0.5       2.0         33       7-2       Марш/0-10       0.5       0.2       0.7       1.1       0.6       0.4       0.5       1.9         34 <b>Руба Ярнышная</b> 90       0.6       0.3       0.6       0.0       0.7       0.4       0.5       1.9         37 <b>Губа Порчиха</b> 90       0.6       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0	26	Мишун	KOBO	~ -							
28       6-1       Jhropaль/0-10       0.5       0.2       0.0       0.9       0.6       0.5       0.4       1.6         29       6-2       Mapu/0-8       0.5       0.2       0.7       0.9       0.7       0.5       0.5       1.8         30       Yerbe p. Kyaohra	27	6-0	Сублитораль/0-8	0.5	0.1	0.6	0.8	0.6	0.5	0.5	2.1
29       6-2       Μαρμ/0-8       0.5       0.2       0.7       0.9       0.7       0.5       0.5       1.8         30       Устье р. Кулонга	28	6-1	Литораль/0-10	0.5	0.2	0.0	0.9	0.6	0.5	0.4	1.6
30       Устье р. Кузонта         31       7-0       Сублитораль/0-14       0.5       0.2       0.6       1.0       0.5       0.4       1.4         32       7-1       Литораль/0-6       0.5       0.3       0.5       0.9       0.4       0.4       0.6       1.9         33       7-2       Марш/0-10       0.5       0.2       0.7       1.1       0.6       0.4       0.5       2.0         34       Губа Ярнышная	29	6-2	Марш/0-8	0.5	0.2	0.7	0.9	0.7	0.5	0.5	1.8
1       7-0       Сублитораль/0-14       0.5       0.2       0.6       1.0       0.5       0.3       0.5       0.9       0.4       0.4       0.6       1.9         32       7-1       Литораль/0-6       0.5       0.2       0.7       1.1       0.6       0.4       0.5       2.0         34       Губа Ярнышная	30	устье р	). Кулонга Сублотова (0, 14	0.5	0.2	0.0	1.0	105	0.5	0.4	14
32       7-1       Литораль/0-5       0.3       0.3       0.3       0.4       0.4       0.6       1.9         33       7-2       Марш/0-10       0.5       0.2       0.7       1.1       0.6       0.4       0.5       2.0         34       Губа Ярнышная	21	7-0	Суолитораль/0-14	0.5	0.2	0.0	1.0	0.5	0.3	0.4	1.4
33       Губа Ярнышная       0.3       0.2       0.7       1.1       0.0       0.4       0.3       2.0         34       Губа Ярнышная	32 22	7-1	Литораль/0-0 Марии (0, 10	0.5	0.3	0.5	0.9	0.4	0.4	0.6	1.9
35         8-0         Сублитораљ/0-5         0.5         0.2         0.6         1.0         0.7         0.5         0.6         2.5           36         8-1         Литораль/0-3         0.6         0.3         0.6         0.0         0.7         0.4         0.5         1.9           37         Губа Порчиха                 38         9-0         Сублитораль/0-15         0.2         0.0         0.5         0.0	33 34	/-2 โซดีจ (โ	марш/0-10	0.5	0.2	0.7	1.1	0.0	0.4	0.5	2.0
36       8-0       Сублитораль/0-3       0.6       0.2       0.6       0.7       0.3       0.6       0.7       0.4       0.5       1.9         37       Губа Порчниха       38       9-0       Сублитораль/0-15       0.2       0.0       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         39       9-1       Литораль/0-12       0.3       0.0       0.6       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         40       9-2       Mapm/0-3       0.5       0.2       0.5       0.9       0.7       0.4       0.6       2.9         41       9-2       Mapm/0-3       0.5       0.2       0.5       0.9       0.7       0.4       0.6       2.9         43       10-0       Сублитораль/0-12       0.5       0.2       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         44       10-0       Сублитораль/0-7       0.5       0.2       0.6       0.9       0.5       0.4       0.5       1.9         46       10-2       Марш/0-5       0.5       0.2       0.6       0.7       0.7       0.4       0.8       <	35	<b>1 yua 7</b>	рпышпая Сублиторали /0.5	0.5	0.2	0.6	10	07	0.5	0.6	2.5
37       Губа Порчниха       1.0       0.0	36	8-0	Сублитораль/0-3	0.5	0.2	0.0	0.0	0.7	0.5	0.0	19
38       9-0       Сублитораль/0-15       0.2       0.0       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         39       9-1       Литораль/0-12       0.3       0.0       0.6       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         40       9-2       Mapui/0-3       0.5       0.2       0.5       0.9       0.7       0.4       0.6       2.9         41       9-2       Mapui/3-12       0.4       0.3       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         42       Iy6a Ярнышная, кутовая обл.	37	Губа П	литораль/о 5	0.0	0.5	0.0	0.0	0.7	0.4	0.5	1.9
39       9-1       Литораль/0-12       0.3       0.0       0.6       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         40       9-2       Марш/0-3       0.5       0.2       0.5       0.9       0.7       0.4       0.6       2.9         41       9-2       Марш/3-12       0.4       0.3       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         42       Iy6a Ярнышная, кутовая обл.       7       0.4       0.3       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         43       10-0       Cy6литораль/0-12       0.5       0.2       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         44       10-0       Cy6литораль/0-7       0.5       0.2       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         45       10-1       Литораль/0-7       0.5       0.2       0.6       0.7       0.7       0.4       0.8       4.4         47       10-2       Марш/5-10       0.5       0.2       0.6       0.7       0.6       0.4       0.4       1.2         48       Бухта Оскара	38	9-0	Сублитораль/0-15	0.2	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
40       9-2       Марш/0-3       0.5       0.2       0.5       0.9       0.7       0.4       0.6       2.9         41       9-2       Марш/3-12       0.4       0.3       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         42 <b>Губа Ярнышная, кутовая обл.</b> 5       0.2       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         43       10-0       Сублитораль/0-12       0.5       0.2       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         44       10-0       Сублитораль/12-24       0.2       0.0       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         45       10-1       Литораль/0-7       0.5       0.2       0.6       0.9       0.5       0.4       0.5       1.9         46       10-2       Марш/0-5       0.5       0.2       0.6       0.7       0.7       0.4       0.8       4.4         47       10-2       Марш/5-10       0.5       0.2       0.6       0.7       0.6       0.4       0.5       2.1         48       Бухта Оскара       5       0.5       0.2       0.6       0.7	39	9-1	Литораль/0-12	0.3	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
41       9-2       Марш/3-12       0.4       0.3       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         42       Губа Ярнышная, кутовая обл.	40	9-2	Марш/0-3	0.5	0.2	0.5	0.9	0.7	0.4	0.6	2.9
42       Губа Ярнышная, кутовая обл.         43       10-0       Сублитораль/0-12       0.5       0.2       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0         44       10-0       Сублитораль/12-24       0.2       0.0       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0         45       10-1       Литораль/0-7       0.5       0.2       0.6       0.9       0.5       0.4       0.5       1.9         46       10-2       Марш/0-5       0.5       0.2       0.6       0.7       0.7       0.4       0.8       4.4         47       10-2       Марш/5-10       0.5       0.2       0.7       0.6       0.0       0.4       0.4       1.2         48       Бухта Оскара       4	41	9-2	Марш/3-12	0.4	0.3	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
43       10-0       Сублитораль/0-12       0.5       0.2       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0         44       10-0       Сублитораль/12-24       0.2       0.0       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         45       10-1       Литораль/0-7       0.5       0.2       0.6       0.9       0.5       0.4       0.5       1.9         46       10-2       Марш/0-5       0.5       0.2       0.6       0.7       0.7       0.4       0.8       4.4         47       10-2       Mapu/5-10       0.5       0.2       0.6       0.7       0.7       0.4       0.8       4.4         47       10-2       Mapu/5-10       0.5       0.2       0.7       0.6       0.0       0.4       0.4       1.2         48       Бухта Оскара	42	Губа Я	рнышная, кутовая обл.		010	0.0	010	0.0	010	0.0	010
44       10-0       Сублитораль/12-24       0.2       0.0       0.5       0.0       0.0       0.0       0.0       0.0         45       10-1       Литораль/0-7       0.5       0.2       0.6       0.9       0.5       0.4       0.5       1.9         46       10-2       Марш/0-5       0.5       0.2       0.6       0.7       0.7       0.4       0.8       4.4         47       10-2       Марш/5-10       0.5       0.2       0.7       0.6       0.0       0.4       0.4       1.2         48       Бухта Оскара       44       11-0       Сублитораль/0-5       0.6       0.2       0.6       0.7       0.6       0.4       0.4       1.2         49       11-0       Сублитораль/0-5       0.6       0.2       0.6       0.7       0.6       0.4       0.5       2.1         50       11-0       Сублитораль/5-15       0.5       0.2       0.6       0.9       0.6       0.4       0.6       2.5         51       11-1       Литораль/0-9       0.5       0.2       0.5       0.8       0.7       0.5       0.5       2.0         52       11-1       Литораль/0-17       <	43	10-0	Сублитораль/0-12	0.5	0.2	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
45       10-1       Литораль/0-7       0.5       0.2       0.6       0.9       0.5       0.4       0.5       1.9         46       10-2       Марш/0-5       0.5       0.2       0.6       0.7       0.7       0.4       0.8       4.4         47       10-2       Марш/5-10       0.5       0.2       0.7       0.6       0.0       0.4       0.4       1.2         48       Бухта Оскара       4	44	10-0	Сублитораль/12-24	0.2	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4610-2Марш/0-50.50.20.60.70.70.40.84.44710-2Марш/5-100.50.20.70.60.00.40.41.248Бухта Оскара4911-0Сублитораль/0-50.60.20.60.70.60.40.52.15011-0Сублитораль/5-150.50.20.60.90.60.40.62.55111-1Литораль/0-90.50.20.50.80.70.50.52.05211-1Литораль/9-230.50.20.50.80.60.40.52.25311-2Супралитораль/0-170.80.20.60.90.50.50.41.6	45	10-1	Литораль/0-7	0.5	0.2	0.6	0.9	0.5	0.4	0.5	1.9
47       10-2       Марш/5-10       0.5       0.2       0.7       0.6       0.0       0.4       0.4       1.2         48       Бухта Оскара	46	10-2	Марш/0-5	0.5	0.2	0.6	0.7	0.7	0.4	0.8	4.4
48         Бухта Оскара           49         11-0         Сублитораль/0-5         0.6         0.2         0.6         0.7         0.6         0.4         0.5         2.1           50         11-0         Сублитораль/5-15         0.5         0.2         0.6         0.9         0.6         0.4         0.6         2.5           51         11-1         Литораль/0-9         0.5         0.2         0.5         0.8         0.7         0.5         0.5         2.0           52         11-1         Литораль/9-23         0.5         0.2         0.5         0.8         0.6         0.4         0.5         2.2           53         11-2         Супралитораль/0-17         0.8         0.2         0.6         0.9         0.5         0.4         1.6	47	10-2	Марш/5-10	0.5	0.2	0.7	0.6	0.0	0.4	0.4	1.2
49         11-0         Сублитораль/0-5         0.6         0.2         0.6         0.7         0.6         0.4         0.5         2.1           50         11-0         Сублитораль/5-15         0.5         0.2         0.6         0.9         0.6         0.4         0.6         2.5           51         11-1         Литораль/0-9         0.5         0.2         0.5         0.8         0.7         0.5         0.5         2.0           52         11-1         Литораль/9-23         0.5         0.2         0.5         0.8         0.6         0.4         0.5         2.2           53         11-2         Супралитораль/0-17         0.8         0.2         0.6         0.9         0.5         0.5         0.4         1.6	48	Бухта	Оскара	ı	I		I	I	I	1	I
50         11-0         Сублитораль/5-15         0.5         0.2         0.6         0.9         0.6         0.4         0.6         2.5           51         11-1         Литораль/0-9         0.5         0.2         0.5         0.8         0.7         0.5         0.5         2.0           52         11-1         Литораль/9-23         0.5         0.2         0.5         0.8         0.6         0.4         0.5         2.0           53         11-2         Супралитораль/0-17         0.8         0.2         0.6         0.9         0.5         0.5         0.4         1.6	49	11-0	Сублитораль/0-5	0.6	0.2	0.6	0.7	0.6	0.4	0.5	2.1
51         11-1         Литораль/0-9         0.5         0.2         0.5         0.8         0.7         0.5         0.5         2.0           52         11-1         Литораль/9-23         0.5         0.2         0.5         0.8         0.6         0.4         0.5         2.2           53         11-2         Супралитораль/0-17         0.8         0.2         0.6         0.9         0.5         0.5         0.4         1.6	50	11-0	Сублитораль/5-15	0.5	0.2	0.6	0.9	0.6	0.4	0.6	2.5
52         11-1         Литораль/9-23         0.5         0.2         0.5         0.8         0.6         0.4         0.5         2.2           53         11-2         Супралитораль/0-17         0.8         0.2         0.6         0.9         0.5         0.5         0.4         1.6	51	11-1	Литораль/0-9	0.5	0.2	0.5	0.8	0.7	0.5	0.5	2.0
53 11-2 Супралитораль/0-17 0.8 0.2 0.6 0.9 0.5 0.5 0.4 1.6	52	11-1	Литораль/9-23	0.5	0.2	0.5	0.8	0.6	0.4	0.5	2.2
	53	11-2	Супралитораль/0-17	0.8	0.2	0.6	0.9	0.5	0.5	0.4	1.6

Таблица 3. Характеристика терпанов и стеранов в составе РОВ



Рис. 4. Распределение содержания три- и тетрациклических терпанов, геогопанов, биогопанов и биогопенов в составе РОВ.

для отложений, отобранных в указанных районах, выявлен наименьший уровень зрелости геогопанов ( $C_{31}S/(S + R) = 0.2$ , табл. 3), что согласуется с предположением о наличии процессов биодеградации диагенетического POB.

Для всех остальных изученных отложений коэффициенты зрелости геогопанов указывают на преимущественно высокий уровень трансформации POB –  $C_{31}S/(S + R) \sim 0.5$ ; 29Ts/(29Ts +  $C_{29}) \sim 0.2$ (табл. 3) (Peters et al., 2005). Такие значения, как правило, характеризуют вещество, ассоциированное с минеральной матрицей древних пород, частицы которых поступают в осадок в ходе процессов размыва и переотложения, но тем не менее не исключают и попадание постдиагенетического POB в результате загрязнения УВ нефтяного ряда.

Стераны. В гомологическом ряду регулярных стеранов ( $C_{27}-C_{29}$ ) соотношение холестанов и этилхолестанов  $C_{27}(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)/C_{29}(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta) < 1$ , что характерно для РОВ смешанного сапропелевогумусового состава (табл. 3) (Петрова и др., 2017). Преобладание стерана  $C_{29}$  над стеранами  $C_{27}$  и  $C_{28}$ , и примерно равные концентрации последних свидетельствуют о накоплении РОВ в мелководно-морских условиях (Кирюхина, 2013) и отражают отсутствие его поступления из открытого моря (в том числе и ОВ, привнесенного с атлантическими течениями) (рис. 5).

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

Как следует из табл. 3, величины показателей преобразования стеранов терригенного генезиса в целом свидетельствуют о высоком уровне зрелости РОВ, ассоциированного с минеральной матрицей отложений (К1 ~ 0.5; К2 ~ 1.9; С29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha) \sim 0.5$ ), что согласуется с распределением геогопанов и соотношениями Пр/С<sub>17</sub> ~ 0.5, Фит/С<sub>18</sub> ~ 0.8 (табл. 3, табл. 2) (Петров, 1984, 1994а; Гордадзе, 2015; Реters et al., 2005). Наряду с этим следует отметить, что в части изученных отложений (рис. 4) стераны отсутствуют. По-видимому, это связано с недостаточным уровнем трансформации исходного OB эукариот (Kostyreva et al., 2019; Morgunova et al., 2022).

# Характеристика полициклических ароматических углеводородов

Полициклические ароматические углеводороды не могут быть отнесены непосредственно к классу биологических маркеров, поскольку их прямые аналоги не были обнаружены в нативной биоте (Ровинский и др., 1988). Однако, полиарены являются неотъемлемой частью УВ и заслуживают особого внимания, так как многие из них широко распространены, имеют природное происхождение, при этом токсичны и канцерогенны (AMAP, 2010; Dahle et al., 2006; Samburova et al., 2017).



Рис. 5. Фациально-генетическая характеристика РОВ по составу стеранов; \* – стераны отсутствуют.

Суммарное содержание ПАУ в отложениях варьирует в широких пределах — 31.1—12773.2 нг/г (табл. 4) и в целом не превышает концентраций. определенных для прибрежных районов некоторых губ и заливов арктических морей (Жилин, Плотицына, 2009). При этом содержания полиаренов в отложениях, отобранных на ст. 1, 3, 5, 6, 7, соответствуют значениям, определенным для этих районов ранее (Savinov et al., 2003; AMAP, 2007; Dahle et al., 2006, 2009). Минимальные вариации содержания ПАУ установлены для отложений, отобранных вдоль профиля сублиторальлитораль-марш в Варангер фьорде (ст. 1) и губе Порчниха (ст. 9). Наиболее высокие содержания ПАУ выявлены в отложениях, отобранных в кутовой части губы Ярнышная на марше (ст. 10-2 (0-5)), на супралиторали в бухте Оскара (ст. 11-2), и достигают максимума в сублиторали последней (ст. 11-0 (5-15)), где расположен пирс для стоянки и швартовки судов. Полученные данные согласуются с содержанием ароматической фракции в составе УВ этих отложений (>40%) (табл. 1).

Выявление вклада различных источников (пирогенных, нафтидогенных, биогенных) в формирование композиционного состава ПАУ отложений основывается на анализе соотношений молекулярных групп полиаренов, отражающих их генезис (Петрова и др., 2009; Yunker et al., 2014; Dahle et al., 2006, 2009).

Использование традиционных соотношений менее стабильных "кинетических" изомеров к более стабильным "термодинамическим" ПАУ является одним из наиболее эффективных способов дифференциации источников УВ. В отличие от термодинамических изомеров (Фенантрен, Хризен, Бензо(ghi)перилен др.), которые преимущественно образуются в процессе длительного диагенетического и катагенетического созревания, кинетические изомеры (Антрацен, Бенз(а)Антрацен, Индено(1, 2, 3-cd)пирен и др.) образуются при относительно коротком воздействии высоких температур, и их высокие концентрации в образцах обычно свидетельствуют об антропогенном влиянии и/или поступлении продуктов горения (Garrigues et al., 1988; Yunker et al., 2014). Полученные нами данные (табл. 4, рис. 6) указывают на ведущую роль пирогенных компонентов в формировании состава ПАУ. Соотношение термодинамических и кинетических изомеров (табл. 4) свидетельствует о преобладании в большинстве проб продуктов горения биомассы и твердых топлив (угля, древесины), а также сжигания дизельного топлива ((Фл/(Фл + Пир > 0.5; БаА/(БаА + Хр) > 0.5;  $И\Pi/(И\Pi + \text{Бghi}\Pi) > 0.2; \Sigma M\Phi/\Phi > 1)$  (Yunker et al., 1996, 2014; Tobiszewski, Namiesnik, 2012).

Вместе с тем необходимо учитывать, что наличие в осадках ПАУ, образованных в результате пиролитических процессов, может быть обусловлено не только техногенным влиянием, но и при-

		Расположение			- ·			
N⁰	N⁰	на профиле/интервал	γπαν	MPI-1	Фл/	БаА/	ИП/	ΣΜΦ/Φ
п.п.	пробы	οτόορα εм			(Фл + Пир)	(BaA + Xp)	$(\Pi H + F(ghi)\Pi)$	2
	<b>D</b>							
1	Варанге	р фьорд (Varangerfjord, V	arangerbo	tn)				
2	1-0	Сублитораль/0-14	135.0	0.5	0.6	0.6	0.4	2.2
3	1-1	Литораль/0-17	156.5	0.3	0.6	0.5	0.0	1.3
4	1-2	Марш/0-2	77.3	0.3	0.6	0.4	0.0	1.3
5	1-2	Марш/2-10	103.3	0.3	0.6	0.5	0.4	1.3
6	Тана-фь	орд западный (Tanafjord	, Smalfjord	len)				
7	2-0	Сублитораль/0-2	484.0	0.3	0.6	0.5	0.5	1.2
8	2-0	Сублитораль/2-16	125.2	0.4	0.6	0.6	0.5	2.4
9	2-1	Литораль/0-2	104.5	0.4	0.6	0.5	0.4	1.8
10	2-1	Литораль/2-10	91.9	0.4	0.6	0.5	0.5	2.2
11	2-2	Марш/0-2	84.3	0.3	0.6	0.5	0.4	0.9
12	2-2	Марш/2-10	136.3	0.4	0.6	0.5	0.4	2.3
13	д. Кибер	r (Kiberg, Vardø)						
14	3-0	Сублитораль/1-15	372.5	0.4	0.6	0.5	0.5	2.0
15	3-1	Литораль/0-15	225.8	0.6	0.6	0.6	0.4	2.8
16	3-2	Супралитораль/2-10	214.8	0.5	0.6	0.5	0.4	2.4
17	Тана-фь	орд восточный (Tanafjor	d, Austerta	na, Leiro	pollen)	1		1
18	4-0	Сублитораль/0-2	99.8	0.3	0.6	0.5	0.4	1.1
19	4-0	Сублитораль/2-8	1259.2	0.4	0.6	0.6	0.5	1.7
20	4-1	Литораль/0-2	2627.7	0.2	0.6	0.6	0.5	0.5
21	4-1	Литораль/2-10	31.1	0.4	0.6	0.6	0.5	1.8
22	4-2	Mapui/0-8	1680.5	0.4	0.6	0.6	0.5	1.9
23	Абрам-м	ыс						
24	5-0	Сублитораль/0-6	81.7	0.3	0.6	0.6	0.5	1.3
25	5-1	Литораль/0-3	1400.0	0.2	0.6	0.6	0.5	0.6
26	Мишуко	BO	1100.0	0.2	0.0	0.0	0.5	0.0
27	6-0	Сублитораль/0-8	1142.1	04	0.5	0.6	0.4	4.0
28	6-1	Литораль/0-10	212.5	0.1	0.6	0.6	0.1	3.0
20	6_2	Mapui /0_8	1346.9	0.1	0.6	0.0	0.5	1.2
30	VCTLE D	Кулонга	15-10.7	0.5	0.0	0.0	0.5	1.2
31	7_0	Сублитораль /0-14	30.3	0.7	0.6	0.5	0.4	76
32	7-0	Питораль/0-14	119.6	0.7	0.0	0.5	0.4	1.0
32	7 2	$M_{0}$ Mapur /0, 10	1445.0	0.3	0.0	0.0	0.4	1.5
37	7-2 Губа Яп		1445.0	0.5	0.0	0.0	0.5	1.0
25		ышная Сублиторони /0 5	2750.2	0.2	0.6	0.6	0.5	
26	0-0		2750.5	0.5	0.0	0.0	0.3	0.9
20 27	0-1 Буба Па	литораль/0-3	/3.0	0.4	0.0	0.4	0.4	2.2
20	1 yoa 110	рчниха Сублитороди (0, 15	144.2		0.6	0.2	0.4	11
38 20	9-0	Сублитораль/ $0-13$	144.2	0.3	0.6	0.5	0.4	1.1
39	9-1	$M_{\rm max} = 0.2$	00.1 150.5	0.5	0.0	0.5	0.4	1.3
40	9-2	Марш/0-3	158.5	0.4	0.6	0.5	0.4	1.8
41	9-2	Марш/3-12	226.8	0.3	0.6	0.3	0.4	1.4
42	1уоа ярн	ышная, кутовая оол.	1114.2	0.2			0.5	11
43	10-0	Суолитораль/0-12	1114.3	0.3	0.6	0.6	0.5	1.1
44	10-0	Сублитораль/12-24	96.5	0.5	0.6	0.5	0.0	2.3
45	10-1	Литораль/0-7	2032.8	0.3	0.6	0.6	0.5	0.9
46	10-2	Марш/0-5	7202.2	0.3	0.6	0.6	0.5	0.8
47	10-2	Марш/5-10	1169.9	0.3	0.6	0.6	0.4	1.1
48	Бухта О	скара	10					
49	11-0	Сублитораль/0-5	1828.3	0.3	0.5	0.6	0.4	1.9
50	11-0	Сублитораль/5-15	12733.2	0.4	0.5	0.6	0.5	1.6
51	11-1	Литораль/0-9	1833.1	0.3	0.6	0.6	0.5	1.8
52	11-1	Литораль/9-23	94.9	0.3	0.6	0.6	0.0	1.4
53	11-2	Супралитораль/0-17	7921.4	0.3	0.6	0.7	0.5	1.4

Таблица 4. Геохимическая характеристика ПАУ в составе РОВ

Примечания. MPI-1= 1.5 × (3MP + 2MP)/ (Pn + 9/4MP + 1MP), где MP – Метилфенантрен (Radke et al., 1982a); Фл – Флуорантен, Пир – Пирен, Б(a)A – Бенз(a)антрацен, Хр – Хризен, ИП – Индено(1, 2, 3-cd)пирен, Б(ghi)П – Бензо(ghi)перилен, МФ – Метилфенантрены, Ф – Фенантрен.



Рис. 6. Вклад различных источников в формировании состава ПАУ, %.

сутствием в осадочном РОВ компонентов постдиагенетической стадии преобразования.

Наряду с голоядерными соединениями ПАУ, в изученных отложениях присутствуют и группы алкилированных гомологов, включая алкилнафталины, алкилфенантрены, метилантрацен, метилфлуорантены, метилпирены, метилфлуорен, алкилхризены, триметилтетрагидропицены. Различия в распределении алкилзамещенных ПАУ в изученных отложениях также позволяют определять генезис и уровень термической зрелости РОВ (Yunker et al., 2014; Xu et al., 2019).

В частности антропогенные ПАУ, являющиеся продуктами высокотемпературного пиролиза, в основном представлены структурами моно-, диметил- и этил-замещенных соединений. Так среди производных пирена наиболее распространены 1- и 3-метилпирены (м.м. 216) (Ровинский и др., 1988). Наличие в отложениях 1-метилфлуорена (м.м. 165), образующегося во время циклизации 2,3-диметилбифенила, является маркером выхлопов дизельных двигателей (Alexander et al., 1988; Rhead et al., 2003; Sun et al., 2013). Наличие в отложениях 2-метилантрацена (м.м. 192) свидетельствует о высоком содержании продуктов сгорания дизельного топлива и/или его выхлопных газов (Yunker et al., 2014).

Отношения изомеров метилфенантрена — 3-, 2-, 9/4-, 1 — диагенетических производных дитерпеноидов, основаны на их различной термодинамической стабильности и устойчивости к биодеградации (MPI-1; Garrigues et al., 1988; Hossain et al., 2013). Доминирование первых двух гомологов указывает на высокую степень преобразования POB, связанного с минеральной матрицей пород (Yunker et al., 2015).

Наиболее характерными соединениями для природных процессов, обусловленных низкотемпературным преобразованием OB, являются структуры, содержащие одно или несколько частично или полностью гидрированных колец, а также полизамещенные VB с разной степенью замещения: 3,3,7триметил-1,2,3,4-тетрагидрохризен (м.м. 274, 218); 1,2,9- и 2,2,9-триметилтетрагидропицены (м.м. 324, 268, 309), 1-метил-7-изопропил-фенантрен (ретен) (м.м. 219). Предполагается, что такие структуры образуются в результате ранних диагенетических превращений исходного OB (Ровинский и др., 1988).

В соответствии с этим полученные нами данные по содержанию и распределению алкилированных ПАУ (табл. 4, рис. 7) свидетельствуют о многообразии источников поступления РОВ и степени его преобразованности.

Так в большинстве изученных проб существенную роль играют продукты высокотемпературного пиролиза, которые достигают максимальных концентраций в отложениях, отобранных на марше кутовой части губы Ярнышная (ст. 10-2 (0-5)) и на суб- и супралиторали в бухте Оскара (ст. 11-0 (5-15); 11-2 (0-17)). Наряду с этим



Рис. 7. Содержание и распределение алкилированных ПАУ в составе РОВ.

в отложениях последних доминируют ретен и алкилгомологи нафталина, указывая на поставку ОВ биогенного и нафтидогенного генезиса. Наименьшее содержание продуктов высокотемпературного пиролиза ПАУ наблюдается в отложениях вдоль всего профиля (сублитораль-литоральмарш) Варангер фьорда (ст. 1) и губы Порчниха (ст. 9).

Значения метилфенантренового индекса (MPI-1) (табл. 4) варьируют от 0.2 до 0.7, отражая различие в степени преобразованности РОВ отложений, что согласуется с показателями термальной зрелости других групп УВ маркеров.

#### Оценка отложений в соответствии с критериями токсичности ПАУ

Известно, что ПАУ обладают канцерогенными и мутагенными свойствами, различающимися для индивидуальных соединений по силе их негативного воздействия на окружающую среду (Long et al., 1995; Keith, 2015; Samburova et al., 2017). Попадая в почвы/донные осадки, полиарены связываются микрочастицами и растворенным OB и накапливаются в отложениях, являющихся местом их депонирования и истинным индикатором загрязнения экосистемы.

Поскольку кроме антропогенных существует широкий спектр природных источников ПАУ, в исследованиях отложений приливно-отливных зон побережья нами были изучены факторы токсичности индивидуальных соединений (TEF – Toxic Equivalency Factor), пороговые уровни их содержания и суммарные концентрации (ERL, ERM) (Nisbet, LaGoy, 1992; Long et al., 1995). Счи-

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

тается, что уровень ERL обеспечивает безопасность воздействия токсинов, содержащихся в отложениях, на организмы, живущие в них, в то время как отложения с порогом ERM становятся потенциально опасными для существования последних.

Фактор TEQ (рис. 8) отражает токсичность основных соединений ПАУ по отношению к бенз(а)пирену, принятому за эталон, международный эквивалентный фактор токсичности которого равен единице (I-TEF) = 1. Все остальные соединения имеют свой индивидуальный токсический эквивалент, рассчитанный по отношению к эталону (Nisbet, LaGoy, 1992; Savinov et al., 2003; Samburova et al., 2017).

Согласно полученным нами данным, суммарный уровень токсичности (TEQ) достигает максимумов в отложениях супралиторали побережья деревни Киберг (ст. 3-2 - 470.7 нг/г), кутовой области марша губы Ярнышная (ст. 10-2 (0-5) – 325.9 нг/г) и в супралиторали бухты Оскара (ст. 11-2 - 426.6 нг/г), а для отложений, отобранных с сублиторали последней (ст. 11-0 (5-15)), он значительно выше и составляет 710.3 нг/г, соответственно. Минимальный уровень токсичности ПАУ зафиксирован в отложениях вдоль всего профиля в районе Варангер фьорда (ст. 1 - 7.9 нг/г) и в бухте Порчниха (ст. 9-2.7 нг/г) (рис. 8).

В целом, полученные нами данные согласуются с приведенными влитературных источниках значениями TEQ для норвежской и российской частей побережья Баренцева моря (472–733 нг/г – Вардо; 40–66 нг/г – Вадсе; 71–583 (~483) нг/г – Кольской залив (Savinov et al., 2003; Жилин, Плотицина, 2009). Следовательно, можно считать, что по-



**Рис. 8.** Суммарный токсический эквивалент (TEQ) индивидуальных соединений ПАУ по отношению к Бенз(а)пирену в составе РОВ, нг/г. Примечание: \*TEQ =  $\Sigma$  (CiTEFi), где Ci – концентрация индивидуального соединения, TEFi – токсический эквивалентный фактор соответствующего индивидуального соединения (Nisbet, LaGoy, 1992).



**Рис. 9.** Критерии загрязнения ПАУ (ELR, ELM) в составе РОВ, нг/г; \* критерии токсического воздействия ERL, ERM (Long et al., 1995).

казатели загрязнения со временем изменяются незначительно.

Пороговые уровни токсического воздействия ПАУ, содержащихся в отложениях (ERM и ERL), на организмы, обитающие в них, представлены на рис. 9. Произведенная нами оценка по критериям токсичности показала, что для всех изученных станций пробоотбора  $\Sigma \Pi AY$  (табл. 4) не превышает среднего уровня воздействия (ERL = 4022, ERM = = 44792; Long et al., 1995).

Однако большинство проб включали, по крайней мере, одно индивидуальное соединение, концентрации которого выше уровня ERL: Фенантрен, Флуорен, Пирен, Бенз(а)антрацен, Антрацен, Хризен и Бенз(а)пирен. Это свидетельствует о том, что изученные отложения обладают потенциальным биологическим воздействием, но острого токсического ущерба обитающим в них организмам не наносят. Наибольшее токсическое влияние выявлено в маршевых пробах губы Ярнышная (ст. 10-2) и супралиторали бухты Оскара (ст. 11-2), а для отложений, отобранных с сублиторали последней (ст. 11-0 (5-15), критерии загрязнения максимальны.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований донных осадков и маршевых почв приливно-отливных зон юго-западного побережья Баренцева моря получены данные по распределению РОВ и его компонентов — молекулярных углеводородных биомаркеров (н-алканов, изопреноидов, стеранов, гопанов), а также расширенного набора углеводородных молекулярных маркеров — голоядерных и алкилированных ПАУ, что позволило оценить современное состояние изученных зон побережья и выявить районы с повышенной антропогенной нагрузкой.

Установлено, что фациальные условия формирования РОВ соответствуют мелководно-морским и/или лагунным обстановкам осадконакопления. Поступление РОВ из открытой части акватории Баренцева моря, включая привнос органического вещества с атлантическими течениями, не выявлено.

Процессы биодеградации, зафиксированные в отложениях сублиторали губы Порчниха и губы Ярнышная (доминирование h-C<sub>18</sub> в составе короткоцепочечных h-алканов, >45% содержание биогенных соединений от общей суммы гопанов, низкая степень зрелости последних), носят локальный характер и связаны с благоприятными для цветения застойными условиями среды (болотистый марш, кутовая область).

Показано, что основные параметры зрелости POB (OOB, соотношения геогопанов и стеранов, MPI-1) отражают присутствие в отложениях OB постдиагенетического уровня трансформации, поступившего в осадки в результате размыва и переотложения древних пород или загрязнения углеводородами нефтяного ряда.

В составе ПАУ и их алкилированных гомологов существенную роль играют компоненты пирогенного генезиса ( $\Phi n/(\Phi n + \Pi up > 0.5;$ БаА/(БаА + Хр) > 0.5; ИП/(ИП + БghiП) > 0.2;  $\Sigma M\Phi/\Phi>1$ ; Σметилпиренов; 1-метилфлуорен; 2метилантрацен), являющиеся продуктами горения биомассы, твердых топлив, а также сжигания дизельного топлива и/или выхлопных газов. Наиболее высокие суммарные содержания ПАУ выявлены в отложениях супралиторали ( $\Sigma\Pi AY = 7921 \text{ нг/r}$ ) и подповерхностных отложениях сублиторали ( $\Sigma\Pi AY = 12733 \text{ нг/r}$ ) бухты Оскара, где расположен пирс для стоянки и швартовки судов. Минимальные вариации суммарного содержания ПАУ ( $\Sigma\Pi AY = 77-227 \text{ нг/r}$ ) установлены для отложений, отобранных вдоль профиля марш-литораль-сублитораль в Варангер фьорде и губе Порчниха.

Оценка факторов токсичности (ТЕО) и уровней воздействия ПАУ на организмы (ELR, EMR). обитающие в изученных отложениях, свидетельствует, что большинство приливно-отливных зон побережья Баренцева моря являются загрязненными (отложения включали, по крайней мере, одно индивидуальное соединение ПАУ, концентрации которого выше уровня ERL). Однако, острого токсического влияния ПАУ на биоту изученного побережья (уровень>ERM) не выявлено. Вместе с тем повышенная антропогенная нагрузка, установленная в ряде районов (восточный Тана-фьорд, Киберг (Норвегия) и Абрам-мыс, п. Мишуково, река Кулонга, кутовая область губы Ярнышная и бухта Оскара (Россия)), свидетельствует о неблагополучном экологическом состоянии побережья Баренцева моря.

Авторы выражают признательность сотрудникам кафедры зоологии беспозвоночных Санкт-Петербургского Государственного Университета: д. б. н., профессору А.И. Грановичу, к. б. н. А.Л. Мальцевой и Е.А. Голиковой за организацию и проведение экспедиционных работ, значимые предложения и важные советы при оформлении данной статьи. Также мы благодарны научному редактору М.А. Левитану и рецензентам за ряд ценных замечаний и рекомендаций, которые были учтены при доработке рукописи.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда и Исследовательского совета Норвегии в рамках совместного проекта "Экологический мониторинг прибрежных экосистем Арктики: чувствительность к нефтяному загрязнению (Арктик ЭкоСенс)" (проект № 18-54-20001; NFR #280724).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Айбулатов Н.А. (2005) Деятельность России в прибрежной зоне моря и проблемы экологии. М.: Наука, 363 с.

Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. (2000) Геология и геохимия нефти и газа. М.: Изд-во МГУ, 384 с.

Вассоевич Н.Б. (1958) Образование нефти в терригенных отложениях (на примере чокракско-караганских слоев Терского передового прогиба). В кн.: Вопросы образования нефти. Л.: Гостоптехиздат, *Тр. ВНИГРИ*. **128**, 9-22.

Вассоевич Н.Б. (1973) Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 261 с.

Гордадзе Г.Н. (2015) Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина. 559 с.

Данюшевская А.И., Петрова В.И., Яшин Д.С., Батова Г.И., Артемьев В.Е. (1990) Органическое вещество донных отложений полярных зон Мирового океана. Л.: Недра, 280 с.

Жилин А.Ю., Плотицина Н.Ф. (2009) Состав, источники и токсикологический потенциал ПАУ в донных осадках Кольского залива Баренцева моря. *Известия ТИНРО*. **156**, 247-253.

Каширцев В.А. (2003) Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Я.: СО РАН, 160 с.

Кирюхина Н.М. (2013) Нефтегазогенерационный потенциал юрских отложений шельфа Баренцева моря: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Москва: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 23 с.

Лейн А.Ю., Маккавеев П.Н., Саввичев А.С., Кравчишина М.Д., Беляев Н.А., Дара О.М., Поняев М.С., Захарова Е.Е., Розанов А.Г., Иванов М.В., Флинт М.В. (2013) Процессы трансформации взвеси в осадок Карского моря. *Океанология*. **53**(5), 643-679.

Немировская И.А. (2013) Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 432 с.

Панов Д.Г. (1940) Геологическая структура Баренцева моря в связи с морфологией его берегов. *Ученые записки МГУ. Серия География.* **48**, 75-112.

Патин С.А. (2017) Нефть и экология континентального шельфа. Том 2: Экологические последствия, мониторинг и регулирование при освоении углеводородных ресурсов шельфа. М.: ВНИРО, 284 с.

Петров А.А. (1984) Углеводороды нефти. М.: Наука, 263 с.

Петров А.А. (1994а) Биометки и геохимические условия образования нефтей России. *Геология нефти и газа*. **6**, 13-19.

Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В. (2009) Органо-геохимические исследования донных осадков в районах нефтедобычи (на примере шельфовой зоны о. Колгуев, Печорское море). *Проблемы Арктики и Антарктики*. **2**(82), 60-67.

Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Моргунова И.П. (2017) Молекулярная геохимия органического вещества триасовых пород северовосточной части Баренцева моря — влияние тектонических и магматических процессов. *Геология и геофизика*. **58**(3–4), 398-409.

Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева А.Д. (1988) Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 224 с.

Романкевич Е.А. (1977) Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 256 с.

Соснин Д.А., Куранов Ю.Ф. (2018) Мурманский морской транспортный узел сегодня и в перспективе. Кольский залив и нефть (биота, карты уязвимости загрязнение). (Под ред. Шавыкина А.А.). СПб.: Реноме, 520 с.

Тарасов Г.А., Алексеев В.В. (1985) Косадкообразованию на шельфе южной части Баренцева моря. Геология и геоморфология шельфов и материковых склонов. М.: Наука, 112-117.

Успенский В.А. (1970) Введение в геохимию нефти. Л.: Недра, 309 с.

Alexander R., Fisher S.J., Kagi R.I. (1988) 2, 3-Dimethylbiphenyl: kinetics of its cyclisation reaction and effects of maturation upon its relative concentration in sediments. *Org. Geochem.* **13**, 833-837.

AMAP (1997) Assessment Report: Arctic pollution Issues: A State of the Arctic Environment Report. Oslo, Norway, 188 p.

AMAP (2010) Assessment 2007: Oil and gas activities in the Arctic – Effects and potential effects, 2. In: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, 277 p.

Bambulyak A., Frantzen, B., Rautio R. (2015) *Oil transport from the Russian part of the Barents region. Status Report.* The Norwegian Barents Secretariat and Akvaplan-niva, Norway, 105 p.

Boitsov S., Jensen H.K.B., Klungsøyr J. (2009) Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of South-Western Barents Sea, *Mar. Environ. Res.* **68**(5), 236-245.

Boitsov S., Klungsøyr J., Jensen H. (2020) Background concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in deep core sediments from the Norwegian Sea and the Barents Sea: a proposed update of the OSPAR commission background values for these sea areas. *Chemosph.* **251**, 1-12.

Bouloubassi I., Saliot A. (1993b) Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanol. Acta* **16**, 145-161.

Connan J., Cassou A. (1980) Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation level. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **44**(1), 10-23.

Dahle S., Savinov V., Petrova V., Klungsøyr J., Savinova T., Batova G., Kursheva A. (2006) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: concentrations, geographical distribution and sources. *Norw. J. Geol.* **86**(1), 41-50.

Dahle S., Savinov V., Klungsøyr J., Boitsov S., Plotitsyna N., Zhilin A., Savinova T., Petrova V. (2009) Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in the Barents Sea sediments: small changes over the recent 10 years. *Mar. Biol. Res.* **5**, 101-108.

Eglinton G., Murphy M.T.J. (1969) *Organic geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 828 p.

Garrigues P., De Sury R., Angelin M.L., Bellocq J., Oudin J.L., Ewald M. (1988) Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in ancient sediments from the Mahakam delta. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **52**, 375-384.

George S.C., Volk H., Dutkiewicz A., Ridley J., Buick R. (2008) Preservation of hydrocarbons and biomarkers in oil trapped inside fluid inclusions for >2 billion years. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**, 844-870.

Honda M., Suzuki N. (2020) Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Aquatic Animals. *J Environ Res Public Health.* **17**(4), 1363.

Hossain H.M.Z., Sampei Y., Hossain Q.H., Roser B.P., Sultan-Ul-Islam, M.D. (2013) Characterization of alkyl phenanthrene distributions in Permian Gondwana coals

and coaly shales from the Barapukuria Basin, NW Bangladesh. Organ. Geochem. 29, 17-28.

Keith L.H. (2015) The source of U.S. EPA's sixteen PAH priority pollutants. *Polycycl. Aromat. Compd.* **35**, 147-160.

Kostyreva E.A., Kashirtsev V.A., Moskvin V.I., Bukin S.V., Khabuev A.V. (2019) Organic matter of bottom sediments from the zone hydrothermal activity (Frolikha Bay, North Baykal). *SSUGT: Novosibirsk, Russia.* **2**, 81-86.

Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. (1995) Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manag.* **19**(1), 81-97.

MacDonald D.D., Ingersoll C.G., Smorong D.E., Lindskoog R.A. (2003) Development and Applications of Sediment Quality Criteria for Managing Contaminated Sediment in British Columbia. *MacDonald Environ. Scienc. Ltd. & US Geological Survey*, 112 p.

Meyer W., Seiler T.-B., Christ A., Redelstein R., Püttmann W., Hollert H., Achten C. (2014) Mutagenicity, dioxin-like activity and bioaccumulation of alkylated picene and chrysene derivatives in a German lignite. *Sci. Total Environ.* **497**– **498**, 634-641.

Morgunova I.P., Petrova V.I., Litvinenko I.V., Kursheva A.V., Batova G.I., Renaud P. E., Granovitch A.I. (2019) Hydrocarbon molecular markers in the Holocene bottom sediments of the Barents Sea as indicators of natural and anthropogenic impacts. *Mar. Pollut. Bull.* **149**, 1-12.

Morgunova I.P., Kursheva A.V., Petrova V.I., Litvinenko I.V., Batova G.I., Renaud P.E., Maltseva A.L., Granovitch A.I. (2021) Natural and anthropogenic organic matter inputs to intertidal deposits of the urbanized Arctic region: A multiproxy approach. *Marine Chemistry*. **234**(104001).

Morgunova I., Semenov P., Kursheva A., Litvinenko I., Malyshev S., Bukin S., Khlystov O., Pavlova O., Zemskaya T., Krylov A. (2022) Molecular indicators of sources and biodegradation of organic matter in sediments of fluid discharge zones of Lake Baikal. *Geosciences*. **12**(2), 72.

Nisbet C. and LaGoy P. (1992) Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxic. Pharmacol.* **16**, 290-300.

Nishimura M., Baker E.W. (1986) Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **50**, 299-305.

Page D.S., Boehm P.D., Neff J.M. (2008) Shoreline type and subsurface oil persistence in the Exxon Valdez spill zone of Prince William Sound, Alaska. In: *Proceedings of the 31st AMOP Technical Seminar on Environmental Contamination and Response. Environment Canada*, Canada. 545-564. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) The Biomarker Guide: Vol. 2. *Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History*. Cambridge: Cambridge University Press, 1155 p.

Radke M., Welte D.H., Willsch H. (1982a) Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46**, 1-10.

Rhead M.M., Hardy S.A. (2003) The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emissions. *Fuel.* **82**, 385-393.

Richter-Brockmann S., Achten C. (2018) Analysis and toxicity of 59 PAH in petrogenic and pyrogenic environmental samples including dibenzopyrenes, 7H-benzo[c]fluorene, 5-methylchrysene and 1-methylpyrene. *Chemosphere*. **200**, 495-503.

Samburova V., Zielinska B., Khlystov A. (2017) Do 16 polycyclic aromatic hydrocarbons represent PAH air toxicity? *Toxics.* **5**, 1-16.

Savinov V.M., Savinova T.N., Matishov G.G., Dahle S., Næs K. (2003) Polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) and organochlorines (ocs) in bottom sediments of the guba Pechenga, Barents Sea, Russia. *The Science of the Total Environm.* **306**(1–3), 39-56.

Stout S.A. (1992) Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite. *Org. Geochem.* **18**, 51-66.

Sun Y., Qin S., Zhao C., Li Y., Yu H., Zhang Y. (2013) Organic geochemistry of semianthracite from the Gequan mine, Xingtai coalfield, China. *CoalGeol.* **116–117**, 281-292.

Tobiszewski M., Namiesnik J. (2012) PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environm. Pollut.* **162**, 110-119.

U.S. EPA (2005) Predicting Toxicity to Amphipods from Sediment Chemistry. National Center for Environmental Assessment, Washington, DC. EPA/600/R-04/030.

Xu H., George S.C., Hou D. (2019) Algal-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in Paleogene lacustrine sediments from the Dongying depression, Bohai Bay basin, China. *Mar. Petrol. Geol.* **102**, 402-425.

Yunker M.B., McLaughlin F.A., Fowler B.R., Fowler M.G. (2014) Source apportionment of the hydrocarbon background in sediment cores from Hecate Strait, a pristine sea on the west coast of British Columbia, Canada. *Org. Geochem.* **76**, 235-258.

Yunker M.B., MacDonald R.W., Ross P.S., Johannessen S.C., Dangerfield N. (2015) Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada. *Org. Geochem.* **89–90**, 80-116.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ПОРОД И РУД. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА СЛг-1 И СЧС-1

© 2023 г. О. А. Тютюнник<sup>а,</sup> \*, С. Н. Набиуллина<sup>а</sup>, И. В. Кубракова<sup>а</sup>

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

Поступила в редакцию 27.10.2022 г. После доработки 15.03.2023 г. Принята к публикации 28.03.2023 г.

Разработан комплекс методик исследования микроэлементного состава черных сланцев, включающий различные варианты подготовки проб к анализу для определения отдельных групп элементов, в том числе элементов платиновой группы (ЭПГ) и золота, атомно-спектральными методами (АЭС-ИСП, МС-ИСП, ЭТААС). Получены данные по содержанию 54 элементов в стандартных образцах состава (СОС) черносланцевых пород СЛг-1А и СЧС-1А. Метрологически охарактеризованные данные позволят использовать эти СОС для детального изучения состава пород и руд, содержащих углеродистое вещество, различными инструментальными методами. Актуальность задачи обусловлена отсутствием природных многоэлементных СОС, в которых одновременно аттестованы повышенные и следовые содержания золота, серебра, а также ЭПГ.

Ключевые слова: углеродсодержащие породы и руды, металлы платиновой группы и золото, химическая пробоподготовка, АЭС-ИСП, МС-ИСП, ЭТААС

DOI: 10.31857/S0016752523090108, EDN: WQBZZK

#### введение

К числу наиболее перспективных сырьевых источников благородных металлов относятся полиметальные месторождения в осадочно-метаморфических черносланцевых комплексах. С ними связаны крупнейшие золоторудные месторождения мира, в том числе месторождение Сухой Лог, для которого, по некоторым предположениям (Додин и др., 2005; Дистлер и др., 2003; Distler at al., 2004; Развозжаева и др., 2002), характерно и платинометальное оруденение. Это подтверждается многочисленными данными об обнаруженных микроминералах платиновых металлов в концентратах нерастворимого органического вещества, наночастиц и наноминералов ЭПГ в исходном измельченном рудном материале (Васильева и др., 2018а), гравифлотоконцентрате, сульфидном концентрате и хвостах флотации (Ненахов и др., 2021). Вместе в тем имеющиеся данные об общих содержаниях элементов платиновой группы (ЭПГ) в черносланцевых породах и рудах Сухого Лога, полученные с использованием различных методов детектирования и способов подготовки (Petrov et al., 2004; Li et al., 1998; Mitkin et al., 2000; Гаврилов и др., 2008) крайне противоречивы. Так, например, результаты для образца СЧС-1, полученные в 2004 г. при межлабораторном тестировании, варьируют от

0.37 до 1660 нг/г для платины и от 0.57 до 1570 нг/г для палладия (Петров, 1999; Petrov et al., 2004). В сертификате стандартных образцов (СОС) содержания этих элементов приведены только как справочные данные; все результаты, где содержания Pt > 4 нг/г, признаны ошибочными. Данные по родию и ЭПГ иридиевой группы практически отсутствуют. Отмеченные расхождения результатов, достигающие нескольких порядков, объективно обусловлены как сложностью подготовки углеродсодержащих объектов к анализу, так и проблемами инструментального определения следовых количеств ЭПГ (Гаврилов и др., 2008; Подгаецкий, Черепанов, 2014; Черепанов и др., 2015).

Помимо содержаний ЭПГ, важной характеристикой платинометальных пород и руд являются содержания элементов-спутников, особенно Se, Te, As, Sb и Ag, Cd, Bi. Их определение также сопряжено с аналитическими трудностями, и для рассматриваемых СОС эти данные практически отсутствуют.

Общее число работ, посвященных определению микроэлементного состава углеродсодержащих пород (включая ЭПГ), мало. Основная аналитическая проблема при определении элементного состава этих объектов возникает на стадии подготовки проб, имеющей целью полное удаление графитоподобной матрицы путем ее окисления кислородом воздуха (обжиг) или минеральными кислотами: углеродистое вещество окисляется только при высокой температуре, и находящиеся с ним в срастании сульфиды (пирит), содержащие ЭПГ, будут при этом неминуемо утеряны. Это осложняет анализ и обусловливает необходимость использования длительных многоступенчатых схем. Упростить анализ при определении ЭПГ позволяет пробирная плавка, но она чувствительна к окислительно-восстановительным условиям, сильно изменяющимся в присутствии углеродсодержащих матриц. Так, в работе (Juvonen et al., 2002) показано, что при пробирной плавке черных сланцев на сульфид никеля образуется неоднородный шлак, из которого капли расплава выделяются с трудом. Предваряющий плавку обжиг требует добавления окислителя, который в каждом случае выбирается эмпирически (Li et al., 1998; Juvonen et al., 2002). Кроме того, использование больших количеств плавней (обычно NiS) требует их исключительно высокой чистоты (не всегда достижимой).

Перечисленные факторы приводят к необходимости использовать при подготовке к анализу таких геологических материалов наиболее гибкий, хотя и трудоемкий вариант, – кислотное разложение. Для полного растворения применяют различные варианты кислотной обработки образцов (Henrique-Pinto et al., 2017), в том числе с предварительным обжигом (Валл, Бронникова, 2001; Аношкина и др., 2012; Варшал и др., 1994). Дополнительную информацию о минеральных формах золота, серебра и платиноидов в углеродсодержащих породах позволяет получить метод прямого сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа (САЭС) (Васильева и др., 2018а, б; Васильева и др., 2012).

В качестве метода детектирования, наиболее перспективного для ультраследового анализа, рассматривается масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Метод обладает исключительно высокой чувствительностью, однако характеризуется большим числом масс-спектральных наложений. Наибольшие проблемы возникают при определении следовых количеств ЭПГ, и, в отличие от большинства элементов, МС-ИСП-определение ЭПГ невозможно без отделения от матричных компонентов (Гребнева-Балюк, Кубракова, 2020). После кислотного разложения для последующего концентрирования и сброса матричных компонентов используют сорбцию (Васильева и др., 2012; Варшал и др., 1994), экстракцию (Валл, Бронникова, 2001; Mitkin et al., 2000), соосаждение на теллуре (Li et al., 1998), ионный обмен (Тютюнник и др., 2020). Примеры комбинированных методов определения следовых содержаний ЭПГ и золота обобщены, в частности, в работах (Кубракова и др., 2012;

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

Моходоева и др., 2012; Кубракова и др., 2020). Для определения следов элементов в рамках данного исследования, наряду с МС-ИСП, использовали электротермическую атомно-абсорбционную спектрометрию (ЭТААС) и атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Цель работы — совершенствование схем анализа черносланцевых пород и руд и расширение круга определяемых элементов с применением разработанных подходов к определению следовых и ультраследовых содержаний ЭПГ, золота и сопутствующих элементов. Актуальность задачи обусловлена отсутствием природных многоэлементных СОС, в которых одновременно аттестованы повышенные и следовые содержания золота, серебра, а также пяти ЭПГ. Метрологически охарактеризованные данные позволят использовать СОС СЧС-1А и СЛг-1А для детального изучения состава пород и руд, содержащих углеродистое вещество, любыми аналитическими методами, включая метод САЭС.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Объекты анализа и их характеристика

Объектом исследования явилось вещество двух государственных стандартных образцов (ГСО), представляющих золоторудное месторождение Сухой Лог (Иркутская обл., Россия): черный сланец надрудной зоны – СЧС-1 (ГСО 8549-2004) и черный сланец рудной зоны – СЛг-1 (ГСО 8550-2004) (Petrov et al., 2004; Васильева, 2013). Материал образцов был отобран из углеродистых пиритизированных сланцев хомолхинской свиты, слагающих значительные территории Бодайбинского района (Иркутская обл.). Также в рамках участия в проекте "Черные сланцы" ИГХ СО РАН было проанализировано дополнительно гомогенизированное вещество этих ГСО: СЧС-1А и СЛг-1А.

#### Реагенты и материалы

Для разложения образцов использовали кислоты: HF (о. с. ч., Мосреактив, Россия), HCl, HNO<sub>3</sub> (х. ч., Химмед, Россия). Для доплавления осадка – Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Panreac, Испания).

Для снижения пределов обнаружения элементов все кислоты дополнительно очищали перегонкой без кипения в тефлоновом аппарате ECO IR (Германия); использовали бидистиллированную воду с R = 18.2 МОм/см. Всю используемую посуду кипятили в свежеприготовленной "царской водке", промывали в большом количестве деионизированной воды, а затем бидистиллятом. Комплект стеклянной посуды использовали только для определения содержаний одного порядка.

Элемент (длина волны, нм)	Сушка, °С/ нагрев, °С/с/время выдержки, с	Термообработка l, °C/нагрев, °C/c/время выдержки, c	Термообработка 2, °C/нагрев, °C/с/время выдержки, с	Атомизация, °С/время выдержки, с	Очистка, °С	Матричный модификатор
Ag (328.1)	110/10/45	—	750/50/30	2000/2	2300	1.25% C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>
Au*(242.8)	115/20/30	700/15/20	1050/150/20	2300/2	2600	_
Cd (228,8)	110/20/25	_	500/150/20	2100/2	2300	—
Pd* (247,6)	115/15/25	700/30/25	1200/200/10	2500/2	2600	—
Pt*(265,9)	115/20/30	700/30/25	1200/200/10	2500/3	2600	—
Sb (217,6)	110/10/35	-	1200/50/20	2200/3	2500	1% Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Se (196,0)	110/10/20	—	1100/50/20	2400/2	2500	1% Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Te (214,3)	110/10/30	_	1000/50/20	2300/3	2500	1% Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Таблица 1. Условия ЭТААС определения элементов

\*Элементы определяли после концентрирования на сорбенте ПОЛИОРГС IV.

Использовали только новые пластиковые пробирки, которые промывали раствором перегнанной без кипения 6 М HCl, затем бидистиллированной водой и высушивали. Совместно с пробами проводили контрольный опыт.

Для сорбции и отделения матричных компонентов использовали порошкообразный комплексообразующий сорбент ПОЛИОРГС-IV (ГЕОХИ, РФ), катионнообменную смолу AG50W × 8 (BRL, США), комплексообразующую смолу LN-Resin (TrisKem International, Франция). Для градуировки приборов использовали: одноэлементные ГСО состава Рь (ГСО 7012-93), Se (ГСО 7779-2000), Ag (9727-2010), Sb (8402-2003), Cd (7874-2000), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (6693-93) (Эколан, Россия) с концентрацией 1 мг/мл, Аз (7976-2001) с концентрацией 0.1 мг/мл, Te (Inorganic Ventures) с концентрацией 10 мг/л. олноэлементные растворы Au. Pt. Pd. Ru, Rh, Ir, Re (Sigma-Aldrich, США) с концентрацией 1 мг/мл, многоэлементный стандартный раствор ICP-MS-68B-100 solution А и В (HIGH-PURITY Standards, США). Правильность определения элементов контролировали с использованием образца сланца SBC-1 (Round 28), представленного в рамках международной Программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT, и стандартного образца диабаза TDB-1.

#### Оборудование

– ЭТААС спектрометр "SOLAAR MQZ" с зеемановской коррекцией фонового поглощения (Thermo Electron Corp., США). Измерение сигналов Au, Ag, Pt, Pd, Te, Se, Sb, Cd выполняли на длинах волн, приведенных в табл. 1. Градуировочные растворы готовили путем последовательного разбавления соответствующих одноэлементных стандартных растворов непосредственно перед измерением.

- АЭС-ИСП спектрометр с CID-детектором Iris Intrepid II XDL duo (Thermo Electron Corp., США). Спектральный диапазон 165-1050 нм. Элементы определяли на длинах волн (нм): As(189.0), Ba(455.4), Be(234.8), Co(230.7), Cr(357.8), Ga(294.3), Mn(257.6), Cu(324.7), Mo(202.0), Ni(231.6), P(214.9), Pb(220.3), Rb(780.0), S(182.0), Sc(361.3), Sr(407.7), V(292.4), Y(324.2), Zn(206.2), Zr(339.1). Градуировочные растворы с концентрациями 10, 5, 1, 0.5, 0.05 мкг/мл, готовили разбавлением многоэлементного стандартного раствора ICP-MS-68В-100 весовым методом из частей А и В, и отдельно для определения серы с концентрациями 10, 5, 1, 0.1 мкг/мл.

МС-ИСП спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой Element XR (Finnigan MAT, Германия). Для измерения золота и ЭПГ использовали изотопы <sup>197</sup>Au, <sup>105</sup>Pd, <sup>194</sup>Pt, <sup>195</sup>Pt, <sup>191</sup>Ir, <sup>103</sup>Rh, <sup>99</sup>Ru, <sup>185</sup>Re и режимы "низкое" и "среднее" разрешение. Содержание других элементов определяли в "низком" и "среднем" разрешении с использованием изотопов: <sup>209</sup>Bi, <sup>140</sup>Ce, <sup>59</sup>Co, <sup>52</sup>Cr, <sup>63</sup>Cu, <sup>161</sup>Dy, <sup>166</sup>Er, <sup>151</sup> Eu, <sup>69</sup>Ga, <sup>157</sup>Gd, <sup>165</sup>Ho, <sup>115</sup>In, <sup>139</sup>La, <sup>175</sup>Lu, <sup>95</sup>Mo, <sup>93</sup>Nb, <sup>143</sup>Nd, <sup>60</sup>Ni, <sup>85</sup>Rb, <sup>45</sup>Sc, <sup>147</sup>Sm, <sup>88</sup>Sr, <sup>181</sup>Ta, <sup>159</sup>Tb, <sup>232</sup>Th, <sup>205</sup>Tl, <sup>169</sup>Tm, <sup>238</sup>U, <sup>29</sup>V, <sup>184</sup>W, <sup>89</sup>Y, <sup>32</sup>Yb, <sup>66</sup>Zn.

Градуировочные растворы с концентрациями 2, 1, 0.1, 0.01, 0.001 нг/мл готовили разбавлением смеси частей А и В многоэлементного стандартного раствора ICP-MS-68B-100. Для платиновых металлов и рения градуировочные растворы с концентрациями 1, 0.1, 0.05, 0.01 0.005 нг/мл готовили из смеси одноэлементных стандартных растворов ЭПГ, золота и рения. Все растворы готовили непосредственно перед измерением весовым методом.

– микроволновая система (MB) MarsXpress (СЕМ Согр., США) (частота 2.45 ГГц, максималь-

ная мощность магнетрона 1600 Вт). Для подготовки проб использовали герметично закрывающиеся сосуды из фторполимерных материалов XP1500 (100 мл, 240°С, 100 атм., 12 шт.) Температуру контролировали погружным оптоволоконным зондом RTP 300 Plus, давление в контрольном сосуде измеряли датчиком ESP300 Plus.

#### Подготовка проб к анализу

Образцы состава черных сланцев СЧС-1А, СЛг-1А были высушены при температуре  $105 \pm 2^{\circ}$ С до постоянного веса в течение одного рабочего дня.

Для извлечения в раствор S, As, Te, Se, Sb, Pb и Cd использовали методику подготовки, описанную в работе (Садагов и др., 2022). К образцу массой 0.25 г добавляли 7 мл "царской водки" (HCl : HNO<sub>3</sub> (3 : 1)), смесь нагревали в закрытых сосудах MB системы до 180°С и выдерживали 20 мин. После охлаждения раствор разбавляли дистиллированной водой до 25 мл, отфильтровывали через бумажный фильтр "синяя лента" в предварительно взвешенную полипропиленовую пробирку, осадок на фильтре промывали дистиллированной водой, доводя общий объем раствора в пробирке до 40 мл, и отбрасывали. Пробирку с раствором еще раз взвешивали.

Растворы для введения добавок готовили из одноэлементных стандартных растворов As, Cd, Pb, Se, Sb, Te. Для определения свинца и мышьяка методом АЭС-ИСП взвешивали по 4.0000 ± ± 0.0005 г полученных растворов и добавляли к ним по 10 мкл растворов соответствующих элементов с концентрацией 100 мкг/мл. Для определения Se, Te, Sb и Cd методом ЭТААС взвешивали по  $2.0000 \pm 0.0005$  г раствора образца и добавляли к нему 10 мкл раствора, приготовленного из растворов соответствующих элементов с концентрацией 1 мкг/мл (Se, Te, Sb) и 0.1 мкг/мл (Cd). Полученный раствор использовали для определения S, As, Pb методом АЭС-ИСП, a Te, Se, Sb, Cd – методом ЭТААС. Сигнал измеряли по высоте и площади пика. Для расчета концентрации "методом одной добавки" использовали формулу: С<sub>x</sub> =  $= C_{\Delta}/((A_{x+\Delta}/A_x) - 1)$ , где  $C_x$  – концентрация элемента в растворе пробы;  $C_{\Delta}$  – концентрация добавки элемента в растворе пробы (в пересчете на весь объем); A<sub>x + Δ</sub> – аналитический сигнал элемента для раствора пробы с добавкой; А<sub>x</sub> – аналитический сигнал элемента для раствора пробы.

Для определения ЭПГ и других элементов навеску образца массой 1 г помещали в стеклографитовую чашку. Пробу обрабатывали при нагревании на электроплите смесью концентрированных кислот HF (30 мл) и HNO<sub>3</sub> (10 мл) и выпаривали до влажных солей. Полученный остаток обрабатывали смесью 10 мл HF и 10 мл

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

свежеприготовленной "царской водки", а затем еще раз 10 мл "царской водки". Полученный остаток обрабатывали трижды 10 мл концентрированной HCl для перевода солей в хлоридную форму, каждый раз упаривая раствор до влажных солей. В чашку добавляли 40 мл дистиллированной воды и 4 мл концентрированной НСІ, прогревали под крышкой в течение 1 ч, охлаждали и фильтровали в колбу объемом 100 мл через бумажный беззольный фильтр "синяя лента". Фильтр с осадком переносили в корундовый тигель, озоляли в муфельной печи при 500°С, а затем сплавляли в течение часа с 2 кратным избытком  $Na_2O_2$  по отношению к оставшемуся осадку при 600°С. Типичный вес остающегося осадка для черных сланцев Сухого Лога 50-70 мг. После охлаждения расплав выщелачивали водой, нейтрализовали HCl, упаривали до влажных солей, обрабатывали "царской водкой" и трижды 2-3 мл концентрированной HCl для перевода солей в хлоридную форму. Раствор (~5 мл) объединяли с фильтратом и доводили до объема 100 мл 1 М HCl, после чего, разделив на три части, использовали для определения трех групп элементов.

Для ЭТААС определения Au, Pt и Pd отбирали 80 мл раствора (для определения Au в образце СЛг-1А отбирали отдельно еще 5 мл), доводили до 100 мл 1М HCl и концентрировали ЭПГ и золото на 100 мг порошкообразного сорбента ПО-ЛИОРГС-IV при кипячении в течение 60 мин. Сорбент отделяли фильтрованием через мембранный фильтр 0.45 мкм (Whatmann, Германия), промывали, переводили в объем 2 мл 1% HCl (мас.) и анализировали, вводя 10–20 мкл суспензии в графитовую печь спектрометра (Кубракова и др., 2020), в соответствии с условиями, приведенными в табл. 1.

Для определения Au, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru и Re методом МС-ИСП 10 мл раствора после разложения 1 г образца упаривали, обрабатывали 1 мл "царской водки", еще раз упаривали до влажных солей и переводили в 5 мл 0.25М HCl. Затем проводили отделение ЭПГ, Re и Au от матричных компонентов по методике, подробно описанной в работе (Тютюнник и др., 2020): раствор пропускали через стеклянную колонку с 6 мл катионнообменной смолы AG50W × 8 и промывали 25 мл 0.25 M HCl со скоростью 1 мл/мин. Полученный элюат упаривали до 4 мл. Половину раствора, полученного из элюата, взвешивали и использовали для определения Au и Re. Оставшуюся часть упаривали до влажных солей, переводили в 2 мл 1 М HCl, пропускали через полипропиленовую колонку, заполненную 1 мл комплексообразующей смолы LN-Resin для удаления Zr и Hf, промывали 2 мл 1 M HCl и использовали для определения Pt, Pd, Ir, Rh, Ru.

Элемент	ПО, мкг/г	Метод	Элемент	ПО, мкг/г	Метод
Ag	0.01	ЭТААС	Pt	0.0025	ЭТААС
As	0.8	АЭС-ИСП		0.0005	МС-ИСП
Au	0.001	ЭТААС	Pd	0.001	ЭТААС
	0.0002	МС-ИСП		0.0002	МС-ИСП
Ba	0.5	АЭС-ИСП	Pr	0.02	МС-ИСП
Be	0.5	АЭС-ИСП	Rb	5.0	АЭС-ИСП
Bi	0.006	МС-ИСП		0.06	МС-ИСП
Cd	0.002	ЭТААС	Re	0.00001	МС-ИСП
Ce	0.03	МС-ИСП	Rh	0.0001	МС-ИСП
Co	1.0	АЭС-ИСП	Ru	0.0001	МС-ИСП
	1.0	МС-ИСП	S	1.6	АЭС-ИСП
Cr	1.0	АЭС-ИСП	Sb	0.02	ЭТААС
	1.0	МС-ИСП	Sc	0.5	АЭС-ИСП
Cu	0.5	АЭС-ИСП		0.03	МС-ИСП
	1.0	МС-ИСП	Se	0.16	ЭТААС
Dy	0.03	МС-ИСП	Sm	0.003	МС-ИСП
Er	0.04	МС-ИСП	Sr	0.25	АЭС-ИСП
Eu	0.04	МС-ИСП		0.3	МС-ИСП
Ga	2.5	АЭС-ИСП	Та	0.01	МС-ИСП
	0.1	МС-ИСП	Tb	0.07	МС-ИСП
Gd	0.01	МС-ИСП	Те	0.08	ЭТААС
Но	0.02	МС-ИСП	Th	0.006	МС-ИСП
In	0.06	МС-ИСП	Tl	0.02	МС-ИСП
Ir	0.00001	МС-ИСП	Tm	0.03	МС-ИСП
La	0.07	МС-ИСП	U	0.02	МС-ИСП
Lu	0.02	МС-ИСП	V	0.5	АЭС-ИСП
Mn	0.5	АЭС-ИСП		0.02	МС-ИСП
Мо	1.0	АЭС-ИСП	W	0.02	МС-ИСП
	0.18	МС-ИСП	Y	0.5	АЭС-ИСП
Nb	0.01	МС-ИСП		0.01	МС-ИСП
Nd	0.01	МС-ИСП	Yb	0.02	МС-ИСП
Ni	1.0	АЭС-ИСП	Zn	0.5	АЭС-ИСП
Р	5.0	АЭС-ИСП		0.1	МС-ИСП
Pb	0.8	АЭС-ИСП	Zr	1.0	АЭС-ИСП

Таблица 2. Пределы определения (ПО)\*

\* Значения пределов определения рассчитаны по 3σ-критерию по результатам параллельных измерений растворов реальных "холостых" проб с учетом необходимых разбавлений или концентрирования методами ЭТААС и АЭС-ИСП (*n* = 3), МС-ИСП (*n* = 9).

Для определения Ag методом ЭТААС, микрои редкоземельных элементов методами АЭС-ИСП и МС-ИСП использовали третью часть раствора (10 мл).

# Пределы определения элементов, полученные в данной работе, приведены в табл. 2.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Детальное исследование элементного состава сложных природных объектов в рамках одного методического подхода, вследствие огромного разнообразия минеральных форм элементов и их химических свойств, невозможно. Необходим выбор

		СЛг-1			СЧС-1			SBC-1	
Эле- мент	аттестован- ное зна- чение (Petrov et al., 2004)	эта работа	(Henrique- Pinto et al., 2017)	аттестован- ное зна- чение (Petrov et al., 2004)	эта работа	(Henrique- Pinto et al., 2017)	аттестован- ное зна- чение (Webb et al., 2011)	эта работа	(Henrique- Pinto et al., 2017)
S	$10200\pm500$	$10100\pm~400$	-	$6200\pm300$	$5440 \pm 80$	—	6200*	6120	—
As	$46\pm8$	$44.6\pm1.6$	$50.3\pm2.26$	$40\pm7$	$42.1\pm2.8$	$50.1 \pm 0.4$	$25.7\pm1.26$	25.1	$29.4 \pm 1.8$
Se	_	$0.49\pm0.14$	$0.59\pm0.04$	-	$0.82\pm0.1$	$1.07\pm0.03$	1.4*	1.45	$1.69\pm0.06$
Sb	1*	$0.25\pm0.04$	$0.90\pm0.03$	-	$0.06\pm0.01$	$0.072\pm0.001$	$1.01\pm0.08$	1.11	$1.22\pm0.26$
Te	-	$0.24\pm0.03$	$0.171\pm0.008$	-	$0.13\pm0.01$	—	0.17**	0.18	$0.184 \pm 0.038$
Pb	$14.9\pm2.8$	$18.6 \pm 2.4$	—	$8.2\pm1.4$	$12.4\pm1.4$	—	$35 \pm 1.64$	35.7	—
Cd	0.4*	$0.42\pm0.13$	$0.32\pm0.02$	0.27*	$0.29\pm0.05$	$0.223\pm0.005$	$0.40\pm0.04$	0.43	$0.38\pm0.02$

Таблица 3. Результаты определения S, As, Te, Se, Sb, Pb и Cd (мкг/г)

\* В результатах тестирования приведены ориентировочные значения.

\*\* Среднее значение из данных, полученных участниками тестирования.

– Нет данных.

оптимальных условий подготовки для определения групп элементов, близких по свойствам и содержаниям, а также выбор наиболее приемлемого способа определения аналитов.

При определении микроколичеств элементов возможности современных инструментальных методов наиболее полно реализуются при использовании растворов с невысоким солевым фоном; в связи с этим даже частичное удаление матричных компонентов бывает полезным. При анализе черных сланцев базовыми компонентами. оказываюшими значительное влияние на ход анализа, являются силикаты и графитизированное углеродистое вещество. Они могут быть отделены от анализируемой пробы в виде нерастворившегося остатка или удалены в процессе обработки кислотами и сплавления. Межэлементные влияния компонентов, остающихся в растворе, устраняются путем предварительного сорбционного отделения аналитов от матрицы.

### Определение S, As, Te, Se, Sb, Pb и Cd после обработки проб "царской водкой"

Углеродистое вещество черных сланцев содержит различные соединения серы (включая сульфиды) и другие элементы: As, Pb, Te, Se, Sb, Cd; их содержания часто не превышают мкг/г. Эти элементы можно перевести в растворенное состояние смесью кислот, отделив силикатную часть и органическое вещество. Во избежание потерь при разложении мы использовали обработку проб в закрытых сосудах при температуре 180°C в условиях микроволнового нагрева. Измерение содержаний элементов в полученных растворах проводили методом ЭТААС с использованием метода

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

одной стандартной добавки (Садагов и др., 2022), обеспечивающего учет матричных влияний при определении следов элементов в растворах сложного состава, получаемых, в частности, при разложении геологических материалов. Правомерность применения этого подхода в анализе образцов, исследуемых в настоящей работе, подтверждается совпадением данных, полученных для сланца SBC-1 нами и в рамках международного тестирования (GeoPT, раунд 28). Результаты анализа образцов СЧС-1А, СЛг-1А и SBC-1, сопоставленные с имеющимися аттестованными значениями и литературными данными (Henrique-Pinto et al., 2017), приведены в табл. 3. Следует отметить, что определение указанных элементов на уровне мкг/г и ниже представляет собой достаточно непростую аналитическую задачу. Так, для СОС СЧС-1А и СЛг-1А к настоящему времени аттестованные значения есть только для мышьяка; из 90 геоаналитических лабораторий, участвовавших в анализе образца сланца SBC-1 и применявших в основном метод МС-ИСП, данные по Se и Te представили не более десятка.

#### Определение микрокомпонентов после полного растворения образцов

Полное переведение компонентов образца в раствор включает кислотную обработку (в том числе удаление кремния при обработке силикатов фтористоводородной кислотой), удаление графитизированного остатка высокотемпературным окислительным сплавлением с пероксидом натрия и обеспечивает возможность определения большинства макро- и микроэлементов. В данной работе микро- и редкоземельные элементы определены методами АЭС-ИСП и МС-ИСП

# ТЮТЮННИК и др.

Элемент	Аттестованное значение	Эта работа	(Аношкина и др., 2012)	(Henrique-Pinto et al., 2017)
Ag	$0.47 \pm 0.08$	$0.24 \pm 0.04$	-	$0.39 \pm 0.08$
As	$46 \pm 8$	$44.6 \pm 1.6$	-	$50.3 \pm 2.26$
Au	$2.5 \pm 0.3$	$2.09 \pm 0.47$	_	_
Ba	$376 \pm 46$	$389 \pm 37$	374	_
Be	2.4*	$2.3 \pm 0.3$	2.2	_
Bi	_	$0.28 \pm 0.04$	_	$0.118 \pm 0.004$
Cd	0.4*	$0.42 \pm 0.13$	_	$0.32 \pm 0.02$
Ce	$53 \pm 8$	$62.9 \pm 1.8$	55	_
Со	$20 \pm 3$	$18.9 \pm 0.7$	21	$21.6 \pm 4.16$
Cr	$116 \pm 8$	$117 \pm 5$	120	$105 \pm 2.0$
Cu	$39 \pm 7$	$40.3 \pm 1.5$	44	$42.9 \pm 0.8$
Dv	4.4*	$4.7 \pm 0.22$	3.4	_
Er	2.4*	$2.73 \pm 0.2$	1.9	_
Eu	$1.2 \pm 0.2$	$1.23 \pm 0.07$	1.2	_
Ga	$18 \pm 3$	$18.8 \pm 1.5$	20	_
Gd	$45 \pm 0.8$	$493 \pm 0.20$	4 5	_
Ho	0.92*	$0.92 \pm 0.04$	0.7	_
Hf	$4.7 \pm 0.7$	_	$4.7 \pm 1.5$	_
In	_	$0.076 \pm 0.005$	-	_
La	$28 \pm 5$	$27.8 \pm 0.7$	29	_
Lu	$0.40 \pm 0.07$	$0.42 \pm 0.02$	0 33	_
MnO	$1100 \pm 80$	$1090 \pm 20$	-	_
Mo	0.95*	$1090 \pm 20$ $1.08 \pm 0.2$	_	$0.90 \pm 0.08$
Nh	12 + 2	$1100 \pm 0.2$ $11.2 \pm 0.8$	_	_
Nd	$\frac{12}{25+4}$	$27.8 \pm 1.0$	26	_
Ni	$50 \pm 7$	$49 \pm 2.4$	55	$574 \pm 25$
PaOa	$1150 \pm 70$	$1180 \pm 40$	-	_
Ph	$14.9 \pm 2.8$	$186 \pm 24$	16	_
Pt	0.0022*	$0.0025 \pm 0.0007$	-	_
Pd	0.0022	$0.0023 \pm 0.0007$ $0.0022 \pm 0.0003$	_	_
Pr	6.0023	$7.27 \pm 0.0003$	7.2	_
Rh	$0.20 \pm 0.12$ 112 + 11	112 + 3.9	114	_
Rh	0.001*	$0.0015 \pm 0.0008$	-	_
Ru	-	$0.0015 \pm 0.0000$ $0.0024 \pm 0.0007$	_	_
S	$10200 \pm 500$	$10100 \pm 400$	_	_
S <sub>общ</sub>	18200 ± 500	$0.25 \pm 0.04$	_	$0.00 \pm 0.02$
So	$\frac{1}{20+2}$	$0.23 \pm 0.04$	20	0.90 ± 0.03
Se	20 ± 3	$19.4 \pm 0.3$ 0.40 ± 0.14	20	$0.59 \pm 0.04$
Sm	$54 \pm 0.8$	$0.49 \pm 0.14$ 5 40 ± 0.24	5	0.39 ± 0.04
Sili Sr	$5.4 \pm 0.8$ $142 \pm 15$	$3.49 \pm 0.24$ 133 + 4	1/1	_
	$142 \pm 13$ 0.7*	$155 \pm 4$ 0 51 ± 0 25	$0.7 \pm 0.2$	_
Th	0.7	$0.31 \pm 0.23$ 0.79 ± 0.05	0.7 ± 0.2	_
Te	0.74	$0.79 \pm 0.03$ 0.24 ± 0.03	0.0	$0.171 \pm 0.008$
Th	$71 \pm 11$	$0.24 \pm 0.03$ 76 ± 0.1	75	0.171 ± 0.008
TI TI	/.1 ± 1.1	$0.59 \pm 0.04$	-	_
Tm	0.33*	$0.59 \pm 0.04$ 0.44 + 0.02	0.3	_
III II	$1.55 \pm 0.23$	$1.66 \pm 0.02$	0.3	_
V	$1.05 \pm 0.25$ $122 \pm 15$	$1.00 \pm 0.22$ $113 \pm 2$	125	114 + 2.8
Ŵ	3 2*	3 41 + 0 20	-	
v	26 + 4	$3.71 \pm 0.20$ $271 \pm 1.2$	18	_
Yh	$20 \pm 7$ 27 + 04	$27.1 \pm 1.2$ 2 71 + 0 06	21	_
Zn	$2.7 \pm 0.7$ 97 + 13	$2.71 \pm 0.00$ 95 9 + 1 9	96	_
Zr	$176 \pm 16$	$187 \pm 20$	172	_
			1/2	

Таблица 4. Сравнительные данные о микроэлементном составе образца СЛг-1 (мкг/г)

\* Ориентировочное значение.

Порометр				Элемент			
Парамстр	Au	Pt	Pd	Ir	Rh	Ru	Re
Метод	ЭТААС	МС-ИСП	ЭТААС	МС-ИСП	МС-ИСП	МС-ИСП	МС-ИСП
СЧС-1А	52.9	4.5	2.7	0.2	0.2	1.9	0.5
	56.8	4.8	2.0	0.2	0.3	2.5	0.7
	14.6	6.1	2.8	0.1	0.9	2.6	0.7
	30.5	2.2	2.2	0.2	0.9	1.9	1.6
	39.7	3.7	2.2	0.3	2.1	1.5	0.7
	93.1	2.8	2.3	0.4	1.3	3.4	1.0
	87.1	2.9	3.0	0.3	0.9	3.6	0.8
	20.6	1.4	1.8	0.2	1.1	3.6	1.0
	21.0	1.6	1.9	0.2	0.6	3.9	0.9
Среднее	$46.3\pm18.8$	$3.3 \pm 1.0$	$2.3\pm0.3$	$0.2\pm0.1$	$0.9\pm0.4$	$2.8\pm0.6$	$0.9\pm0.2$
RSD,%	62	47	18	37	61	32	36
СЛг-1А	3800	1.8	1.4	0.4	0.7	2.1	0.4
	2000	2.0	2.1	0.4	1.2	2.3	0.4
	2400	1.7	2.4	0.4	1.0	2.7	0.3
	1800	4.7	2.1	0.3	0.4	1.8	0.5
	1500	3.5	3.1	0.2	0.5	1.5	0.6
	1800	1.6	2.2	0.2	1.3	1.5	0.4
	1800	2.4	2.1	0.2	1.5	1.5	0.4
	2300	2.6	2.3	0.3	3.0	4.0	0.5
	1400	2.5	2.1	0.2	4.0	3.9	0.4
Среднее	$2090\pm470$	$2.5\pm0.7$	$2.2\pm0.3$	$0.3\pm0.1$	$1.5\pm0.8$	$2.4\pm0.7$	$0.4 \pm 0.1$
RSD, %	34	39	19	32	80	42	20

Таблица 5. Результаты определения платиновых металлов, золота и рения в образцах СЧС1-А и СЛг-1А (нг/г)

(табл. 2, 4), серебро – методом ЭТААС (табл. 1, 2, 4). Полученные результаты сопоставлены с данными аттестации СОС, а также немногочисленными опубликованными данными. По ряду элементов (In, Ir, Re, Ru, Se, Te, Tl), представляющих наибольшую сложность для анализа, аттестованные значения и литературные данные практически отсутствуют, и полученные результаты могут быть полезны в качестве ориентира в дальнейших исследованиях.

Определение ЭПГ и золота после концентрирования и отделения матрицы. Наиболее сложным этапом анализа является определение платиновых металлов, включающее отделение матричных компонентов. Результаты анализа приведены в таблице 5. Полученные относительные стандартные отклонения (RSD) для Au, Pt, Rh, Ru, Re определяются качеством подготовки исходных образцов, гомогенностью распределения аналитов и представительностью пробы, а также условиями многооперационной работы с ультранизкими концентрациями элементов. Анализ этих

ГЕОХИМИЯ том 68 № 9 2023

данных важен как для совершенствования аналитических методов, так и для геохимических выводов.

Опубликованные в литературе единичные результаты анализа образцов СЧС-1 и СЛг-1 с использованием различных способов подготовки и определения сопоставлены в табл. 6. Наиболее полные данные получены в работе (Li et al., 1998) при использовании пробы массой 20 г, что обеспечило лучшую воспроизводимость результатов. Авторы этой работы после обжига пробы при 650°С проводили плавку на сульфид никеля, который отделяли, растворяли в 12М НСІ и выделяли ЭПГ и золото соосаждением на теллуре; на этой стадии, возможно, возникли потери рутения и иридия, а также родия. После растворения осадка в HNO<sub>3</sub> определяли ЭПГ и золото методом МС-ИСП. В работе (Валл, Бронникова, 2001) использовали предварительный обжиг 2 г пробы с последующим кислотным растворением и доплавлением нерастворившегося остатка со смесью  $Na_2CO_3 + Na_2O_2$  (1:4). Благородные металлы экстрагировали в толуольный раствор гидрохлорида алкиланилина и ди-н-бутилсульфида, затем

989

платиновых металлов, золота, серебра и рения (нг/г)	Элемент
Результаты определения	;
Таблица 6.	1

Образен	Истоиник				Элел	ент			
Tacudoo		Ag	nY	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Re
C4C-1	Аттестовано	$100 \pm 20$	$100 \pm 20$	1.2*	1.3*	I	I	I	I
	Эта работа	$80 \pm 12$	$46.3\pm18.8$	$3.3 \pm 1.0$	$2.3\pm0.3$	$0.9\pm0.4$	$0.2 \pm 0.1$	$2.8\pm0.6$	$0.9\pm0.2$
	(Li et al., 1998)	I	$101 \pm 9$	$0.41 \pm 0.1$	$1.57\pm0.14$	$0.06\pm0.03$	$0.25\pm0.05$	$0.14\pm0.04$	I
	(Васильева и др., 2018а)	$110 \pm 20$	$120 \pm 20$	<30	$1.6\pm0.5$	<5	<5	<5	I
	(Валл, Бронникова, 2001)	I	Ι	~	$1.2\pm0.12$	<0.2	I	I	I
CJIr-1	Аттестовано	$470 \pm 80$	$2500\pm300$	2.2*	2.3*	1.2*	I	I	I
	Эта работа	$238 \pm 37$	$2090\pm470$	$2.5\pm0.7$	$2.2 \pm 0.3$	$1.5\pm0.8$	$0.3 \pm 0.1$	$2.4\pm0.7$	$0.4\pm0.1$
	(Li et al., 1998)	Ι	$1690 \pm 90$	$1.39\pm0.12$	$1.49\pm0.13$	$0.32\pm0.05$	$0.02 \pm 0.01$	$0.27\pm0.03$	I
	(Васильева и др., 2018а)	$370 \pm 50$	$2600 \pm 200$	<30	$2.4 \pm 0.6$	<5	<5	<5	I
	(Валл, Бронникова, 2001)	Ι	Ι	$2.6\pm0.4$	$2.5\pm0.44$	$1.8\pm0.34$	I	I	I
SBC-1	(Webb et al., 2011)**								
	C40	650	Ι	I	I	I	I	I	12
	C51	10	Ι	I	I	I	I	I	11
	C63	Ι	13	Ι	I	I	I	Ι	I
	C70	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι	9.1
	C71	I	8300***	I	I	I	8.6	I	I
	C79	150	Ι	I	I	I	I	I	I
	C87	140	4	1	2	1	$0.0001^{***}$	$0.001^{***}$	7
	C90	220	18	I	15	I	I	I	I
	Эта работа $(n = 3)$	120	6.6	1.8	3.3	1	0.48	2.12	$9.88\pm0.68$
TDB-1	Аттестовано	500*	$6.3\pm1.0$	$5.8 \pm 1.1$	$22.4 \pm 1.4$	0.7*	$0.15^{*}$	0.3*	(0.57 - 1.31)
	$\Im$ ta paбora ( $n = 10$ )	$180 \pm 50$	$6.0 \pm 0.6$	$5.4 \pm 0.5$	$21.4\pm1.6$	$0.9\pm0.3$	$0.4 \pm 0.1$	$0.4\pm0.1$	$1.35\pm0.07$
* Cimaro	чные ланные						-		

лиравочные данные.

\*\* C40-C90 – шифры лабораторий.

\*\*\* Скорее всего, ошибочно приведены единицы измерения.

(0.57–1.31) – диапазон значений в базе Georem (http://georem.mpch-mainz.gwdg.de).

– Нет данных.

ТЮТЮННИК и др.

анализировали экстракт методом ЭТААС; круг определяемых элементов был ограничен возможностями метода детектирования. Приведены также данные прямого анализа образцов методом САЭС с дуговым разрядом (навеска 0.15 г) (Васильева и др., 2018а). Обращает на себя внимание, что прямой анализ порошковых проб (без химической подготовки), несмотря на небольшую навеску, обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов. Рассмотренные собственные и литературные данные позволяют предположить, что полученный разброс данных обусловлен в значительной степени сложностью химической подготовки образцов с низкими содержаниями и отчасти - природной дисперсией.

В качестве дополнения в табл. 6 приведены данные для образца SBC-1, полученные в рамках международного тестирования, и наши результаты для этого образца, а также результаты определения благородных металлов и серебра в образце TDB-1 (диабаз), который был использован для контроля правильности анализа.

#### выводы

Предложена схема определения микроэлементного состава черных сланцев, включающая различные варианты химической подготовки проб к анализу и комплекс инструментальных методов определения следов элементов. Схема апробирована на примере анализа стандартных образцов состава черных сланцев СЧС-1А и СЛг-1А.

Полученные результаты демонстрируют эффективность предлагаемого комплекса определения 54 микроэлементов, в том числе пяти ЭПГ, Au и Ag. Определение ряда "трудных" элементов (Rh, Ru, Ir, Re, Se, Te, Sb) подтверждается согласованными данными, полученными независимыми аналитическими методами при использовании разных способов химической пробоподготовки.

Приведенные данные охарактеризованы метрологически, удовлетворительно согласуются с опубликованными данными и существенно их дополняют. Представленная детальная информация о составе стандартных образцов черных сланцев необходима, в частности, для реализации возможностей прямых аналитических методов: сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (СЭМ-РСМА, САЭС), а также аналитического контроля результатов, получаемых инструментальными методами анализа, использующих химическую пробоподготовку (ААС, АЭС-ИСП, МС-ИСП и др.).

Авторы выражают искреннюю признательность научному редактору В.П. Колотову и рецензенту д. т. н. И.Е. Васильевой за обсуждение статьи и полезные рекомендации по ее подготовке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аношкина Ю.В., Асочакова Е.М., Бухарова О.В., Тишин П.А. (2012) Усовершенствование схем химической пробоподготовки углеродистых пород с последующим анализом высокозарядных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Вестник Томского государственного университеma. (359), 178-181.

Валл Г.А., Бронникова Н.А. (2001) Исследование аналитической проблемы определения элементов платиновой группы в черных сланцах. *Аналитика и контроль.* **5**(3), 245-252.

Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я., Баранова Н.Н., Козеренко С.В., Галузинская А.Х., Сафронова Н.С., Банных Л.Н. (1994) О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород. *Геохимия*. (6), 814-823.

Васильева И.Е. (2013) Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред. Иркутск.

Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филипченко Ю.А. (2010) Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т. Аналитика и контроль. **14(**1), 245-252.

Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А. (2018а) Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии. Геология и геофизика. **59**(8), 1238-1253.

Васильева И. Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А. (2018б) Определение благородных металлов в геологических пробах четырех золоторудных месторождений северо-востока России. *Журнал аналитической химии*. **73**(6), 433-445.

Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Развозжаева Э.А. (2012) Благородные металлы в нерастворимом углеродистом веществе черносланцевых пород и руд по данным прямого атомно-эмиссионного анализа. *Геохимия.* (9), 860-866.

Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Razvozzhaeva E.A. (2012) Noble metals in the insoluble carbonaceous substance of black shales and ores: direct atomic emission data. *Geochem.Int.* **50**(9), 771-776.

Гаврилов А.М., Кряжев С.Г. (2008) Минералого-геохимические особенности руд месторождения Сухой Лог. *Разведка и охрана недр.* (8), 3-16.

Гребнева-Балюк О.Н., Кубракова И.В. (2020) Определение элементов платиновой группы в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: возможности и ограничения. *Журнал аналитической химии*. **75**(3), 195-208.

Дистлер В.В., Юдовская М.А., Развозжаева Э.А., Мохов А.В., Трубкин Н.В., Митрофанов Г.М., Немеров В.К. (2003) Новые данные по платиновой минерализации золотых руд месторождения Сухой Лог

(Ленский золоторудный район, Россия). ДАН **393**(4), 524-527.

Додин Д.А., Чернышов Н.М., Додина Т.С., Золоев К.К., Поляков Г.В. (2005) Новые нетрадиционные типы платиносодержащих месторождений. Результаты и направления работ по программе "Платина России". Платина России. Т.VI (Под ред. Додина Д.А., Чернышова Н.М.) М.: ООО "Геоинформмарк". 245-310.

Кубракова И.В., Набиуллина С.Н., Тютюнник О.А. (2020) Определение ЭПГ и золота в геохимических объектах: опыт использования спектрометрических методов. *Геохимия*. **65**(4), 328-342.

Kubrakova I.V., Nabiullina S.N., Tyutyunnik O.A. (2020) Au and PGE determination in geochemical materials; experience in applying spectrometric techniques. *Geochem. Int.* **58**(4), 377-390.

Кубракова И.В., Никулин А.В., Кощеева И.Я., Тютюнник О.А. (2012) Платиновые металлы в окружающей среде: содержание, определение, поведение в природных системах. *Химия в интересах устойчивого развития*. (6), 645-656.

Моходоева О.Б., Никулин А.В., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. (2012) Новый комбинированный метод ЭТААС определения следов платины, палладия и золота в природных объектах. *Журн. аналитической химии.* **67**(6), 589-594.

Ненахов В.М., Золотарева Г.С., Дубков А.А. (2021) Черные сланцы сухоложского типа и их благороднометальный потенциал: современное состояние изученности, технологические реалии и перспективы. Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. (1), 53-64.

Петров Л.Л. (1999) Обеспечение достоверности аналитической информации в геохимии на основе разработки и применения многоэлементных стандартных образцов состава. Дис., д. х. н. Иркутск. Институт геохимии им. А.П. Виноградова. 517 с.

Подгаецкий А.В., Черепанов А.А. (2014) Комплексный анализ черносланцевых пород Дальнего Востока как перспективного благороднометального сырья. *Руды и металлы.* (2), 65-74.

Проценко В.Ф. (2012) Минерагения черносланцевых толщ. Ташкент: ГП "Научно-исследовательский институт минеральных ресурсов", 264 с.

Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Цыханский В.Д., Васильева И.Е., Прокопчук С.И. (2002) Платина в углеродистом веществе руд месторождения Сухой Лог. *Геология и геофизика.* **43**(3), 286-296. Садагов Ю.М., Тютюнник О.А., Кубракова И.В., Садагов А.Ю. (2022) Учет матричных эффектов при спектрометрическом определении следов элементов с использованием метода одной стандартной добавки. *Журн. аналитической химии.* **77**(6), 563-568.

Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Аносова М.О., Кубракова И.В. (2020) Определение следовых содержаний элементов платиновой группы и золота в ультраосновных породах с использованием сорбентов AG-х8 и Ln-resin методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Журн. аналитической химии.* **75**(6), 527-536.

Черепанов А.А., Бердников Н.В., Гайдашев В.В. (2015) Влияние различных методов пробоподготовки на результаты анализа содержаний благородных металлов в углеродистых породах Буреинского массива (Дальний Восток России). *Тихоокеанская геология*. **34**(4), 79-85.

Distler V.V., Yudovskaya M.A., Mitrofanov G.L., Prokof'ev V.Yu., Lishnevskii E.N. (2004) Geology, composition, and genesis of the Sukhoi Log noble metals deposit. *Ore Geol. Rev.* **24**(1–2), 7-44.

Henrique-Pinto R., Barnes S.-J., Savard D.D., Mehdi S. (2017) Quantification of Metals and Semimetals in Carbon-Rich Rocks: A New Sequential Protocol Including Extraction from Humic Substances. *Geostand. Geoanalytical Res.* **41**(1), 41-62.

Juvonen R., Lakomaa T., Soikkeli L. (2002) Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples. *Talanta*. **58**, 595-603.

Li C.S., Chai C.F., Li X. and Mao X. (1998) Determination of platinum group elements and gold in two Russian candidate reference materials SCHS-1 and SLg-1 by ICP-MS after fire assay preconcentration. *Geostandards Newsletter*. (22), 195-197.

Mitkin V.N., Galizky A.A., Korda T.M. (2000) Some observations on the Determination of Gold and the Platinum-Group Elements in Black Shales. *Geostand. Geoanalytical Res.* **24**(2), 227-240.

Petrov L.L., Kornakov Y.N., Korotaeva I.Ia., Anchutina E.A., Persikova L.A., Susloparova V.E., Fedorova I.N., Shibanov V.A. (2004) Multi Element Reference Samples of Black Shale. *Geostand. Geoanalytical Res.* 28(1), 89-102.

Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Wilson S.A. (2011) GeoPT28 – An International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report in round 28 (Shale, SBC-1)/January 2011. http://www.geoanalyst.org/wpcontent/uploads/2017/10/GeoPT28\_Final\_report.pdf