

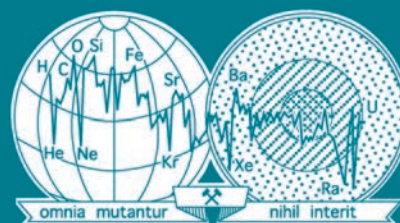
ISSN 0016-7525

Том 68, Номер 11

Ноябрь 2023



ГЕОХИМИЯ



www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 11, 2023

Источник и условия генерации гранитоидных расплавов в архейских чарнокит-эндербитовых комплексах Карелии (на примере массива Поньгома-Наволоок) <i>В. М. Козловский, Е. Б. Курдюков, М. А. Якушик, В. В. Травин, Т. Ф. Зингер, А. И. Якушев, М. М. Фугзан, Т. И. Кирилова, С. А. Ушакова</i>	1113
Геохимия пород редкометального месторождения Нескевара щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви, Кольский полуостров <i>Н. В. Сорохтина, Т. А. Липницкий, А. В. Жилкина, А. И. Якушев, Н. Н. Кононова</i>	1133
Изотопный ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) анализ малых количеств карбонатов в силикатных породах методом CF IRMS <i>Е. О. Дубинина, Ю. Н. Чижова, С. А. Коссова</i>	1161
К литогеохимической реконструкции возможных “геодинамических” типов гранитов-источников обломочного материала аркозов <i>А. В. Маслов, В. Н. Подковыров</i>	1175
Роль биогеохимических процессов при обезжелезивании подземных вод <i>З. Н. Литвиненко, Л. М. Кондратьева</i>	1195
Биогеохимическая оценка токсичности и радиоэкологическая опасность трансграничной реки Кара-Балта <i>Б. М. Дженбаев, В. П. Солодухин, Б. К. Калдыбаев, Б. Т. Жолболдиев, С. Г. Ленник, М. А. Севериненко, У. Ж. Кармышева</i>	1205

ИСТОЧНИК И УСЛОВИЯ ГЕНЕРАЦИИ ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВОВ В АРХЕЙСКИХ ЧАРНОКИТ-ЭНДЕРБИТОВЫХ КОМПЛЕКСАХ КАРЕЛИИ (НА ПРИМЕРЕ МАССИВА ПОНЬГОМА-НАВОЛОК)¹

© 2023 г. В. М. Козловский^{a, b, *}, Е. Б. Курдюков^{a, **}, М. А. Якушик^{a, c}, В. В. Травин^{d, e},
Т. Ф. Зингер^f, А. И. Якушев^a, М. М. Фугзан^g, Т. И. Киризова^g, С. А. Ушакова^h

^aИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии,
Старомонетный пер., д. 35, Москва, 119017 Россия

^bРоссийский Государственный геологоразведочный университет, ул. Миклухо-Маклая, д. 23, Москва, 117997 Россия

^cИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,
ул. академика Осипяна, д. 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^dИнститут геологии Карельского научного центра РАН, ул. Пушкинская, д. 11, Петрозаводск, 185910 Россия

^eПетрозаводский Государственный университет, просп. Ленина, д. 3, Петрозаводск, 185910 Россия

^fИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, д. 2, С.-Петербург, 199034 Россия

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

^hМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

*e-mail: bazily.koz@gmail.com

**e-mail: e-kurdukov@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023 г.

После доработки 07.04.2023 г.

Принята к публикации 14.04.2023 г.

Детально исследованы породы архейского чарнокит-эндербитового комплекса Поньгома-Наволока в северной Карелии, сохранившиеся практически не измененными в жестком блоке среди палеопротерозойских зон пластических деформаций и метаморфизма. Геохимические и изотопно-геохимические особенности пород массива указывают на то, что протолитом, из которого происходило выплавление кислого расплава, близкого по составу к эндербитам главной фазы внедрения массива, могли служить амфиболиты. Образование расплава происходило под воздействием флюидов, обогащенных соединениями Na, K и SiO₂, а последующая чарнокитизация эндербитов — под воздействием флюидов, обогащенных соединениями K и SiO₂. Методами физико-химического моделирования было определено, что выплавление кислого расплава из амфиболитового протолита проходило на глубине около 45 км ($P = 14.8$ кбар; $T = 1030–1080^{\circ}\text{C}$) под воздействием водно-углекислотно-солевых флюидов. Сравнение P - T -условий гранулитового метаморфизма метабазитов и P - T -условий генерации эндербитового расплава показало, что архейский гранулитовый метаморфизм в Беломорском поясе северной Карелии имеет не региональную, а контактовую природу и обусловлен термальным воздействием эндербитового массива. Ортогнейсы в обрамлении массива Поньгома-Наволока наследуют геохимические особенности неразгнейсованных и неметаморфизованных эндербитов. Это указывает на то, что эндербиты, аналогичные массиву Поньгома-Наволока, могли служить протолитом для некоторых разновидностей ортогнейсов.

Ключевые слова: гранулитовый метаморфизм, эндербиты, чарнокиты, амфиболиты, Беломорский подвижный пояс

DOI: 10.31857/S0016752523090066, **EDN:** WNPTIW

ВВЕДЕНИЕ

Архейские чарнокит-эндербитовые комплексы, образующие массивы и купола в пределах областей высокотемпературного (гранулитового) метаморфизма являются характерными структур-

ными элементами докембрийских мобильных поясов. Они известны и детально изучены в Беломорско-Лапландском подвижном поясе на Фенноскандинавском щите (Перчук и др., 1999, 2006; Король, 2005, 2018), в гранулитовом поясе Лимпопо, расположенном между кратонами Каапваль и Зимбабве в южной Африке (Smit et al., 2011; Перчук и др., 2006), в Шарыжалгайском выступе Сибирского кратона (Петрова, Левицкий, 1984) и

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752523090066 для авторизованных пользователей.

во многих других древних кристаллических комплексах. Их изучение объясняет многие вопросы, связанные с эволюцией континентальной коры в докембрии. Однако, интенсивно проявленные метаморфические процессы, связанные с протерозойской и более поздней тектонической активизацией архейских кратонов, часто уничтожают первичные высокотемпературные парагенезисы. В палеопротерозойских зонах деформаций повторный метаморфизм обычно приводит к частичному уничтожению признаков магматической природы пород чарнокит-эндербитовых комплексов. Поэтому для изучения таких комплексов особенно важны именно те редкие объекты, на которых сохранились первичные минеральные ассоциации и геологические соотношения архейских пород.

На территории Беломорского подвижного пояса северной Карелии (далее БПП) известно много архейских чарнокит-эндербитовых комплексов (Король, 2005, 2018). При этом в большинстве из них минеральные ассоциации, отвечающие пику архейского гранулитового метаморфизма, сохранились очень плохо. Наилучшая сохранность архейских высокотемпературных ассоциаций отмечается в массиве Поньгома-Наволока, расположенном в Кемском сегменте БПП в 6 км к юго-востоку от устья реки Поньгома (электронное приложение supplementary-1), и в Карецком массиве южного Беломорья. В этой статье мы попытаемся ответить на следующие вопросы, касающиеся природы архейских чарнокит-эндербитовых комплексов Беломорья на примере массива Поньгома-Наволока: (1) выявление вероятного источника расплавов, сформировавших эндербиты главной фазы внедрения массива, (2) определение физико-химических условий формирования этих расплавов и (3) сопоставление этих данных с составом и условиями метаморфизма вмещающих пород.

ГЕОЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАССИВА ПОНЬГОМА-НАВОЛОК

Массив Поньгома-Наволока (обнаженная часть $\approx 1 \times 2$ км) открыт Л.А. Косым, К.М. Кошицем и Н.Г. Судовиковым при геологической съемке 1935 г. (Косой, 1936; Судовиков, 1937). Геологическое строение, петрология пород массива и его возраст являются темой многочисленных публикаций (Судовиков, 1939; Шуркин, 1980; Зингер и др., 1993, 1994; Zinger et al., 1996, 1999; Байкова, 2001, 2005; Другова, 1977, 1996, 1997; Стенарь, Володичев, 1970; Володичев, 1975; Степанов, Слабунов, 1994; Король, 2009, 2011, 2018; Левченков и др., 1996; Левский и др., 2009). Геологические карты массива публиковались в разное время (Судовиков, 1937; Шуркин, 1980; Zinger et al., 1996; Степанов, Слабунов, 1994); но наиболее полная геологическая карта массива и его

метаморфического обрамления была составлена В.М. Козловским, В.В. Травиным, Т.Ф. Зингер на основе полевых работ 2017–2019 г. (Козловский и др., 2021; электронное приложение supplementary-2).

Массив Поньгома-Наволока представляет собой фрагмент жесткого архейского блока, ограниченный с северо-запада и юго-востока палеопротерозойскими зонами пластических деформаций (ductile shear zone; Ramsay, Huber, 1987) и высокобарического метаморфизма (электронное приложение supplementary-2). Породы массива слабо подвержены процессам рассланцевания и разгнейсования, характерным для зон палеопротерозойского высокобарического метаморфизма. На большей части массива (за исключением краевых частей, примыкающих к зонам пластических деформаций), интрузивные породы массива сохранили структуры, минеральные ассоциации и химический состав архейских магматических пород.

Массив имеет двухфазное строение. Главная фаза представлена двупироксеновыми эндербитами ($Pl + Cpx + Opx + Qtz + Ilm \pm Amph \pm Bt$). Наиболее распространены мезократовые разновидности эндербитов, в которых присутствуют единичные линзы размером 0.2×1.5 м меланократовых эндербитов, незначительно обогащенных темноцветными минералами и обедненные плагиоклазом. Обогащенные плагиоклазом лейкократовые эндербиты формируют серию ветвящихся жильных тел. Время внедрения двупироксеновых эндербитов главной фазы, определенный по длиннопризматической генерации цирконов-I, с осцилляторной зональностью, составляет 2728 ± 21 млн лет (Левченков и др., 1996). Более поздняя фаза представлена дайками северо-восточного и северо-западного простирания мелкозернистых и пегматоидных биотитсодержащих чарнокитов мощностью 0.2–3 м и протяженностью 10–30 м, локализованных преимущественно в центральной части массива. В местах кучного скопления даек чарнокитов эндербиты подвержены метасоматическим преобразованиям и перекристаллизации. Это выражается в образовании межзерновых кайм калиевого полевого шпата по плагиоклазу, формировании новообразованного клинопироксена по магматическому клинопироксену и ортопироксену, образовании кайм биотита по ортопироксену, кайм амфибола по темноцветным минералам. В эндербитах с этим процессом связано формирование второй генерации циркона-II – округлой формы с редуцированной осцилляторной зональностью. Возраст этой генерации циркона составляет 2718 млн лет (Левченков и др., 1996).

Наименее изученная третья интрузивная фаза представлена мелкими телами (3–10 м) крупнозернистых или пегматоидных биотитовых гранитов изометричной или жильной формы, преимущественно в восточной и центральной части массива.

ва. Граниты прорывают эндербиты первой фазы, а вокруг тел гранитов в эндербитах повсеместно развиваются зоны калишпатизации.

В восточной части массива расположены крупные пластообразные блоки метабазитов мощностью 10–30 м и протяженностью от 50 до 800 м. Простираание самих блоков и гнейсовидных текстур в них ориентировано в северо-западном направлении, согласно простираанию главных структурных элементов комплексов, слагающих БПП. Некоторые блоки разбиты на отдельные линзовидные фрагменты. Крупные размеры, выдержанность простираания и отсутствие следов ротации не позволяют рассматривать эти блоки как типичные ксенолиты, поднятые с глубины. Вероятно, они являлись фрагментами стенок или кровли магматической камеры, оторванные расплавом и погруженные в массив без масштабного перемещения по магматическому каналу.

Метабазиты представляют собой архейские амфиболиты ($Amph + Pl + Qtz$), возраст которых не моложе 2.85 ± 0.01 млрд лет (Слабунов, 2008). На эти амфиболиты наложены две более поздние метаморфические ассоциации. Первая – высокотемпературная гранулитовая ассоциация ($Opx + Cpx + Pl + Qtz$) – связана с температурным воздействием на амфиболиты интрузии архейских эндербитов; вторая – высокobarическая экологитоподобная ассоциация ($Grt + Cpx + Pl + Qtz$) – связана с преобразованием метабазитов в ходе формирования палеопротерозойских зон пластического течения в обрамлении массива.

В блоках метабазитов выявлен проградный тренд метаморфических преобразований от амфиболитовой до гранулитовой фации. Они начинаются ассоциацией клинопироксеновых амфиболитов, соответствующих температурам $T = 690–760^\circ\text{C}$ и давлениям $P = 8.3–10.0$ кбар, тогда как пику метаморфизма отвечают двупироксен-плаггиоклазовые гранулиты ($T = 830–910^\circ\text{C}$, $P = 10.3–11.0$ кбар) (Козловский и др., 2022). Гранулитовые ассоциации образуют в метабазитах домены, размером 1–5 мм с равномернозернистой (роговиковой) структурой. Наличие такой структуры и ряд других характерных особенностей метабазитов впервые позволили Г.М. Друговой (1996) при исследовании основных гранулитов Тупой губы в Чупинском сегменте БПП предположить их контактово-метаморфическую природу. Следует отметить, что в окружающих массив метаморфических толщах и в блоках метабазитов внутри массива не выявлено признаков гранулитового метаморфизма и мигматизации². В блоках метабазитов также отсутствуют признаки флюидного воздействия эндербитов.

² Единичные находки орто- и клинопироксена, обнаруженные Г.М. Друговой на о. Белужья Луда, расположенном в 7 км к северо-западу от массива Поньгома-Наволока (1996), вероятно, являются реликтовыми зернами.

Массив Поньгома-Наволока пересекается дайками гранатовых метагabbро. Этот дайковый комплекс хорошо известен в пределах БПП. Возраст внедрения даек этого комплекса в Чупинском сегменте БПП составляет 2177 ± 11 млн лет, а возраст высокobarического метаморфизма, наложенного на них – 1880–1890 млн лет (Скублов и др., 2013). При высокobarическом метаморфизме в дайках гранатовых метагabbро и в блоках метабазитов формируется одинаковая и очень характерная пятнистая текстура, выраженная в крупных (до 20–25 мм) изометричных гломеропорфировых сростках новообразованных граната и клинопироксена. При этом ортопироксен замещается гранатом³. Крупные сростки граната группируются вдоль отдельных направлений, субпараллельных северо-восточному простираанию зоны пластического течения в центральном домене. В этом случае метабазиты приобретают прожилковую текстуру⁴. Таким образом, экологитоподобная ассоциация $Grt + Cpx + Pl + Qtz$ развивалась как по архейским амфиболитам, так и по секущим массив палеопротерозойским дайкам метагabbро. Кроме того, апоамфиболитовые $Grt + Cpx + Pl + Qtz$ экологитоподобные породы широко распространены во внешнем метаморфическом обрамлении массива Поньгома-Наволока и в других районах БПП, где эти породы отчетливо диагностируются по характерной пятнистой и прожилковой текстуре. Следовательно, ассоциацию $Grt + Cpx + Pl + Qtz$ следует рассматривать как результат регионального палеопротерозойского метаморфизма. В эндербитах воздействие этого метаморфизма проявилось лишь в краевых разгнейсованных частях массива, где на ассоциацию эндербитов $Opx + Cpx + Pl + Qtz$ наложилась ассоциация $Bt + Grt + Pl + Qtz$, аналогичная ортогнейсам в метаморфическом обрамлении массива.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВОВ ПОРОД

Содержания порообразующих компонентов определялись в ЦКП ИГЕМ РАН методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (XRF) на вакуумном спектрометре последовательного действия модель Axios производства компании PANalytical (Нидерланды). Спектрометр снабжен рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh – анодом. Максимальное напряжение на трубке 60 кВ, максимальный анодный ток 160 мА. Анализ выполнен по методике 439-PC NCAM ВИМС 2010. Подготовка препаратов для

³ Неравновесность граната и ортопироксена в этих породах была установлена Г.М. Друговой и др. (1977).

⁴ Весьма характерный и локальный стиль наложения палеопротерозойского метаморфизма на архейские метабазиты позволяют проводить их отдельно опробование в полевых условиях, что существенно более затруднительно в гнейсовых комплексах.

анализа выполнена по технологии боратного плавления. Погрешность результатов анализа соответствует III категории точности количественного анализа по ОСТ РФ 41-08-205-04. Содержание железа вне зависимости от действительного валентного состояния представлено в суммарной форме оксида $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$.

Содержание редких и редкоземельных элементов определялись методом масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой (ICP-MS) в Аналитическом центре Института геологии КарНЦ РАН (г. Петрозаводск, Карелия, Россия) на квадрупольном масс-спектрометре X-SERIES 2 (Thermo Fisher Scientific) с использованием методики, описанной в (Светов и др., 2015). Навеска пробы массой 100 мг, истертой до пудры, подвергалась разложению путем кислотного вскрытия в открытой системе. Калибровка чувствительности прибора по всей шкале масс осуществлялась с помощью стандартных 68-элементного раствора (ICP-MS-68A-A) и 13-элементного ICP-MS-68A-B) компании High-purity Standards, включающих все анализируемые в пробах элементы. Для контроля качества измерений и учета дрейфа чувствительности прибора анализы проб чередовались с анализами стандартного образца с периодичностью 1 : 15–1 : 20. В качестве стандартных использовались аттестованные образцы СГД-2А, С-1412, BVHO-2, разложенные с серией исследуемых проб. Для большинства элементов погрешность анализа составляла менее 7 отн. %, для Co, Ni, Y, Ta – 7–12 отн. %.

Изотопные исследования были проведены в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГЕОХИ РАН. Определение концентраций Rb, Sr, Sm и Nd проведено методом изотопного разбавления (ID) (Костицын, Журавлев, 1987). Для этого в предварительно растертые навески проб добавляются взвешенные количества растворов смешанных трасеров ^{87}Rb – ^{84}Sr и ^{149}Sm – ^{150}Nd . Подготовленные таким образом пробы разлагаются в смеси азотной и плавиковой кислот. На первом этапе на фторопластовых колонках с ионнообменной смолой DowexW 50 $\times$ 8 выделялись Rb, Sr и фракция редкоземельных элементов (РЗЭ). Выделение проводилось методом ступенчатого элюирования 2.2 н HCl (для Rb) и 4.0 н HCl (для Sr и РЗЭ). Sm и Nd извлекались из фракции РЗЭ на полиэтиленовых колонках с ионнообменной смолой Ln-спес ступенчатым элюированием 0.15 н HCl, 0.3 н HCl и 0.7 н HCl.

Измерение изотопных составов Rb, Sr, Sm и Nd проводили на девятиколлекторном масс-спектрометре Triton в статическом режиме. Коррекция на изотопное фракционирование стронция производится с помощью нормализации измеренных значений по отношению $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} \equiv 0.1194$. Нормализованные отношения приводятся к зна-

чению $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71024$ в международном изотопном стандарте SRM-987. При обработке результатов производилось нормирование (для изотопов неодима – по изотопному отношению $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, для самария – по $^{152}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$), более подробно методика измерений рассмотрена в работе (Ревяко и др., 2012). Среднее значение изотопного состава неодима для стандарта JNdi-1 (Tanaka et al., 2000) за период проведения исследований составило: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512114 \pm 6$ (2 σ ; N = 10). Холостое измерение Sm/Nd изотопного отношения принимается равной 0.1% значения. Уровень холостого опыта за время исследований составлял 0.4нг Rb и 0.8нг Sr, 0.01нг, для Sm, 0.001нг Nd. Измерение для $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ изотопных отношений проведено с точностью ± 0.1 , и $\pm 0.005\%$ (2 σ) для $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ изотопных отношений.

Построение изохронных зависимостей и расчет возраста пород осуществляется по программе ISOPLOT (Ludwig, K.R., 2003). При расчете величин $\epsilon\text{Nd}(t)$ и первичного отношения ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀ использованы следующие константы распада: $\lambda^{87}\text{Rb} = 1.42 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$, $\lambda^{147}\text{Sm} = 6.54 \times 10^{-12} \text{ год}^{-1}$ и современные характеристики однородного хондритового резервуара (CHUR) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512638$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1967$ по (Jacobsen, Wasserburg, 1984). Характеристики деплетированной мантии – $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.513151$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.21365$ взяты из (Goldstein, Jacobsen, 1988).

Таблицы с результатами анализов XRF и ICP-MS составов пород приведены в сопроводительных электронных приложениях supplementary-3 и supplementary-4.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭНДЕРБИТОВ, ЧАРНОКИТОВ, ОСТАНЦОВ МЕТАБАЗИТОВ И ГНЕЙСОВ В ОБРАМЛЕНИИ МАССИВА ПОНЬГОМА-НАВОЛОК

На диаграмме в координатах $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ – $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (Frost et al., 2001) эндробиты и чарнокиты массива Поньгома-Наволоки соответствуют полю I-гранитов (рис. 1б), что предполагает для них магматический протолит, вероятно, базитового состава. Причем, более кальциевые и менее щелочные эндробиты расположились в поле умеренной глиноземистости, тогда как чарнокиты характеризуются более высокой глиноземистостью. Согласно диаграмме SiO_2 – $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ (рис. 1а) чарнокиты обладают заметно большей железистостью, чем эндробиты.

Амфиболиты, встреченные в блоках внутри массива, и близкие к ним по составу амфиболиты в его метаморфическом обрамлении, слагают в пределах БПП протяженные области, интерпре-

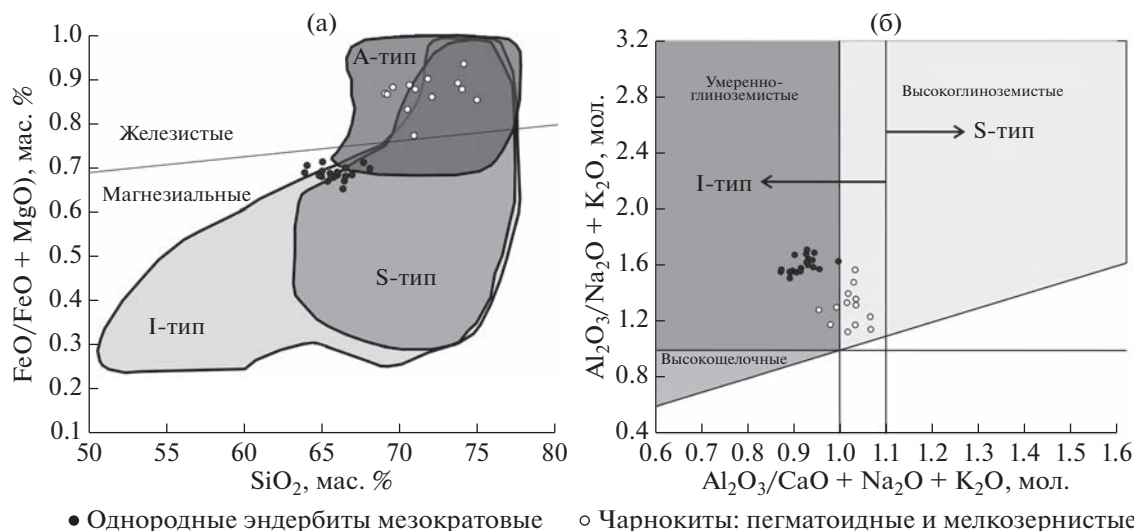


Рис. 1. Составы пород массива Поньгома-Наволока на дискриминационных диаграммах для гранитоидов (Frost et al., 2001).

тируемые как архейские зеленокаменные пояса (Слабунов, 2008). Парные логарифмические соотношения петрогенных и малых элементов (Mg-Fe, Ca-Fe, Mn-Fe, Zn-Fe, Ni-Fe, Sc-Fe, Ti-Fe, Co-Ni, Sr-Ba, Zr-Nb, Zn-Ti, Ti-V, P-Nb, P-PЗЭ) в амфиболитах из блоков и в эндербитах (рис. 2) показывают, что составы мезократовых эндербитов главной интрузивной фазы массива и составы амфиболитов следуют единым корреляционным линиям. Эндербиты по сравнению с амфиболитами обеднены Fe, Mg, Mn, Ca, Ti, Ni, Co, Sc, Zn, V, но обогащены PЗЭ, Sr, Ba, Zr, Nb, P.

Итак, составы эндербитов и амфиболитов отвечают закону рэлеевского фракционирования в закрытой системе в отношении указанных компонентов, что указывает на их генетическое родство. Лейкократовые и меланократовые эндербиты иногда имеют тенденцию отклоняться от корреляционных линий в отношении ряда элементов. Эти отклонения, предположительно, могут быть связаны с изменением состава пород в результате позднемагматических и послемагматических процессов.

Поведение Si, Na, K существенно отличается от других порообразующих катионов. По отношению к амфиболитам, эндербиты существенно обогащены Si, Na, K; в отношении этих элементов корреляционные зависимости амфиболиты-ендербиты не формируются. Однако породы массива — лейкократовые, мезократовые и меланократовые эндербиты формируют отчетливые корреляционные зависимости, в которых амфиболиты не участвуют. Si образует отчетливые отрицательные корреляции с Fe, Mg, Ca, Mn, Ti, Na и положительную — с K. При этом намечается слабая положительная корреляция Na с Al и отрицательная K с Al (рис. 3а–3и).

Установленные две группы корреляционных зависимостей, вероятно, указывают нам на два процесса, определявших формирование пород массива Поньгома-Наволока. Наиболее ранний процесс — неизохимическое выплавление эндербитов из предполагаемого амфиболитового протолита в результате взаимодействия с метаморфическим флюидом, обогащенным соединениями K, Na и SiO_2 . Более поздний процесс — кристаллизация и дифференциация эндербитового расплава в магматической камере. Так как этот процесс не был связан с амфиболитовым протолитом, составы амфиболитов (черные квадраты на рис. 3) лежат в стороне от корреляционных линий. Ранние дифференциаты — меланократовые эндербиты — обогащены темнокрасными минералами, содержат бедный ортоклазовый составляющей более основной плагиоклаз. В поздних дифференциатах — лейкократовых эндербитах — уменьшается доля плагиоклаза и возрастает доля калиевого полевого шпата и кварца.

Вероятным источником вещества для чарнокитов могли служить эндербиты главной фазы массива. Напомним, что чарнокитовые дайки маломощны, всегда локализованы внутри массива эндербитов, не выходя во вмещающие породы. Парные логарифмические соотношения некогерентных элементов, например, Y-Nb, Ti-Nb, Ti-Y, Y-(сумма PЗЭ), Y-Yb, P-(сумма PЗЭ), P-La и др. в эндербитах и чарнокитах показывают, что составы этих пород хорошо ложатся на единые линии корреляции (рис. 4а–4г).

Это указывает на то, что, чарнокиты и эндербиты могли эволюционировать из одного источника. Между этими породами наблюдаются хорошие положительные корреляции Si-K, Al-Na и Ca-Mg и отрицательные — Si-Na и Al-K (рис. 4д–4и). При

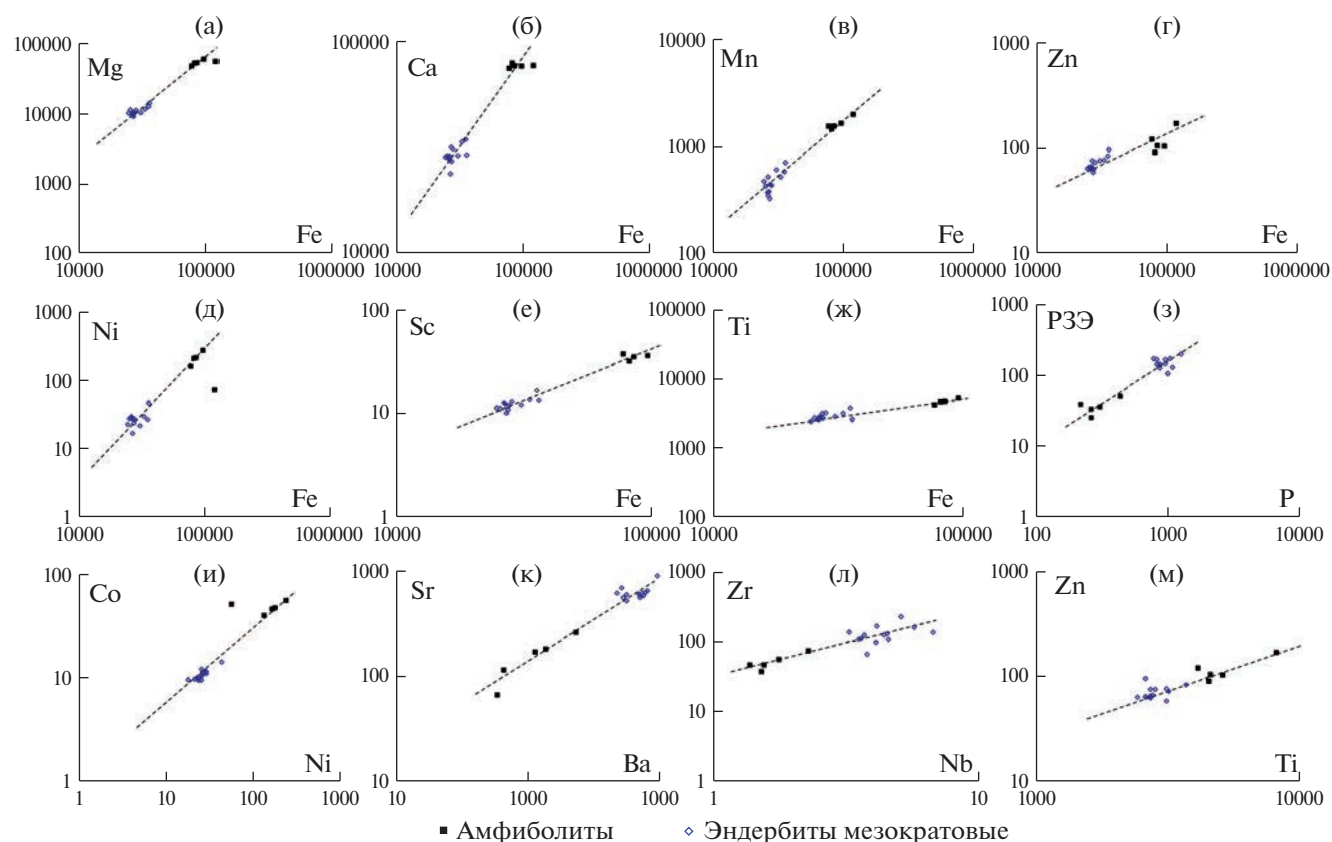


Рис. 2. Парные логарифмические соотношения породообразующих и редких элементов (ppm) в амфиболитах и эндебитах массива Поньгома-Наволока, иллюстрирующие их генетическое родство. Пунктиром показаны корреляционные линии.

этом, внутри каждой группы пород, и в эндебитах и в чарнокитах наблюдаются отрицательные корреляции Si-Al, Si-Fe, Si-Mg, Si-Ca; но между эндебитами и чарнокитами корреляции нарушены (рис. 4к–4м). Чарнокиты незначительно обогащены Si по отношению к эндебитам. Объяснить эти соотношения можно плавлением эндебитов с привнесением Si и K метаморфическим флюидом и комплементарным выносом Ca, Mg и, возможно, Fe. Это выражено в исчезновении клинопироксена, увеличении количества микроклина в чарнокитах, где основными Fe-Mg минералами становятся ортопироксен, биотит и титаномagnetит. Содержание magnetита в чарнокитах существенно выше, чем в эндебитах. Если в эндебитах он встречается только в виде структур распада в ильмените, то в чарнокитах он формирует собственные зерна. Вынос Mg при чарнокитизации эндебитов опережал вынос Fe, поэтому в результате железистость чарнокитов существенно возросла $FeO/(FeO + MgO) = 0.62–0.87$ мол. против $FeO/(FeO + MgO) = 0.48–0.55$ мол. в мезократовых эндебитах главной фазы внедрения. В результате того, что magnetит в чарнокитах становится одним из главных концентраторов Fe, в

этих породах проявляются положительные корреляции Fe-Mn, Fe-Ti, Fe-V, Fe-V, Ti-V, Fe-Co.

Как в эндебитах, так и в чарнокитах P3Э образуют хорошую положительную корреляцию с P (рис. 2з, 4г), иногда с Ti, причем для легких P3Э эта корреляция лучше, чем для тяжелых P3Э. Поскольку в породах распространен апатит, то характер распределения P3Э в породах комплекса определяется, преимущественно, поведением именно этого минерала.

Анализ спектров P3Э показывает, что амфиболиты, эндебиты и чарнокиты отчетливо различаются. Амфиболиты (рис. 5) характеризуются пологими спектрами P3Э: $La/Sm(n) = 1.1–2.1$, $Gd/Yb(n) = 1.1–1.4$, что очень характерно для амфиболитов БПП, не подверженных палеопротерозойскому метаморфизму и мигматизации (Козловский, Бычкова, 2015). В отличие от амфиболитов, мезократовые эндебиты главной фазы внедрения обладают дифференцированными спектрами P3Э: они обогащены легкими P3Э и обеднены тяжелыми P3Э. Отношения в эндебитах $La/Sm(n) = 6.9–10.5$, $Gd/Yb(n) = 3.4–5.3$ (рис. 5).

Более дифференцированный характер спектров P3Э в эндебитах, по сравнению с амфибо-

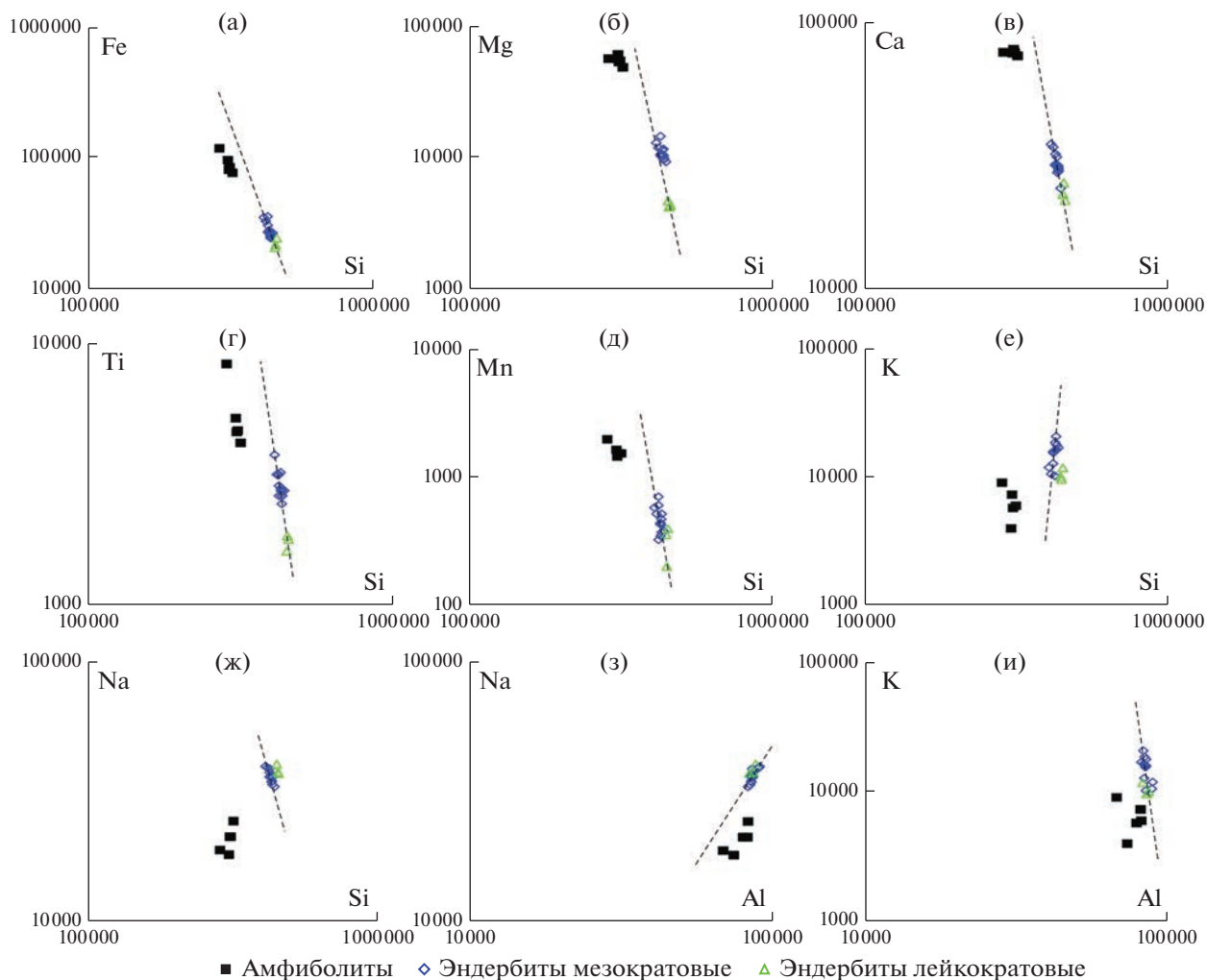


Рис. 3. Парные логарифмические соотношения породообразующих и редких элементов (ppm) в эндебитах массива Поньгома-Наволоки, иллюстрирующие дифференциацию эндебитового расплава. Пунктиром показаны корреляционные линии, которым следуют только составы эндебитов, а составы амфиболитов находятся в стороне от этих линий.

литами предполагаемого протолита, предполагает ряд минералогических ограничений на условия выплавления эндебитового расплава. Первое ограничение связано с тем, что в рестите должен остаться гранат — концентратор тяжелых РЗЭ. Второе ограничение состоит в том, что легкие РЗЭ, обогащающие апатит и амфибол, должны перейти в расплав. Третье ограничение налагает плагиоклаз — концентратор Eu, который также должен перейти в расплав и не оставаться в рестите. Иначе в выплавках сформируется отрицательная европиевая аномалия, которая отсутствует в спектрах РЗЭ. Эти минералогические ограничения определяют выбор P - T -области, благоприятной для выплавления эндебитового расплава из предполагаемого амфиболитового протолита.

По конфигурации спектров РЗЭ эндебиты отчетливо образуют три совокупности (рис. 6): (1) — меланократовые эндебиты наиболее обогащены

РЗЭ и характеризуются слабо выраженным Eu-минимумом $Eu/Eu^* = 0.4–0.9$; (2) — мезократовые эндебиты главной фазы внедрения массива показывают промежуточные спектры, в которых Eu-аномалии отсутствуют $Eu/Eu^* = 0.9–1.3$; (3) лейкократовые эндебиты обеднены РЗЭ, а Eu-аномалия в них также отсутствует ($Eu/Eu^* = 1.0–1.3$). Сочетание спектров РЗЭ и поведения Eu в родственных породах одного массива, вероятно, можно объяснить процессом фракционирования плагиоклаза и акцессорных минералов (наиболее вероятных концентраторов РЗЭ) в магматической камере. Меланократовые эндебиты — вероятные кумулаты — обеднены плагиоклазом и обогащены акцессорными минералами по сравнению с лейкократовыми и мезократовыми эндебитами. Поздние жильные лейкократовые эндебиты обеднены акцессорными минералами.

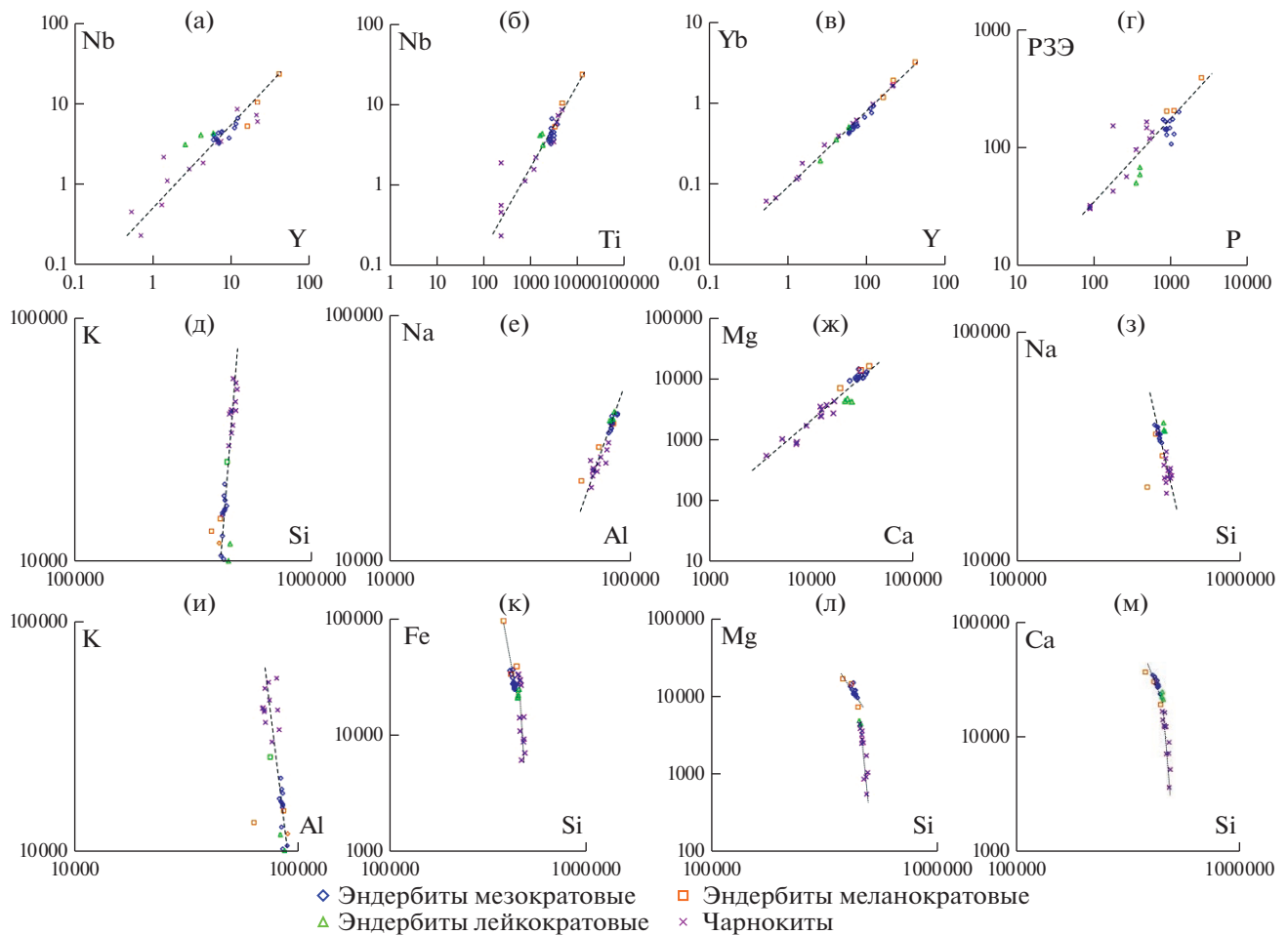


Рис. 4. Парные логарифмические корреляции породообразующих и редких элементов (ppm) в эндербитах и чарнокитах массива Поньгома-Наволоок, иллюстрирующие возможность выплавления чарнокитов из эндербитов под воздействием флюида, обогащенного SiO_2 и соединениями K. Крупным пунктиром показаны единые линии корреляции, на которые ложатся составы как эндербитов, так и чарнокитов; мелким пунктиром — линии корреляции, отвечающие раздельной эволюции химического состава этих пород.

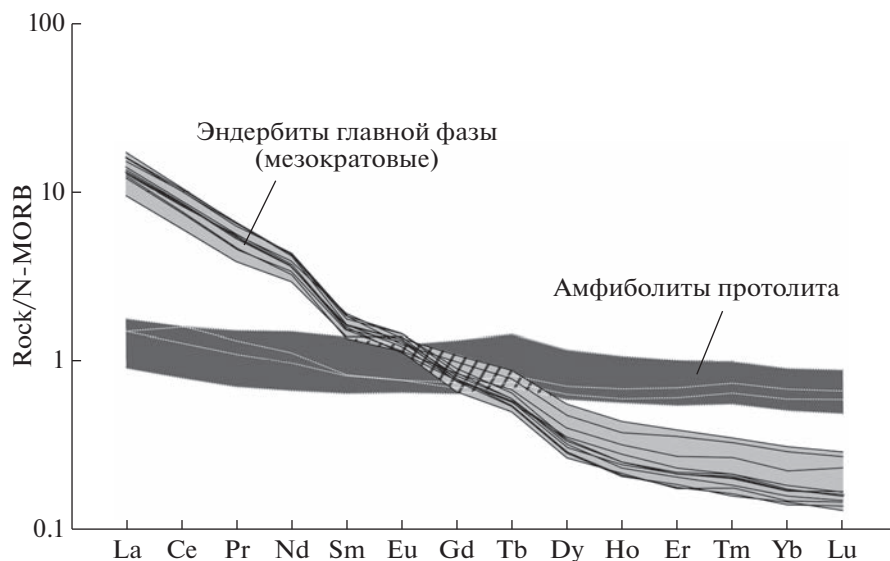


Рис. 5. Спектры РЗЭ в амфиболитах и в мезократовых эндербитах главной фазы внедрения массива Поньгома-Наволоок. (Здесь и далее спектры РЗЭ нормализованы по N-MORB (Sun, Mc.Donough, 1989)).

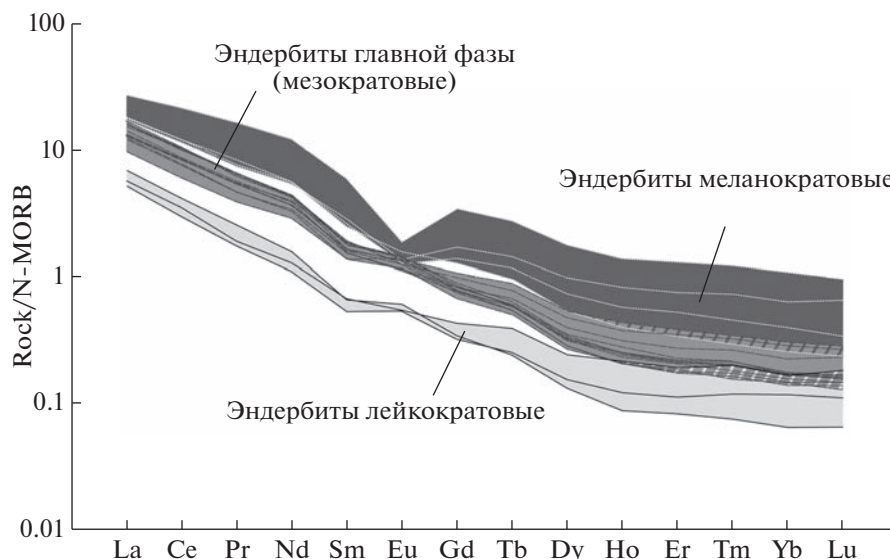


Рис. 6. Спектры РЗЭ мезократовых, лейкократовых и меланократовых эндербитов массива Поньгома-Наволока.

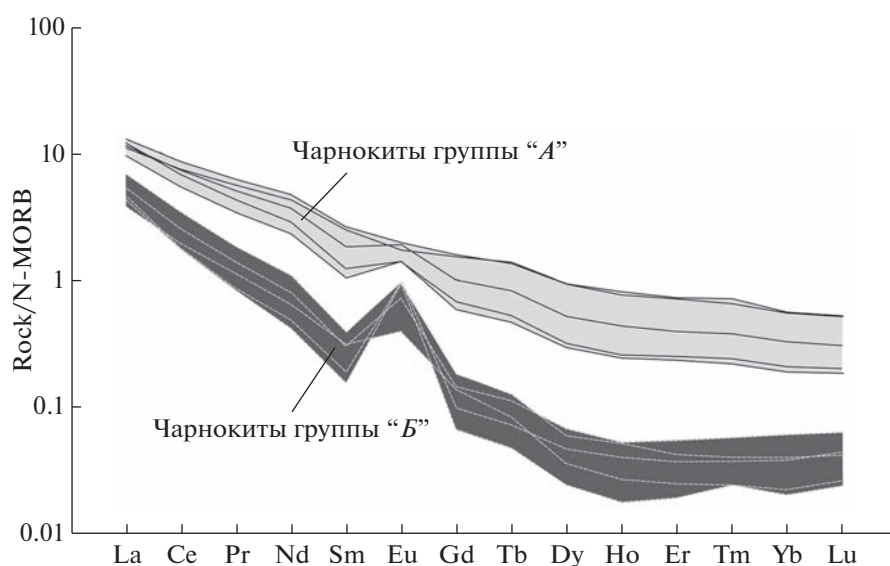


Рис. 7. Распределение РЗЭ в чарнокитах массива Поньгома-Наволока.

По характеру дифференцированных спектров РЗЭ среди чарнокитов выделяются две совокупности (рис. 7) Первая совокупность (А), включающая только дайки мелкозернистых чарнокитов, практически аналогична мезократовым эндербитам главной фазы — $La/Sm(n) = 4.5-9.7$, $Gd/Yb(n) = 2.7-3.2$ без ярко выраженной Eu-аномалии. Вторая совокупность (Б), включающая как мелкозернистые, так и пегматоидные разновидности чарнокитов, существенно обеднена и легкими и тяжелыми РЗЭ, обладает более дифференцированным спектром $La/Sm(n) = 12.2-17.7$, $Gd/Yb(n) = 2.4-5.9$ и отчетливой положительной Eu-аномалией $Eu/Eu^* = 1.9-3.7$.

Наличие этих двух совокупностей, вероятно, связано с низкой степенью плавления эндербитового протолита, но разной степенью сегрегации чарнокитового расплава. Совместное действие этих факторов приводит к тому, что чарнокитовые жилы содержат расплавленный мобилизованный материал и фрагменты эндербитового протолита в разных соотношениях. В чарнокитах, возникших при малой степени плавления, сегрегация расплава не высока, поэтому новообразованный расплав концентрируется только в межзерновом пространстве. При этом валовый анализ РЗЭ соответствует эндербитовому протолиту (формирование чарнокитов группы "А"). Более

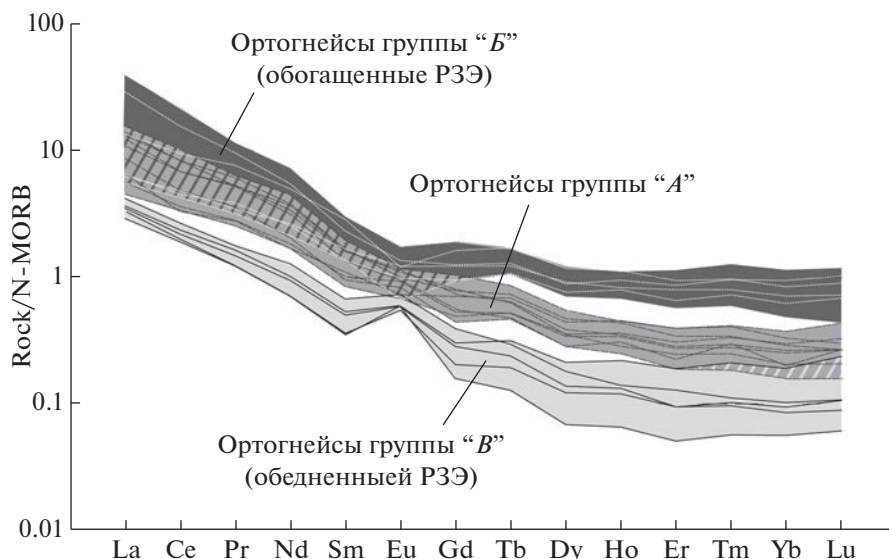


Рис. 8. Распределение РЗЭ в разных группах гранат-биотитовых ортогнейсов в обрамлении массива Поньгома-Наволока.

высокая степень сегрегации новообразованного расплава связана с отделением выплавов от эндербитового протолита и концентрированием его в трещинах. Такие чарнокиты оказываются обедненными РЗЭ за исключением Eu (*чарнокиты группы "Б"*).

В областях, подверженных разгнейсованию при формировании палеопротерозойских зон пластического течения, в эндербитах формируется новообразованная *Grt-Bt-Pl* ассоциация. Разгнейсованные эндербиты в контактовых частях массива по текстуре, структуре и минеральному составу становятся неотличимыми от ТТГ ортогнейсов в обрамлении массива Поньгома-Наволока. По спектрам РЗЭ в разгнейсованных эндербитах внутри массива и в ортогнейсах в обрамлении массива можно выделить три совокупности (нормальные, обогащенные и обедненные РЗЭ) аналогичные мелано-, мезо- и лейкократовым эндербитам (рис. 8), хотя границы между совокупностями становятся менее отчетливыми. Подобие спектров РЗЭ говорит о том, что некоторые разновидности ортогнейсов, наблюдаемые в составе тоналит-трондьемит-гранодиоритового комплекса, БПП могли быть сформированы в результате разгнейсования эндербитов и что РЗЭ в процессе палеопротерозойского метаморфизма были, преимущественно, инертны в отсутствии мигматизации.

В отдельных разновидностях ТТГ ортогнейсов в обрамлении массива встречаются реликты клинопироксена, состав которого близок к клинопироксену эндербитов. Г.М. Друговой (1996) в породах в окружении массива также описаны находки ортопироксена, которые дополнительно доказывают, что эндербиты служили протолитом для некоторых разновидностей ортогнейсов.

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭНДЕРБИТОВ, ЧАРНОКИТОВ, АМФИБОЛИТОВ И АПОАМФИБОЛИТОВЫХ ГРАНУЛИТОВ МАССИВА ПОНЬГОМА-НАВОЛОК

Для выявления источника вещества, из которого происходило выплавление эндербитов главной фазы массива Поньгома-Наволока были отобраны 4 пробы, наиболее представительные для главных разновидностей пород комплекса: (1) эндербитов главной фазы массива (проба ПНГ-58), (2) чарнокитов дайковой фазы массива (проба ПНГ-113), (3) амфиболитов из наиболее крупного блока внутри массива, минимально подверженных гранулитовому метаморфизму и перекристаллизации в палеопротерозойских зонах пластического течения, (4) апоамфиболитовых гранулитов из блока, где максимально проявлена пиковая двупироксен-плагноклазовая ассоциация. Результаты Sm-Nd и Rb-Sr изотопных определений приведены в таблице 1. Расчеты $\epsilon Nd(t)$ и $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ приведены на возраст внедрения массива 2728 млн лет по данным О.А. Левченкова (1996).

Высокое значение $\epsilon Nd(2728)$ и низкое значение $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ во всех четырех проанализированных породах (табл. 1) указывает связь пород с деплетированным источником. Точки анализов эндербитов и чарнокитов лежат даже выше линии эволюции резервуара (DM) по модели из работы (Goldstein, Jacobsen, 1988) (рис. 9). Интервал значений ϵNd для архейских амфиболитов и метасульфидов Центрально-Беломорского зеленокаменного пояса, определенный по породам Серякской структуры (Слабунов, 2008), составля-

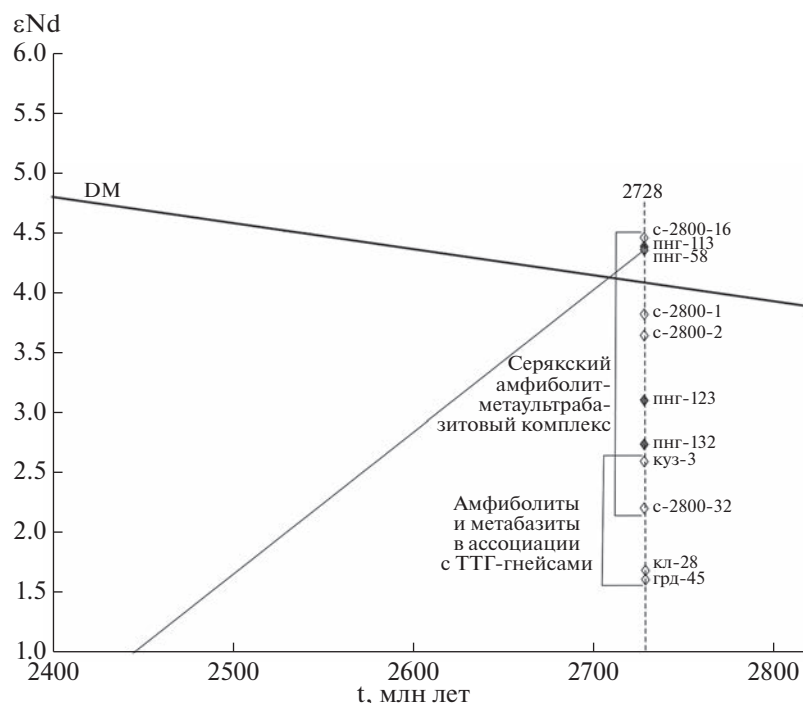


Рис. 9. Эволюция изотопного состава Nd в эндербит-чарнокитовом комплексе Поньгома-Наволоок. Закрашены породы комплекса Поньгома-Наволоок (образцы: ПНГ-58 – эндербит, ПНГ-113 – чарнокит, ПНГ-123 – амфиболит, ПНГ-132 – апоамфиболитовый основной гранулит). Незакрашены мелтабазиты из других районов БПП, для которых предполагается архейский протолит. Образцы из Серякского комплекса по материалам А.И. Слабунова (2008): С-2800-16 – амфиболит, С-2800-1, С-2800-32 – гранатовые амфиболиты, С-2800-2 – ультрабазит. Образцы авторов (Козловский и др., 2019) ассоциации мелтабазитов с ортогнейсами со среднего течения р. Верхняя Куземка и Кемлудских островов: КУЗ-3 – эклогитоподобная порода, КЛ-28 – апоамфиболитовый эклогит; ГРД-45 – амфиболит с острова Кочкома, по нашим неопубликованным данным.

ет от +2.2 до +4.5 (рис. 9). Породы комплекса Поньгома-Наволоок соответствуют этому интервалу. Эндербиты (обр. ПНГ-58) и чарнокиты (обр. ПНГ-113) по величине ϵ_{Nd} (2728) = +4.3 и +4.4 соответственно находятся в самой верхней части этого интервала; амфиболиты (обр. ПНГ-123) и апоамфиболитовые гранулиты (обр. ПНГ-132) по величине ϵ_{Nd} (2728) = +3.1 и +2.7 соответственно – в нижней его части. Высокие величины ϵ_{Nd} позволяют предполагать, что выплавление эндербитов комплекса Поньгома-Наволоок происходило из амфиболитов с более высокой величиной ϵ_{Nd} , чем в тех, которые мы наблюдаем в останках внутри массива. Можно предположить, что непо-

средственный протолит для эндербитов – это амфиболиты, залегающие на более глубоких горизонтах коры, чем те амфиболиты, которые доступны для наблюдения в блоках внутри массива. По сравнению с ними, амфиболиты и мелтабазиты БПП, для которых также предполагается архейский протолит, но выходящие на поверхность в ассоциации с ортогнейсами ТТГ-комплекса, характеризуются существенно меньшей величиной ϵ_{Nd} (2728), изменяющейся, по нашим данным, в интервале +1.6 и +2.6 (рис. 9). Выплавки из таких амфиболитов не смогли бы дать столь высокие значения ϵ_{Nd} , какие наблюдаются в породах массива Поньгома-Наволоок.

Таблица 1. Результаты Sm-Nd и Rb-Sr изотопных исследований пород комплекса Поньгома-Наволоок

№ обр.	Sm, ppm	Nd, ppm	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	Rb, ppm	Sr, ppm	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	ϵ_{Nd} (2728)	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ (2728)
ПНГ-58	8.08	46.10	0.1059	0.511225	± 19	13.3	835.6	0.0460	0.00002	0.704905	± 18	+4.3	0.703088
ПНГ-113	3.06	14.41	0.1285	0.511633	± 8	84.4	555.8	0.4399	0.0001	0.722319	± 9	+4.4	0.704944
ПНГ-123	1.65	4.84	0.2063	0.512969	± 11	15.8	111.3	0.4107	0.0001	0.717046	± 10	+3.1	0.700824
ПНГ-132	2.18	7.31	0.1800	0.512477	± 5	3.5	178.7	0.0569	0.00002	0.704816	± 7	+2.7	0.702569

Тесная пространственная ассоциация эндербитов и чарнокитов, а также близкие εNd (2728) в этих породах = +4.3 и +4.4, соответственно, позволяют предполагать, что образование чарнокитов в эндербитах имело место без существенного привноса Nd из внешнего источника. Однако начальные соотношения ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀, рассчитанные на возраст 2728 млн лет возрастают в ряду амфиболиты-гранулиты-эндербиты-чарнокиты: 0.7008–0.7026–0.7031–0.7049 (табл. 1), отражая поэтапное обогащение радиогенным Sr. Это обогащение, вероятно, можно объяснить тем, что выплавление эндербитов из амфиболитов и выплавление чарнокитов из эндербитов проходило при участии метаморфического флюида, привнесившего некоторое количество радиогенного Sr.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ОЦЕНКА P - T - X_{CO_2} - $X_{\text{H}_2\text{O}}$ УСЛОВИЙ ЗАРОЖДЕНИЯ КИСЛЫХ РАСПЛАВОВ МАССИВА ПОНЬГОМА-НАВОЛОК

Опираясь на химический состав эндербитов, геохимические корреляции элементов в эндербитах и амфиболитах (рис. 1–3) и изотопно-геохимические особенности пород комплекса Поньгома-Наволока можно сказать, что некоторые разновидности амфиболитов БПП могли служить вероятным протолитом для выплавления кислых расплавов, близких по составу к эндербитам первой фазы внедрения массива Поньгома-Наволока. Для выплавления таких расплавов необходимо воздействие на амфиболиты метаморфического флюида, обогащенного соединениями K, Na и SiO_2 . Вероятным протолитом для чарнокитов второй фазы могли служить эндербиты первой фазы внедрения массива. Для выплавления расплавов, близких по составу к чарнокитам, необходимо воздействие на эндербиты флюида, обогащенного соединениями K и SiO_2 .

В основу модели зарождения кислого расплава в амфиболитовых толщах был положен процесс плавления амфиболитов с участием водно-углекислотно-солевого флюида в условиях нижней коры. Моделирование плавления амфиболитов проводилось методом минимизации энергии Гиббса (методом псевдосечений) с использованием программного комплекса PERPLE_X 6.8.7. (Connolly, 2005) в системе SiO_2 – Al_2O_3 – FeO – MgO – CaO – Na_2O – K_2O – O_2 – H_2O – CO_2 – NaCl . В качестве модельного был выбран состав амфиболита из крупного блока внутри массива (обр. ПНГ-123). Использовались следующие модели модели минералов-твердых растворов: feldspar (Fuhrman, Lindsley, 1988), *Opx*(W) и *Grt*(W) (White et al., 2014), *Cpx*(HP) (Holland, Powell, 1996), *Amph*(DHP) (Dale et al., 2000). В расчетах использовалась модель тоналитового расплава melt(G) (Green et al., 2016).

На предварительном этапе проводились расчеты фазовых отношений при плавлении амфиболита в отсутствие свободного флюида. Расчеты показали, что в этих условиях составы модельных расплавов были обеднены SiO_2 относительно состава эндербитов. Опираясь на установленные выше геохимические корреляции, показавшие необходимость привноса кремнезема для выплавления эндербитов, было решено рассматривать SiO_2 и H_2O как избыточные насыщенные компоненты системы. В качестве компонентов флюида были выбраны H_2O , CO_2 и NaCl , свойства смешения которых рассчитывались по модели Л.Я. Арановича и др. (2010).

Таким образом, главная серия расчетов проводилась с учетом пересыщения системы SiO_2 с участием флюида H_2O – CO_2 – NaCl . Расчеты проводились при следующих мольных долях NaCl во флюиде: 0.07, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40. Содержание свободного O_2 как параметра, отражающего содержание Fe_2O_3 в системе, также задавалось дискретно: 0.10, 0.12, 0.20 мас. %. Для каждого значения NaCl на псевдосечении P - T предварительно оценивалось давление. Для полученного значения давления на псевдосечении T - X_{CO_2} оценивалась мольная доля CO_2 во флюиде, а далее, для этого значения X_{CO_2} строилось скорректированное псевдосечение в координатах P - T , по которому определялся интервал значений этих параметров. При необходимости проводились повторные расчеты. Корректировка на влияние содержания O_2 производилась на заключительном этапе. Однако на расположение полей минеральных ассоциаций она существенного влияния не оказывала⁵.

P - T условия существования эндербитового расплава определялись посредством определения области пересечения (суперпозиции) изолиний молекулярных отношений $al = \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO})$, $fm = (\text{FeO} + \text{MgO})/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO})$, $ca = \text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO})$ для модельного расплава melt(G), соответствующих составам природных эндербитов: $al = 0.46$ – 0.51 , $fm = 0.28$ – 0.30 , $ca = 0.20$ – 0.24 (рис. 10а, 10б). В случае несоответствия модели реальным составам пород область суперпозиции изоплет выделить невозможно. Соотношения с участием SiO_2 , Na_2O и K_2O не использовались для выявления поля эндербитового расплава. В окон-

⁵ Оптимальное содержание O_2 в системе получено равным 0.12 мас. %. Меньшее содержание O_2 приводит к смешению области пересечения изоплет, отвечающих составу расплава, в поле неустойчивости граната, что противоречит минералогическим ограничениям, определенным выше по распределению РЗЭ. Большее содержание O_2 приводит к формированию клинопироксена с повышенной долей акмита – 13 мол. % и более, что нехарактерно для данного комплекса.

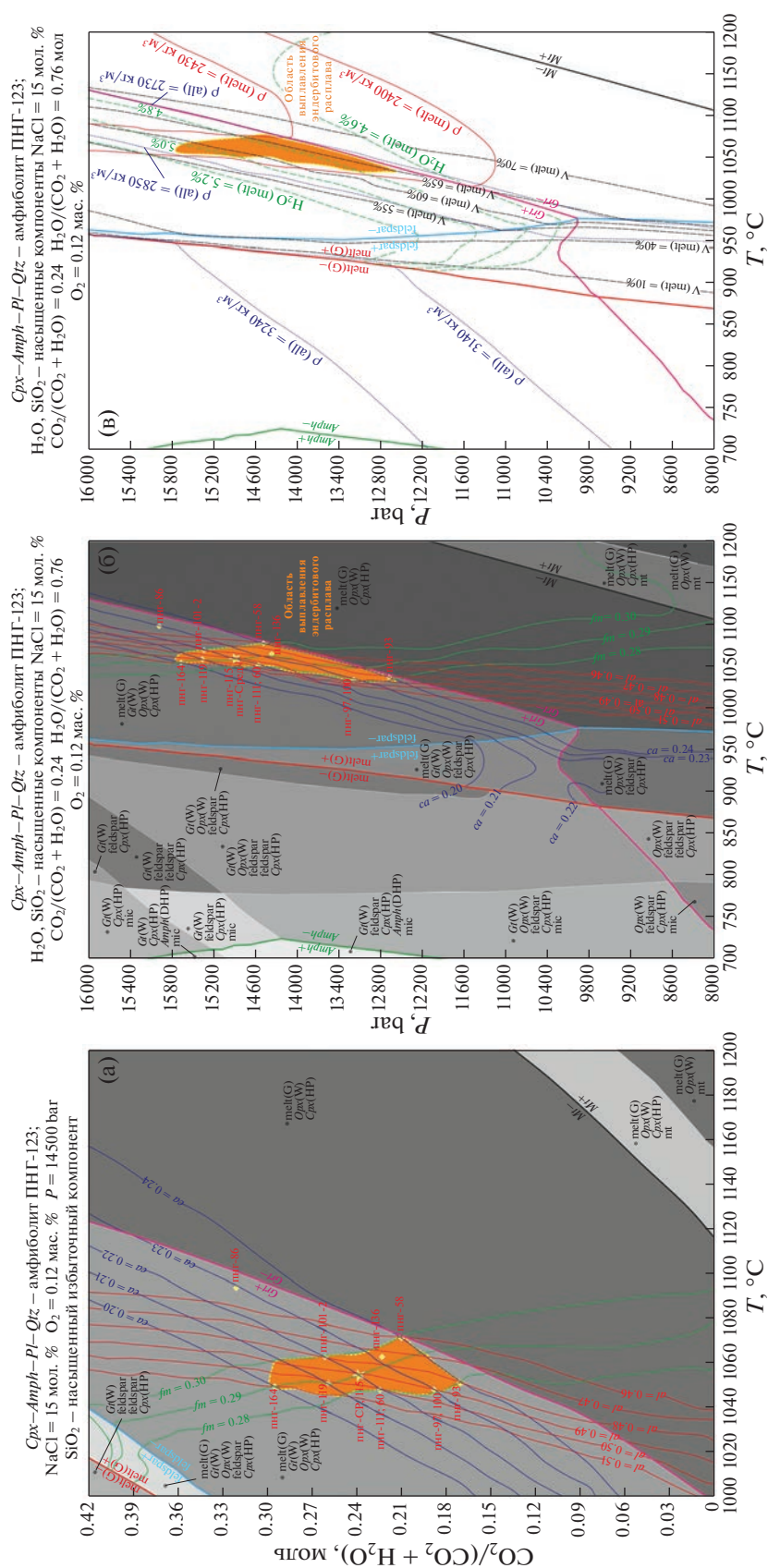


Рис. 10. Псевдосечения, иллюстрирующие положение области, благоприятной для плавления амфиболитов: (а) в координатах T - CO_2 , (б) в координатах P - T , (в) изолинии плотности, объема, и содержания воды в модельном расплаве в координатах P - T . На рисунках а и б красными, зелеными и синими линиями показаны изолинии катионных соотношений в фазе melt(G). Оранжевое поле – область схождения изоплет – соответствует области выплавления расплава, близкого по составу к эндербитам главной фазы. Желтые ромбы и подписи у них – реальные анализы эндербитов, соответствующие анализам в электронном приложении; желтая звезда – среднее из 11 анализов.

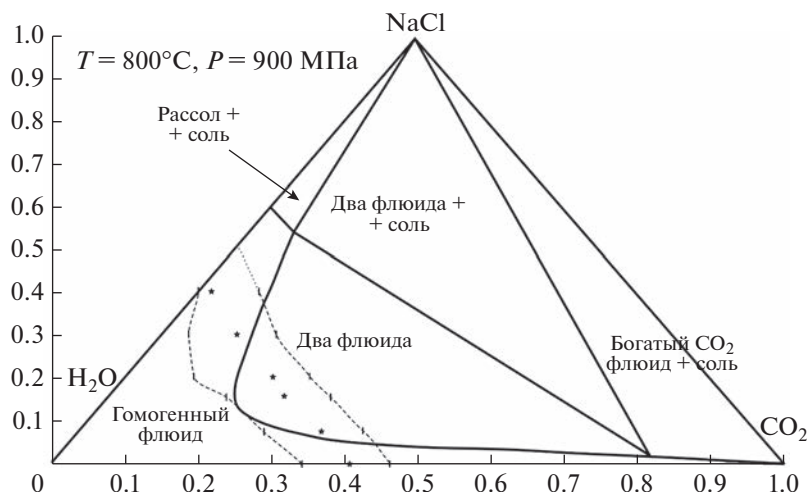


Рис. 11. Диаграмма фазовых отношений в системе $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O--NaCl}$ по (Аранович и др., 2010) для давления 9 кбар. Пунктиром ограничена область составов флюида, равновесного с расплавами эндрбитов в области их генерации, оцененная по всей совокупности анализов пород; звездочки — по среднему составу эндрбитов (по данным табл. 2).

туренные по изолиниям области попадают 11 из 13 анализов мезократовых эндрбитов главной фазы. Эти области находятся в P - T -поле устойчивости ортопироксена — Opx(W) , клинопироксена — Cpx(HP) , граната — Grt(W) , тогда как плагиоклаз (feldspar) и амфибол Amph(DHP) в этом поле отсутствуют (рис. 10б). Тем самым соблюдаются минералогические ограничения, выявленные на основе анализа спектров РЗЭ.

Поле $\text{melt(G)} + \text{Opx(W)} + \text{Cpx(HP)} + \text{Grt(W)}$, в котором выявлено наилучшее схождение изолиний молекулярных отношений состава расплава, можно интерпретировать как поле устойчивости расплава и рестита. Объемное содержание расплава в этом поле варьирует в пределах 45–67% (рис. 10в). В более низкотемпературной области за границей устойчивости расплава (линия $\text{melt+}/\text{melt-}$ на рис. 11б) при $T = 930\text{--}950^\circ\text{C}$ к этим минералам присоединяется плагиоклаз, что сопровождается существенным уменьшением содержания расплава до 0–40 об. %. Это поле отвечает полю мигматитов гранулитовой фации. При температурах $870\text{--}930^\circ\text{C}$ расположено поле $\text{Opx(W)} + \text{Cpx(HP)} + \text{Grt(W)} + \text{feldspar}$ (рис. 10б), отвечающее гранат-двупироксеновым гранулитам, которые можно рассматривать как ассоциацию вмещающих пород.

На рис. 10а–10в представлены результаты только для мольной X_{NaCl} во флюиде, равной 0.15. Аналогичным образом были рассчитаны псевдосечения T - X_{CO_2} и P - T , отвечающие $X_{\text{NaCl}} = 0.00, 0.07, 0.20, 0.30, 0.40$. На этих псевдосечениях по наилучшему совпадению изолиний катионных соотношений в расплаве для каждого X_{NaCl} были определены области значений P - T - X_{CO_2} , в которой при плавлении амфиболитов с участием вод-

но-углекислотно-солевого флюида наиболее вероятно могло происходить зарождение расплавов, близких по составу к эндрбитам массива Поньгома-Наволока. Результаты этих расчетов приведены в табл. 2 и на рис. 11.

Эти данные показывают, что P - T условия, благоприятные для формирования таких расплавов соответствуют интервалам $P = 12.5\text{--}15.8$ кбар (средн. 14.8 кбар) и $T = 1030\text{--}1080^\circ\text{C}$ (средн. 1060°C). Однако X_{CO_2} и X_{NaCl} во флюиде находятся в строгой обратной зависимости. Это указывает на то, что флюид, благоприятный для выплавления эндрбитов, должен был обладать низкой активностью H_2O , но совершенно не важно, чем эта низкая активность H_2O была обусловлена, либо высоким содержанием солей, либо — CO_2 .

По данным таблицы 2 на диаграмме фазовых соотношений $\text{H}_2\text{O--CO}_2\text{--NaCl}$ (Аранович и др., 2010) околнута область состава флюида, благоприятного для выплавления эндрбитов (рис. 11). Большая часть этой области лежит в поле сосуществования двух флюидов при давлении 9 кбар. Однако, поскольку с давлением область гомогенного флюида расширяется, то при $P = 12.5\text{--}15.8$ кбар, отвечающим условиям выплавления эндрбитов, можно ожидать наличие гомогенного водно-углекислотно-солевого флюида. Содержание H_2O в модельном расплаве в этой P - T области составляет 4.7–5.1 мас. % (рис. 10в).

Активность воды во флюиде оценивалось с помощью псевдосечений в координатах T - $\log(\alpha_{\text{H}_2\text{O}})$ также посредством построения изолиний $al = \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO}) = 0.46\text{--}0.51$, $fm = (\text{FeO} + \text{MgO})/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO}) = 0.28\text{--}0.30$, $ca = \text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} +$

Таблица 2. Результаты расчетов параметров P – T – X_{CO_2} – X_{NaCl} , благоприятных для выплавления эндербитовых расплавов (по результатам моделирования). В скобках показано значение для среднего мезократового эндербита (по 11 пробам)

X_{NaCl}	X_{CO_2}	P , кбар	T , °C
0.00	0.34–0.46 (0.41) – средн.эндербит	13.0–15.8 (14.8) – средн.эндербит	1040–1070 (1060) – средн.эндербит
0.07	0.25–0.38 (0.33) – средн.эндербит	13.0–15.5 (14.9) – средн.эндербит	1050–1075 (1060) – средн.эндербит
0.15	0.17–0.30 (0.24) – средн.эндербит	12.5–15.7 (14.9) – средн.эндербит	1040–1070 (1060) – средн.эндербит
0.20	0.09–0.25 (0.20) – средн.эндербит	13.1–15.6 (14.6) – средн.эндербит	1040–1070 (1060) – средн.эндербит
0.30	0.03–0.16 (0.10) – средн.эндербит	12.8–15.8 (14.8) – средн.эндербит	1040–1080 (1060) – средн.эндербит
0.40	0.00–0.08 (0.02) – средн.эндербит	12.9–15.6 (14.8) – средн.эндербит	1030–1080 (1060) – средн.эндербит

+ CaO) = 0.20–0.24). Одно из псевдосечений, построенное для мольной доли NaCl = 0.15 и давления 14.9 кбар приведено на рис. 12. Диаграмма демонстрирует, что при температурах 1030–1080°C выплавление расплавов, близких по составу к эндербитам массива Поньгома-Наволоок, возможно только при $\log(\alpha\text{H}_2\text{O})$ в интервале от –0.47 до –0.32 для всей совокупности анализов (–0.42 для среднего состава эндербита), что соответствует $\alpha\text{H}_2\text{O}$ = 0.34–0.48 (0.38 для среднего состава). Поле выплавления эндербитового расплава граничит с областью устойчивости граната. Поэтому, при большей активности H_2O плавление будет происходить в отсутствие граната, что не приведет к дифференцированному спектру РЗЭ. Более низкая активность H_2O , менее 0.18 приведет к смещению поля выплавки в область устойчивости плагиоклаза в рестите, что сформирует Еу-минимум в выплавках, который отсутствует в спектрах РЗЭ.

Положение изолиний на рис. 12 показывает, что в поле устойчивости граната могут формироваться расплавы как при более низкой температуре, так и при более высокой активности воды. Однако состав таких расплавов будет отличаться от эндербитов массива Поньгома-Наволоок: они будут более глиноземистые и содержать меньше Ca, Fe, Mg.

В области генерации количество эндербитового расплава составляет 57–67 об. % (рис. 10в), а его плотность ρ = 2400–2430 кг/м³. При этом плотность всей системы расплав + рестит заметно выше – ρ = 2730–2850 кг/м³, что уже делает подобную систему гравитационно нестабильной. Однако более корректное сравнение плотностей необходимо проводить не в системе расплав – рестит, а в системе расплав – окружающие нерасплавленные породы, в роли которых могут высту-

пить гранат-двупироксен-плагиоклазовые гранулиты (*Grt* + *Opx* + *Cpx* + feldspar), поле которых примыкает справа (со стороны низкотемпературной области) к границе появления расплава (рис. 10б). При давлении 12.5–15.8 и температуре 920–930°C плотность таких гранулитов составляет ρ = 3140–3240 кг/м³ (среднее 3190 кг/м³), т.е. это существенно более “тяжелые” породы, чем те, которые перешли в состояние частичного плавления. Заметное различие (в 1.3 раза) плотностей вмещающих пород и автохтонного расплава, а также большой объем выплавки (57–67 об. %) позволяют предположить возможность отделения расплава от зоны генерации и продвижение его на более высокие горизонты коры в виде смеси расплав + реститовые минералы в областях тектонического растяжения. Однако, в эндербитах нет реститовых фаз, прежде всего, граната⁶, а составы главных породообразующих минералов эндербитов – плагиоклаза и ортопироксена обычно близки к равновесию с составом расплава (валовым составом породы) при P – T условиях его кристаллизации, а не выплавления (Козловский и др., 2022). Поэтому подъем эндербитового расплава по трещинам в более высокие горизонты земной коры связан с его фракционированием, при котором минералы рестита практически не выносятся из зоны плавления. Мы предполагаем, что этот механизм подъема расплава в большей степени характерен для орогенов, развивающихся в конвергентном режиме.

Согласно модели Э.С. Персикова (Персиков, Бухтияров, 2009) вязкость эндербитового расплава, содержащего 5% H_2O , при P = 14.8 кбар и T =

⁶ Из предположительно реститовых минералов в эндербитах присутствует лишь небольшое количество низкожелезистого (FeO/(FeO + MgO) = 0.28–0.3) клинопироксена.

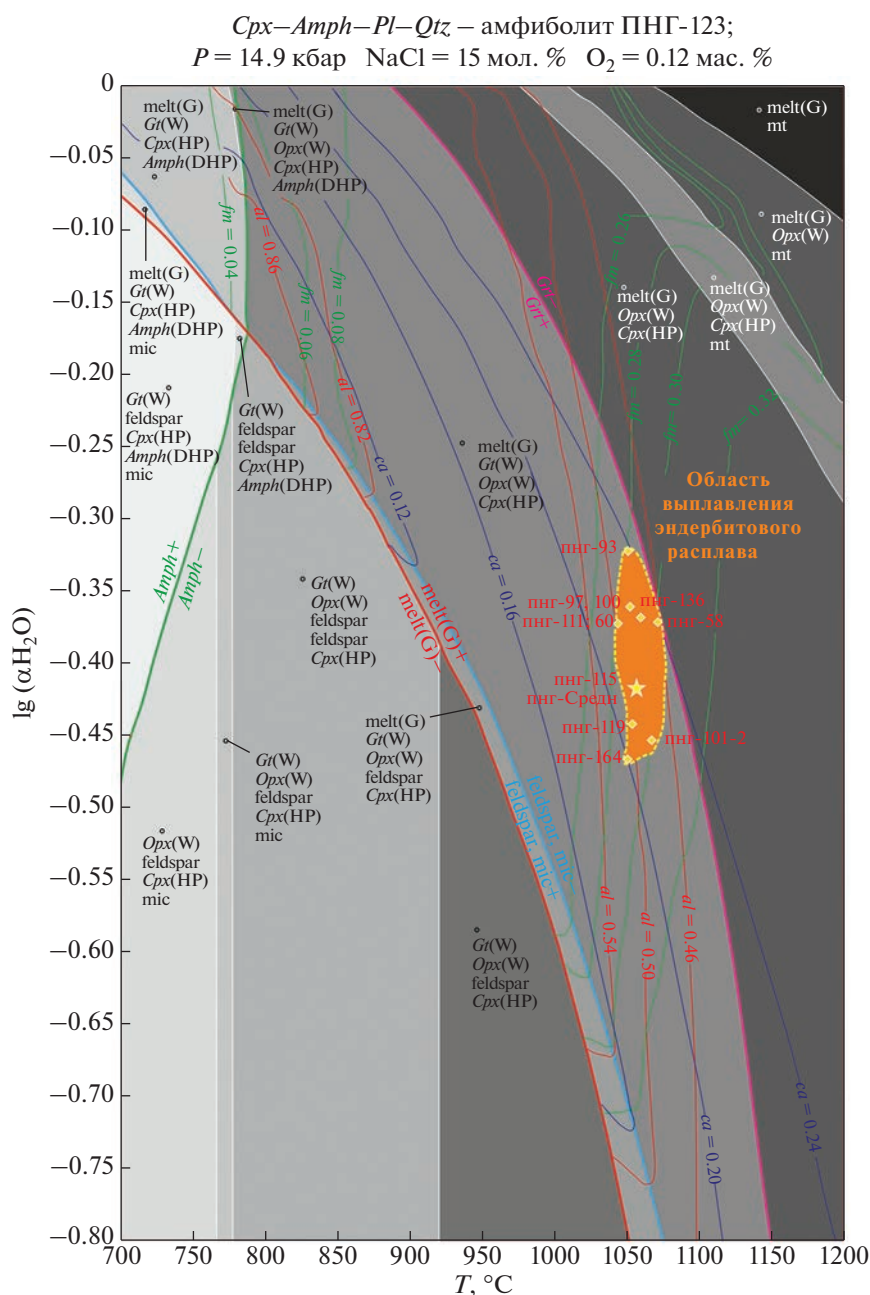


Рис. 12. Псевдосечение $T\text{-}\log(\alpha\text{H}_2\text{O})$, показывающее положение области, благоприятной для выплавления эндербитового расплава из амфиболитов. Оранжевое поле – область максимальной суперпозиции изолиний катионных соотношений в модельном расплаве melt(G), отвечающих реальным анализам эндербитов; поле соответствует области выплавления расплава, близкого по составу к эндербитам главной фазы. Желтые ромбы и подписи у них – реальные анализы эндербитов, соответствующие анализам в электронном приложении; желтая звезда – среднее из 11 анализов.

$= 1060^\circ\text{C}$ равна $\eta = 5.87 \times 10^2$ Па с. Такой относительно маловязкий расплав мог легко отжиматься по трещинам и сегрегироваться, образуя массивы на более высоких горизонтах коры (где вязкость расплава возрастает ввиду их дегидратации и снижения давления). На уровне 15 кбар нельзя ожидать формирования крупных массивов эндербитов. Однако зоны прожилковой эндербитовой мигматизации по гнейсам ТТГ были отмечены

в районе д. Гридино – в наиболее высокобарном участке БПП (Сибилев и др., 2013), где на поверхность выведены метаморфические породы, сформировавшиеся при давлении 15–17 кбар (по нашим данным) и более.

Из табл. 2 и рис. 10б видно, что выплавление расплава, близких по составу к эндербитам возможно только при давлениях 12.5–15.8 кбар. Это существенно более глубокий уровень, чем тот,

который мы наблюдаем, анализируя метаморфизм в останцах амфиболитов в теле эндербитов, где давление изменяется от $P = 8.3\text{--}10.0$ до $P = 10.3\text{--}11.0$ кбар. Приблизительная оценка глубины выплавления эндербитов, с учетом плотности всей системы $\rho = 3190 \text{ кг/м}^3$ — 40–50 км, что отвечает нижней коре или границе кора-мантия. Температура выплавления эндербитов, 1030–1080°C, много выше, чем температура пика метаморфизма в блоках метабазитов, 830–910°C. Таким образом, область генерации эндербитового расплава и область гранулитового метаморфизма в блоках амфиболитов разьединены как по температуре, так и по давлению. Метаморфизм в блоках (если рассматривать его как метаморфизм региональный) не мог генерировать выплавки эндербитового расплава. Однако это противоречие исчезает, если рассматривать гранулитовый метаморфизм в блоках амфиболитов как контактовый, инициированный тепловым воздействием эндербитового массива. Следовательно, апоамфиболитовые двупироксеновые гранулиты в блоках амфиболитов, заключенных в массиве эндербитов, необходимо рассматривать как контактовые роговики. При этом, на скрытой от нас глубине, отвечающей давлению $P = 12.5\text{--}15.8$ кбар, возможно региональное распространение большего объема гранат-двупироксен-плаггиоклазовых гранулитов и соответствующих им мигматитов, отвечающим более низким температурам, чем температуры в области выплавления эндербитов (рис. 106).

Сопоставляя полученные величины T , P и глубину формирования эндербитового очага с конфигурацией распределения геотерм в докембрийских комплексах, полученных по результатам численного моделирования субдукции (Perchuk et al., 2019) и коллизии (Perchuk et al., 2018) можно сказать, что в стабильных тектонических блоках невозможно достичь температуры 1000–1100°C на глубине 40–50 км. В недеформированной океанической или континентальной коре такой глубине соответствуют геотермы 500–700°C (краевые части модельных блоков). Повышенный тепловой поток, ведущий к подъему геотерм, достигается только в небольшой части надсубдукционной области (в модели горячей докембрийской субдукции, $\Delta T = 150^\circ\text{C}$) или в центральной части орогенной постройки над областями плавления в мантии (в модели докембрийского горячего орогена на финальной стадии его развития). Важным условием подъема геотерм и протекания высокотемпературного гранулитового метаморфизма, согласно модельным расчетам, является небольшая мощность континентальной коры. Согласно докембрийской геологической истории БПП именно возрасту формирования эндербитов, 2728 млн лет, соответствовало завершение субдукционно-аккреционного этапа 2.74–2.72 млрд лет (Слабунов, Сибилев, 2008) или начало предколлизиионного

этапа его развития 2.73–2.72 млрд лет (Слабунов, 2008). То есть мощная континентальная кора БПП была сформирована существенно позднее — 2.217–2.58 млрд лет (Слабунов, 2008) и не мешала подъему геотерм, высокотемпературному метаморфизму и плавлению амфиболитов.

ВЫВОДЫ

1. Эндербиты главной фазы массива Поньгома-Наволока сформировались из магмы, которая появлялась в ходе плавления амфиболитового протолита при участии водно-углекислотно-солевого флюида с низкой активностью H_2O . Образование магмы происходило в присутствии граната, который оставался в рестите, что привело к обеднению эндербитовых выплавов тяжелыми РЗЭ по сравнению с амфиболитами протолита.

2. Непосредственным протолитом для выплавления эндербитов могли служить амфиболиты архейских зеленокаменных поясов БПП с характеристиками деплетированного источника. Эндербиты и чарнокиты также не несут следов коровой контаминации.

3. P - T -поле, благоприятное для формирования выплавов, близких по составу к эндербитам главной фазы массива располагается на глубине 40–50 км, что приблизительно соответствует нижней коре или границе кора-мантия — $P = 12.5\text{--}15.8$ кбар (средн. 14.8 кбар). Обеспечение температур 1030–1080°C (средн. 1060°C), необходимых для выплавления эндербитов, подразумевает наличие дополнительного потока тепла, что характерно для участков коры и верхней мантии, находящихся на заключительной стадии формирования горячего орогена.

4. Фракционирование плаггиоклаза и акцессорных минералов в ходе кристаллизации эндербитов главной фазы в магматической камере отразилось на геохимических особенностях пород массива и на их минеральном составе. Обогащение плаггиоклазом лейкократовых эндербитов привело к обеднению РЗЭ и формированию положительной Eu-аномалии; обеднение плаггиоклазом и обогащение акцессорными минералами меланократовых эндербитов сопровождалось ростом содержания РЗЭ и формированием отрицательной Eu-аномалии.

5. Несмотря на разгнейсование и метаморфизм повышенного давления в процессе формирования палеопротерозойских зон пластического течения, наложенных на эндербиты массива Поньгома-Наволока, породы сохранили особенности распределения РЗЭ, характерные для первичных магматических пород массива. В разгнейсованных эндербитах и в ТТГ-гнейсах обрамления наблюдаются три группы пород по степени обогащения РЗЭ, соответствующие мезо-, лейко-

и меланократовым эндербитами. Это указывает на то, что эндербиты, аналогичные породам массива Поньгома-Наволока, могли служить протолитом для некоторых разновидностей ортогнейсов.

6. Выплавление эндербитов проходило при существенно больших P - T -параметрах, 12.5–15.8 кбар и 1030–1080°C, чем фиксируется в двупироксен-плагноклазовой ассоциации пика апоамфиболитового гранулитового метаморфизма в блоках амфиболитов внутри массива, 830–910°C и 10.3–11.0 кбар. Региональный гранулитовый метаморфизм, на современном срезе, отвечающем средней коре, не мог инициировать выплавки, более чем на 100°C превышающие пик его температуры и находящиеся на существенно большей глубине. Однако, внедрение эндербитов и их кристаллизация при 8.1–11.4 кбар и 925–970°C вполне могли инициировать гранулитовый метаморфизм в контактовом ореоле и в блоках внутри массива. Поэтому архейский гранулитовый метаморфизм Беломорья, проявленный на современном эрозионном срезе, вероятно, имел контактовую, а не региональную природу. Дополнительным подтверждением этого является однородная (роговиковая) структура гранулитов, не характерная для пород регионального метаморфизма.

Авторы благодарят С.А. Силантьева, О.Г. Сафонова и О.М. Туркину за ценные замечания, обсуждение основных результатов статьи и подготовку рукописи к печати.

Авторы благодарят ЦКП “Аналитика” ИГЕМ РАН за XRF анализы горных пород.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГЕМ РАН и по гранту РНФ-23-17-00066; Rb-Sr и Sm-Nd изотопные данные выполнены по госзаданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аранович Л.Я., Закиров И.В., Сретенская Н.Г., Геря Т.В. (2010) Тройная система H_2O-CO_2-NaCl при высоких T - P -параметрах: эмпирическая модель смешения. *Геохимия*. (5), 475–484.
- Aranovich L.Y., Zakirov I.V., Sretenskaya N.G. (2010) Ternary system H_2O-CO_2-NaCl at high parameters: an mixing model. *Geochem. Int.* **48**(5), 446–455
- Байкова В.С., Богомолов Е.С., Зингер Т.Ф. (2005) Дайки базитов острова Поньгом-Наволока (Беломорско-Лапландский пояс). *Записки РМО*. **134**(4), 108–116.
- Байкова В.С., Седова И.С., Шулешко И.К. (2001) Особенности состава минералов гранитоидов, претерпевших полиметаморфизм (Беломорско-Лапландский пояс, район Поньгома). *Записки РМО*. **130**(3), 94–113.
- Володичев О.И. (1975) *Ранний этап метаморфизма пород Беломорского комплекса, район западного Беломорья. Восточная часть Балтийского щита. Геология и глубинное строение*. Ленинград: Наука, 43–56.
- Другова Г.М., Климов Л.В., Крылова М.Д. (1977) О ранних этапах гранулитового метаморфизма в беломорском комплексе. *ДАН СССР*. **234**(3), 665–668.
- Другова Г.М. (1996) Особенности раннедокембрийского метаморфизма в Беломорском складчатом поясе (Балтийский щит). *Записки ВМО*. **125**(2), С. 24–37.
- Другова Г.М., Борисова Е.Ю., Балтыбаев Ш.К. (1997) Два этапа гранулитового метаморфизма в архейских гранатовых гнейсах Беломорского складчатого пояса (Балтийский щит). *ДАН*. **357**(1), 83–86.
- Зингер Т.Ф. (1993) Морфологическая эволюция циркона в полиметаморфических породах. *ДАН*. **331**(4), 452–455.
- Зингер Т.Ф. (1994) Морфологическая эволюция циркона в раннедокембрийских гиперстеновых диоритах массива Поньгома-Наволока (Северная Карелия). *Записки РМО*. **123**(2), 65–73.
- Козловский В.М., Бычкова Я.В. (2016) Геохимическая эволюция амфиболитов и гнейсов Беломорского подвижного пояса в процессе палеопротерозойского метаморфизма. *Геохимия*. (6), 543–557.
- Kozlovskii V.M., Bychkova Y.V. (2016) Geochemical evolution of amphibolites and gneisses of the Belomorian mobile belt during paleoproterozoic metamorphism. *Geochem. Int.* **54**(6), 529–542.
- Козловский В.М., Саватенков В.М., Терентьева Л.Б., Курдюков Е.Б. (2019) Первые данные о ятулийском (2.1 млрд. лет) метаморфизме в Беломорском подвижном поясе. *ДАН*. **485**(3), 85–89.
- Козловский В.М., Травин В.В., Зингер Т.Ф., Курдюков Е.Б., Волков И.С., Якушик М.А. (2021) Метаморфизм базитов в зонах пластического течения и за их пределами. *Породо-минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований. Материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 90-летию ИГЕМ РАН*. Москва: ИГКМ РАН, 345–348.
- Козловский В.М., Травин В.В., Зингер Т.Ф., Курдюков Е.Б., Якушик М.А. (2022) Архейские чарнокит-эндербитовые комплексы Беломорья. Происхождение и условия генерации расплавов. *Геология и полезные ископаемые Карелии. Труды Карельского Научного центра РАН*. (5), 55–59.
- Король Н.Е. Основные гранулиты Карелии и центральной Финляндии. (2005) *Геология и полезные ископаемые Карелии. Труды Карельского Научного центра РАН*. (8), 18–39.
- Король Н.Е. (2009) Высокотемпературная амфиболитизация при эндербитовой мигматизации основных гранулитов в гранулит-эндербит-чарнокитовых комплексах Карелии. *Петрология*. **17**(4), 378–396.
- Король Н.Е. (2011) Процессы поздней изофациальной перекристаллизации в гранулит-эндербит-чарнокитовых комплексах Карелии. *Геология и полезные ископаемые Карелии. Труды Карельского Научного центра РАН*. (14), 8–32.
- Король Н.Е. (2018) Метаморфическая эволюция Поньгомнаволоцкого гранулит-эндербит-чарнокитового комплекса Беломорского подвижного пояса. *Геология и полезные ископаемые Карелии. Труды Карельского Научного центра РАН*. (11), 34–56.

- Косой Л.А. (1936) Архейские известняки и генезис Беломорской толщи Карелии. *Ученые записки ЛГУ. Серия геолого-почвенно-географическая. Выпуск 3. Земная кора.* 2(10), 53-79.
- Костицын Ю.А., Журавлев Д.З. (1987) Анализ погрешностей и оптимизация метода изотопного разбавления. *Геохимия.* (7), 1024-1036.
- Левский Л.К., Морозова И.М., Левченков О.А., Байкова В.С., Богомолов Е.С. (2009) Изотопно-геохронологические системы в метаморфических породах (о-в Поньгома, Беломорский подвижный пояс). *Геохимия.* (3), 227-244.
- Levsky L.K., Morozova I.M., Levchenkov O.A., Baikova V.S., Bogomolov E.S. (2009) Isotopic-geochronological systems in metamorphic rocks: Pongoma island, Belomorian mobile belt. *Geochem. Int.* 47(3), 215-230.
- Левченков О.А., Зингер Т.Ф., Дук В.Л., Яковлева С.З., Байкова В.С., Шулешко И.К., Матуков Д.И. (1996) U-Pb-возраст цирконов гиперстеновых диоритов и гранодиоритов о. Поньгом-Наволоок (Балтийский щит, Беломорская тектоническая зона). *ДАН.* 349(1), 90-92.
- Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. (2009) Структурно-химическая модель прогноза и расчета вязкости магм и диффузии H₂O в них в широком диапазоне составов и ТР-параметров земной коры и верхней мантии. *Геология и геофизика.* 50(12), 1393-1408.
- Перчук Л.Л., Геря Т.В., Ван Ринен Д.Д., Смит С.А. (2006) P-T тренды и проблемы высокотемпературного полиметаморфизма. *Петрология.* 14(2), 131-167.
- Перчук Л.Л., Кротов А.В. Геря Т.В. (1999) Петрология амфиболитов пояса Тана и гранулитов Лапландского комплекса. *Петрология.* 7(4), 256-381.
- Петрова З.И., Левицкий В.И. (1984) *Петрология и геохимия гранулитовых комплексов Прибайкалья.* Новосибирск: Наука, 200 с.
- Ревяко Н.М., Костицын Ю.А., Бычкова Я.В. (2012) Взаимодействие расплава основного состава с вмещающими породами при формировании расслоенного интрузива Кивакка, северная Карелия. *Петрология.* 20(2), 115-135.
- Светов С.А., Степанова А.В., Чаженина С.Ю., Светова Е.Н., Михайлова А.И., Рыбникова З.П., Парамонов А.С., Утищина В.Л., Колодей В.С., Эхова М.В. (2015) Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов. *Геология и полезные ископаемые Карелии. Труды Карельского Научного центра РАН.* (7), 54-73.
- Сибилев О.С., Гоголев М.А., Максимов О.А. (2013) Геологическая позиция и условия формирования метаэндритов Гридинской зоны эклогитсодержащего меланжа. *Геология и полезные ископаемые Карелии. Труды Карельского Научного центра РАН.* (16), 5-20.
- Скублов С.Г., Мельник А.Е., Марин Ю.Б., Березин А.В., Богомолов Е.С., Ишмурзин Ф.И. (2013) Новые данные о возрасте (U-Pb, Sm-Nd) метаморфизма и протолита эклогитоподобных пород района Красной губы, Беломорский пояс. *ДАН.* 453(3), 319-325.
- Слабунов А.И. (2008) Геология и геодинамика архейских подвижных поясов (на примере Беломорской провинции Фенноскандинавского щита). Петрозаводск: Изд-во Карельского Научного центра РАН, 296 с.
- Слабунов А.И., Сибилев О.С. (2008) Строение земной коры Беломорской провинции Фенноскандинавского щита как отражение раннедокембрийских геодинамических процессов: опыт синтеза структурно-геологических, петрологических и геофизических данных. *Связь поверхностных структур земной коры с глубинными. Материалы XIV международной конференции.* Петрозаводск: Изд-во Карельского Научного центра РАН. 2, 201-204.
- Стенарь М.М., Володичев О.И. (1970) *К вопросу о реликтовой гранулитовой фации регионального метаморфизма в западном Беломорье. Региональный метаморфизм и метаморфогенное рудообразование.* Ленинград: Наука, 137-142.
- Степанов В.С., Слабунов А.И. (1994) Амфиболиты и карбонатные породы района губы Поньгома (Белое море). *Докембрий северной Карелии.* Петрозаводск: Изд-во Карельского Научного центра РАН, 6-30.
- Судовиков Н.Г. (1937) Геологический очерк Куземско-Поньгомского района. *Международный геологический конгресс. XVII сессия. СССР. Северная экскурсия. Карельская АССР. Под ред. А.А. Полканова. ОНТИ. НКТП.* Ленинград: Главная редакция геолого-разведочной и геодезической литературы, 105-117.
- Судовиков Н.Г. (1939) *Материалы по петрологии западного Беломорья (гранитизация пород Беломорья). Труды Ленинградского геологического управления. (19-а).* Ленинград: Издат-во ГОНТИ, 88 с.
- Шуркин К.А., Виноградов Д.П., Митрофанов Ф.П., Шемякин В.М. (1980) *Магматические формации раннего докембрия территории СССР. Ред. Книга 1. Магматизм древнейшего докембрия.* Москва: Недра, 285 с.
- Connolly J.A. (2005) Computation of phase equilibria by linear programming: a tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. *EPSL.* 236(1-2), 524-541.
- Dale J., Holland T., Powell R. (2000) Hornblende-garnet-plagioclase thermobarometry: a natural assemblage calibration of the thermodynamics of hornblende. *Contrib. Mineral. Petrol.* 140, 153-362.
- Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.J., Ellis D.J., Frost C.D. (2001) A geochemical classification for granitic rocks. *J. Petrol.* 42(11), 2033-2048.
- Fuhrman M.L., Lindsley D.H. (1988) Ternary-feldspar modeling and thermometry. *Am. Min.* 73(3-4), 201-215.
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B. (1988) Nd and Sr systematics of river water suspended material implication for crustal evolution. *EPSL.* 87(3), 249-268.
- Green E.C.R., White R.W., Dener J.F.A., Powel R., Holland T.J.B., Palin R.M. (2016) Activity-composition relations for the calculation of partial melting equilibria in metabasic rocks. *J. Metamorphic Geology.* 34(9), 845-869.
- Holland T., Powell R. (1996) Thermodynamics of order-disorder in minerals; II, Symmetric formalism applied to solid solutions. *Am. Min.* 81(11-12), 1425-1437.
- Jacobson S.B., Wasserburg G.J. (1984) Sm-Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites. *EPSL.* 67(2), 137-150.
- Ludwig, K.R. (2003) User's Manual for Isoplot / Ex, Version 3.00: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center. Special Publication.* (4).

- Perchuk A.L., Safonov O.G., Smit C.A., Zakharov V.S., Gerya T.V. (2018) Precambrian ultra-hot orogenic factory: Making and reworking of continental crust. *Tectonophysics*. **746**, 572-586.
- Perchuk A.L., Zakharov V.S., Gerya T.V., Brown M. (2019) Hotter mantle but colder subduction in the Precambrian: What are the implications? *Precambrian Research*. **330**, 20-34.
- Ramsay J.G. Huber M.I. (1987) The Technique of Modern Structural Geology. Volume 2: *Folds and Fractures*. London: Academic Press, 307-700.
- Smit C. André, Dirk D. van Reenen, Chris Roering, René Boshoff and Leonid L. Perchuk (2011) Neoarchean to Paleoproterozoic evolution of the polymetamorphic Central Zone of the Limpopo Complex. *GSA Memoirs*. **207**, 213-244.
- Sun S.S., Mc.Donough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes: magmatism in the ocean basins. Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. *Geol. Soc. London. Spec. Publ.* 42, 313-346.
- Tanaka T., Togashi S., Kamioka H. et al. (2000) JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chemical Geology*. **168**(3-4), 279-281.
- White R. W. et al. (2014) New mineral activity–composition relations for thermodynamic calculations in metapelitic systems. *J. Metamorphic Geology*. **32**(3), 261-286.
- Zinger T.F., Baikova V.S., Belyatsky S.V. et al. (1999). Morphology and isotopic age of zircons from shear-zones within granitoids of the Belomorian tectonic zone, Baltic Schild, Russia. *Basement Tectonics. Kluwer Academic Publishers*. (13), 345-364.
- Zinger T.F., Gotze J., Levchenkov O.A., Shuleshko I.K., Yakovleva S.Z., Makeyev A.F. (1996) Zircon in polydeformed and metamorphosed precambrian granitoids from the White Sea tectonic Zone, Russia: morphology, cathodoluminescence, and U-Pb chronology. *Int.Geol. Rev.* **38**(1), 57-73.

ГЕОХИМИЯ ПОРОД РЕДКОМЕТАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НЕСКЕВАРА ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОГО КОМПЛЕКСА ВУОРИЯРВИ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

© 2023 г. Н. В. Сорохтина^a, *, Т. А. Липницкий^a, **, А. В. Жилкина^a, ***,
А. И. Якушев^b, ****, Н. Н. Кононкова^a, *****

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

^bИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*e-mail: nsorokhtina@gmail.com

**e-mail: tima199710@gmail.com

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

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

*****e-mail: nnzond@geokhi.ru

Поступила в редакцию 22.02.2023 г.

После доработки 16.04.2023 г.

Принята к публикации 18.04.2023 г.

Палеозойский щелочно-ультраосновной с карбонатитами комплекс Вуориярви характеризуется большим разнообразием пород с различной рудной минерализацией. Изучена геохимия пироксенитов, фоскоритов и карбонатитов редкометального месторождения Нескевара. Пироксениты редкометального месторождения по отношению к примитивной мантии и первичному щелочно-ультраосновному расплаву, рассчитанному для Кольской щелочной провинции, существенно обогащены Nb, Ta и Th и характеризуются высокими Nb/Ta, Zr/Hf и Th/U отношениями — 29, 35 и 14 соответственно. Обогащение высокозарядными элементами достигает максимума в фоскоритах и карбонатитах II и III стадий, при этом наибольшие содержания Nb — 16000, Th — 2800 и Zr — 4000 мкг/г обнаружены в кальцит-тетраферрифлогопитовых фоскоритах, для которых характерна ликвидусная кристаллизация пироксхлора. Породы карбонатитовой серии характеризуются сильным обогащением в отношении *LREE* по сравнению с углистым хондритом. В кальцит-доломитовых карбонатитах поздней магматически-карботермальной стадии происходит накопление *REE* до 25800 мкг/г. Хондрит-нормализованное распределение редкоземельных элементов и $(La/Yb)_N$ отношение показывают, что фракционирование редких земель увеличивается в последовательности пород: пироксениты (70) — фоскориты (90) — кальцитовые (540) и доломитовые карбонатиты (3790). Согласно последовательности кристаллизации минералов редкометальных фоскоритов и карбонатитов средних стадий — магнетит и пироксхлор кристаллизуются близко-одновременно. Температура кристаллизации таких ассоциаций, по данным магнетит-ильменитового термометра, была не ниже 500–600°C, при ΔNNO –0.3 и +1.5, и соответствовала температуре образования редкометальных руд основной стадии.

Ключевые слова: фоскориты, карбонатиты, геохимия, редкие и редкоземельные элементы, Нескевара, Вуориярви, Кольский полуостров

DOI: 10.31857/S0016752523110109, **EDN:** GFZBIFY

ВВЕДЕНИЕ

С дифференцированными щелочно-ультраосновными карбонатитовыми комплексами связаны месторождения с многокомпонентным составом руд, перспективные на Nb, Ta, *REE*, U, Th, Sc, а также магнетитовое, апатитовое и флогопитовое сырье (Фролов и др., 2003; Афанасьев, 2011; Расс и др., 2020; Zaitsev et al., 2015; Ivanyuk et al., 2016; Simandl, Paradis, 2018; Yaxley et al., 2022). Для ряда щелочно-ультраосновных комплексов с карбона-

титам Кольской щелочной провинции (КШП), например, Ковдора, Вуориярви и Себлявара, оценены запасы ниобиевых руд, которые рассматриваются как комплексные редкометально-редкоземельные месторождения (Афанасьев, 2011). Данный тип комплексов уникален по набору геохимически контрастных пород. Ранние магматические фазы обычно представлены оливинитами, пироксенитами, ийолитами; средние — фоскоритами и сосуществующими с ними кальцитовыми карбонатитами; поздние — карбонатитами долами-

тового, анкеритового или сидеритового состава с широко проявленной карботермальной (или гидротермальной) минерализацией (Кухаренко и др., 1965; Капустин, 1971; Krasnova et al., 2004; Mitchell, 2005; Афанасьев, 2011; Mitchell, Gittins, 2022). Породы карбонатитовой серии – фоскориты и карбонатиты являются поздними дифференциатами щелочно-ультраосновных магм и характеризуются уникальной рудной минерализацией (Bell, 1989; Le Maitre et al., 2002; Chakhmouradian, Williams, 2004; Mitchell, 2005; Chakhmouradian, 2006; Simandl, Paradis, 2018).

На Кольском п-ве активность щелочного магматизма максимально проявилась в палеозойское время (Кухаренко и др., 1965; Булах, Иваников, 1984; Bell, Rukhlov, 2004; Арзамасцев, Митрофанов 2009; Арзамасцев, Фу Ян Ву, 2014; Rukhlov et al., 2015), сформировавшего более 20 щелочно-ультраосновных интрузий с карбонатитами, крупнейшие щелочные – Хибинский и Ловозерский комплексы, а также породы дайкового и кимберлитового генезиса (рис. 1а). По расчетам трехмерной плотностной модели суммарный объем щелочных и щелочно-ультраосновных расплавов, сформировавшихся в это время и образовавшихся на северо-востоке Балтийского щита Кольскую щелочную провинцию (КЩП), составляет – $15000 \pm 2700 \text{ км}^3$ (Арзамасцев, Митрофанов, 2009). Суммарный объем таких расплавов на территории Фенноскандии в это время мог достигать 75000 км^3 (Kogarko et al., 2010). Согласно расчетам (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013), формирование щелочно-ультраосновных интрузий с карбонатитами произошло в ходе фракционирования оливин-меланефелинитового расплава, который в свою очередь, сформировался из обогащенного несовместимыми элементами мантийного субстрата, близкого по составу к флогопит-гранатовому лерцолиту. Это явилось одним из главных факторов формирования крупных редкометальных месторождений в щелочно-ультраосновных с карбонатитами комплексах КЩП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Chakhmouradian, 2006). Согласно современным изотопным данным, источники формирования интрузий КЩП и связанных с ними месторождений характеризуются близкими параметрами и имеют мантийное происхождение, а обогащение их в отношении редких металлов могло происходить непосредственно перед выплавлением (Kramm et al., 1993; Kramm, Kogarko, 1994; Zaitsev, Bell, 1995; Brassinnes et al., 2003; Bell, Rukhlov, 2004; Kogarko et al., 2010; Rukhlov et al., 2015). В настоящее время считается, что наиболее вероятным фактором активизации магматических процессов в палеозойское время на территории Фенноскандии является плюм-литосферное взаимодействие с верхней мантией (Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Downes

et al., 2005; Ernst, Bell, 2010; Rukhlov et al., 2015; Kogarko, 2022).

Одной из основных задач настоящего исследования было получение новых геохимических данных для редкометального месторождения Нескевара, расположенного в пределах палеозойского щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви. Современные литературные данные отражают общие геологические, петрологические и минералогические исследования комплекса, а также описание необычных минеральных ассоциаций (Кухаренко и др., 1965; Капустин, 1971; Субботин, 1998; Чуканов и др., 2003; Афанасьев, 2011; Chakhmouradian et al., 2004 и литература в ней; Kozlov et al., 2020). Геохимические исследования состава пород, их изотопии и возраста проводились фрагментарно, и представлялись обычно в сравнении с другими палеозойскими комплексами Кольского полуострова (Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Арзамасцев, Фу Ян Ву, 2014; Zaitsev et al., 2002; Brassinnes et al., 2003, 2005; Karchevsky, Moutte, 2004; Downes et al., 2005; Rukhlov et al., 2015; Bayanova et al., 2019). Данные о составе поздних, обогащенных редкими землями карбонатитах и карботермалитах, приведены в нескольких публикациях (Козлов и др., 2018; Zaitsev et al., 2015; Kozlov et al., 2020), при этом детальная геохимия для конкретных рудных проявлений в современной литературе представлена только для редкоземельного месторождения Петаяйянваря, расположенного в краевой фенитизированной части комплекса Вуориярви (Козлов и др., 2018; Kozlov et al., 2020; Fomina, Kozlov, 2021). Последние данные по перспективности комплекса Вуориярви на редкометальные руды были получены в 1990-х гг. прошлого века и основаны на открытом опробовании нескольких рудных тел. Проведенная оценка объема извлекаемых руд показала возможность добычи тантала около 110 т, а оксида ниобия около 4570 т с попутным извлечением апатитового и магнетитового концентратов (Афанасьев, 2011).

Целью настоящей работы являлось изучение распределения Nb, Ta, Zr, Hf, U, Th (HFSE) и REE в породах щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви на примере богатой рудной зоны редкометального месторождения Нескевара и характеристика физико-химических условий их накопления. Для этого по разрезу представительной скважины были изучены минеральные ассоциации и геохимия пород. На основе новых и обобщения ранее полученных данных (Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brazines et al., 2005; Zaitsev et al., 2015) по распределению петрогенных и несовместимых элементов в породах магматических и постмагматических ассоциаций решались задачи выявления закономерностей концентрирования и рассеяния HFSE и REE в процессе дифференциации карбо-

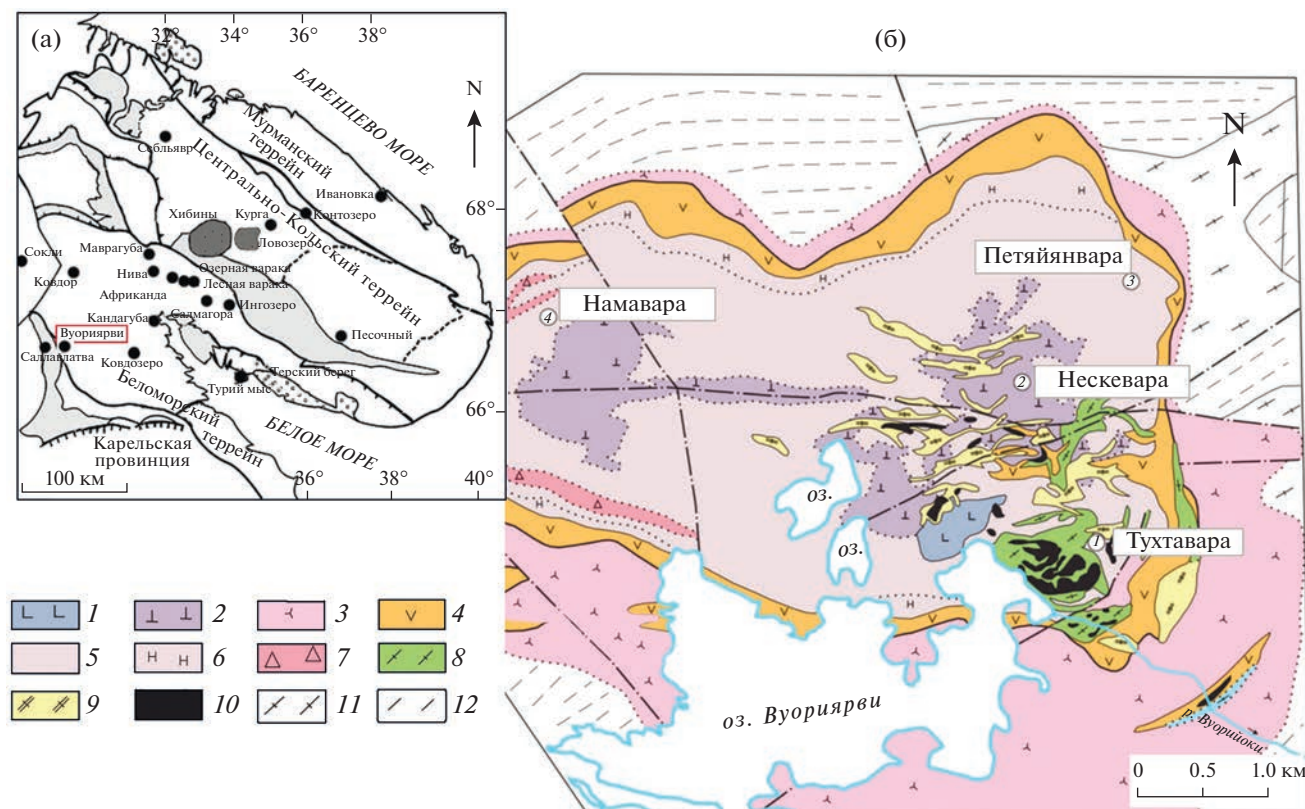


Рис. 1. (а) Расположение палеозойских щелочных и щелочно-ультраосновных комплексов на упрощенной геолого-структурной карте (Арзамасцев и др., 2001; Балаганский и др., 2016). (б) Положение участков с различной рудной специализацией на геологической карте комплекса Вуориярви (Афанасьев, 2011): 1 – оливиниты; 2 – пироксениты; 3 – фениты; 4 – ийолиты; 5 – измененные пироксениты; 6 – нефелинизированные пироксениты; 7 – фоскориты с перовскитом и шорломитом; 8 – флогопит-кальцитовые карбонатиты; 9 – тетраферрифлогопит-кальцитовые карбонатиты; 10 – фоскориты, обогащенные магнетитом; 11, 12 – гранито-гнейсы.

натитового расплава, оценки температуры и окислительно-восстановительных условий формирования богатых на редкие металлы пород карбонатитовой серии. Полученные с применением современных методов результаты позволяют решить актуальную в научном и практическом плане задачу выявления закономерности локализации критических металлов в карбонатитах.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование представительных образцов (более 40) из скважины, пробуренной в зоне развития пироксенового оруденения редкометального месторождения Нескевара проводилось с применением современных методов. Структура и строение пород изучались под бинокляром, в отраженном и проходящем свете на микроскопе Leica DM 2700 P, состав и внутреннее строение минералов на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA-3 FEG с ЭДС приставкой Oxford (ЦКП ГЕОХИ РАН, Москва). Параметры съемки изображений в отраженных электронах и характеристическом рентгеновском излучении

элементов, а также уточнения фазового состава проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ и диаметре пучка электронов 1 мкм.

Для исследования химического состава пород по разрезу скважины было отобрано 24 представительных образца, измельчавшихся на вибрационном истирателе TS 750 с агатовой гарнитурой до 5–10 микронных частиц. Определение содержания петрогенных и некоторых редких элементов выполнялось в ЦКП ИГЕМ РАН (Москва) методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Axios PANalytical (Нидерланды) с Rh источником возбуждения и рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт. Использовались стандартные образцы химического состава горных пород. Пробоподготовка проводилась методом боратного плавления при T 1150°C. Определение потери массы при прокаливании выполнено из проб, высушенных при T 110°C. Нижние границы определяемых содержаний для петрогенных элементов составляли 0.01 мас. %, редких – 0.02 мас. %, анализ выполнялся по методике НСАМ ВИМС 439-РС (Методика..., 2010), обеспечивающей точность количественного анализа по ОСТ РФ 41-08-205-04

(Стандарт, 1999). В качестве контрольного образца использован образец сравнения, аттестованного карбонатита COQ-1 (Канада).

Содержание микроэлементов в пробах определялось методом МС-ИСП на квадрупольном масс-спектрометре X-series II (Thermo Scientific, США) в Аналитическом центре ГЕОХИ РАН Москва (<http://www.geokhi.ru/AnalytCenter>). Подготовка проб проводилась по методике, опубликованной в (Колотов и др., 2020). Содержание элементов в пробе определялось при помощи стандартных растворов ICP-MS-68A solution A, разбавленного до концентраций 10, 25 и 50 мкг/л, и ICP-MS-68A solution B, разбавленного до концентраций 5 и 10 мкг/л. В качестве внутреннего стандарта использовался раствор In 10 мкг/л. Обработка данных, получаемых с квадрупольного масс-спектрометра, проводилась с помощью разработанной программы iPlasmaProQuad (Kolotov et al., 2022). Качество химической пробоподготовки и анализа оценивалось с использованием образца сравнения, аттестованного карбонатита COQ-1 (Канада). При описании геохимии пород и построении корреляционных диаграмм (см. гл. Обсуждение результатов) для образцов с высоким содержанием Nb, Ba, Sr, а также РЗЭ (от 0.5 мас. %) использовались данные рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), вследствие чрезмерно высоких содержаний этих элементов в образцах для корректного определения методом МС-ИСП.

Изучение составов магнетита и включений распада твердого раствора в нем проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа (ЦКП ГЕОХИ РАН) на CAMECA SX-100 с четырьмя волновыми спектрометрами, при ускоряющем напряжении электронов 15 kV, токе зонда 30 nA, диаметре пучка электронов 1.5 мкм, линейный размер поверхности анализируемого материала составлял 3 мкм. В качестве стандартных образцов состава использовались минералы и синтетические соединения: Ca — фторапатит; Si, Al, Mg — пироксен; Ti и Fe — ильменит; V — ванадинит; Zn — ZnS; Mn — родонит; Cr — Cr₂O₃; Ni — NiO; Nb — ниобий металлический. Нижние границы определяемых содержаний Ca, Si, Mg, Mn, Fe, Ti не превышали 0.03 мас. %, для V, Zn, Cr, Ni, Nb — 0.05 мас. %. Для оценки фугитивности кислорода и температуры кристаллизации магнетит-ильменитовых ассоциаций выбирались зерна с включениями ламелей или зерен ильменита размером от 10 мкм и корректными суммами анализа. Расчет физико-химических параметров выполнялся с помощью программы, разработанной под Excel (Lepage, 2003) с учетом данных по исследованию ильменит-магнетитовых геотермометров и геобарометров (Powell, Powell, 1977; Spencer, Lindsley, 1981; Lindsley, Spencer, 1982; Stormer, 1983; Andersen, Lindsley, 1985), дискриминация полученных значений проводилась с

учетом Mn/Mg отношения при равновесной кристаллизации магнетита и ильменита (Bacon, Hirschmann, 1988).

ОБЩАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСА

Щелочно-ультраосновной комплекс с карбонатами Вуориярви расположен в пределах северо-восточной части Фенноскандинавского щита — на границе Кольского п-ва с Карелией (рис. 1а). Комплекс представляет собой концентрически-зональное интрузивное тело (рис. 1б), площадью около 20 км², прорывающее архейские гранито-гнейсы в зоне сочленения с протерозойскими вулканогенно-осадочными породами (Кухаренко и др., 1965; Афанасьев, 2011). Согласно литературным данным (Капустин, 1971; Субботин, 1998; Афанасьев, 2011; Karchevsky, Moutte, 2004; Krasnova et al., 2004), обобщенная последовательность формирования пород следующая: оливиниты, клинопироксениты, породы ийолит-мельтейгитовой серии, флогопит-диопсидовые (и/или форстеритовые) фоскориты и сосуществующие с ними кальцитовые карбонатиты, форстерит (или клиногумит) содержащие фоскориты и кальцитовые карбонатиты, тетраферрифлогопит-амфиболовые фоскориты и доломит-кальцитовые карбонатиты, анкерит-доломитовые (или сидеритовые) карбонатиты, гидротермальные карбонатные жилы, фениты (табл. 1).

На территории комплекса Вуориярви наибольшую площадь (около 60%) занимают пироксениты (рис. 1б). Оливиниты присутствуют в пироксенитах в качестве ксенолитов и состоят главным образом из форстерита и магнетита, содержание которого варьирует от 1–5 об. % до мономинеральных шпиров (Афанасьев, 2011). При кристаллизации пироксенитов оливиниты подвергаются брекчированию, серпентинизации и ослоднению. Пироксениты различаются по структурно-текстурным особенностям (от мелко до крупно-гигантозернистых) и составу, который меняется в зависимости от степени воздействия более поздних ийолитов или пород карбонатитовой серии. Главным минералом пироксенитов является клинопироксен диопсид-геденбергитового ряда, в измененных разновидностях он заменяется на эгирин-диопсид, постоянно присутствуют флогопит и апатит. Различают рудные перовскитовые и магнетитовые пироксениты, в которых содержания этих акцессориев могут достигать 40 и 50 об. %, соответственно (Афанасьев, 2011). В контактовых зонах с более поздними породами, наложенные автоматасоматические процессы приводят к повсеместному ослоднению, нефелинизации, канкринитизации и карбонатизации пироксенитов, обогащению их апатитом. Апатит-обогащенные пироксениты вскрыты в западной части комплекса. По перифе-

Таблица 1. Последовательность формирования пород комплекса Вуориярви и соответствующие ей образцы, изученные по скважине 229 месторождения Нескевара

Этап, стадия, порода	Номер образца (глубина, м)
щелочно-ультраосновные породы магматического этапа	
I оливиниты, пироксен-оливиновые породы (OI)	
II пироксениты (Px)	NV-20-27 (157–163); NV-20-28 (200)
IIIa метасоматизированные пироксениты (Px*)	NV-20-13 (97–103)
породы ийолит-мельтейгитовой серии (Ij)	
породы карбонатитовой серии магматического этапа	
Кальцит-флогопит-форстеритовые (диопсидовые) фоскориты (PI)	
Флогопит-форстерит (диопсид)-кальцитовые карбонатиты (CI)	NV-20-7a, -76 (35–42); NV-20-10 (97–103); NV-20-23 (139–145)
Кальцит-тетраферрифлогопит-клиногумитовые (форстеритовые) фоскориты (PII)	NV-20-22 (139–145)
Тетраферрифлогопит-клиногумит (форстерит)-кальцитовые карбонатиты (CII)	HCK-07-01 (2); NV-20-15, -18, (121–127);
Кальцит-тетраферрифлогопит (амфиболовые) фоскориты (PIII)	NV-20-11 (97–103); NV-20-166 (121–127); NV-20-21, -21a (133–139); NV-20-24 (139–145); NV-20-25 (145–151); NV-20-26 (157–163)
Тетраферрифлогопит (амфибол)-кальцитовые карбонатиты (CIII)	NV-20-08 (80–85); NV-20-14 (103–109); NV-20-16, -17, -19a (121–127); NV-20-20 (127–123)
Породы карбонатитовой серии магматически-карботермального этапа	
Кальцит-доломитовые, доломит-анкеритовые карбонатиты, Sr-Ba-REE карбонатные жилы (CIV)	NV-20-12, -126 (97–103)

рии пироксенитов, на границе с вмещающими гранито-гнейсами, в виде небольших дайковых тел внедрялись породы мельтейгит-ийолит-уртитового ряда, в которых кроме нефелина, минералов гр. пироксена и биотита, установлены — канкринит, апатит, магнетит, перовскит, шорломит, титанит, сульфиды. При внедрении карбонатитов на контакте с ийолитами и пироксенитами, при карбонатизации формировалась цеолитовая минерализация (Кухаренко и др., 1965; Kapustin, 1976; Субботин и др., 1991).

Породы карбонатитовой серии в комплексе Вуориярви представлены фоскоритами и сопряженными с ними карбонатитами, которые внедрялись в форме трубообразных тел, жил и штокверковых образований. Породы различаются по соотношению породообразующих силикатов, минералов гр. апатита, карбонатов Ca и Mg, магнетита, перовскита, аксессуарных оксидов и силикатов Ti, Zr и Nb, карбонатов REE, Sr и Ba (Кухаренко и др., 1965; Капустин, 1971; Субботин, 1998; Афанасьев, 2011; Karchevsky, Moutte, 2004; Zaitsev et al., 2015; Kozlov et al., 2020). Согласно современным представлениям о формировании карбонатитовой серии пород магматического генезиса (Mitchell, 2005; Mitchell, Gittins, 2022; Yaxley et al., 2022), в данной работе фоскориты и карбонатиты, рассматриваются как последователь-

ные производные карбонатитового расплава, петрографическое различие между ними проводится по количественному соотношению главных минералов. Карбонатитами принято считать разнотельные магматические породы, содержащие более чем 50 об. % карбонатов и около 20 об. % силикатов (Le Maitre, 2002), позже к ним стали относить породы с содержанием более 30 об. % магматического карбоната, вне зависимости от содержания силикатной составляющей, а также магматически-карботермальные (гидротермальные) карбонатные образования — карботермалиты (Mitchell, 2005; Simandl, Paradis, 2018; Mitchell, Gittins, 2022). В данной статье к ним относятся поздние карбонатиты IV магматически-карботермальной стадии (табл. 1). По нашим и литературным данным (Субботин, 1998; Афанасьев, 2011; Karchevsky, Moutte, 2004;), фоскориты и карбонатиты Вуориярви образуются в несколько стадий (табл. 1), каждая из которых начинается с формирования мелано- или мезократовых фоскоритов и заканчивается образованием сопряженных с ними лейкократовых карбонатитов. Разделение стадий проводится согласно последовательности образования главных темноцветных минералов в устойчивой ассоциации — форстерита, диопсида, флогопита, клиногумита, тетраферрифлогопита и амфибола.

На территории комплекса Вуориярви выделяются несколько участков с породами карбонатитовой серии (рис. 1б), различающиеся по петрологии, геохимии и рудной специализации (Афанасьев, 2011; Kapustin, 1976; Karchevsky, Moutte, 2004; Kozlov et al., 2020). Наиболее масштабное внедрение пород карбонатитовой серии произошло в восточной и юго-восточной частях комплекса, в пределах участков Тухтавара и Нескевара, где они сформировали жильные и штокверковые тела на площади около 4 км². Предполагается, что эти месторождения образовались при внедрении единого трубообразного тела, прослеженного до глубины 2 км (Субботин, 1990). На участке Петяйянвара, расположенном в северо-восточной краевой части комплекса породы карбонатитовой серии представлены системой жил поздних карботермальных карбонатитов с барий-стронций-редкоземельной минерализацией, претерпевших аутометасоматические преобразования. Жилы, протяженностью 100–300 м и мощностью около 10 м, секут ослюденные пироксениты, ийолиты и фениты. Участок Намавара с линзовидными телами карбонатитов небольших размеров (в среднем 200 × 40 м) расположен на северном контакте комплекса с вмещающими гранито-гнейсами и представлен наиболее поздними карбонатитами IV стадии магматически-карботермального генезиса, в составе которых выявлено существенное развитие кварца.

Полный разрез всех разновидностей пород карбонатитовой серии представлен на участках Тухтавара и Нескевара (Афанасьев, 2011; Karchevsky, Moutte, 2004). На участке Тухтавара встречаются, главным образом, породы карбонатитовой серии I, в меньшей степени II и III стадий. Фоскориты и карбонатиты первой стадии, в виде крупных жил и штокверковых образований, прорывают пироксениты и ийолиты, иногда захватывая их в качестве ксенолитов. Контакты между фоскоритами и карбонатитами не выражены, в образце фоскорита можно найти лейкократовые карбонатитовые участки, а в фоскоритах отмечаются зоны, обогащенные порообразующими карбонатами. Порообразующими минералами являются кальцит, фторапатит, форстерит или диопсид, в рудных разновидностях — магнетит и/или перовскит, акцессорными являются шорломит, кальцитрит, бадделит и U-обогащенный пироксид. Фоскориты и карбонатиты II и III стадий проявлены незначительно в центральной части участка Тухтавара, они развиваются по флогопит-форстеритовым фоскоритам и карбонатитам и метасоматически перерабатывают их. В результате форстерит замещается гумитом или агрегатом тетраферрифлогопита с амфиболом, происходит эволюционная смена акцессорных парагенезисов, вместо титановых минералов — перовскита и шорломита, формируются титан-циркониевые и ниобиевые — цирконолит, минералы гр. пироксидов, унаследован-

ным остается бадделит. Магнетит по-прежнему является широко распространенным минералом, появляется ильменит. Повсеместно проявлены поздняя доломитизация и анкеритизация, формирование наложенной Ba-Sr-REE минерализации. Участок Тухтавара перспективен на апатит-магнетитовые и апатит-магнетит-перовскитовые руды, со слабым развитием редкометальной минерализации (Афанасьев, 2011).

Наибольшее развитие пород карбонатитовой серии проявлено на участке Нескевара (рис. 1, 2). Фоскориты и карбонатиты формируют сеть крупных жил (длиной до 600 м при ширине около 100 м), воронкообразные тела и штокверкоподобные образования, прорывая оливиниты и пироксениты. Наибольшее распространение имеют породы карбонатитовой серии II и III стадий, с которыми связано одноименное редкометальное месторождение, фоскориты и карбонатиты I стадии встречаются локально на границе с участком Тухтавара (Афанасьев, 2011). Редкометальные горизонты прослежены по скважинам до глубины 400 м, значительных вариаций объема оруденения по вертикальным разрезам не установлено (Афанасьев, 2011). Кальцит-доломитовые, доломит-анкеритовые карбонатиты с редкометальной и редкоземельной минерализацией и кальцит-стронцианит-баритовые жилы с редкоземельной минерализацией завершили формирование пород участка Нескевара.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Краткая петрологическая характеристика изученных образцов

В настоящей работе представлено изучение пород участка Нескевара, которое выполнялось по образцам, отобраным по разрезу скважины 229 из рудной редкометальной зоны (рис. 2, табл. 1), в котором представлены практически все типы пород комплекса (табл. 1, рис. 3).

Изученные пироксениты встречаются фрагментарно на глубине от 100 до 200 м и различаются по структуре и степени изменения — ослюденения и карбонатизации (рис. 3а–3в). Главные минералы — клинопироксен, диопсид-геденбергитового ряда и флогопит, акцессорные — апатит, пирротин, халькопирит, магнетит. Массивные пироксениты часто рассечены тонкими карбонатными прожилками с поздней карботермальной стронцианит-барит-редкоземельной минерализацией. Максимально развиты в редкометальной зоне породы карбонатитовой серии (рис. 2б), в разрезе по скважине не обнаруживается какой-либо зональности и четких контактов между фоскоритами и карбонатитами разных стадий, переходы между ними постепенные. Структура пород варьирует от крупно- до мелкозернистой, текстура в неизмененных участках массивная, в зонах перехода или

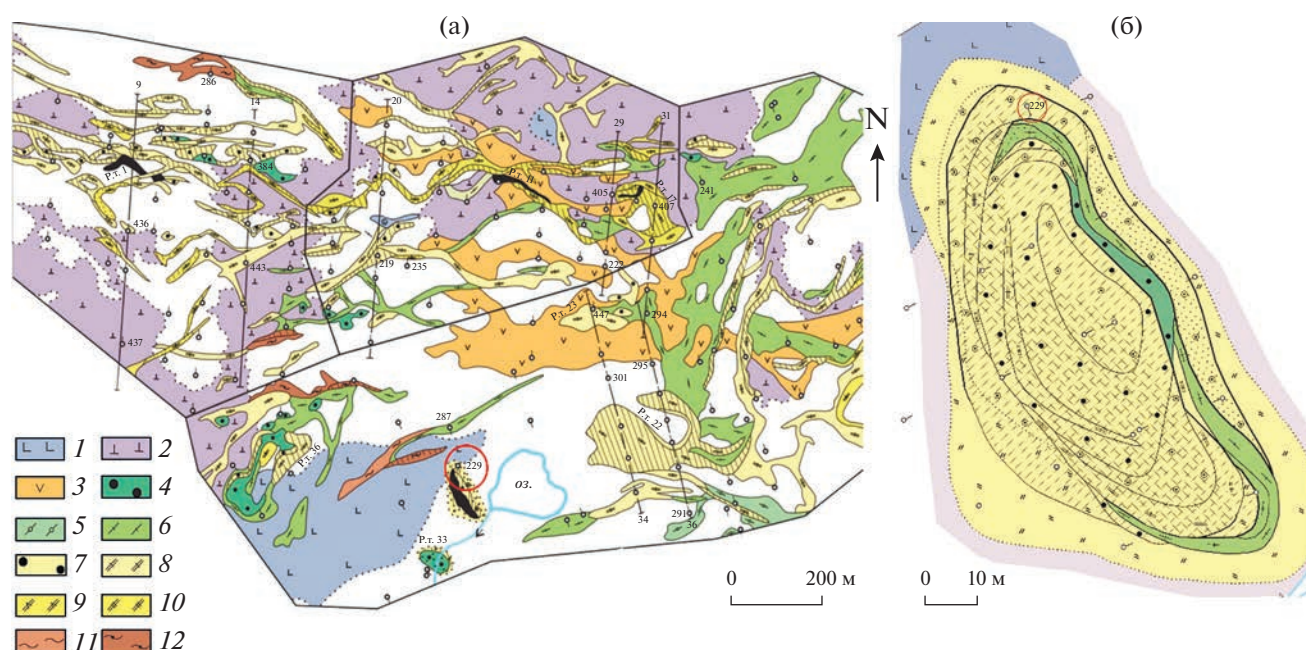


Рис. 2. (а) Геологическая карта участка Нескевара и (б) строение рудной зоны (Афанасьев, 2011). Штриховкой показаны, обогащенные редкими металлами зоны, обведено положение изученной скважины, черным контуром показаны границы рудных зон, линиями — разведочные профили, кружками — расположение скважин. Легенда: 1 — оливиниты; 2 — пироксениты; 3 — ийолит-мельтейгиты; 4 — флогопит-форстеритовые (или диопсидовые) фоскориты; 5, 6 — кальцитовые карбонатиты с диопсидом; 7 — тетраферрифлогопит-клиногумитовые или тетраферрифлогопит-амфиболовые фоскориты и 8–10 — кальцитовые карбонатиты с тетраферрифлогопитом; 11, 12 — кальцит-доломитовые, доломит-анкеритовые карбонатиты.

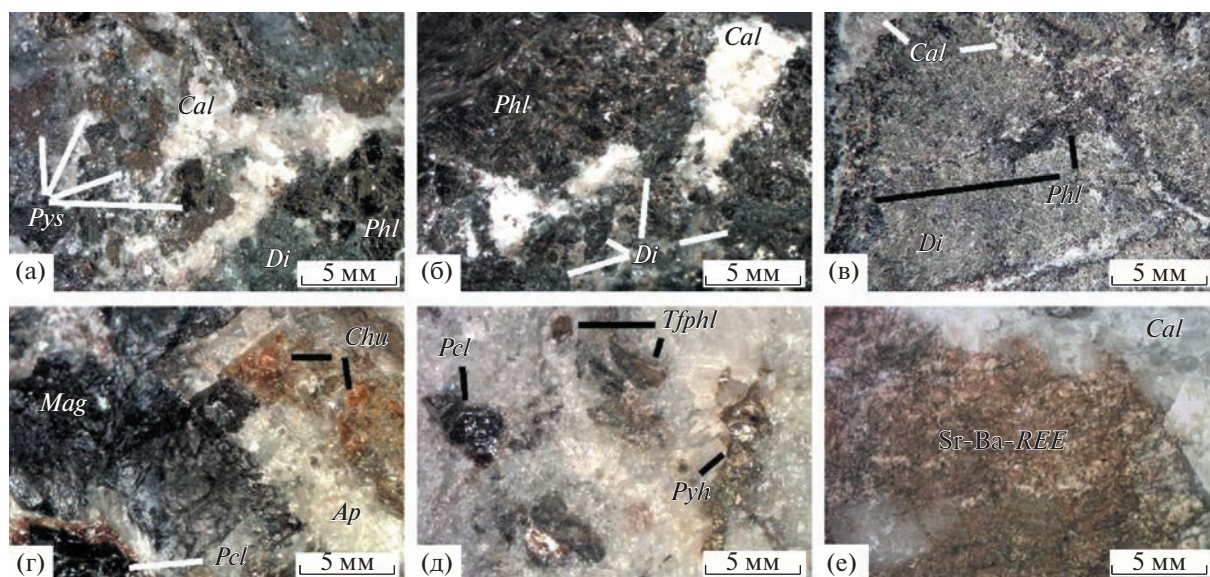


Рис. 3. Строение и состав пород редкометальной зоны участка Нескевара под бинокляром. (а–в) — карбонатизация пироксенита (а, б — обр. NV-20-28, в обр. NV-20-13). (г) — фоскорит II стадии (обр. NV-20-22). (д) — кальцитовый карбонатит II стадии (обр. NV-20-18). (е) — кальцит-доломитовый карбонатит IV стадии (обр. NV-20-126). *Cal* — кальцит, *Pyh* — пирротин, *Di* — диопсид, *Phl* — флогопит, *Mag* — магнетит, *Chu* — клиногумит, *Ap* — фторапатит, *Pcl* — пироксид, *Tfphl* — тетраферрифлогопит, *Sr-Ba-REE* — редкоземельно-стронций-бариевая минерализация.

изменения — флюидальная или полосчатая. Карбонатиты IV стадии формируют обособленные жилы небольшой (первые десятки см) мощности или сеть тонких прожилков, секущие все более ранние типы пород. Они характеризуются массивной или кавернозной текстурами, разнотекстурной структурой. В фоскоритах и карбонатитах ранних стадий, постоянно присутствующими фазами являются минералы гр. апатита, кальцит (и/или доломит), магнетит и минералы гр. слюд (рис. 3г, 3д), содержание которых сильно варьирует. Во флогопит-кальцитовых карбонатитах I стадии пироксен встречается редко, отдельные участки карбонатита могут содержать до 10 об. % флогопита, апатита и магнетита (рис. 4а, 4б), часто наблюдаются пирротин-пирит-халькопиритовые сростания. Фоскориты и карбонатиты II и III стадий составляют большую часть разреза, породообразующие силикаты в них представлены клиногумитом или минералами гр. амфибола, а также тетраферрифлогопитом (рис. 4в—4з), который может замещать реликтовые кристаллы флогопита. Апатит формируется одним из первых, образует призматические кристаллы или их сростки (рис. 4в—4з), следом кристаллизуется магнетит, который часто имеет неоднородное строение. В центральных участках крупных до 0.5 мм кристаллов присутствуют многочисленные включения распада твердого раствора, тонкие ламели ильменита расположены параллельно направлениям (111) и (100), ближе к краям кристаллов магнетита они перекристаллизуются с формированием достаточно крупных до 30—50 мкм выделений (рис. 5). В магнетите более поздних генераций встречаются включения апатита, карбонатов и пирохлора. В карбонатитах IV стадии магнетит обычно представлен мелкими однородными кристаллами.

Пирохлор — наиболее распространенная акцессорная фаза фоскоритов и карбонатитов средних стадий (рис. 3г, 3д; 4б, 4ж, 4з; 5б; 6), его содержание в тетраферрифлогопитовых фоскоритах достигает 5—10 об. %. Бадделеит, кальцитрит, цирконолит и циркон встречаются редко. В ранних фоскоритах и карбонатите I стадии пирохлор является ликвидусной фазой и образуется близко-одновременно с кальцитом и апатитом, которые может захватывать в качестве крупных (50—300 мкм) включений (рис. 4 б, 4з, 6а—6в), в более поздних карбонатитах минерал может формировать реакционные к карбонатной матрице мета-

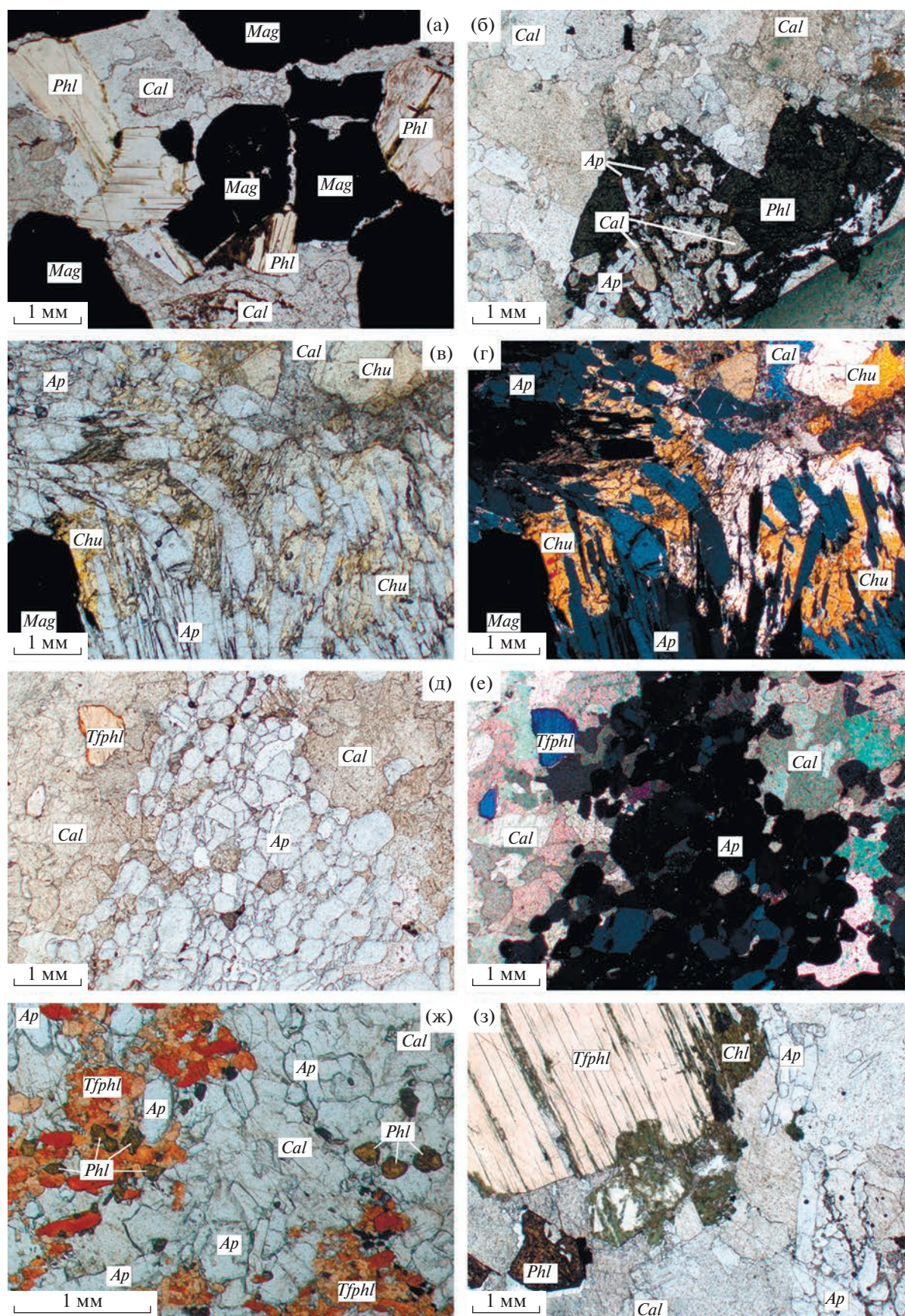
кристаллы. Длительное время кристаллизации пирохлора проявляется в формировании нескольких генераций, сложных взаимоотношениях с ранними фазами. Например, он может находиться во включениях в магнетите, быть в сростаниях с ним и захватывать его в виде включений (рис. 6г).

Пирохлор обычно встречается в виде кристаллов кубического габитуса и их сростков, внутреннее строение индивидов неомогенное, характеризуется концентрической первичной и/или диффузной вторичной зональностью, наличием многочисленных включений, замещением ниобиевыми фазами (Лапин, Куликова, 2000; Субботин, Субботина, 2000; Сорохтина и др., 2019; Chakhmouradian, Williams, 2004). Среди твердофазных включений, размером до 30 мкм установлены бадделеит, цирконолит, фаза близкая по составу к Nb-обогащенному рутилу, ильменит, флюорит, цирконосиликаты и карбонаты Ca, Mg, REE, Sr, Ba, Na (Сорохтина и др., 2019; Сорохтина и др., 2022).

Геохимические особенности пород редкометальной зоны

Химический состав петрогенных и микроэлементов в пироксенитах и породах карбонатитовой серии из разреза по скважине редкометальной зоны представлен в табл. 2 и 3. Пироксениты в целом отвечают составу типичных представителей этих пород из других участков комплекса Вуориярви (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brassinnes et al., 2005), содержания Si, Al, Mn и Na варьируют незначительно. Повышенное содержание K, Ba и Mg в пироксените из редкометальной зоны связано с широким развитием флогопита (вплоть до образования слюдитов), в котором Ba может содержаться до 0.6 мас. % (Karchevsky, Moutte, 2004). Более низкие концентрации Fe и Ti в образцах из рудной зоны, объясняются незначительным развитием магнетита и отсутствием перовскита, повышенные содержания Ca и P — кристаллизацией апатита, S и халькофильных элементов — пирротина и халькопирита. Достаточно высокие для пироксенитов содержания Sr — до 3000 мкг/г, вариации редких земель от 480 до 1219 мкг/г напрямую коррелируют с присутствием апатита в породе (табл. 3), что согласуется с литературными данными (Brassinnes et al., 2005). Суммарное содержание REE

Рис. 4. Изображение в проходящем свете в параллельных (а—в, д, ж, з) и скрещенных николях (г, е) структурных особенностей фоскоритов и карбонатитов магматического генезиса редкометальной зоны участка Нескевара. (а, б) — флогопит-кальцитовый карбонатит I стадии (обр. NV-20-7,-10). (в, г) — кальцит-тетраферрифлогопит-клиногумитовый фоскорит II стадии (обр. NV-20-22). (д, е) — тетраферрифлогопит-кальцитовый карбонатит II стадии (обр. NV-20-18). (ж) — кальцит-тетраферрифлогопитовый фоскорит III стадии (обр. NV-20-25). (з) — тетраферрифлогопит-кальцитовый карбонатит II стадии (обр. NV-20-20). *Ap* — фторапатит, *Cal* — кальцит, *Phl* — флогопит, *Tfphl* — тетраферрифлогопит, *Chu* — клиногумит, *Pcl* — пирохлор, *Chl* — хлорит, *Mgt* — магнетит.



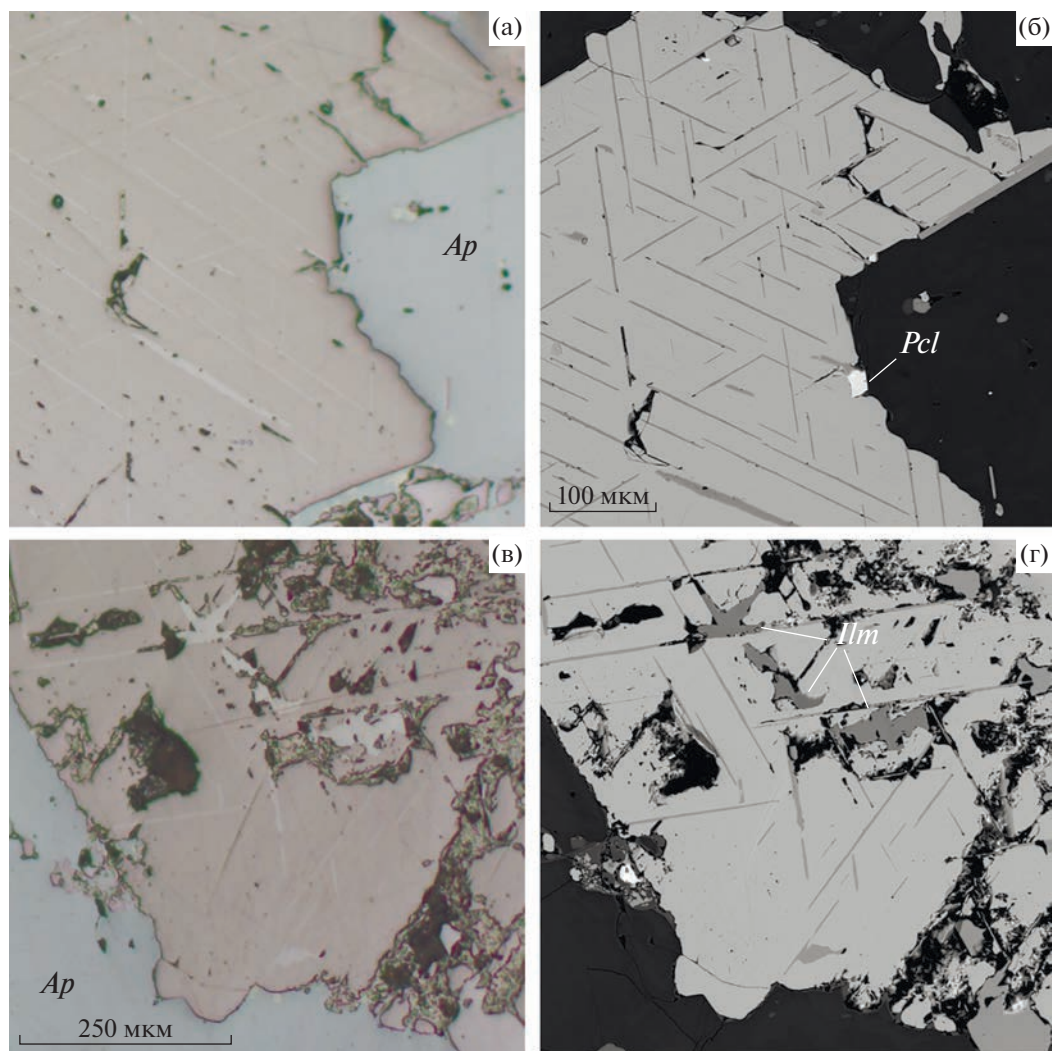


Рис. 5. Магнетит со структурами распада ильменита в тетраферрифлогопит-амфибол-кальцитовом карбонатите III стадии (обр. NV-20-25). (а, в) — изображение в отраженном свете и (б, г) — отраженных электронах. *Ap* — фторапатит, *Pcl* — пироксен, *Ilm* — ильменит.

только в измененном пироксените превышает 1000 мкг/г. В целом для пироксенитов характерна слабая отрицательная европиевая аномалия (табл. 3), Y/No отношение варьирует от 20 до 23 и близко к хондритовому, $(La/Yb)_N$ изменяется от 40 до 110, что соответствует пределам изменения отношений, выявленным для пироксенитов из других участков комплекса Вуориярви (Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brassinnes et al., 2005).

Фоскориты редкометального участка представлены породами двух стадий, характеризуются существенными вариациями состава в отношении Si, Fe, Mg, C, P, K, Na и микроэлементов (табл. 2, 3, рис. 7) и соответствуют разнообразию составов, наблюдаемых для фоскоритов из других участков комплекса Вуориярви (Zaitsev et al., 2015). Подобные вариации состава объясняются соотношением главных и акцессорных минера-

лов, в особенности магнетита и апатита. Слабая корреляционная зависимость между Mg и Si связана, по-видимому, со сменой породообразующих силикатов — форстерита в фоскоритах ранней стадии на клиногумит и тетраферрифлогопит в породах средних стадий. Повышение содержания халькофильных элементов коррелирует с серой и подтверждается присутствием сульфидов в породах, преимущественно пирита и халькопирита. Содержание Sr по данным РФА анализа варьирует в пределах 1400–6300 мкг/г, Ba — 1700–3400 мкг/г. Содержание REE достаточно высокое и может достигать 2500 мкг/г, что несколько выше, чем было показано ранее (Zaitsev et al., 2015). Наибольшее содержание Sr и REE характерно для фоскоритов с преобладанием фторапатита среди главных минералов, в котором они являются основными структурными примесями (Brassinnes

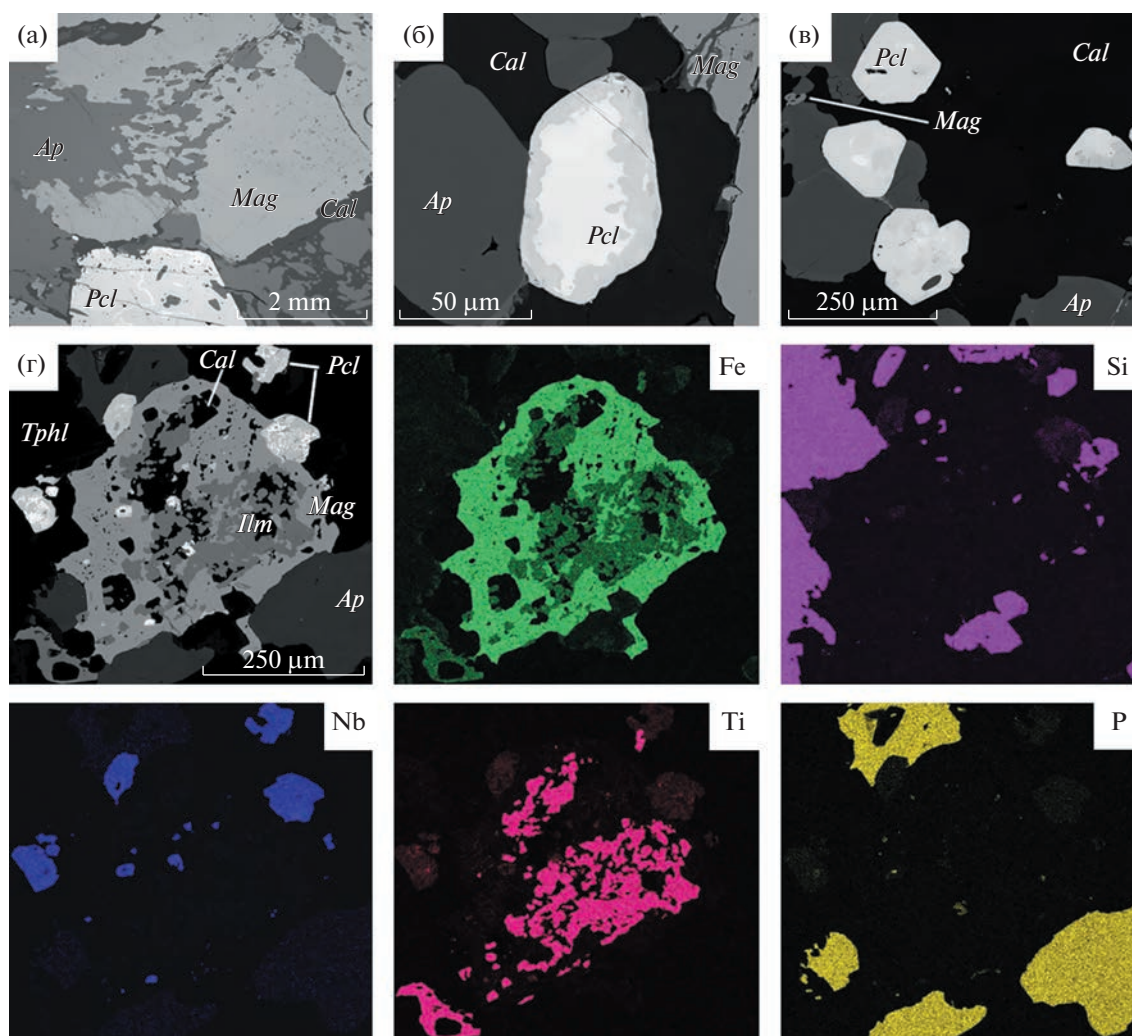


Рис. 6. Взаимоотношение магнетита и пирохлора (а, б) — во флогопит-кальцитовом карбонате I стадии, обр. NV-20-10 и (в, г) — в кальцит-тетраферрифлогопитовом фоскорите III стадии (обр. NV-20-25), (г) — изображение в BSE и характеристическом излучении указанных элементов. *Ap* — фторапатит, *Mag* — магнетит, *Pcl* — пирохлор, *Cal* — кальцит, *Tphl* — тетраферрифлогопит, *Ilm* — ильменит.

et al., 2003; Brassinnes et al., 2005; Chakhmouradian et al., 2017). Как и пироксениты, фоскориты имеют слабовыраженную отрицательную европиевую аномалию (Eu/Eu^*)_N отношение варьирует от 0.76 до 0.92, Y/Но отношение — от 19 до 20, величина (La/Yb)_N составляет 50 в ранних фоскоритах и достигает 240 в поздних, что в целом выше, чем для щелочно-ультраосновных пород. Высокие концентрации высокзарядных элементов в фоскоритах закономерны, так как породы III стадии, обогащенные пирохлором, могут содержать до 15 100 мкг/г Nb при достаточно низкой концентрации Ta — до 250 мкг/г, Th до 2800 мкг/г и Zr до 4000 мкг/г. Более высокие концентрации циркония (до 8560 мкг/г) наблюдались в фоскоритах I стадии из других участков комплекса (Zaitsev et al., 2015), что связано с присутствием в ассоциациях циркониевых фаз — бадделеита, кальцитита и цирконолита.

Карбонатиты в разрезе по скважине представлены породами магматических и магматически-карботермальной стадиями. Согласно составу петрогенных элементов (табл. 2) и классификации (Woolley, Kempe, 1989; Le Maitre et al., 2002), карбонатиты с редкометальной минерализацией отвечают кальцио-, магнио- и феррокарбонатитам, а по петрологическому составу — кальцитовому, кальцит-доломитовому и доломит-анкеритовому типам. В щелочно-ультраосновных магматических системах эволюция карбонатитового расплава идет в сторону увеличения железистости при снижении температуры кристаллизации (Yaxley et al., 2022), что в нашем случае отражается в смене кальцита на доломит и анкерит, диопсида и форстерита на магниоарфведсонит, флогопита на тетраферрифлогопит от карбонатитов и фоскоритов ранних стадий к карбонатитам поздних стадий. Исходя из оригинальных и литературных

Таблица 2. Состав петрогенных (мас. %) и редких элементов (мкг/г) в породах участка Нескевара комплекса Вуориярви

Компонент	Рх			Сl				РП	СП			РПН	
	NV-20-27	NV-20-28	NV-20-13	NV-20-07a	NV-20-07b	NV-20-10	NV-20-23	NV-20-22a	неск-07-01	NV-20-15	NV-20-18	NV-20-11	NV-20-16b
SiO ₂	28.23	28.84	30.79	0.77	4.98	3.69	1.16	2.35	0.44	0.01	1.06	0.90	2.88
TiO ₂	2.52	4.39	4.62	0.77	2.15	0.49	0.14	0.60	0.03	0.04	0.47	2.33	1.67
Al ₂ O ₃	6.05	11.05	4.76	0.11	0.50	0.59	0.47	0.11	0.07	—	0.22	0.12	0.57
FeO*	6.81	11.38	11.04	19.17	17.76	19.33	5.51	10.46	1.3	1.74	6.67	48.61	19.63
MnO	0.35	0.23	0.24	0.75	0.85	0.59	0.24	0.36	0.22	0.54	0.37	0.68	0.46
MgO	21.04	20.60	11.30	11.52	9.50	12.66	1.98	6.20	1.83	5.22	4.64	4.83	10.15
CaO	9.32	3.32	19.45	24.35	21.79	21.80	50.85	39.94	52.34	47.35	43.57	18.58	25.73
Na ₂ O	1.19	0.49	1.26	0.09	0.17	0.53	0.15	0.47	0.08	0.12	0.16	0.15	0.18
K ₂ O	5.60	8.03	3.39	0.10	0.05	0.50	0.33	0.18	0.07	0.01	0.26	0.15	0.39
BaO	0.19	0.26	0.29	2.27	3.15	2.39	—	0.19	0.09	0.69	0.35	0.22	0.23
SrO	0.21	0.32	0.20	1.69	0.66	2.03	1.18	0.74	0.78	1.43	0.99	0.39	0.53
P ₂ O ₅	1.38	0.15	7.41	0.58	3.55	3.46	2.57	8.62	1.3	0.31	10.98	2.93	10.10
Ce ₂ O ₃	—	—	—	1.15	0.45	1.29	—	—	0.14	—	0.33	—	0.28
La ₂ O ₃	—	—	—	0.77	0.19	1.22	—	—	0.06	0.23	0.12	—	0.16
Nd ₂ O ₃	—	—	—	0.33	0.21	0.40	—	—	0.04	—	0.23	—	0.21
Nb ₂ O ₅	0.15	0.20	0.12	0.06	0.86	0.84	0.32	2.07	0.17	0.03	2.22	0.76	3.02
ZrO ₂	0.01	—	0.09	—	—	0.09	0.06	0.04	—	—	0.04	—	0.03
ThO ₂	—	—	—	—	0.03	0.05	—	0.17	—	—	0.11	0.05	0.12
S*	0.21	2.33	0.13	0.53	2.22	4.61	0.99	0.07	но	0.27	0.15	0.16	1.09
F	1.57	1.60	0.75	0.10	0.10	0.10	0.30	0.10	но	0.10	0.10	0.69	1.41
ППП	13.38	3.26	2.27	32.09	27.17	18.73	31.97	26.72	41.16	41.07	27.06	12.60	18.91
сумма	98.21	96.45	98.11	97.19	96.33	95.39	98.22	99.39	100.12	99.17	100.10	94.15	97.77
F, Cl, S = —O	0.77	1.84	0.38	0.31	1.15	2.35	0.63	0.08	но	0.18	0.12	0.37	1.14
сумма	97.45	94.61	97.73	96.88	95.18	93.04	97.60	99.31	100.12	98.98	99.98	93.78	96.63
Zn	140	160	120	450	630	320	380	180	но	150	120	540	260
V	66	59	148	190	140	95	17	134	но	20	52	370	156
Ni	72	223	98	<10	13	14	16	<10	но	<10	<10	<10	10
Cu	20	934	252	43	90	1444	1669	37	но	67	55	60	300

Таблица 2. Окончание

Компонент	РП					СП					СВ	
	NV-20-21	NV-20-21a	NV-20-24	NV-20-25	NV-20-26	NV-20-08	NV-20-14	NV-20-16	NV-20-17	NV-20-19a		NV-20-20
SiO ₂	6.27	8.83	13.94	14.71	9.40	0.60	1.77	0.59	1.49	3.08	2.36	1.17
TiO ₂	1.46	1.91	0.93	0.81	1.70	0.01	0.66	0.01	0.84	1.54	0.91	0.24
Al ₂ O ₃	0.19	1.64	0.81	1.84	0.59	0.14	0.20	0.16	0.28	0.04	0.48	0.11
FeO*	29.86	38.59	11.60	8.23	30.72	8.44	17.54	4.19	10.73	34.36	17.72	8.97
MnO	0.64	0.47	0.30	0.28	0.50	1.10	0.70	0.64	0.65	0.69	0.58	0.61
MgO	11.58	14.42	17.50	18.19	11.97	14.93	10.00	9.29	9.38	9.45	9.98	8.43
CaO	18.07	11.52	18.67	19.22	15.73	25.79	25.93	25.81	32.68	15.71	29.13	15.36
Na ₂ O	0.79	0.63	0.33	0.17	0.42	0.14	0.14	0.13	0.16	0.14	0.13	0.10
K ₂ O	0.48	1.22	2.64	3.60	1.95	0.02	0.04	0.04	0.25	0.12	0.31	0.03
BaO	0.29	0.19	0.31	0.19	0.38	4.15	1.84	11.43	0.48	2.17	0.21	12.21
SrO	0.37	0.17	0.41	0.44	0.35	1.50	1.48	1.37	1.35	0.31	0.73	5.36
P ₂ O ₅	3.49	4.21	4.11	5.22	4.83	0.36	4.43	1.04	7.43	0.44	4.66	0.10
Ce ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.35	1.03	0.45	0.91	0.19	0.63	3.40
La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0.61	0.28	0.52	—	0.16	1.97
Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.16	0.23	0.00	0.33	—	0.26	0.68
Nb ₂ O ₅	3.65	1.64	4.31	2.34	0.90	0.06	0.77	0.95	1.38	1.24	1.51	0.15
ZrO ₂	0.08	—	0.55	0.26	0.04	—	0.04	0.10	0.03	0.16	0.03	—
ThO ₂	0.22	0.12	0.30	0.17	0.04	—	0.05	0.01	0.06	0.04	0.07	—
UO ₂	—	—	0.04	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—
S*	0.32	1.86	0.07	0.06	0.31	2.19	5.76	2.60	0.26	0.80	0.63	3.35
F	0.72	0.60	1.56	1.54	1.47	0.10	0.10	0.10	0.88	0.10	0.35	0.10
ППП	18.94	6.77	20.87	21.71	14.36	36.28	21.60	35.45	28.81	24.77	27.30	31.47
Сумма	97.42	94.80	99.25	98.99	95.69	96.33	94.92	94.65	98.89	95.34	98.15	93.80
F, Cl, S = —O	0.46	1.18	0.69	0.68	0.77	1.14	2.92	1.34	0.50	0.44	0.46	1.72
Сумма	96.96	93.61	98.56	98.31	94.92	95.19	91.99	93.30	98.39	94.90	97.68	92.08
Zn	310	330	180	160	360	110	380	200	190	600	790	990
V	219	373	97	46	226	54	75	117	121	302	146	161
Ni	12	13	24	24	25	22	33	10	11	20	11	17
Cu	204	671	179	27	60	536	1353	224	131	426	254	298

Примечания. Сокращения названия пород приведено согласно табл. 1. ППП — потери при прокаливании. прочерк — ниже предела обнаружения, но — не определялось, * — общее содержание. В составе образцов обнаружено до 0.02 мас. % Cl.

Таблица 3. Содержания редких элементов (мкг/г) в породах рудной зоны участка Нескевара комплекса Вуориярви

Компо- нент	Px			C1				PII	CII			PIII	
	NV-20-27	NV-20-28	NV-20-13	NV-20-7a	NV-20-76	NV-20-10	NV-20-23	NV-20-22a	Иск-07-01	NV-20-15	NV-20-18	NV-20-11	NV-20-166
Li	16.2	8.4	12.2	3.3	2.0	9.4	1.3	8.3	2.9	0.3	1.1	4.0	12.1
Rb	171	232	76.3	4.2	1.6	16	7.4	5.4	4.7	0.2	10.4	5.3	17.5
Cs	2.0	2.3	1.0	0.04	0.01	0.1	0.1	—	0.1	—	0.1	—	0.1
Sr	1453	2383	1608	9416	3839	13054	6726	4646	7006	7265	5632	2620	3858
Ba	2033	2885	1937	15453	13573	14982	906	1595	912	4742	1893	1156	1973
Zr	67	67	710	9.7	24	94	50	70	16	4.4	37	51	63
Hf	2.8	2.6	19	0.68	1.0	3.2	1.6	3.3	0.79	0.2	2.6	3.6	4.1
Nb	324	630	275	88.20	1207	1353	423	2452	360	39.4	1932	1579	5552
Ta	9.4	20.3	11.6	4.5	15	25.8	0.9	114	1.46	—	59	40.1	203
Th	35	40.5	50	14.0	131	327	80	765	87	27	418	313	821
U	2.9	3.68	2.3	1.83	16.0	4.0	1.8	10.5	1.94	0.2	5.2	2.2	13
Y	23	5.7	57	16.4	60	24	48	37	43	36	56	17	37
La	88	104	228	2536	621	4262	256	203	174	367	486	101	493
Ce	215	232	539	3094	1203	5952	583	562	414	740	1132	266	1209
Pr	25	25.5	66	240	141	524	65	65	45.4	79	131	31	137
Nd	102	91	253	640	551	1533	240	252	176	274	489	119	491
Sm	18	10.8	43	45.8	100	121	36	40	28.7	38	70	18	63
Eu	5.0	3.0	12.2	11.7	29.2	25.7	9.6	10.7	8.1	9.9	18.3	5.0	15.5
Gd	14	8.4	40	51.2	86	166	31	32	26.8	35	65	16.7	59
Tb	1.7	0.81	4.4	3.9	8.0	8.6	3.5	3.5	2.9	3.1	6.0	1.6	4.9
Dy	7.0	2.7	19	8.9	26.6	18	14.5	13.3	12.6	11	21	6.1	17
Ho	1.0	0.29	2.7	0.78	2.9	1.3	2.0	1.7	1.80	1.5	2.6	0.8	1.9
Er	2.4	0.77	6.5	3.1	6.1	5.9	5.2	4.2	4.5	4.1	6.4	1.9	4.7
Tm	0.2	0.04	0.6	0.16	0.4	0.2	0.5	0.3	0.45	0.4	0.5	0.2	0.3
Yb	1.5	0.3	3.5	1.2	2.2	1.7	3.0	2.2	2.7	2.6	3.2	1.0	1.9
Lu	0.2	0.03	0.4	0.13	0.2	0.2	0.4	0.3	0.33	0.3	0.4	0.1	0.2
Cu	13	831.97	240	2.74	45.6	1033	1193	4.2	6.42	14.6	25	19	190
Zn	96	147	182	321	404	200	192	121	15.7	16.3	76	548	266
Pb	17	11.7	8.8	12.0	14	77	95	46	9.38	6.3	13.7	7.6	23
Mn	2665	2596	1867	5649	5570	4182	1500	2627	16822	3886	2732	4967	3521
V	73	56.7	209	181	139	101	6.7	130	12.3	5.0	72	660	176
Cr	27.5	28.1	21.3	15.1	16.5	5.8	2.0	5.4	2.47	2.3	12.1	11.9	13.3
Co	17.2	76.1	38	9.2	31.5	114	41.3	5.5	8.2	4.2	5.2	23	29.9
Ni	57	215.6	102	7.2	42	45	6.1	4.4	45.9	80	77	46	44
Ga	76	106	55	449	378	414	25.4	39.2	25.0	96	43	42.3	52
(La/Yb) _N	42.10	49.73	109.4	1218	298	2047	123.1	97.32	83.77	176.5	233.3	48.57	236.6
(Eu/Eu*) _N	0.93	0.92	0.89	0.73	0.93	0.55	0.86	0.88	0.87	0.81	0.81	0.84	0.76
Y/Ho	23	20	21	21.1	20.7	18.5	24	21.8	24	24	21.5	21.35	19.5
Nb/Ta	34.35	31.07	23.63	19.64	83.10	52.37	449.2	21.52	247.3	—	32.76	39.35	27.29
Zr/Hf	24.24	25.66	38.25	14.32	24.89	29.24	31.97	21.10	20.57	23.14	14.35	14.12	15.18
Zr/Nb	0.21	0.11	2.58	0.11	0.02	0.07	0.12	0.03	0.05	0.11	0.02	0.03	0.01
Th/U	12.14	10.99	21.94	7.66	8.22	81.22	45.33	72.86	44.95	130.8	79.91	143.7	64.54

Таблица 3. Окончание

Компонент	РП					СП					СIV
	NV-20-21	NV-20-21a	NV-20-24	NV-20-25	NV-20-26	NV-20-08	NV-20-14	NV-20-16	NV-20-17	NV-20-19a	NV-20-20
Li	29.6	13.3	91.1	85.8	50.3	0.1	0.4	1.7	3.7	8.1	20.9
Rb	12.6	37	89	139	64	0.1	1.0	0.8	10.0	2.2	14.9
Cs	0.12	0.30	0.72	1.06	0.49	0.00	0.1	0.014	0.1	<ПО	0.1
Sr	2454	1239	2661	2737	2554	6764	8825	6394	8160	1784	4567
Ba	2370	1278	3014	1867	2714	15497	8954	37842	3751	16423	2088
Zr	388	84	1879	680	88	4.9	45	22	23	288	5.9
Hf	14.0	5.1	29.9	15.8	3.6	0.2	1.9	0.4	1.3	5.6	0.3
Nb	2478	3906	3034	2648	1648	52	1138	472.8	994	1811	84.5
Ta	101.1	155	148	146	247	0.02	27.6	2.0	24	115	1.8
Th	1528	959	1796	986	367	34	314	50	294	292	343
U	18	17	165	45	218	0.8	12.6	1.5	3.4	61	9.5
Y	18	14	21	28	18	6.4	59	27	55	18	29
La	135	102	175	195	136	385	2270	857	1727	269	521
Ce	462	324	579	550	373	775	3263	1391	2950	655	1088
Pr	51	37	64	64	42	88	304	129	290	74	115
Nd	194	145	242	248	167	316	969	389	937	259	383
Sm	29	21	36	38	26	41	115	39	98	30	44
Eu	7.6	5.6	9.7	10.0	7.2	11.1	29.1	15.3	22.8	9.1	10.6
Gd	21	16	27	30	21	32	124	47	110	27	45
Tb	2.2	1.7	2.8	3.2	2.2	2.1	8.9	3.4	7.8	2.1	3.5
Dy	7.8	6.0	9.9	11.7	7.8	4.7	27	11	24	7.0	11.6
Ho	0.9	0.7	1.1	1.4	0.9	0.3	2.8	1.2	2.6	0.8	1.4
Er	2.2	1.7	2.8	3.4	2.2	1.4	7.2	3.4	7.2	2.4	3.7
Tm	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.1	0.4	0.3	0.5	0.2	0.3
Yb	1.1	0.8	1.3	1.5	0.9	0.6	2.7	1.7	3.1	1.2	1.7
Lu	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	0.2	0.3	0.1	0.2
Cu	101	402	104	4.3	21	299	925	100	76	235	145
Zn	315	514	155	102	327	41	261	114	143	528	573
Pb	47	36	75	28	31	18	73.1	6.1	10.5	88	16.1
Mn	4712	4546	2281	2107	3640	6422	4666	4431	4853	4979	4272
V	350	572	110	57	364	11	68	10	129	360	196
Cr	7.8	6.9	158.4	20.5	31.6	5.0	11.7	4.7	13.2	27.1	21.5
Co	21.1	93.7	18.5	8.0	17.1	36.5	98	12.4	7.4	43.6	21.1
Ni	4.0	32.7	11.5	12.0	19.1	57	50	53	57	61	55
Ga	65	51	76	53	71	434	176	1067	83	446	51
(La/Yb) _N	64.76	48.91	83.85	93.76	65.51	184.97	1090.13	411.51	829.61	129.42	250.21
(Eu/Eu*) _N	0.89	0.87	0.91	0.88	0.92	0.90	0.73	1.08	0.66	0.94	0.71
Y/Ho	20	20	19	20	20	21.3	21.1	22.5	21.2	22.5	20.7
Nb/Ta	24.52	25.17	20.57	18.20	6.68	2690.15	41.18	240.97	41.27	15.75	46.62
Zr/Hf	27.70	16.41	62.89	43.06	24.42	23.17	23.33	49.70	16.93	51.42	19.86
Zr/Nb	0.16	0.02	0.62	0.26	0.05	0.09	0.04	0.05	0.02	0.16	0.07
Th/U	83.04	54.99	10.87	22.16	1.68	43.67	24.97	34.11	86.00	4.80	36.06

Примечания. Сокращения названия пород приведены согласно таблице 1. Прочерк — ниже предела обнаружения. (La/Yb)_N — отношение нормализованных значений, Eu* = Eu_N/[(Sm_N + Gd_N) 0.5].

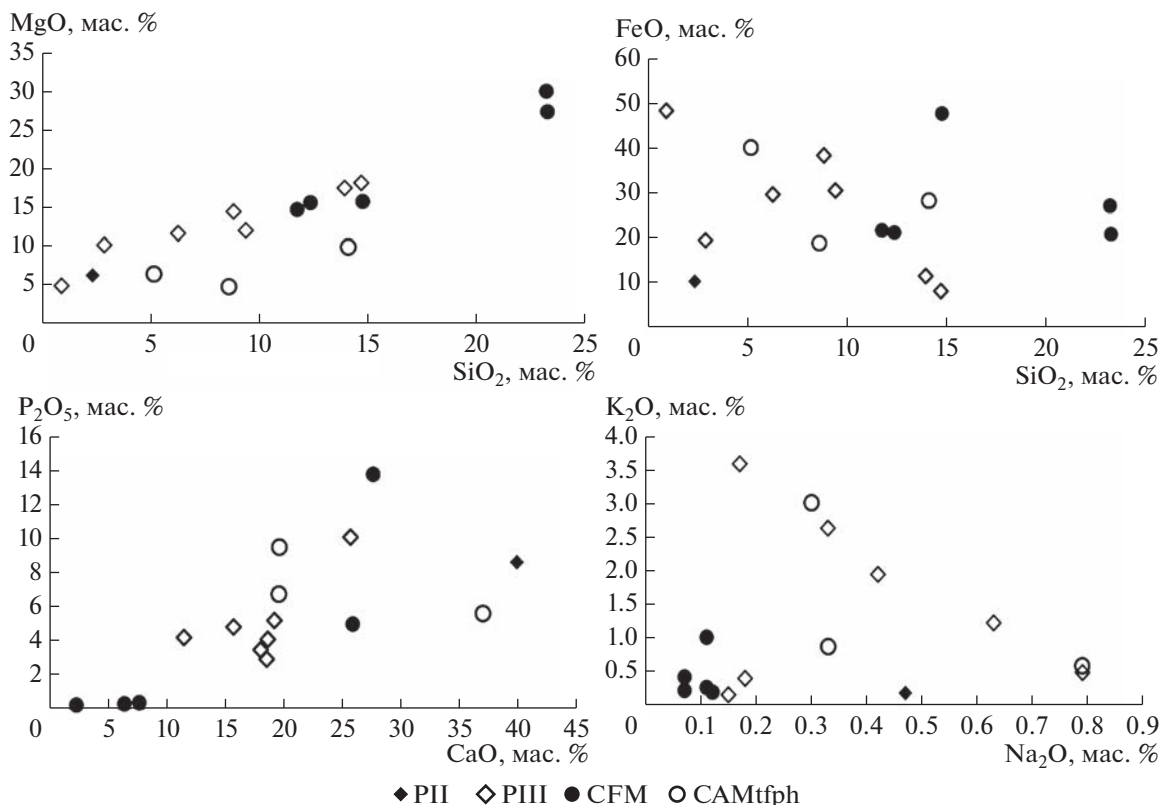


Рис. 7. Вариации состава кальцит-тетраферрифлогопит-клиногумитовые (PII) и кальцит-тетраферрифлогопит-амфиболовых (PIII) фоскоритов по оригинальным данным, в сравнении с составом кальцит-форстерит-магнетитовых (CFM) и кальцит-апатит-магнетит-тетраферрифлогопитовых фоскоритов (CAMtfph) по литературным данным (Zaitsev et al., 2015) из комплекса Вуориярви.

данных (рис. 8а), в карбонатитах комплекса Вуориярви прослеживается именно такой эволюционный тренд, за исключением редкоземельных карбонатитов участка Петяйянвара (рис. 8б), где к наиболее ранним относятся доломитовые магматически-карботермальные карбонатиты с бурбанкитом, а остальные, в том числе кальцитовые, сформировались в ходе их переработки поздними растворами различного состава (Kozlov et al., 2018, 2020). Изученные составы ранних карбонатитов варьируют в отношении Mg и Fe в широких пределах (рис. 8а), при практически постоянном содержании Mn, что сдвигает их положение на диаграмме в поле феррокарбонатитов и объясняется вариациями содержания магнетита.

Содержание микроэлементов сильно варьирует в карбонатитах всех стадий и отличается от сосуществующих фоскоритов (табл. 3). Редкометалльные карбонатиты ранних стадий по сравнению с сосуществующими фоскоритами отличаются более низкими концентрациями HFSE и более высокими REE от 900 до 12600, Sr от 2600 до 17200 и Ba 800 до 102400 мкг/г (табл. 2 и 3). Преобладание Ba над Sr связано с уменьшением количества апатита в породе, увеличение редких земель — с

усилением процесса постмагматической переработки пород. Карбонатиты IV стадии являются наиболее обогащенными REE — до 25800 мкг/г, Sr — до 45300 мкг/г и Ba — до 109400 мкг/г, в их ассоциациях широко развиты Sr-Ba-REE фосфаты, карбонаты и сульфаты (Волошин и др., 1990; Субботин, 1998; Субботин и др., 1999; Сорохтина и др., 2001; Беловицкая, Пеков, 2004; Bulakh et al., 2000; Wall, Zaitsev, 2004; Zaitsev et al., 2015). В карбонатитах, как и в предшествующих им породах, сохраняется слабовыраженная отрицательная европиевая аномалия, (Eu/Eu*)_N отношение варьирует от 0.55 до 0.94. Y/No отношение изменяется в более широких пределах, чем в пироксенитах и фоскоритах и карбонатитах магматических стадий от 19 до 24, уменьшаясь до 15 в постмагматических. Отношение (La/Yb)_N растет в ранних карбонатитах от 50 до 2050 и достигает максимума (3800) — в поздних. Высокие значения отношения в ранних карбонатитах можно объяснить присутствием в них участков с наложенными ассоциациями REE минералов, селективных в большей степени к LREE. В ранних карбонатитах содержания Nb — до 7800 мкг/г, Zr — до 1200 мкг/г и Th — до 400 мкг/г хотя и высокие, но существенно ни-

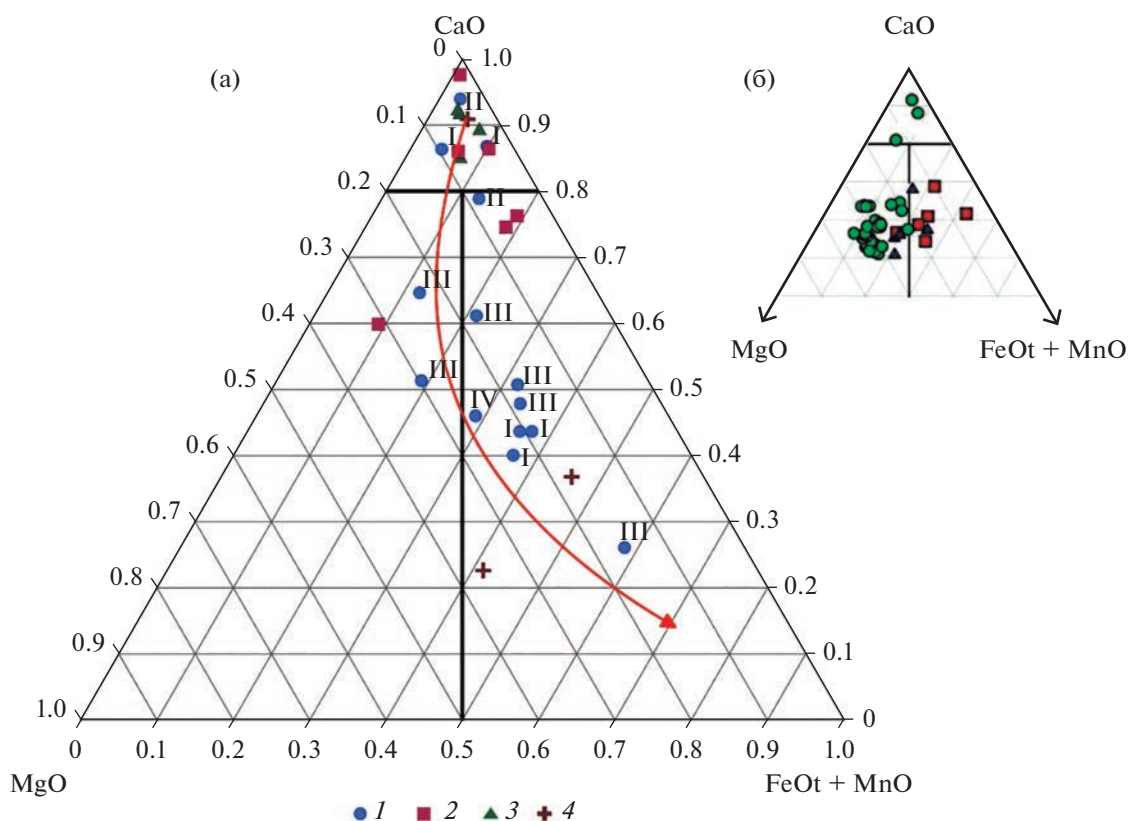


Рис. 8. (а) Эволюция состава (мас. %) карбонатов участков Нескевара и Тухтавара комплекса Вуориярви на классификационной диаграмме (Le Maitre et al., 2002) по 1 – оригинальным данным, римскими цифрами показаны стадии кристаллизации; и литературным данным: 2 – (Zaitsev et al., 2015); 3 – (Brassinnes et al., 2005); 4 – (Кухаренко и др., 1965). (б) Состав магматически-карботермальных карбонатов с REE минерализацией участка Петяйянвара, кругами показаны нерасчлененные кальцио- и магнезиокарбонаты, треугольниками – титанистые и квадратами – силикокарбонаты (Kozlov et al., 2018). FeOt = FeO + Fe₂O₃.

же, чем в сосуществующих с ними фоскоритах, поздние карбонаты обеднены этими компонентами. Высокие концентрации S, Cu и Zn в карбонатах обусловлены широким развитием сульфидной минерализации (Сорохтина, Кононова, 2018).

Оценка условий образования редкометальных карбонатов и фоскоритов

Для характеристики условий формирования, обогащенных редкими металлами кальцит-тетраферрифлогопитовых фоскоритов и сосуществующих с ними карбонатов III стадии, были изучены равновесные ассоциации магнетита и пироклора ранних генераций (рис. 5, 6). Ранний пироклор формируется близко-одновременно с магнетитом, в котором наблюдаются структуры распада, где встречается в виде включений в краевых зонах минерала (рис. 5б, 6а), обычно в минеральных парагенезисах фоскоритов и карбонатов средних стадий пироклор образуется чуть позже магнетита, захватывая его в виде включений. В

магнетите ранних магматических генераций щелочно-ультраосновных комплексов КЩП образование структур распада, представленных включениями минералов гр. ильменита или шпинели встречается постоянно (Chakhmouradian A.R., Williams, 2004; Ivanyuk et al., 2017). Составы магнетита из редкометальных фоскоритов и карбонатов и включений распада твердого раствора в нем приведены табл. 4, по полученным данным рассчитаны температура и фугитивность кислорода, которые позволяют оценить вариации параметров образования редкометальных руд. Изученные нами фазы, слагающие структуры распада в магнетите представлены ильменитом. Они образуют ориентированные вдоль плоскостей (111) и (100) пластинки микронного размера или более крупные зерна (до 100 мкм), расположенные в центральных частях зерен магнетита (рис. 5). Магнетит и включения ильменита обеднены Al, Si, и Cr, концентрации Nb₂O₅ в магнетите не превышает 0.03 мас. %, а MnO – 0.6 мас. %. В ильмените содержание Nb₂O₅ варьирует от 1.27 мас. % в фоскоритах до 0.23 мас. % в карбонатах. От фоско-

Таблица 4. Химический состав (мас. %) магнетита и включений ильменита в нем из пород карбонатитовой серии месторождения Нескевара, температура (°C) и окислительный потенциал

Ком- понент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	NV 20-21 (PIII)				NV-20-20 C(III)				NV 20-17 C(III)							
	Mag	Ilm	Mag	Ilm	Mag	Ilm	Mag	Ilm	Mag	Ilm	Mag	Ilm	Mag	Ilm	Mag	Ilm
MgO	0.40	2.88	0.40	1.81	0.46	11.68	0.15	11.68	0.24	4.52	0.24	3.97	0.27	4.52	0.27	3.97
Al ₂ O ₃	0.07	0.06	0.07	0.04	0.09	0.04	0.04	0.04	0.07	0.05	0.07	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04
SiO ₂	0.07	0.06	0.07	0.06	0.06	0.02	0.05	—	0.09	0.07	0.09	0.03	0.06	0.07	0.06	0.03
TiO ₂	1.60	48.64	1.60	47.77	1.03	57.53	0.65	57.53	0.72	52.11	0.72	52.78	1.15	52.11	1.15	52.78
V ₂ O ₃	0.32	0.63	0.32	0.69	0.26	0.87	0.23	0.87	0.11	0.72	0.11	0.80	0.21	0.72	0.21	0.80
Cr ₂ O ₃	0.05	—	0.05	0.06	0.03	—	0.08	—	—	0.03	—	—	0.03	0.03	0.03	—
MnO	0.55	5.69	0.55	6.31	0.24	7.58	0.13	7.58	0.30	4.93	0.30	5.30	0.40	4.93	0.40	5.30
FeO	91.32	40.57	91.32	41.31	88.53	23.64	87.95	23.64	90.06	37.53	90.06	37.48	92.37	37.53	92.37	37.48
ZnO	0.03	0.12	0.03	0.09	0.11	0.21	0.08	0.21	0.04	0.25	0.04	0.19	0.02	0.25	0.02	0.19
Nb ₂ O ₅	0.03	1.04	0.03	1.27	—	0.37	—	0.37	0.00	0.23	—	0.23	—	0.23	—	0.23
Сумма	94.44	99.69	94.44	99.46	90.82	101.94	89.37	101.94	91.70	100.46	91.70	100.9	94.56	100.46	94.56	100.9
Формульные коэффициенты																
Mg	0.023	0.106	0.023	0.067	0.027	0.396	0.009	0.396	0.014	0.163	0.014	0.143	0.015	0.163	0.015	0.143
Al	0.003	0.002	0.003	0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001
Si	0.003	0.001	0.003	0.001	0.002	0.000	0.002	0.000	0.004	0.002	0.004	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001
Ti	0.046	0.905	0.046	0.898	0.031	0.984	0.020	0.984	0.021	0.950	0.021	0.963	0.033	0.950	0.033	0.963
V	0.010	0.012	0.010	0.014	0.008	0.016	0.007	0.016	0.003	0.014	0.003	0.016	0.006	0.014	0.006	0.016
Cr	0.001	—	0.001	0.001	0.001	—	0.003	—	—	0.001	—	—	0.001	0.001	0.001	—
Mn	0.018	0.119	0.018	0.134	0.008	0.146	0.004	0.146	0.010	0.101	0.010	0.109	0.013	0.101	0.013	0.109
Fe ⁺³	1.889	0.160	1.889	0.168	1.921	0.010	1.945	0.010	1.943	0.078	1.943	0.053	1.920	0.078	1.920	0.053
Fe ⁺²	1.007	0.679	1.007	0.696	0.995	0.439	1.005	0.439	0.998	0.683	0.998	0.707	1.006	0.683	1.006	0.707
Zn	0.001	0.002	0.001	0.002	0.003	0.004	0.002	0.004	0.001	0.004	0.001	0.003	0.001	0.004	0.001	0.003
Nb	0.001	0.013	0.001	0.016	—	0.004	—	0.004	—	0.003	—	0.003	—	0.003	—	0.003
Температура и фугитивность кислорода																
T*	542		546		353		337		430		407		461		436	
T**	637		641		426		418		542		513		561		529	
lgfO ₂	–16		–16		–32		–33		–21		–23		–21		–23	
T***	652		656		417		408		548		514		569		534	
lgfO ₂	–16		–16		–34		–35		–21		–24		–20		–23	
T****	610		614		399		388		507		478		530		500	
lgfO ₂	–16		–16		–33		–33		–21		–23		–21		–23	

Примечания. Прочерк — ниже предела обнаружения элемента. Дополнительно определено содержание CaO (мас. %) 0.04 — № 4, 0.03 — № 9, 11; NiO (мас. %) 0.04 — № 9, 11, 0.06 — № 12, 16. Формульные коэффициенты рассчитаны на сумму катионов равную 3 для магнетита и 2 для ильменита. Параметры рассчитаны по * геотермометру (Powell, Powell, 1977); по геотермометрам ** (Spencer, Lindsley, 1981), *** (Andersen, Lindsley, 1985) и **** (Lepage, 2003).

ритов к карбонатам в магнетите растет содержание Fe³⁺, а в ильменитовых ламелях оно уменьшается, но растет содержание Ti, Mg, V и Zr.

Подобные закономерности состава ильменита из структур распада в магнетите наблюдались в фоскоритах и карбонатах Ковдорского ком-

плекса (Ivanyuk et al., 2017). Рассчитанная с использованием программы (Lepage, 2003), температура распада магнетита — наиболее раннего минерала ассоциации и достижения магнетит-ильменитового равновесия, позволяет предположить, что кристаллизация основной массы пирокла в редкометалльных фоскоритах проходила

Таблица 5. Средние содержания TiO_2 (мас. %), Zr, Hf, Nb, Ta, U, Th, REE, Ba и Sr (мкг/г) в породах комплекса Вуориярви

Порода	TiO_2	Nb*	Nb	Ta	Nb/Ta	Zr	Hf	Zr/Hf	Th	U	Th/U	REE	Sr*	Ba*
Px	3.8	547	410	14	29	282	8	35	42	3	14	726	2067	2200
Px**	5.4	—	284	20	14	493	18	27	39	6	7	1542	467	238
ЩУК	2.7	—	96	5.5	17	347	7.7	45	9	2	5	546	2094	1116
PI**	1.5	—	343	43	8	2960	109	27	53	6	9	540	1185	227
CI	0.9	1823	768	12	64	44	2	22	138	6	23	5808	11 775	17 725
PII	0.6	7250	2452	114	22	70	3	23	765	10	77	1190	6300	1700
PII**	2.5	—	5042	261	19	2721	82	33	255	107	2	1587	2904	731
СП	0.2	2820	777	21	37	19	1	19	177	3	59	1633	9028	3364
СП**	0.04	—	14	3	5	194	6	32	3	—	—	588	4813	225
PIII	1.5	8299	2978	149	20	462	11	42	967	68	14	1105	3214	2329
СИ	0.7	3447	759	28	27	65	2	33	221	15	15	3570	9500	30283
СИ**	0.4	—	316	24	17	331	9	37	51	—	—	1063	5749	188
CIV	0.2	510	182	3	61	12	1	12	119	1	119	22 294	45 300	109 400
D**	0.1	—	924	2	462	156	14	11	35	—	—	2581	10513	556
PW	1.8	—	557	32	17	729	13	56	—	—	—	—	—	—
CW	0.28	—	309	9	34	256	4	64	—	—	—	—	—	—
L	0.2	—	316	9	35	254	6.8	35	—	—	—	—	—	—

Примечания. Оригинальные ICP-MS и РФА (отмеченные звездочкой) данные для пироксенитов (Px), фоскоритов (PI, III) и карбонатитов (CI–IV) из редкометальных ассоциаций месторождения Нескевара. Литературные данные для Px** – пироксенитов (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brassinnes et al., 2005), PI**, PII** – фоскоритов и СП**, PIII** – кальцитовых и D** – доломитовых карбонатитов (Zaitsev et al., 2015). ЩУК – средний состав первичного расплава, принятый для щелочно-ультраосновных комплексов КЩП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009); средние составы для магматических фоскоритов и силикокарбонатитов мира – PW, кальцио-, магнизи- и феррокарбонатитов мира – CW; вычисленный состав карбонатитового расплава – L (Chakhmouradian, 2006). – литературные данные отсутствуют.

при температуре выше 610°C , а в сосуществующих с ними карбонатитах третьей стадии при температурах выше 400°C , при этом $\lg f\text{O}_2$ варьировала от -16 до -33 (ΔNNO от $+1.5$ до -5). Сильные вариации температуры распада магнетита отмечались и в магматических фоскоритах и карбонатитах Ковдорского комплекса – от 400 до 750°C (Ivanyuk et al., 2017). Такой разброс данных вероятно вызван тем, что большинство геотермобарометров откалиброваны до температур 600 – 800°C . Карбонатит III стадии в котором температура магнетит-ильменитового равновесия в некоторых зернах магнетита достигается при 530°C и $\lg f\text{O}_2$ – -21 ($\Delta\text{NNO} + 1.5$), сформировался в результате наложения на более ранний фоскорит, содержит реликтовый флогопит и существенное количество апатита, такой магнетит мог быть также реликтовым. Наиболее вероятными температурами формирования основного объема пирохлора в фоскоритах и сосуществующих карбонатитах средних стадий являются 610 и 500°C при $\Delta\text{NNO} + 2$ и -0.3 соответственно, что является близким к буферной системе QFM (Батанова и др., 2000).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление оригинальных данных по геохимии пород редкометальной зоны и литературных данных по геохимии пироксенитов, ийолитов, фоскоритов и карбонатитов центральной части комплекса Вуориярви (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brassinnes et al., 2005; Zaitsev et al., 2015) представлено на дискриминационных диаграммах распределения редких элементов в отношении к примитивной мантии и углестому хондриту (рис. 9, 10). При высоких, более 0.5 мас. %, концентрациях в породах Sr, Ba и Nb для построений использовались данные РФА (см. гл. Методы исследования). Для сравнительного анализа на диаграммах показаны составы модельного щелочно-ультраосновного расплава – первичного для формирования палеозойских карбонатитовых интрузий КЩП (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Митрофанов, 2009) и средний состав кальцитовых карбонатитов мира (Woolley, Kempe, 1989). В табл. 5 приведены данные средних содержаний HFSE, REE, Ba и Sr для пород комплекса Вуориярви, модельных щелочно-ультраосновного и карбонатитового расплава, а

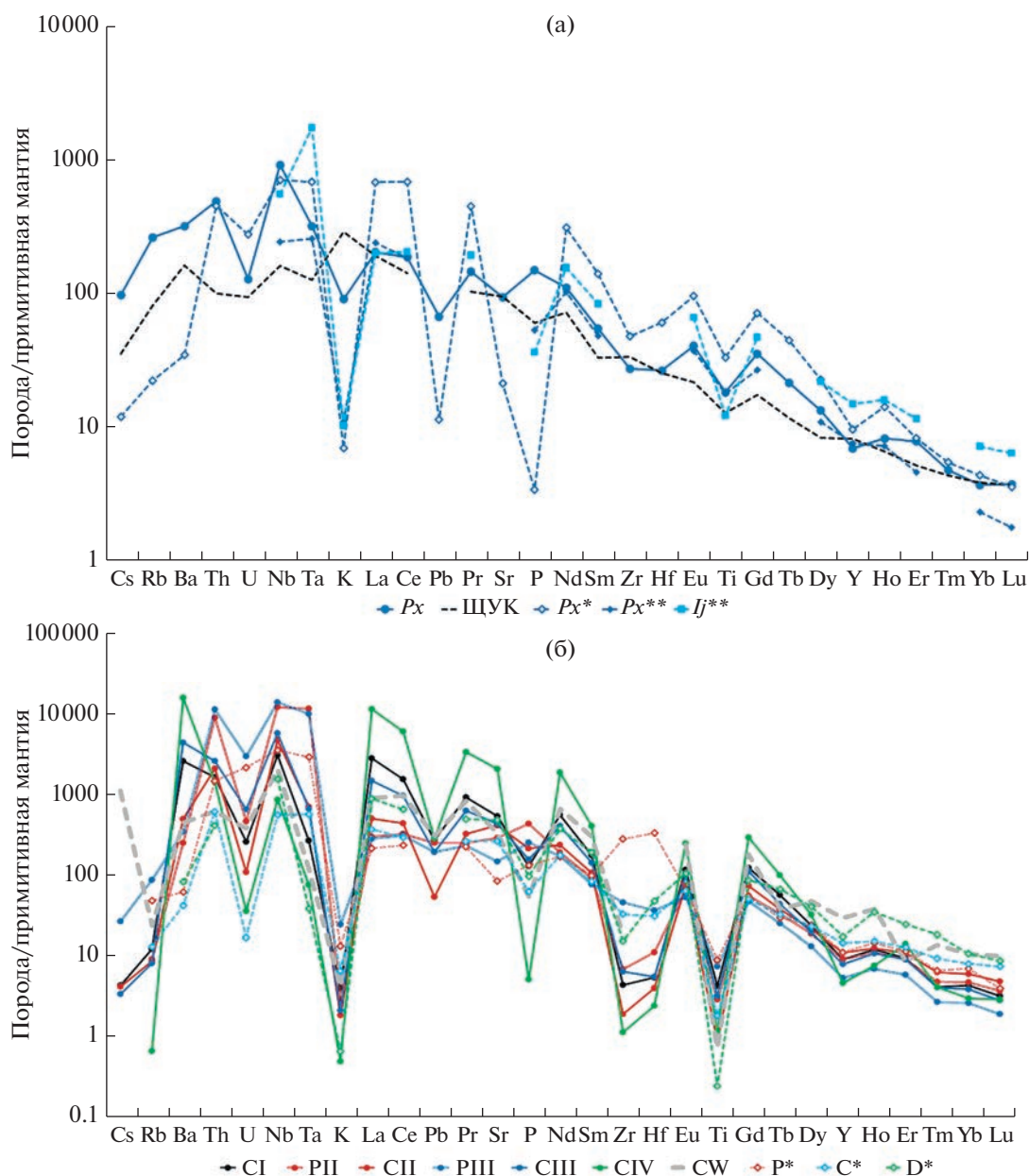


Рис. 9. Распределение редких элементов, нормализованных к примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014): (а) — в пироксенитах (Px) рудной зоны участка Нескевара, пироксенитах и ийолитах (Ij) комплекса Вуориярви по литературным данным — * (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013), ** (Brassinnes et al., 2005), ЩУК — первичный расплав для щелочно-ультраосновных комплексов КЩП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009); (б) — в фоскоритах и карбонатах разных стадий формирования рудной зоны Нескевара и * — других участков комплекса Вуориярви (Zaitsev et al., 2015), CW* — в кальцитовых карбонатах мира (Woolley, Kempe, 1989).

также фоскоритов и карбонатов мира (Арзамасцев, Митрофанов, 2009; Chakhmouradian, 2006). В таблице обобщены литературные данные для пироксенитов и фоскоритов по 8 анализам, кальцитовых карбонатов — 5 анализам и единичный анализ для доломитового карбоната (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brassinnes et al., 2005; Zaitsev et al., 2015), для средних составов фоскоритов и карбонатов

мира число используемых анализов варьирует в зависимости от элемента, максимально использовалось 48 составов фоскоритов и 189 карбонатов (Chakhmouradian, 2006).

Анализ оригинальных данных показал, что пироксениты и ийолиты различных участков комплекса Вуориярви сильно обогащены несовместимыми элементами по отношению к примитивной мантии, а концентрация их на порядок

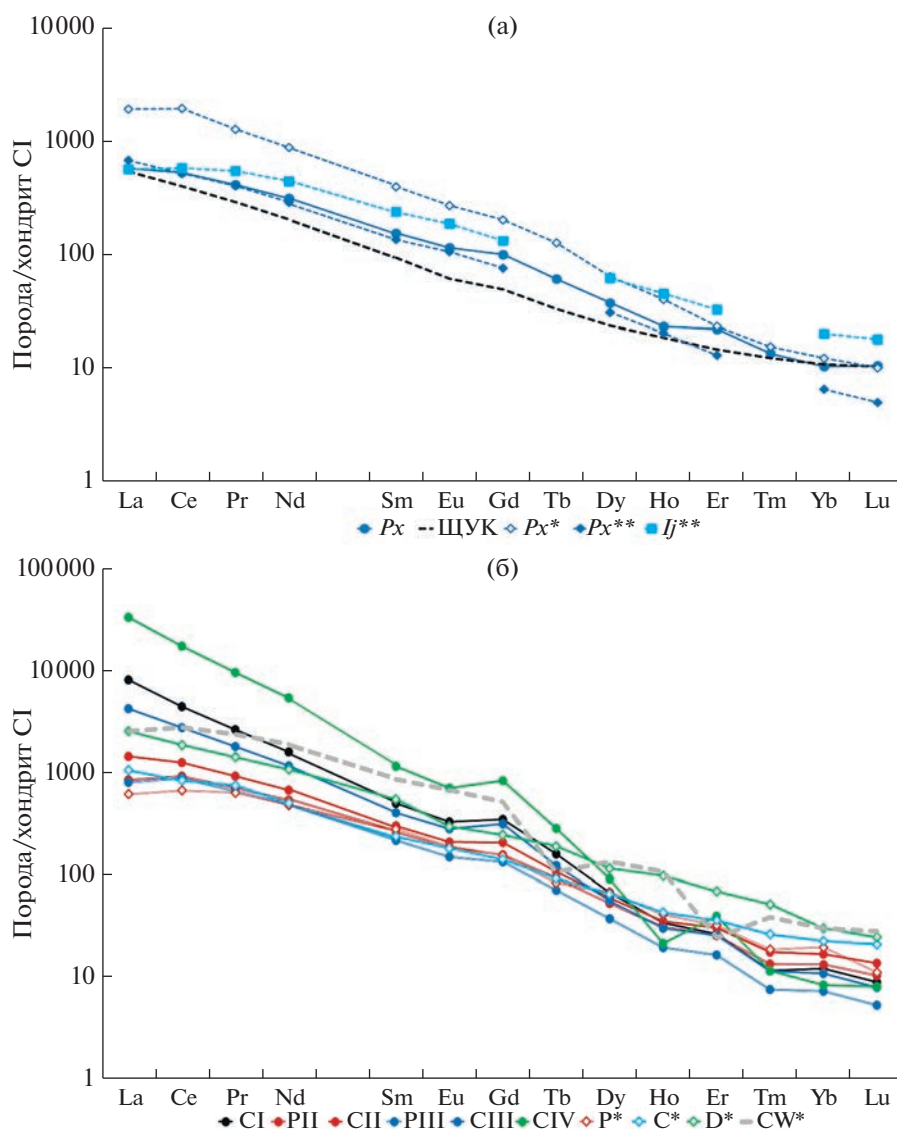


Рис. 10. Распределение редкоземельных элементов, нормализованных к углистому хондриту (Palme, O'Neill, 2014): (а) – в пироксенитах рудной зоны участка Нескевара (Px), пироксенитах и ийолитах (Ij) комплекса Вуориярви по литературным данным – * (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013), ** (Brassinnes et al., 2005), ЩУК – первичный расплав для щелочно-ультраосновных комплексов КШП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009); (б) – в фоскоритах и карбонатах разных стадий формирования рудной зоны Нескевара и * других участков комплекса Вуориярви (Zaitsev et al., 2015), CW* – в кальцитовых карбонатах мира (Woolley, Kempe, 1989).

выше, чем в исходном щелочно-ультраосновном расплаве (Арзамасцев, Митрофанов, 2009). Конфигурации спектров распределения элементов для этих пород сходны с полученными для первичного щелочно-ультраосновного расплава, но минимумы и максимумы выражены более отчетливо (рис. 9а, 10а), отмечаются положительные Th, Nb, Ta и отрицательные K, U, Ti, Pb, Y аномалии. Средние содержания Ti, Zr, Hf, U, Sr, Ba и REE в пироксенитах из рудной редкометальной зоны сопоставимы с содержаниями в нерудных пироксенитах, но выше по отношению к Nb, Ta и Th. Изученные пироксениты по сравнению с пер-

вичным расплавом имеют более низкое Zr/Hf – 35 и более высокие Nb/Ta – 29 и Th/U – 14 отношения (табл. 5). Пироксениты, как одна из первых фаз, отделившаяся от обогащенного несовместимыми элементами щелочно-ультраосновного расплава, характеризуются повышенными содержаниями REE, пологим спектром их распределения со слабо выраженной отрицательной европиевой аномалией (рис. 10а), что объясняется тем, что состав расплава не отвечает условиям, при которых может кристаллизоваться плагиоклаз. Отмечается увеличение степени фракционирования LREE от безрудных пироксенитов с $(La/Yb)_N$ около

50 (табл. 3), которое соответствует модельному щелочно-ультраосновному расплаву к рудным перовскит-содержащим пироксенитам с $(La/Yb)_N$ около 190 (Арзамасцев, Арзамасцева, 2013). Как показано в предыдущих исследованиях (Chakhmouradian, Williams, 2004; Chakhmouradian, 2006; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013), высокие содержания HFSE и REE характерны для кумулятивных породообразующих и аксессуарных фаз щелочно-ультраосновных систем, содержащих эти элементы в качестве примесей, например, обогащение Zr клинопироксена, Nb, Ta, Th, U и REE перовскита, Nb и Th ильменита, REE фторапатита. Ранняя кристаллизация таких минералов приводит к обеднению остаточного фойолитового расплава и его производных — мельтейгит-ийолитовых пород редкими и редкоземельными элементами (Арзамасцев, Арзамасцева, 2013). Пироксениты, обогащенные REE, кристаллизуются на ранних стадиях, их рудные перовскит-магнетитовые разновидности выявлены в западной и восточной частях комплекса Вуориярви (Афанасьев, 2011). В центральной части комплекса, в том числе на участке Нескевара, развиты менее обогащенные REE и более обогащенные Nb, Ta и Th пироксениты.

Породы карбонатитовой серии комплекса по сравнению с первичным щелочно-ультраосновным расплавом и его производными, содержат редких металлов и REE на порядок больше, чем пироксениты (табл. 3, 5, рис. 9).

Конфигурации спектров распределения несовместимых элементов для фоскоритов и карбонатитов сходны с кальцитовыми карбонатитами мира (Woolley, Kempe, 1989) и с пироксенитами комплекса. Положение отрицательных Cs, U, K, Pb, Ti и Y и положительных Th, Nb и Ta аномалий в породах карбонатитовой серии совпадает с наблюдаемыми для пироксенитов, но амплитуда аномалий в фоскоритах и карбонатитах редкометальной зоны участка Нескевара гораздо сильнее. Характерны минимумы для Rb, Zr и Hf и максимумы для Ba и Sr (рис. 9б). Наиболее обогащенными высокозарядными элементами являются фоскориты редкометальной зоны средних стадий формирования (табл. 5), сосуществующие с ними карбонатиты имеют содержания Th, Nb и Ta, близкие к средним их содержаниям в фоскоритах других участков комплекса (рис. 9б). Nb/Ta отношение в фоскоритах средних стадий из редкометальной зоны варьирует слабо — от 20 до 22 (табл. 5) и близко к среднему значению отношения в фоскоритах мира (Chakhmouradian, 2006). Для фоскоритов и карбонатитов комплекса Вуориярви, в целом, Nb/Ta отношение не стабильно и варьирует — от 5 в обедненных аксессуарными минералами ранних кальцитовых карбонатитах до 460 в поздних доломитовых и кальцит-доломитовых карбонатитах, состав которых сильно различает-

ся в зависимости от воздействия наложенных гидротермальных процессов. Рост Nb/Ta отношения от ранних к поздним дифференциатам карбонатитового расплава соответствует общему тренду, наблюдаемому для процессов эволюции карбонатитовых магм и их флюидных производных в КЩП (Chakhmouradian, 2006; Linnen et al., 2014; Yaxley et al., 2022). Стабильность Nb/Ta отношения в фоскоритах, вероятно, определяется тем, что они являются начальными выплавками карбонатитового расплава, обогащенного несовместимыми элементами, а на ликвидусе в существенных (рудных) количествах кристаллизуются редкометальные фазы (Chakhmouradian, Williams, 2004; Chakhmouradian, 2006; Когарко и др., 2013; Linnen et al., 2014; Zaitsev et al., 2015), главным образом, минералы гр. пироклора. Состав пироклора в породах карбонатитовой серии магматического этапа варьирует в отношении Ti, Nb и Ta, содержание Nb по отношению к Ti и Ta увеличивается в минерале карбонатитов поздних стадий (Субботин, Субботина, 2000; Сорохтина и др., 2019, 2022; Chakhmouradian, Williams, 2004). В то же время, в породах, где пироклоровая минерализация рассеяна, основными минералами-концентраторами редких металлов могут выступать перовскит, цирконолит, ильменит, и ряд других, Nb/Ta отношение в которых варьирует в очень широких пределах (Chakhmouradian, Williams, 2004; Chakhmouradian, 2006). В поздних карбонатитах магматически-карботермального генезиса общее содержание HFSE заметно уменьшается, минералами-концентраторами становятся оксиды Nb, Ti-Nb и Zr, а также силикаты с OH^- или H_2O группами, которые формируются за счет изменения первичных Ti-Zr-Nb фаз (Волошин и др., 1989; Субботин, 1998; Сорохтина, 2000; Чуканов и др., 2003; Сорохтина и др., 2019, 2022; Chakhmouradian, Williams, 2004). Обогащение редкими металлами фоскоритов по отношению к сосуществующим карбонатитам отмечается и для Ковдорского щелочно-ультраосновного комплекса КЩП (Расс и др., 2020) и для средних составов фоскоритов мира (Chakhmouradian, 2006). Наиболее вероятным механизмом разделения карбонатной и фосфатно-силикатной составляющих на сегодняшний день считается жидкостная несмешиваемость (Расс и др., 2020; Chakhmouradian, 2006; Zaitsev et al., 2015; Yaxley et al., 2022).

Породы карбонатитовой серии редкометальной зоны обеднены Zr и Hf, по сравнению с первичным расплавом и пироксенитами (табл. 5), при этом Zr/Hf отношение уменьшается от раннемагматических фаз к поздним, минералы циркония распространены в ранних фоскоритах локально. Более низкие концентрации Zr и Hf в породах карбонатитовой серии средних магматических стадий (табл. 5) по сравнению с фоскоритами из других участков комплекса и фоскоритами мира

(Chakhmouradian, 2006; Zaitsev et al., 2015), могут объясняться фракционированием высокотемпературных минералов-концентраторов, например, бадделеита и цирконолита на ранних магматических стадиях (Субботин, 1998; Сорохтина, 2000; Chakhmouradian, Williams, 2004), что приводит к обеднению следующих порций карбонатитового расплава в отношении этих элементов. Циркон в небольших количествах встречается в контактовых зонах карбонатитов с пироксенитами и в карбонатитах поздних стадий. В карбонатитах минерал формируется или локально в поздних карбонатитах из карботермального раствора при повышении активности SiO_2 , или за счет автотасоматической переработки ранних фоскоритов, содержащих титан-циркониевые и циркониевые минералы, в пироксенитах – в результате автотасоматической переработки, обогащенных Zr пироксенов (Волошин и др., 1989; Сорохтина, 2000; Chakhmouradian, Williams, 2004), в этом минерале из карбонатитовых комплексов КЩП может концентрироваться 200–1400 ppm Zr (Арзамасцев, Арзамасцева, 2013).

По сравнению с породами карбонатитовой серии и карбонатитами мира (Woolley, Kempe, 1989), фоскориты III стадии обогащены Th, а фоскориты II стадии характеризуются повышенными концентрациями U, при этом в породах карбонатитов серии – $\text{Th} > \text{U}$ (табл. 5). Содержание Th закономерно снижается в карбонатитах поздних магматических стадий. Рост Th/U отношения в процессе магматической дифференциации от пироксенитов к фоскоритам и снижение его в карбонатитах отмечался и для сходного по петрологии щелочно-ультраосновного комплекса Гули, Полярная Сибирь (Когарко и др., 2013). Такое поведение радиоактивных элементов объясняется фракционной кристаллизацией минералов с различной величиной коэффициентов распределения Th и U, таких как минералы гр. апатита, цирконолита, пирохлора, что справедливо и в нашем случае. Высокое Th/U отношение в карбонатитах IV стадии вероятно связано с поздними автотасоматическими и гидротермальными процессами, проходящими на контакте с более ранними породами карбонатитовой серии. При этом Th в ходе катионно-обменных процессов мог извлекаться, например, из пирохлора и накапливаться в гидротермальном растворе, а затем в виде примеси входить в структуру поздних редкоземельных фосфатов и карбонатов, таких как монацит-(Ce) – до 6, гидроксилбастнезит – до 0.5 и анкилит-(Ce) – до 0.4 мас. % ThO_2 (Кириллов, 1964; Wall, Zaitsev, 2004).

Содержание REE совместно с Ba и Sr последовательно растет от пироксенитов к фоскоритам и карбонатитам, максимально обогащая карбонатиты IV стадии и гидротермальные Sr-Ba-REE

карбонатные жилы (табл. 3, 5). Обогащение поздних карбонатитов REE вероятно связано с тем, что первичный щелочно-ультраосновной расплав, рассчитанный для КЩП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009), содержал достаточно высокие их концентрации, а ранняя кристаллизация перовскита не привела к обеднению отделившегося карбонатитового расплава в отношении этих элементов. Концентрированию этих элементов способствует и то, что в объемном отношении карбонатитовый расплав уступает щелочно-ультраосновному. Спектры распределения REE элементов (рис. 10) для пироксенитов, ийолитов и пород карбонатитовой серии подобно первичному расплаву, имеют близкую конфигурацию с преобладанием LREE над HREE, Eu аномалия не выражена, но тетрадный эффект фракционирования REE заметен, особенно в поздних карбонатитах (рис. 10). Породы карбонатитовой серии магматической стадии отличаются от средних кальцитовых карбонатитов мира более сглаженной конфигурацией спектра распределения и слабой отрицательной аномалией по Ho, которая в поздних карбонатитах становится наиболее заметной. S. Brassinnes и др. (2005) для пород комплекса Вуориярви было показано, что Y/No отношение является устойчивым индикатором, показывающим когенетичность всех дифференциатов щелочно-ультраосновного расплава, для которых этот показатель выдерживается в пределах 22.7. В породах редкометальной зоны этот показатель варьирует от 21 до 24, уменьшаясь до 15 в поздних карбонатитах. Показано, что Y/No отношение в магматических карбонатитах близко к хондритовому и к установленным в основных силикатных расплавах, однако в дифференцированных расплавах, обогащенных H_2O , P и летучими компонентами – F, Cl, CO_2 , поведение REE нарушается и степень фракционирования усиливается в гидротермальных системах – Y/No уменьшается до 15 (Bau, 1996). Поведение Y по отношению к лантаноидам и нарушение отношений, помимо заряда и радиуса, контролируются формированием стабильных комплексов с различными компонентами – щелочные элементы, P, F, Cl, CO_2 . В следствии этого, фракционирование REE, а также высокозарядных элементов, их аномальное распределение в минералах-носителях проявляется только в дифференцированных расплавах, обогащенных этими компонентами и является характеристическим. Оно показывает момент перехода магматического процесса в магматически-гидротермальный и гидротермальный. Расплавы, обогащенные H_2O , P, щелочами и летучими компонентами являются промежуточными между первичными ультраосновными расплавами и гидротермальными расплав-растворами, нехарактерное поведение HFSE обуславливается химическими реакциями с F, Cl, P и щелочами, что приводит к их выносу из распла-

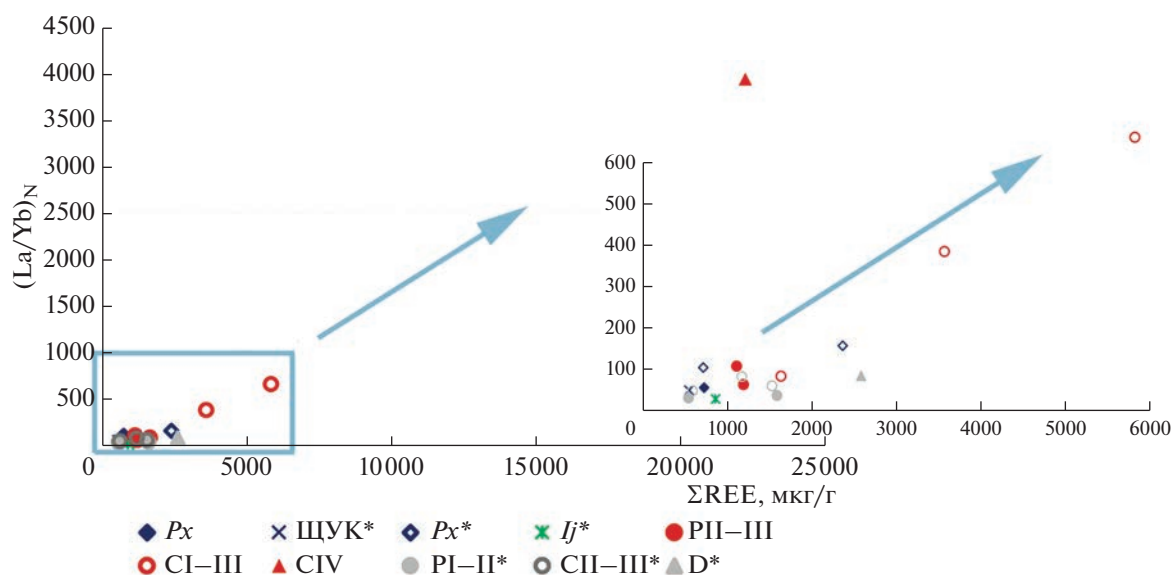


Рис. 11. Фракционирование редких земель в породах щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви: *Px* – пироксениты, *PII–III* – фоскориты и *CI–IV* – карбонаты разных стадий из рудной зоны участка Нескевара; *Px** – пироксениты и *Ij** – ийолиты, *PI–II**, *CII–III** и *D** – породы карбонатитовой серии из различных участков комплекса (Арзамасцев и др., 2001; Арзамасцев, Арзамасцева, 2013; Brassinnes et al., 2005; Zaitsev et al., 2015), ЩУК – модельный щелочно-ультраосновной расплав для КЩП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009). На врезке показана область построения, выделенная прямоугольным контуром.

ва в раствор (флюид) и нарушению Y/No отношения (Вау, 1996). Для палеозойской КЩП показано, что степень фракционирования REE и $(La/Yb)_N$ отношение увеличиваются от щелочно-ультраосновных пород к наиболее поздним дайковым щелочным сериям (Арзамасцев, Митрофанов, 2009), подобное наблюдается и для последовательно формирующихся пород редкометальной зоны. Среднее $(La/Yb)_N$ отношение в пироксенитах составляет 67, в фоскоритах всех стадий – 92, в средних кальцитовых карбонатах магматических стадий – 544, а в доломитовых – 3790 (табл. 3, рис. 11). Все это доказывает, что щелочно-ультраосновной расплав сильно фракционирует на стадии отделения от него карбонатитовой, а в дальнейшем карботермальной составляющих. Кроме этого нарушение распределения редких земель может происходить и в результате воздействия на породы поздних гидротермальных растворов. Высокая щелочность и насыщенность летучими компонентами карбонатитовых систем повышает его способность к растворению редких земель. В поздних производных карбонатитового расплава роль флюида в концентрировании и переносе REE , Ba и Sr усиливается, а при автометасоматическом воздействии таких расплав-растворов на вмещающие пироксениты или ийолиты появляется возможность дополнительной экстракции редких земель (Zaitsev et al., 1998; Zaitsev, Wall, 2004; Chakhmouradian, Zaitsev, 2012; Giebel et al., 2017; Kozlov et al., 2020; Nabyal et al., 2020).

Все эти процессы объясняют формирование редкоземельных, бариевых и стронциевых рудных горизонтов в карбонатитовых комплексах. На высокотемпературных стадиях REE и Sr входят в качестве примесных элементов в перовскит, пироксид и фторапатит, а Ba – в минералы группы слюд и редкометальные оксиды, в более низкотемпературных условиях с повышением активности карбонат-ионов, H_2O , F , Cl , S и увеличении степени окисления, эти элементы образуют собственные карбонатные, фосфатные и сульфатные $Ba-Sr-REE$ минералы, а акцессорные оксиды и силикаты редких металлов замещаются обогащенными Ba и Sr гидроксид или водосодержащими фазами (Субботин, 1998; Субботин и др., 1999; Субботин, Субботина, 2000; Сорохтина и др., 2019, 2022; Bulakh et al., 2000; Wall, Zaitsev, 2004; Chakhmouradian, Zaitsev, 2012; Zaitsev et al., 2015). Наблюдаемая нами закономерная смена состава породообразующих и акцессорных фаз для разных стадий, подтверждает описанные закономерности распределения несовместимых элементов в дифференциатах модельного карбонатитового расплава (Chakhmouradian, 2006).

Остаточная магматическая природа карбонатитовых расплавов подтверждается экспериментами в смешанных $Ca-Ba-Sr-REE$ карбонатных системах, которые показывают устойчивость расплавов при низких 0.2–1.5 ГПа давлениях и температурах 725–975°C (Wyllie et al., 1996; Nabyal et al., 2020). С ростом окислительно-восстановитель-

ного потенциала и уменьшением температуры создаются условия для концентрирования высокозарядных элементов в собственных минеральных фазах. Расчет температуры распада твердого раствора в магнетите из редкометалльных пород карбонатитовой серии показал, что наибольший объем пироксена мог формироваться при температурах выше 600°C в фоскоритах и 500°C в карбонатах, $\lg O_2$ от -16 до -23 (ΔNNO от $+1.5$ до -0.3), соответственно. Это согласуется со значениями температуры, полученными по ильменит-магнетитовому термометру для фоскоритов второй стадии формирования Ковдорского комплекса — 647°C при $\lg O_2 = -18$ (Расс и др., 2020). Полученные оценки температур сопоставимы с данными по температурам гомогенизации расплавных включений для пород карбонатитовой серии ранних магматических стадий комплекса Вуориярви, которые в оливине, клиногумите и апатите варьируют от 760 до 915°C, по данным гомогенизации флюидных включений в апатите могут достигать 440°C (Соколов, 2005), а в лабунцовите из поздних карбонатитов Ковдора 200°C (Sokolov, 2014).

ВЫВОДЫ

В ходе исследования пород участка Нескевара выявлено дифференцированное обогащение несовместимыми элементами пироксенитов, фоскоритов и карбонатитов. Фоскориты сильнее обогащались Ti, Nb, Ta, Zr, Hf и Th, а карбонатиты, в особенности их поздние дифференциаты — REE, Sr и Ba.

Рудные концентрации редких металлов обнаруживаются в фоскоритах и сосуществующих с ними карбонатах средних стадий формирования. Максимальное содержание Nb — 16000, Th — 2800 и Zr — 4000 мкг/г установлено в кальцит-тетраферрифлогопитовых фоскоритах, REE — 25800 мкг/г — в поздних кальцит-доломитовых карбонатах. На магматическом этапе в ходе кристаллизации обогащенного редкими металлами карбонатитового расплава, фосфато-силикатная часть расплава аккумулировала Nb, Ta, Zr, Th и U, а карбонатная — REE, в ходе постмагматических процессов происходило дополнительное обогащение REE совместно с Ba и Sr.

Изучение последовательности кристаллизации минералов в редкометалльных фоскоритах и карбонатах средних стадий показало, что магнетит и пироксен кристаллизуются близко-одновременно. По данным магнетит-ильменитового геотермометра, температура кристаллизации минералов гр. пироксена на основной стадии образования редкометалльных руд была не ниже 500–600°C при ΔNNO от -0.3 и $+1.5$ соответственно.

Геохимические данные для пироксенитов и пород карбонатитовой серии, в том числе рудной редкометалльной зоны участка Нескевара, показывают сходное поведение несовместимых элементов, что может указывать на общий источник их формирования, которым как было рассчитано для щелочно-ультраосновных комплексов КЩП (Арзамасцев, Митрофанов, 2009) мог быть обогащенный меланефелиновый расплав. Карбонатитовые и щелочно-ультраосновные расплавы могли сформироваться близко-одновременно и являться дифференциатами такого расплава.

Карбонатитовый расплав, отделяясь на ранних этапах формирования щелочно-ультраосновных комплексов, характеризовался высокой щелочностью и насыщенностью летучими компонентами, в процессе кристаллизационной дифференциации его способность к растворению HFSE и REE повышалась. Эволюция расплава в сторону обогащения редкими металлами контролировалась петрологическими и кристаллохимическими факторами: общим трендом последовательного образования ликвидусных фаз с варьирующим содержанием парных высокозарядных элементов в качестве примесей в главных минералах (перовскит, титановые гранаты, ильменит) и в качестве главных компонентов в аксессуарных фазах (кальцитрит, бадделит, минералы гр. цирконолита и пироксена). Фракционирование ликвидусных фаз-носителей HFSE в первичном расплаве изменяет Nb/Ta, Zr/Hf и Th/U отношения от ранних к поздним его дифференциатам. Уменьшение концентрации редких металлов и увеличение REE, Sr и Ba сопровождается уменьшением Y/No и ростом $(La/Yb)_N$ отношений, что является характеристическим для процессов эволюции щелочно-ультраосновных, карбонатитовых расплавов и их карбо-термальных производных.

Авторы выражают искреннюю благодарность научному редактору д.г.-м.н. А.В. Гирнису и рецензентам статьи д.г.-м.н. А.А. Арзамасцеву и д.г.-м.н. И.Т. Расс за внимательное прочтение рукописи и сделанные замечания, а также к.г.-м.н. В.А. Зайцеву за обсуждение результатов расчета физико-химических параметров.

Работа выполнена при поддержке госзадания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В. (2013) Геохимические индикаторы эволюции щелочно-ультраосновных серий палеозойских массивов Фенноскандинавского щита. *Петрология*. **21**(3), 277–308.
- Арзамасцев А.А., Беа Ф., Глазнев В.Н., Арзамасцева Л.В., Монтеро П. (2001) Кольская щелочная провинция в палеозое: оценка состава первичных мантийных расплавов и условий магмогенерации. *Российский журнал наук о Земле*. **3**(1), 1–35.

- Арзамасцев А.А., Митрофанов Ф.П. (2009) Палеозойские плюм-литосферные процессы в Северо-Восточной Фенноскандии: оценка состава первичных мантийных расплавов и условий магмогенерации. *Петрология*. 17(3), 324–336.
- Арзамасцев А.А., Фу Ян Ву (2014) U–Pb Геохронология и изотопная (Sr, Nd) систематика минералов щелочно-ультраосновных массивов Кольской провинции. *Петрология*. 22(5), 496–515.
- Афанасьев Б.В. (2011) Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб: Роза ветров, 152.
- Балаганский В.В., Горбунов И.А., Мудрук С.В. (2016) Палеопротерозойские Лапландско-Кольский и Свекофеннский орогены (Балтийский щит). *Вестник Кольского научного центра РАН*. 3(26), 5–11.
- Батанова А.М., Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Плечов П.Ю., Шекина Т.И. (2000) Экспериментальная и техническая петрология. М.: Научный мир, 416.
- Беловицкая Ю.В., Пеков И.В. (2004) Генетическая минералогия группы бербанкита. *Новые данные о минералах*. 39, 51–65.
- Булах А.Г., Иванников В.В. (1984) *Проблемы минералогии и петрологии карбонатитов*. Л.: ЛГУ, 240 с.
- Волошин А.В., Субботин В.В., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. (1989) Натриевые цирконосиликаты из карбонатитов Вуориярви (Кольский полуостров). *Новые данные о минералах*. 36, 3–12.
- Волошин А.В., Субботин В.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П., Зайцев А.Н. (1990) Маккельвиит из карбонатитов и гидротермалитов щелочных пород Кольского полуострова (первые находки в СССР). *ЗВМО*. 119(6), 76–86.
- Капустин Ю.Л. (1971) Минералогия карбонатитов. М.: Наука, 288.
- Кириллов А.С. (1964) Гидроксилбастнезит — новая разновидность бастнезита. *ДАН СССР*. 159(5), 1048–1050.
- Когарко Л.Н., Сорохтина Н.В., Кононкова Н.Н., Климович И.В. (2013) Уран и торий в минералах карбонатитов Гулинского массива, Полярная Сибирь. *Геохимия*. (10), 855–865.
- Kogarko L.N., Sorokhtina N.V., Kononkova N.N., Klimovich I.V. (2013) Uranium and Thorium in Carbonatitic Minerals from the Guli Massif, Polar Siberia *Geochem. Int.* 51(10), 767–776.
- Козлов Е.Н., Фомина Е.Н., Сидоров М.Ю., Киркин В.В. (2018) Генезис апокарбонатитовых титанистых метасоматитов редкоземельного рудопроявления Петяйян-вара (Вуориярви, Кольский регион). *Вестник МГТУ*. 21(1), 37–50.
- Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Догадкина Н.Н., Громяк И.Н., Догадкин Д.Н., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А. (2020) Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками. *Журн. аналитической химии*. 75(5), 394–407.
- Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г., Багдасаров Е.А., Римская-Корсакова О.М., Нефедов Е.И., Ильинский Г.А., Сергеев А.С., Абакумова Н.Б. (1965) *Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии: (Геология, петрология, минералогия и геохимия)*. Л.: Недра, 776.
- Лапин А.В., Куликова И.М. (2000) Онтогенетические типы зональности кристаллов пироклора в карбонатитах и их диагностика *ЗВМО*. 1, 75–82.
- Методика количественного химического анализа. Рентгеноспектральное флуоресцентное определение фтора, натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, скандия, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, стронция, циркония, ниобия в горных породах, рудах и продуктах их переработки. Методика № 439-РС. (2010) М.: Изд-во ВИМС, 94.
- Расс И.Т., Петренко Д.Б., Ковальчук Е.В., Якушев А.И. (2020) Фоскориты и карбонатиты: взаимоотношения, возможные петрогенетические процессы и исходная магма (массив Ковдор, Кольский п-ов). *Геохимия*. 65(7), 627–653.
- Rass I.T., Petrenko D.B., Koval'chuk E.V., Yakushev A.I. (2020) Phoscorites and Carbonatites: Relations, Possible Petrogenetic Processes, and Parental Magma, with Reference to the Kovdor Massif, Kola Peninsula *Geochem. Int.* 58(7), 753–778.
- Соколов С.В. (2005) Физико-химические условия формирования оруденения в породах карбонатитовой серии. *Разведка и охрана недр*. 4, 29–32.
- Сорохтина Н.В. (2000) Минералогия карбонатитов в зонах контакта с ультраосновными, щелочными породами и фенитами Себляврского массива. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 25 с.
- Сорохтина Н.В., Беляцкий Б.В., Антонов А.В., Лепехина Е.В., Кононкова Н.Н. (2019) Фазовая и внутрифазовая неоднородность минералов группы пироклора и вариации возраста формирования редкометалльной минерализации массива Вуориярви, Кольский п-ов. *Труды Ферсмановской научной сессии*. 16, 559–564.
- Сорохтина Н.В., Беляцкий Б.В., Кононкова Н.Н. (2022) Неоднородность состава минералов группы пироклора и возраст редкометалльных руд щелочно-ультраосновного с карбонатитами комплекса Вуориярви, Кольский п-ов. *Уральская минералогическая школа*. Екатеринбург: ООО Универсальная Типография “Альфа Принт”, 143–145.
- Сорохтина Н.В., Волошин А.В., Пахомовский Я.А. (2001) Ca–Sr–Ba карбонаты из карбонатитов Кольского полуострова. *ЗВМО*. 5, 91–98.
- Сорохтина Н.В., Кононкова Н.Н. (2018) Сульфидные ассоциации пород карбонатитовой серии массивов Себлявр и Вуориярви, Кольский п-ов. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 15, 348–352.
- Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. (1999) М.: Изд-во ВИМС. 96.
- Субботин В.В. (1990) Структурный контроль и минералогическая зональность редкометалльного оруденения в массиве Вуориярви. *Щелочной магматизм северо-восточной части Балтийского щита*. Апатиты: КНЦ АН СССР, 76–79.
- Субботин В.В. (1998) Минералогия циркония и ниобия в породах карбонатитовой серии щелочно-ультра-

- основных массивов Кольского полуострова. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб.: СПбГУ, 20.
- Субботин В.В., Волошин А.В., Пахомовский Я.А. (1991) Бариевые цеолиты из карбонатитов Кольского полуострова. *Новые данные по минералогии редких элементов Кольского полуострова*. Апатиты: КНЦ АН СССР, 49–52.
- Субботин В.В., Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Бахчисарайцев А.Ю. (1999) Кальциобурбанкит и бурбанкит из карбонатитового массива Вуориярви (новые данные). *ЗВМО*. **1**, 78–87.
- Субботин В.В., Субботина Г.Ф. (2000) Минералы группы пироклора в фоскоритах и карбонатитах Кольского полуострова. *Вестник МГТУ*. **3**(2), 273–284.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е., Волошин А.В., Субботин В.В., Сорохтина Н.В., Расцветаева Р.К., Кривовичев С.В. (2003) Минералы группы лабунцовита. М.: Наука, 323.
- Фролов А.А., Толстов А.В., Белов С.В. (2003) Карбонатитовые месторождения России. М.: НИИ Природа, 494.
- Andersen D.J., Lindsley D.H. (1985) New (and final!) models for the Ti-magnetite/ilmenite geothermometer and oxygen barometer. *Spring Meeting Eos Transactions. American Geophysical Union*. **66**(18), 416.
- Bacon C.R., Hirschmann M.M. (1988) Mg/Mn partitioning as a test for equilibrium between coexisting Fe-Ti oxides. *Am. Mineral.* **73**, 57–61.
- Bau M. (1996) Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.* **123**, 323–333.
- Bayanova T., Subbotin V., Drogobuzhskaya S., Nikolaev A., Steshenko E. (2019) Baddeleyite from large complex deposits: significance for Archean-Paleozoic plume processes in the Arctic region (NE Fennoscandian Shield) based on U-Pb (ID-TIMS) and LA-ICP-MS data. *Open Journal of Geol.* **9**, 474–496.
- Bell K. (1989) *Carbonatites: genesis and evolution*. London: Unwin Hyman. 618.
- Bell K., Rukhlov A.S. (2004) Carbonatites from the Kola Alkaline Province: origin, evolution and source characteristics. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). **10**. The Mineralogical Society, London, United Kingdom, 421–455.
- Brassinnes S., Demaiffe D., Balaganskaya E., Downes H. (2003) New mineralogical and geochemical data on the Vuorijarvi ultramafic, alkaline and carbonatitic complex (Kola Region, NW Russia) *Per. Mineral.* **72**. Special issue: Eurocarb, 79–86.
- Brassinnes S., Balaganskaya E., Demaiffe D. (2005) Magmatic evolution of the differentiated ultramafic, alkaline and carbonatite intrusion of Vuorijarvi (Kola Peninsula, Russia). A LA-ICP-MS study of apatite. *Lithos*. **85**(1–4), 76–92.
- Bulakh A.G., Nesterov A.R., Zaitsev A.N., Pilipuk A.N., Wall F., Kirillov A.S. (2000) Sulfurcontaining monazite-(Ce) from late-stagemineral assemblages at the Kandaguba and Vuorijarvi carbonatite complexes, Kola Peninsula, Russia. *Neues Jb. Mineral. Monat.* **5**, 217–233.
- Chakhmouradian A.R. (2006) High-field-strength elements in carbonatitic rocks: Geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of carbonatites. *Chemical Geology*. **235**, 138–160.
- Chakhmouradian A.R., Reguir E.P., Zaitsev A.N., Couëslan C., Xue C., Kynický J., Mumin A.H., Yang P. (2017) Apatite in carbonatitic rocks: compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance. *Lithos*. **274–275**, 188–213.
- Chakhmouradian A.R., Williams C.T. (2004) Mineralogy of high-field-strength elements (Ti, Nb, Zr, Ta, Hf) in phoscoritic and carbonatitic rocks of the Kola Peninsula, Russia. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). UK. London: Mineralogical Society. **10**, 293–340.
- Chakhmouradian A., Zaitsev N. (2012) Rare earth mineralization in igneous rocks: sources and processes. *Elements*. **8**(5), 347–353.
- Downes H., Balaganskaya E., Beard A., Liferovich R., Demaiffe D. (2005) Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: a review. *Lithos*. **85**, 48–75.
- Ernst R.E., Bell K. (2010) Large igneous provinces (LIPs) and carbonatites. *Mineral. and Petrol.* **98**, 55–76.
- Fomina E.N., Kozlov E.N. (2021) Stable (C, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotopic evidence for REE carbonatite formation processes in Petyayan-Vara (Vuorijarvi massif, NW Russia). *Lithos*. **398–399**, 106282. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106282>
- Ivanyuk G.Yu., Kalashnikov A.O., Pakhomovsky Ya.A., Mikhailova J.A., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G., Sokharev V.A., Bazai A.V., Goryainov P.M. (2016) Economic minerals of the Kovdor baddeleyite-apatite-magnetite deposit, Russia: mineralogy, spatial distribution and ore processing optimization. *Ore Geology Reviews*. **77**, 279–311.
- Ivanyuk G.Yu., Kalashnikov A.O., Pakhomovsky Ya.A., Bazai A.V., Goryainov P.M., Mikhailova J.A., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G. (2017) Subsolidus evolution of the magnetite-spinel-ulvöspinel solid solutions in the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, NW Russia. *Minerals*. **7**(215), 1–28.
- Giebel R.J., Gauert C.D.K., Marks M.A.W., Costin G., Markl G. (2017) Multi-stage formation of REE minerals in the Palabora carbonatite complex, South Africa. *Am. Mineral.* **102**(6), 1218–1233.
- Kapustin Y.L. (1976) Structure of the Vuorijarvi carbonatite complex. *International Geology Review*. **18**(11), 1296–1304.
- Karchevsky P.I., Moutte J. (2004) The phoscorite-carbonatite complex of Vuorijarvi, northern Karelia. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). UK. London: Mineralogical Society. **10**, 163–199.
- Kramm U., Kogarko L.N., Kononova V.A., Vartiainen H. (1993) The Kola Alkaline Province of the CIS and Finland: precise Rb–Sr ages define 380–360 Ma age range for all magmatism. *Lithos*. **30**, 33–44.
- Kramm U., Kogarko L.N. (1994) Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero apatitic centers, Kola Alkaline Province, Russia. *Lithos*. **32**(3–4), 225–242.
- Kogarko L.N., Lahaye Y., Brey G.P. (2010) Plume-related mantle source of super-large rare metal deposits from the Lovozero and Khibina massifs on the Kola Peninsula. East-

- ern part of Baltic Shield: Sr, Nd and Hf isotope systematics. *Miner. Petrol.* **98**, 197–208.
- Kogarko L.N. (2022) Plume related kimberlites and carbonatites. *Miner. Petrol.*
<https://doi.org/10.1007/s00710-022-00789-9>
- Kolotov V.P., Zhilkina A.V., Khludneva A.O. (2022) iPlasmaProQuad: a computer system based on a relational DBMS for processing and monitoring the results of routine analysis by the ICP-MS Method. *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: Special Publication commemorating the 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the RAS* (Eds. Kolotov V.P., Bezaeva N.S.) Springer, 350.
- Kozlov E., Fomina E., Sidorov M., Shilovskikh V. (2018) Ti-Nb mineralization of late carbonatites and role of fluids in its formation: Petyayan-Vara rare-earth carbonatites (Vuoriyarvi massif, Russia). *Geosciences*. **8**(281), 1–19.
- Kozlov E., Fomina E., Sidorov M., Shilovskikh V., Bocharov V., Chernyavsky A., Huber M. (2020) The Petyayan-Vara carbonatite-hosted rare earth deposit (Vuoriyarvi, NW Russia): mineralogy and geochemistry. *Minerals*. **10**(1), 73.
<https://doi.org/10.3390/min10010073>
- Krasnova N.I., Balaganskaya E.G., Garcia B. (2004) Kovdor – classic phoscorites and carbonatites. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). UK. London: Mineralogical Society. 10, 99–132.
- Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B., Le Bas M.J., Bonin B., Bateman P., Bellieni G., Dudek A., Efremova S., Keller J., Lameyre J., Sabine P.A. (2002) *Igneous rocks: a classification and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences. Subcommittee on the systematics of igneous rocks*. Cambridge: Cambridge University Press, 236.
- Lepage L.D. (2003) ILMAT: an Excel worksheet for ilmenite–magnetite geothermometry and geobarometry *Computers & Geosciences*. **29**(5), 673–678.
- Lindsley D.H., Spencer K.J. (1982) Fe-Ti oxide geothermometry: Reducing analyses of coexisting Ti-magnetite (Mt) and ilmenite (Ilm). *Spring Meeting Eos Transactions. American Geophysical Union*. **63**(18), 471.
- Linnen R.L., Samson I.M., Williams-Jones A.E., Chakhmouradian A.R. (2014) Geochemistry of the rare-earth element, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits. *Treatise on Geochemistry* (Second Edition) (Eds. Holland H.D., Turekian K.K., Scott S.D.). Elsevier, 543–568.
- Mitchell R.H. (2005) Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *The Canadian Mineralogist*. **43**, 2049–2068.
- Mitchell R.H., Gittins J. (2022) Carbonatites and carbothermalites: A revised classification. *Lithos*. **430–431**.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2022.106861>
- Nabyl Z., Massuyeau M., Gaillard F., Tuduri J., Iacono-Marziano G., Rogerie G., Le Trong E., Di Carlo I., Melleton J., Bailly L. (2020) A window in the course of alkaline magma differentiation conducive to immiscible REE-rich carbonatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **282**(1), 297–323.
- Palme H., O'Neill H.S.C. (2014) 3.1 – Cosmochemical estimates of mantle composition. In *Treatise on Geochemistry* (Eds. Holland H.D., Turekian K.K.). Oxford: Elsevier, 1–39.
- Powell R., Powell M. (1977) Geothermometry and oxygen barometry using coexisting iron-titanium oxides: a reappraisal. *Mineralogical Magazine*. **41**(318), 257–263.
- Rukhlov A.S., Bell K., Amelin Y. (2015) Carbonatites, isotopes and evolution of the subcontinental mantle: an overview. *Symposium on strategic and critical materials proceedings*. (Eds. Simand G.J., Neetz M.). British Columbia Geological Survey. **3**, 39–64.
- Simandl G.J., Paradis S. (2018) Carbonatites: related ore deposits. Resources, footprint, and exploration methods. *Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B)*. **127**(4), 123–152.
- Sokolov S.V. (2014) The formation conditions of labuntsovite group minerals in the Kovdor massif, Kola Peninsula. *Geology of Ore Deposits*. **56**(8), 671–674.
- Spencer K.J., Lindsley D.H. (1981) A solution model for coexisting iron-titanium oxides. *Am. Mineral.* **66**(11–12), 1189–1201.
- Stormer J.C. (1983) The effects of recalculation on estimates of temperature and oxygen fugacity from analyses of multi-component iron-titanium oxides. *Am. Mineral.* **68**(5–6), 586–594.
- Wall F., Zaitsev A.N. (2004) Rare earth minerals in Kola carbonatites. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). UK. London: Mineralogical Society. **10**, 341–373.
- Woolley A.R., Kempe D.R.C. (1989) Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions and element distribution. *Carbonatites: Genesis and Evolution* (Ed. Bell K.). London: Unwin Hyman, 1–14.
- Wyllie P.J., Jones A.P., Deng J. (1996) Rare earth elements in carbonate-rich melts from mantle to crust. *Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits*. (Eds. Jones A.P., Wall F., Williams C.T.). London: Chapman and Hall. Mineralogical society series, 77–103.
- Zaitsev A., Bell K. (1995) Sr and Nd isotope data of apatite. Calcite and dolomite as indicators of the source and the relationships of phoscorites and carbonatites from the Kovdor massif, Kola peninsula, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **121**, 324–335.
- Zaitsev A.N., Deme'ny A., Sindern S., Wall F. (2002) Burbankite group minerals and their alteration in rare earth carbonatites – source of elements and fluids (evidence from C–O and Sr–Nd isotopic data). *Lithos*. **62**, 15–33.
- Zaitsev A.N., Wall F., Le Bas M.J. (1998) REE–Sr–Ba minerals from the Khibina carbonatites, Kola Peninsula, Russia: their mineralogy, paragenesis and evolution. *Mineralogical Magazine*. **62**(2), 225–250.
- Zaitsev A.N., Williams T.C., Jeffries T.E., Strekopytov S., Moutte J., Ivashchenkova O.V., Spratt J., Petrov S.V., Wall F., Seltnmann R., Borozdin A.P. (2015) Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turiy Mys complexes. *Ore Geol. Rev.* **64**, 477–498.
- Yaxley G.M., Anenburg M., Tappe S., Decree S., Guzmics T. (2022) Carbonatites: classification, sources, evolution and emplacement. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **50**, 261–293.

ИЗОТОПНЫЙ ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) АНАЛИЗ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ КАРБОНАТОВ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ CF IRMS

© 2023 г. Е. О. Дубинина^а*, Ю. Н. Чижова^а, С. А. Коссова^а

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*e-mail: elenadelta@gmail.com

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 22.05.2023 г.

Проведено экспериментальное изучение основных факторов, влияющих на точность изотопного анализа кислорода и углерода карбонатов, диспергированных в силикатном матриксе. Искусственные 1, 2, 5 и 10%-ные смеси кварца с разными по изотопным параметрам карбонатами (КН-2, Ко, МСА-8) анализировались методом изотопной масс-спектрометрии в постоянном потоке гелия (CF IRMS). Установлено, что помимо влияния приборной нелинейности анализа малых количеств газа образца, на результаты влияют два фактора — следовые количества CO_2 , постоянно присутствующие в системе (эффект бланка) и присутствие химически нейтральных частиц силиката (эффект матрикса). Эффект бланка зависит от изотопных параметров образца и практически не влияет на оценку содержания карбоната в породе. Эффект матрикса, напротив, сильно сказывается на оценке содержания карбоната в породе, а изотопный сдвиг, им вызываемый, всегда направлен в сторону обеднения образца тяжелыми изотопами ^{13}C и ^{18}O . Показано, что данный эффект связан с процессами, протекающими в зоне интерфейса “ CO_2 —кислота—поверхность кварца”, которые сопровождаются кинетическим фракционированием изотопов углерода и кислорода. Оба эффекта зависят от количества силикатного матрикса в системе и должны проявляться при анализе пород, бедных карбонатами. При содержании карбонатов в породе около 1–2%, отклонения от истинных значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ могут достигать первых промилле, а оценки содержаний карбоната в породе, проведенные методом калибровки хроматографического пика, могут быть занижены на 20–40%.

Ключевые слова: рассеянные карбонаты, изотопный состав кислорода, изотопный состав углерода, масс-спектрометрический анализ в постоянном потоке гелия, силикатная матрица

DOI: 10.31857/S0016752523110031, **EDN:** VWUUCI

ВЕДЕНИЕ

Изотопный анализ углерода и кислорода ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) карбонатов с помощью разложения в ортофосфорной кислоте является классическим в изотопной геохимии, и известен уже более 70 лет (McGee, 1950). Тем не менее, до сих пор слабо изучены проблемы, связанные с анализом карбонатов, диспергированных в силикатных породах. Такой вид анализа актуален при изучении магматических пород, например, если в их истории присутствует контаминация осадочным веществом (Zhao et al., 2001; Дубинина и др., 2010), продуктов метаморфизма с участием углекислоты и пород, испытавших воздействие водно-карбонатного флюида, например, при рудообразовании (Zheng et al., 2003, 2000; Дубинина и др., 2019). Необходимость анализа силикат-карбонатного материала возникает при изучении кимберлитов (Giuliani et al., 2014; Galimov 1991 и другие работы), а также серпентинизированных ультра-

основных пород океанской коры (Alt, Shanks III, 2006). Содержание карбонатов в таких породах может варьировать от первых процентов до их сотых долей, т.е. требуется анализировать материал, в котором карбонаты окружены большим количеством силикатного матрикса. Несмотря на столь широкий круг задач для применения метода, специальных исследований его ограничений почти не проводилось, если не считать работ, посвященных селективному кислотному разложению карбонатов (Walters et al., 1972; Spotl, Wennemann, 2003; Rosenbaum, Sheppard, 1986; Liu et al., 2018; Du, Song, 2020; Sreenivasan et al., 2023 и другие работы).

Изотопный анализ малых содержаний карбонатов доступен современным методом масс-спектрометрии в постоянном потоке гелия (CF IRMS), которые позволяют работать с очень небольшим количеством вещества (Brand, 1996, 2004; Breitenbach, Bernasconi, 2011; Paul, Skrzypek, 2007; Skrzypek, Paul, 2006; Nelson, 2000; Revesz, Landwehr, 2002; Wer-

ner, Band, 2001). Применение стандартной опции GasBenchII (Thermo, Германия) обеспечивает проведение изотопного анализа углерода и кислорода карбонатов из навесок от 100 до 250 мкг в пересчете на чистый карбонат кальция (Finnigan, 2004), а в усовершенствованном виде — менее 50 мкг (Fiebig et al., 2005; Velivetskaya et al., 2009). Дополнительным достоинством применения метода CF IRMS является возможность оценки количества анализируемого газа (Zha et al., 2010).

Анализ силикатных пород, содержащих следовые количества карбоната, проводят в валовой пробе, растертой до тонкой пудры. Чтобы обеспечить необходимое количество карбонатного вещества, навеска увеличивается в десятки и даже сотни раз. В результате, в зоне реакции карбоната с кислотой находится большое количество частиц силикатного матрикса, что может влиять на точность как изотопного анализа, так и определения содержания карбонатов в образце. Очевидно, что в этом случае на результаты анализа должны влиять нескольких факторов, роль каждого из которых изучена в разной степени. Прежде всего, это легко контролируемая инструментальная нелинейность измерений хроматографических пиков разной площади и высоты (Spotl, Vennemann, 2003). Менее изучено влияние бланка — остаточных количеств CO_2 и воды, адсорбированных на поверхности виал и образца (Zha et al., 2010; Nelson, 2000), и практически совсем неизученным остается влияние самого силикатного матрикса, присутствующего непосредственно в зоне реакции карбоната с ортофосфорной кислотой (Zha et al., 2017; Sreenivasan et al., 2023). Силикатный матрикс инертен по отношению к ортофосфорной кислоте, но из-за того, что он является высокодисперсной системой с большой площадью поверхности, он может играть особую и весьма заметную роль. Кроме очевидного факта, что большое количество матрикса должно приводить к возрастанию роли бланка, матрикс сам по себе может проявлять специфические эффекты. И, если эффект бланка может рассматриваться как присутствие следовых количеств примеси постоянного газа CO_2 в анализируемой пробе, то о роли химически нейтрального матрикса в системе “силикат– CO_2 –ортофосфорная кислота” почти ничего неизвестно.

Детальное изучение искусственных силикат-карбонатных смесей (Zha et al., 2010) показало, что в присутствии значительного количества силикатов падает точность определения величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и наблюдается их закономерное отклонение от истинного значения. Этот вывод был основан на анализе смесей, приготовленных из одного и того же карбонатного стандарта с кварцем (Zha et al., 2010). Авторы установили критический размер навески (≈ 70 мкг чистого CaCO_3), ниже

которого происходило искажение величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, которое ими было отнесено к влиянию следовых количеств CO_2 и влаги, адсорбированных на поверхности образца.

Несмотря на многочисленные свидетельства эффекта частиц матрикса при изучении многокомпонентных карбонатных и силикат-карбонатных смесей (Walters et al., 1972; Liu et al., 2018; Zha et al., 2017; Al-Aasm et al., 1990), специально этот фактор не изучался. Эксперименты, проведенные на искусственных карбонат-силикатных смесях (Zha et al., 2010), не обнаружили этот эффект в чистом виде, поскольку смеси были приготовлены на основе одного и того же карбоната, что не позволяет отличить эффект бланка (примесей остаточного CO_2) от эффекта матрикса (присутствия в аналитическом пространстве “нейтральных” частиц силикатного или карбонатного вещества).

Цель данной работы состоит в оценке каждого из эффектов, влияющих на результаты анализа карбонатов в силикатном матриксе, для чего мы провели изучение силикат-карбонатных смесей, приготовленных на основе карбонатов с разными величинами $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Очевидно, что эффект бланка должен проявляться в изотопном сдвиге, направленном в сторону конкретных значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, и это по-разному отразится на карбонатах с разными изотопными параметрами. Эффект матрикса, будучи по природе кинетическим, не должен зависеть от изотопных параметров смесей. Таким образом, можно различить эффект бланка и эффект матрикса. Независимым от изотопных параметров должен быть и эффект инструментальной нелинейности, связанный с измерением малых количеств анализируемого газа, но этот эффект может быть надежно прокалиброван и учтен.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА КАРБОНАТ-СИЛИКАТНЫХ СМЕСЕЙ

Экспериментальные смеси

В качестве силикатного матрикса для приготовления экспериментальных смесей был использован лабораторный стандарт кварца (Polaris, $\delta^{18}\text{O} = 13.0\text{‰}$). Карбонаты представлены тремя образцами, которые ранее часто использовались в качестве референтных веществ: известняк КН-2 и кальциты — Ко и МСА-8. Их изотопные характеристики приведены в табл. 1. Все смеси были составлены на четырех уровнях содержаний карбоната — 1, 2, 5 и 10 вес. %. Смеси гомогенизировались истиранием под слоем спирта в полированной агатовой ступке до фракции тонкой пудры. После истирания смеси были просушены в сушильном шкафу при 105°C и хранились в эксикаторе. Перед измерениями выполнялся допол-

Таблица 1. Изотопный состав кислорода и углерода стартовых материалов для приготовления смесей*

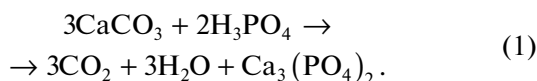
Наименование	Тип материала	$\delta^{13}\text{C}(\text{VPDB}) \pm 1\sigma, \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}(\text{VSMOW}) \pm 1\sigma, \text{‰}$
КН-2	Известняк	1.93 ± 0.05	27.67 ± 0.09
K ₀	Кальцит	-8.50 ± 0.05	19.45 ± 0.09
MCA-8	Кальцит	-31.39 ± 0.04	16.25 ± 0.10
Polaris	Кварц	...	13.05 ± 0.05

* Среднее по 10 определениям для карбонатов и по 50 определениям для кварца.

нительный прогрев (105°C , 2 ч) подготовленных навесок непосредственно в пробирках (виалах) из боросиликатного стекла, предназначенных для выполнения анализа. Горячие виалы герметично закрывали стандартными крышками с резиновой септой и помещали в измерительный блок автосэмплера PAL, после чего проводили стандартный изотопный анализ карбонатов в режиме постоянного потока гелия в опции GasBenchII. В каждой измерительной серии силикат-карбонатных смесей анализировались навески чистого карбоната, на основе которого готовились смеси. Диапазон навесок чистых карбонатов соответствовал (насколько это возможно) ожидаемому диапазону количества CO_2 , выделяемого из силикат-карбонатных смесей. Данные, полученные для чистых карбонатов, были использованы для калибровки площади хроматографических пиков, чтобы рассчитать количество анализируемого газа CO_2 , поступающего из образцов смесей. Характеристики смесей и результаты их анализа приведены в табл. 2.

Алгоритм изотопных измерений

Нами применялся комплекс оборудования (Thermo, Германия), в котором устройство GasBenchII с автосэмплером PAL, соединено с масс-спектрометром Delta V+ через газовый коммутатор ConFlo IV. В основе изотопного анализа кислорода и углерода карбонатов методом CF IRMS лежит их химическое разложение с помощью ортофосфорной кислоты:



Отличием от классических методик, основанных на вакуумной очистке веществ и реакционных объемов, в методах, эксплуатирующих постоянный поток гелия, используется продувка аналитических объемов газом-носителем (Paul, Skrzypek, 2006). Мы осуществляли продувку гелием высокой чистоты (марка 6.0) со скоростью потока 180 мл/мин в течение 360 с, после чего в виалы вводились специально подготовленная 105% ортофосфорная кислота, предварительно вакуумированная в течении 48 ч (Burman et al., 2005). Кислоту вводили вручную по стенке виалы, избегая вертикального падения капли и распыления про-

бы. Количество кислоты обеспечивало полное покрытие образца. В чистые карбонаты добавляли 0.05 мл, в навески смесей массой до 3 мг — 0.1 мл, в навески свыше 3 мг — 0.2 мл кислоты. Время реакции составляло 2 ч при 70°C . В процессе реакции выделяющийся газ CO_2 поступает через границу раздела кислота-газ в свободное пространство виалы, заполненное гелием. По окончании реакции порция гелия, в котором содержится выделенный из образца CO_2 , отбирается специальной измерительной иглой (Thermo) и подается в систему для удаления влаги (Nafion trap), а затем — в хроматографическую колонку (PoraPlot Q), прогретую до 70°C . После хроматографической очистки порция анализируемого CO_2 поступает с потоком гелия через газовый коммутатор ConFlo IV в измерительную систему масс-спектрометра Delta V+.

Метод измерения включал регистрацию фоновых интенсивностей, настройку на центр пика, трехкратный напуск рабочего эталона CO_2 и трехкратные импульсы порций анализируемого газа. Погрешность многократных измерений гомогенных карбонатных стандартов (NBS 19, NBS 18) данным методом составила ± 0.05 и $\pm 0.1\text{‰}$ (1σ) для величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ соответственно. Калибровка результатов в международную шкалу V-SMOW (для величин $\delta^{18}\text{O}$) и V-PDB (для величин $\delta^{13}\text{C}$) проводилась путем трехточечной нормализации (Paul et al., 2007) по международным стандартам NBS-18, NBS-19 и внутреннему стандарту ATC (многократно аттестованный гомогенный природный кальцит) в каждой измерительной серии.

Нами применялся трехступенчатый контроль бланка, охватывающий качество подготовки виал, эффективность продувки гелием, чистоту кислоты и силикатного матрикса в отношении CO_2 . Контроль первой ступени осуществлялся путем анализа пустых виал со стандартной порцией кислоты в начале и конце каждой измерительной серии. Контроль второй ступени — проверка чистоты кислоты — измерение пустых виал с разным количеством (0.2–1 мл) кислоты. Контроль третьей ступени — анализ навесок (от 1 до 5 мг) силикатного матрикса (кварца), в которые была добавлена кислота в соответствующем количестве. На каждой ступени наблюдалось отсутствие хроматографических пиков CO_2 .

Таблица 2. Результаты анализа искусственных силикат-карбонатных смесей

Содержание карбоната в смеси, мас. %	Аналитическая навеска, мг	Ожидаемое количество CO ₂ мкмоль	S, площадь хроматографического пика, Vs	Количество CO ₂ мкмоль, определенное по площади 4-го пика	Потери CO ₂ , мкмоль	Относительные потери CO ₂ , %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$10^3\text{Ln}\alpha(^{13}\text{C})$	$10^3\text{Ln}\alpha(^{18}\text{O})$
Смеси на основе карбоната КН-2										
1	1.01	0.10	1.2	0.08	0.03	25.1	-1.67	24.66	-3.68	-2.99
1	2.02	0.20	2.7	0.16	0.04	19.5	0.41	26.00	-1.59	-1.68
1	3.03	0.30	4.0	0.24	0.06	20.3	0.89	26.31	-1.11	-1.38
1	5.03	0.50	6.5	0.39	0.12	23.0	1.21	26.57	-0.80	-1.13
2	1.00	0.20	2.4	0.15	0.05	26.5	0.28	25.76	-1.72	-1.91
2	2.03	0.41	4.7	0.28	0.12	30.2	0.99	26.41	-1.01	-1.28
2	3.01	0.60	7.5	0.44	0.16	26.7	1.41	26.77	-0.60	-0.93
2	5.00	1.00	12.3	0.72	0.28	27.7	1.42	26.77	-0.59	-0.93
5	1.03	0.52	8.1	0.48	0.04	7.4	1.50	26.86	-0.50	-0.85
5	2.04	1.02	15.8	0.93	0.09	8.5	1.46	26.94	-0.54	-0.76
5	3.04	1.52	23.2	1.36	0.16	10.4	1.73	27.37	-0.28	-0.34
5	5.02	2.51	39.0	2.29	0.22	8.9	1.77	27.54	-0.23	-0.19
10	1.00	1.00	15.3	0.90	0.10	10.2	1.57	27.25	-0.43	-0.46
10	2.04	2.04	31.8	1.87	0.17	8.5	1.82	27.50	-0.18	-0.22
10	3.01	3.01	48.1	2.82	0.20	6.6	1.81	27.55	-0.19	-0.17
Смеси на основе карбоната Ко										
1	1.00	0.10	1.8	0.06	0.04	43.6	-8.85	18.71	-0.35	-0.76
1	2.00	0.20	3.5	0.14	0.06	30.9	-8.68	19.05	-0.18	-0.42
1	3.00	0.30	4.8	0.20	0.10	32.7	-8.64	18.90	-0.14	-0.57
1	5.00	0.50	8.8	0.40	0.10	19.9	-8.71	19.13	-0.21	-0.35
2	1.00	0.20	3.6	0.14	0.06	28.7	-8.66	18.96	-0.16	-0.51
2	2.00	0.40	6.6	0.29	0.11	26.5	-8.60	19.10	-0.10	-0.38
2	3.00	0.60	10.3	0.47	0.13	21.1	-8.62	19.15	-0.12	-0.33
2	5.00	1.00	17.9	0.85	0.15	15.0	-8.53	19.19	-0.03	-0.28
5	1.00	0.50	8.8	0.40	0.10	19.8	-8.63	19.02	-0.13	-0.45
5	2.00	1.00	17.3	0.82	0.18	17.8	-8.60	19.15	-0.10	-0.33
5	3.00	1.50	27.0	1.30	0.20	13.2	-8.54	19.31	-0.04	-0.17
5	5.00	2.50	45.3	2.21	0.29	11.7	-8.51	19.42	-0.01	-0.06
10	1.00	1.00	17.2	0.82	0.18	18.2	-8.58	19.17	-0.08	-0.30
10	2.00	2.00	34.2	1.66	0.34	17.2	-8.56	19.26	-0.06	-0.21
10	3.00	3.00	51.2	2.50	0.50	16.7	-8.48	19.51	0.02	0.03
Смеси на основе карбоната МСА-8										
1	1.00	0.10	2.1	0.07	0.03	33.5	-30.58	15.98	0.95	-0.51
1	2.00	0.20	4.1	0.16	0.04	20.9	-30.82	15.96	0.70	-0.53
1	3.00	0.30	6.1	0.25	0.05	16.8	-30.95	15.90	0.56	-0.59
1	5.00	0.50	10.2	0.44	0.06	12.4	-31.11	15.97	0.40	-0.52
2	1.00	0.20	3.6	0.14	0.06	30.6	-30.54	15.75	0.99	-0.74
2	2.00	0.40	7.1	0.30	0.10	25.8	-31.14	15.93	0.37	-0.56
2	3.00	0.60	10.4	0.45	0.15	25.1	-31.26	15.76	0.25	-0.73
2	5.00	1.00	17.5	0.77	0.23	22.8	-31.21	15.92	0.30	-0.58
5	1.00	0.50	9.0	0.38	0.12	23.3	-31.33	15.82	0.18	-0.67
5	2.00	1.00	18.0	0.79	0.21	20.6	-31.37	15.91	0.13	-0.58
5	3.00	1.50	24.2	1.08	0.42	28.0	-31.41	16.02	0.10	-0.47
5	5.00	2.50	45.3	2.05	0.45	18.2	-31.37	16.15	0.13	-0.34
10	1.00	1.00	19.5	0.87	0.13	13.5	-31.38	15.83	0.12	-0.66
10	2.00	2.00	38.9	1.75	0.25	12.4	-31.41	16.05	0.09	-0.44
10	3.00	3.00	58.0	2.62	0.38	12.5	-31.37	16.23	0.13	-0.27

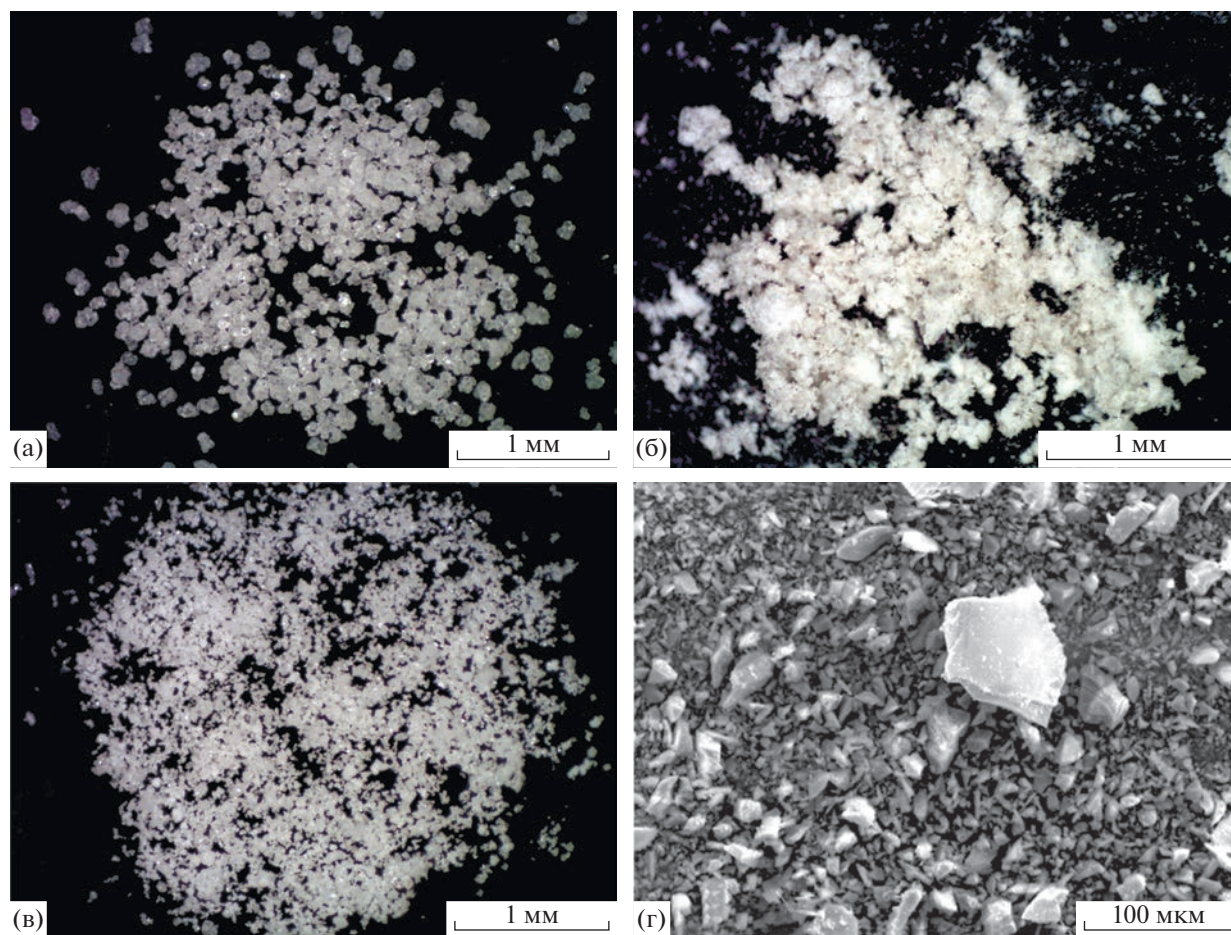


Рис. 1. Фотографии стартовых материалов: (а) — кальцит МСА-8, (б) — известняк КН-2, (в) — кальцит Ко, (г) — кварц Polaris.

Карбонаты КН-2, Ко и МСА-8 были проверены на однородность в отношении изотопного состава углерода и кислорода в специальной калибровочной серии, где анализировались по 10 навесок (250 мкг) каждого из них (табл. 1). В отношении изотопного состава углерода все три карбоната являются однородными в пределах $0.04\text{--}0.05\text{‰}$ (1σ), в отношении изотопного состава кислорода их однородность несколько ниже — около 0.1‰ (1σ). По результатам других измерительных серий наблюдалась меньшая однородность изотопного состава кислорода кальцита МСА-8 и известняка КН-2 и углерода кальцита МСА-8, но эти вариации были случайными и находились на уровне $0.0n\text{‰}$. Можно отметить, что внешний вид данных карбонатов согласуется с различием в гомогенности их изотопного состава кислорода и углерода. Для кальцита МСА-8 характерен наибольший размер зерен (рис. 1а), а для известняка КН-2 неоднородность может быть связана как с присутствием посторонних примесей, так и с неравномерной зернистостью образца (рис. 1б). Кальцит Ко (рис. 1в), оказавшийся наиболее од-

нородным по изотопным параметрам, характеризуется однородностью размеров зерен, имеющих существенно меньший размер, чем зерна кальцита МСА-8.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Оценка содержания карбонатов в силикат-карбонатных смесях по площади хроматографического пика

Для оценки содержания карбонатов в смеси используется площадь одного из хроматографических пиков образца. Нами в качестве опорного был выбран четвертый пик хроматограммы, соответствующий первому импульсу образца, поступающему из виалы. В отличие от калибровки по интенсивности ионного тока, создаваемого массой 44 (Zha et al., 2017), мы использовали общую суммарную площадь пика (Area All в программном обеспечении Isodat 3.0). Калибровка соответствия площадей пиков определенному количеству CO_2 в анализируемом газе проводилась путем анализа разных навесок чистых карбонатов

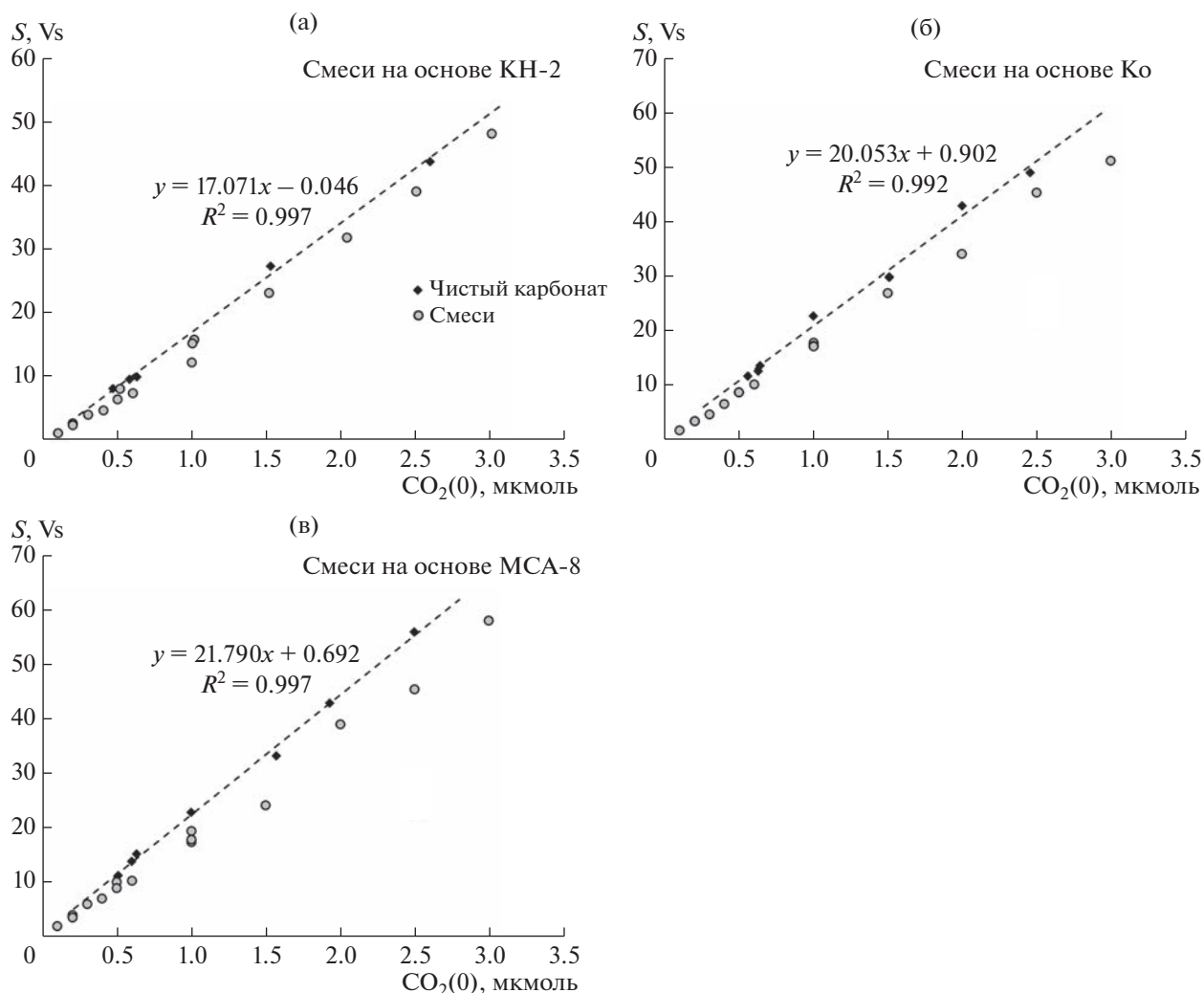


Рис. 2. Площадь 4-го хроматографического пика образца (S, V_s^1) и ожидаемое количество анализируемого газа $CO_2(0)$, мкмоль для смеси на основе КН-2 (а), Ко (б) и МСА-8 (в). Линии тренда, построенные для 4-го пика образцов чистых карбонатов, использованы для расчета CO_2^* в образцах силикат-карбонатных смесей.

КН-2, Ко и МСА-8. Минимальная навеска чистых карбонатов составляла ≈ 50 мкг, что является техническим пределом при ручном взвешивании и загрузке образца в вialу. Таким образом, нижняя граница калибровочных линий, которые использовались для расчета содержания карбонатов, находилась на уровне 0.5 мкмоль CO_2 (табл. 2, рис. 2а–2в).

Для всех изученных смесей наблюдается закономерное различие между ожидаемым количеством CO_2 и количеством, рассчитанным по площади пика с помощью калибровочной линии. В целом, дефицит анализируемого газа составил от 0.03 до 0.5 мкмоль. Потерю анализируемого га-

за в процентном отношении к массе ожидаемого количества CO_2 мы рассчитывали по формуле:

$$\Delta CO_2, \% = 100 \left(CO_2(0) - CO_2^* \right) / CO_2(0), \quad (2)$$

где $CO_2(0)$ и CO_2^* — ожидаемое и реальное количество анализируемого газа соответственно. Величина ΔCO_2 возрастает по мере снижения содержания карбонатов в смесях (табл. 2). Максимальные потери газа отмечаются для 1 и 2%-ных смесей (12–43.6%), для смесей с содержанием карбоната от 2 до 10% величины ΔCO_2 варьируют в меньших пределах (7–28%, рис. 3). Предварительные тесты, проведенные для силикат-карбонатных смесей с более высоким содержанием карбонатов (25 и 50%), показали, что относительные потери CO_2 в них не являются значимыми.

¹ V_s — Вольт · секунда, размерность, принятая для выражения площади хроматографического пика в программном обеспечении Isodat (Thermo).

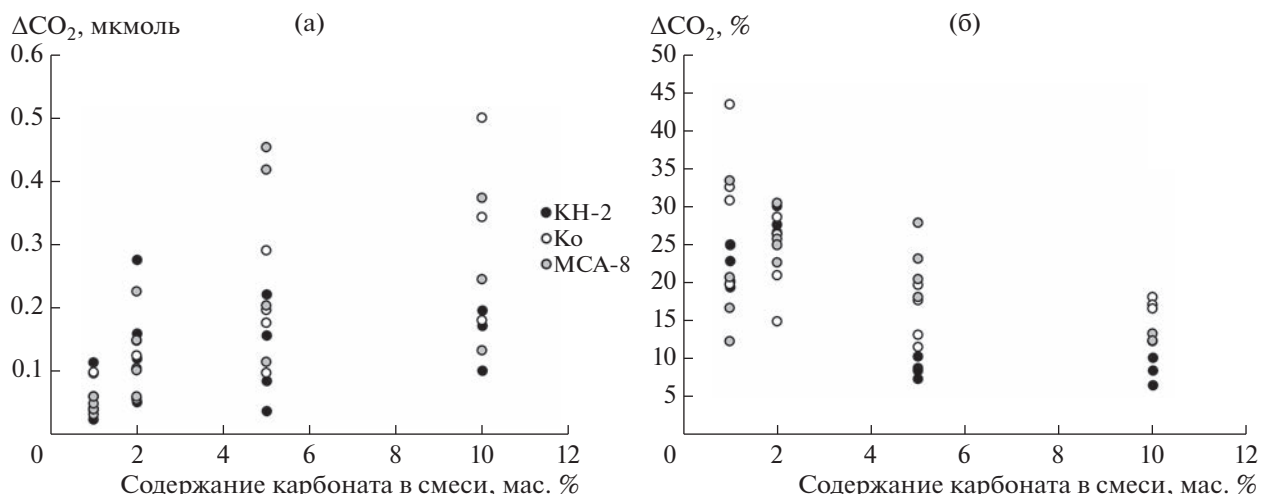


Рис. 3. Абсолютные (а) и относительные (б) потери анализируемого газа CO_2 в зависимости от содержания карбоната в силикат-карбонатных смесях. Относительные потери рассчитаны по уравнению (2).

Изотопный состав кислорода и углерода силикат-карбонатных смесей

Как и ожидалось, величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ искажаются по мере уменьшения количества анализируемого газа CO_2 . Изотопное облегчение углерода наблюдается для смесей, приготовленных на основе КН-2 и Ко, для смесей на основе МСА-8, напротив, наблюдается изотопное утяжеление углерода. Отклонения в изотопном составе кислорода для всех смесей направлены в одну сторону — снижения величин $\delta^{18}\text{O}$, которое достигает 3.6‰ (табл. 2). Небольшие отклонения в изотопном составе (до $\approx 0.7\text{‰}$) наблюдались и при анализе маленьких навесок чистых карбонатов (≈ 50 мкг). Величину отклонений в изотопном составе образца относительно его исходного состава можно выразить по аналогии с коэффициентом изотопного фракционирования, α : $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{C}-\text{C}^0)$ ($\approx \delta^{13}\text{C}$ (измеренное) — $\delta^{13}\text{C}$ (исходное)) и $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{O}-\text{O}^0)$ ($\approx \delta^{18}\text{O}$ (измеренное) — $\delta^{18}\text{O}$ (исходное)), где С, О и С⁰, О⁰ — изотопный состав углерода и кислорода карбоната в смеси и исходного чистого карбоната соответственно (табл. 2). На рис. 4 величины $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{C}-\text{C}^0)$ и $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{O}-\text{O}^0)$ приведены относительно количества измеряемого газа (CO_2^*), при этом не имеет значения, каким образом понижается величина CO_2^* — за счет уменьшения навески или уменьшения концентрации карбоната в смеси — все экспериментальные точки, полученные для смесей с одним и тем же карбонатом, образуют общие тренды.

Сопоставление отклонений изотопных параметров показывает, что в области низких величин CO_2^* на них влияет общий для всех смесей источник CO_2 , имеющий примерно постоянный изо-

топный состав углерода и кислорода. Величины $\delta^{13}\text{C}$ в этом источнике (бланке) значительно выше, чем в карбонате МСА-8 (-31.30‰) и ниже, чем в карбонате КН-2 ($+2.0\text{‰}$). Поскольку минимальные изотопные сдвиги углерода в области низких количеств CO_2^* наблюдаются для смесей на основе Ко, можно заключить, что величина $\delta^{13}\text{C}$ бланка близка к $\delta^{13}\text{C}(\text{Ко}) = -8.5\text{‰}$. Что касается изотопного состава кислорода, для которого изотопные сдвиги для всех смесей направлены в сторону уменьшения величин $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{O}-\text{O}^0)$, но проявлены в разной степени, можно предположить, что величина $\delta^{18}\text{O}$ общего компонента бланка близка к величинам $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов МСА-8 и Ко (19.48 и 16.50‰), но существенно отличается от изотопного состава кислорода карбоната КН-2 (27.73‰) (рис. 4б).

Полученные данные можно сравнить с экспериментами (Zha et al., 2010), для чего вместо величин CO_2^* мы используем пересчет на абсолютное количество CaCO_3 (мг), содержащегося в навеске образца. Это необходимо, поскольку в цитируемой работе не приводятся данные по площадям хроматографических пиков, а приблизительная калибровка количества газа проведена по интенсивности ионного тока, создаваемого массой 44. Тем не менее, полученные нами отклонения по изотопным параметрам $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в зависимости от абсолютного количества карбоната, помещенного в виалу, являются аналогичными по величине (рис. 5а, 5б). В случае данных (Zha et al., 2010) отклонение измеренных величин от истинного значения происходит только в одну сторону, поскольку при эксперименте использовался один и тот же карбонат с постоянными изотопными параметрами ($\delta^{13}\text{C} = +1.61\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O} = +18.96\text{‰}$). К составу этого карбоната близки величины $\delta^{13}\text{C}$

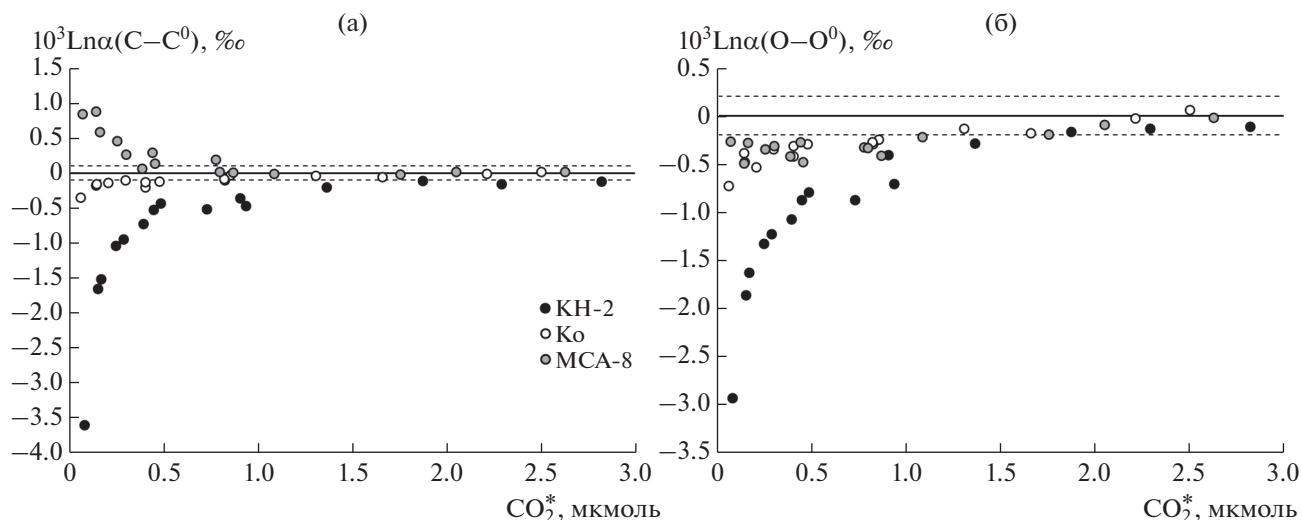


Рис. 4. Отклонение от истинных значений величин $\delta^{13}\text{C}$ (а) и $\delta^{18}\text{O}$ (б), полученных при анализе силикат-карбонатных смесей в зависимости от количества анализируемого газа. Пунктир — доверительный интервал (2σ).

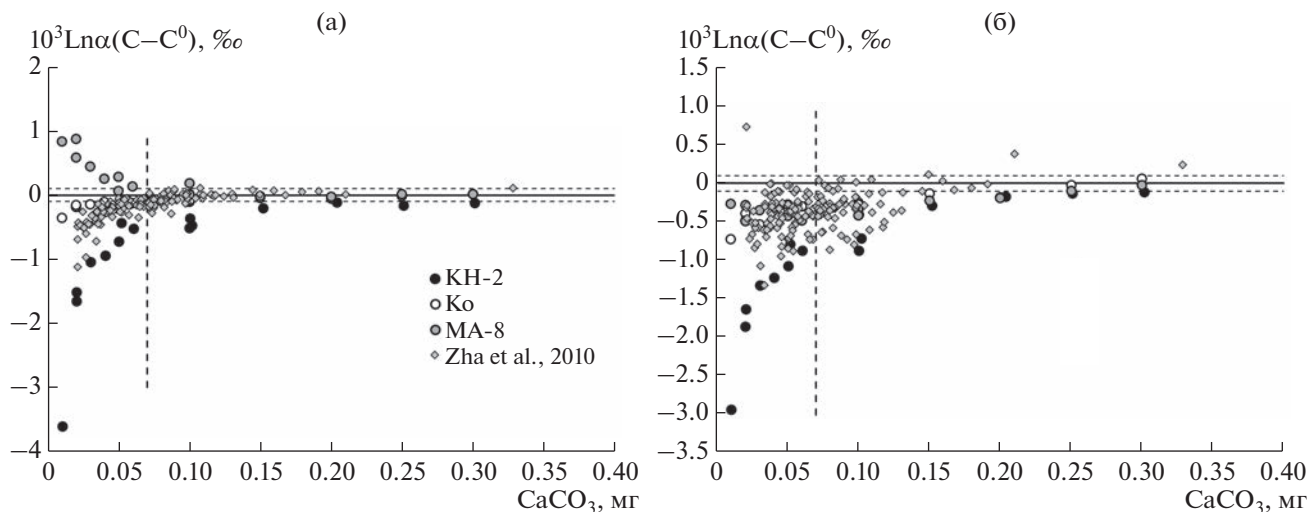


Рис. 5. Отклонение от истинных значений величин $\delta^{13}\text{C}$ (а) и $\delta^{18}\text{O}$ (б), полученных при анализе силикат-карбонатных смесей в зависимости от абсолютного содержания CaCO_3 в навеске силикат-карбонатных смесей. Приведены данные настоящей работы и результаты экспериментов (Zha et al., 2010). Вертикальный пунктир — количество CaCO_3 (70 мкг), рекомендованное (Zha et al., 2010) в качестве порогового при изотопном анализе силикат-карбонатных смесей.

в карбонате КН-2 и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонате Ко. Отклонения, приведенные по данным (Zha et al., 2010) на рис. 5 направлены в ту же сторону и близки к отклонениям, полученным для данных смесей. Использование карбонатов с другими изотопными параметрами приводит к более или менее сильным отклонениям, которые могут даже поменять знак, в зависимости от того, каковы изотопные параметры бланка. При увеличении количества анализируемого газа роль бланка постепенно нивелируется: от его сильного влияния при $\text{CO}_2^* < 0.5$ мкмоль, к почти полному отсутствию при $\text{CO}_2^* < 1.5$ мкмоль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учет нелинейности измерений, связанной с количеством анализируемого газа

Этот параметр может быть минимизирован настройками источника ионов масс-спектрометра и оценен путем измерений порций одного и того же газа CO_2 , различающихся по площади пиков. Тестовые измерения были проведены путем “длинного” опыта, в котором измерялись изотопные отношения в 43-х порциях газа, извлекаемого из одной и той же вials, заполненной 0.3%-ной смесью Не с CO_2 . Поскольку количество входящего в вiale CO_2 постепенно исчерпыва-

ется, пики образца имеют все меньшую площадь и достигают в конце теста уровня фона. На рис. 6 результаты такого теста для величин $\delta^{13}\text{C}$ показаны в сравнении с данными, полученными при измерении силикат-карбонатных смесей, приготовленных на основе КН-2 и МСА-8. Видно, что эффект нелинейности измерений при используемых настройках прибора приводит к слабому завышению измеряемых величин $\delta^{13}\text{C}$ на 0.2–0.4‰ в области низких площадей пиков, и что этот эффект невелик по сравнению с вариациями, полученными при анализе силикат-карбонатных смесей. Аналогичные результаты получены и при тестировании величин $\delta^{18}\text{O}$, но их завышение немного сильнее — до 0.6–0.7‰ в области экстремально низких площадей пиков. Эффект инструментальной нелинейности проявлен единообразно для величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и не зависит от изотопных параметров измеряемого газа, что позволяет его учитывать. В нашем случае эффект нелинейности проявлен в области площадей пиков, составляющих первые V_s , и поправка на него для всех карбонатных смесей составляет в среднем 0.2–0.4‰, что крайне мало по сравнению с эффектами, вызванными другими факторами.

Влияние бланка

Этот фактор отчетливо проявляется при снижении абсолютного количества анализируемого газа, CO_2^* , когда начинают наблюдаться различия в знаках и абсолютных значениях величин $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{C}-\text{C}^0)$ и $10^3 \text{Ln}\alpha(\text{O}-\text{O}^0)$ (табл. 2, рис. 4). Данные, приведенные на рисунке 4, позволяют заключить, что влияние бланка на величину $\delta^{13}\text{C}$ проявляется при количествах $\text{CO}_2^* < 1.0$ мкмоль, а на величину $\delta^{18}\text{O}$ — при $\text{CO}_2^* < 2$ мкмоль, что в пересчете на навеску чистого карбоната соответствует 100 и 200 мкг. В случае углерода наши оценки близки к пороговой величине 70 мкг, установленной (Zha et al., 2010). В случае кислорода пороговое количество, на наш взгляд, должно быть увеличено до 200 мкг, если используется стандартная опция GasBenchII. То, что изотопная система кислорода оказывается более чувствительной к влиянию бланка, чем изотопная система углерода, объяснялось присутствием следовых количеств воды (Zha et al., 2010), в том числе, конденсированной на стенках виалы над поверхностью кислоты (Wachter, Hayes, 1985). В остальном, за эффект бланка отвечают частицы углекислого газа, адсорбированные стенками виалы и поверхностью образца. Считая, что влиянием адсорбции на стенках виалы можно пренебречь, поскольку это постоянная величина для всех экспериментов, можно принять, что вклад бланка должен

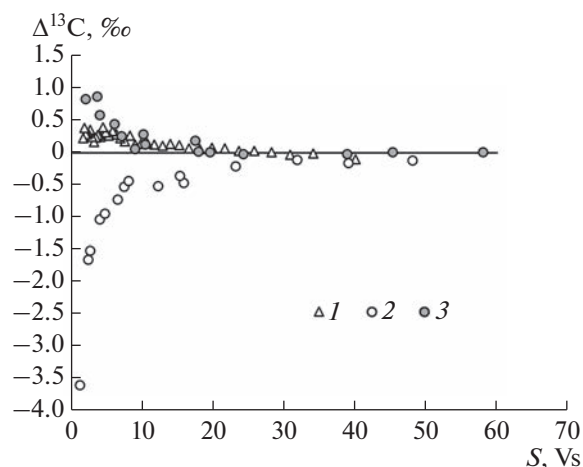


Рис. 6. Отклонения величин $\delta^{13}\text{C}$ от истинного значения в зависимости от площади пика: 1 — инструментальная нелинейность, определенная методом “длинного опыта”; 2 и 3 — данные для силикат-карбонатных смесей, приготовленных на основе КН-2 и МСА-8 соответственно.

быть пропорционален массе твердого образца, находящегося в виале:

$$\text{CO}_2(\text{blank}) \sim \gamma(b)M, \quad (3)$$

где $\gamma(b)$ — постоянный коэффициент, равный содержанию адсорбированного газа CO_2 в 1 мг смеси, а M — масса образца смеси.

Несмотря на продувку гелием высокой чистоты, высокое качество подготовки виал и стартовых материалов (Paul, Skrzypek, 2006; Nelson, 2000) CO_2 бланка крайне трудно удалить из сферы реакции. По нашим оценкам, вклад бланка может составлять около 1–3% от общего количества анализируемого газа, что соответствует величине $\gamma(b) \approx 0.005$ мкмоль CO_2 . При ультранизких (менее 1%) содержаниях карбоната измеряемые изотопные параметры образца могут быть существенно искажены, поскольку повышение массы навески, согласно соотношению (3), поднимает вклад бланка.

Анализируя разные по изотопным параметрам карбонат-силикатные смеси, мы провели оценку изотопных параметров бланка, которые оказались близкими к составу карбоната Ko , отклоняясь от него в сторону облегчения примерно на 0.5‰ как по изотопному составу углерода, так и кислорода (рис. 4). В первом приближении, величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ бланка составляют около $-9 \pm 1\text{‰}$ и $+16 \pm 1\text{‰}$ соответственно. Изотопный состав углерода бланка близок к величинам $\delta^{13}\text{C}$ атмосферной углекислоты (Gruber et al., 1999; NOAA ESRL GMD). Величина $\delta^{18}\text{O}$ бланка CO_2 , вероятно, в какой-то мере контролируется равновесием с атмосферной влагой, однако точно это устано-

вить нельзя, поскольку состав влаги может существенно варьировать в приземной атмосфере, и лишь частично определяется средним изотопным составом атмосферных осадков и температурой воздуха (Jacob, Sonntag, 1991, Bastrikov et al., 2014).

Влияние силикатного матрикса

В качестве матрикса в наших экспериментах использовался лабораторный стандарт кварца (Polaris), приготовленный из крупного фрагмента жильного кварца месторождения Желанное (Полярный Урал). Кварц имеет однородный изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O} = 13.05 \pm 0.05\text{‰}$) и минимальное количество включений. На рис. 1г приведено фото кварца Polaris после растирания в агатовой ступке, сделанное при подготовке смесей, т.е. именно в том виде, в котором матрикс присутствует в аналитическом пространстве. Очень небольшое количество частиц превышает размер 20 мкм, в среднем преобладают частицы размером 5–10 мкм, что характеризует матрикс как высокодисперсионную систему, что, по-видимому, и отвечает за эффект матрикса, отчетливо проявленный в виде потерь анализируемого газа (табл. 2) в наиболее бедных карбонатом смесях.

В отличие от эффекта бланка, влияние которого выражается в виде дополнительного, пусть и очень небольшого, вклада постороннего газа в образец, эффект матрикса проявлен противоположно — частичным удержанием CO_2 в той части виалы, которая занята смесью образца с ортофосфорной кислотой. Суммарный эффект, связанный с действием бланка и матрикса, можно выразить в виде уравнения баланса для количества измеряемого CO_2^* в образце:

$$\text{CO}_2^* = \text{CO}_2(0) + \text{CO}_2(b) - \text{CO}_2(m), \quad (4)$$

где $\text{CO}_2(b)$ и $\text{CO}_2(m)$ — количество CO_2 , добавляющегося к образцу за счет бланка и удаляемое из образца за счет влияния матрикса соответственно. По аналогии с соотношением (3) для эффекта матрикса должно быть справедливо:

$$\text{CO}_2(m) \sim \gamma(m)M, \quad (5)$$

где $\gamma(m)$ — постоянный коэффициент, равный количеству CO_2 , удаляемому из сферы реакции при навеске образца массой в 1 мг. Уравнение материального баланса, которое учитывает изотопные характеристики, формирующиеся за счет поступления в образец бланка и потери части образца за счет эффекта матрикса, можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} (\delta^m)(\text{CO}_2(m)) = & (\delta^0)(\text{CO}_2(0)) + \\ & + (\delta^b)(\text{CO}_2(b)) - (\delta^*)\left(\text{CO}_2^*\right), \end{aligned} \quad (6)$$

где величины δ^0 , δ^b , δ^* и δ^m — изотопный состав углерода или кислорода CO_2 , исходного карбоната, бланка, проанализированного газа и газа, потерянного за счет эффекта матрикса, соответственно. Комбинация уравнений (3)–(5) позволяет прийти к важному соотношению:

$$\frac{\text{CO}_2^*}{M} = \gamma(0) + \gamma(b) - \gamma(m), \quad (7)$$

в котором $\gamma(0)$ — количество CO_2 , которое теоретически должно извлекаться из 1 мг навески смеси. Соотношение (7) позволяет найти параметр $\gamma(m)$, если известен или задан параметр $\gamma(b)$. Полагая, что $\gamma(b)$ является примерно постоянным для всех экспериментальных смесей и составляет $0.005 \mu\text{м CO}_2$, и используя приведенные выше (см. п. 3.2) изотопные параметры бланка, мы рассчитали по уравнению (6) изотопные параметры газа, удаляемого за счет эффекта матрикса. В расчетах был учтен эффект нелинейности, согласно его калибровке, проведенной в “длинном” опыте.

Полученные оценки величин $\delta^{13}\text{C}(m)$ и $\delta^{18}\text{O}(m)$ в газе CO_2 , который “теряется” образцом за счет влияния матрикса, являются более высокими, чем величины $\delta^{13}\text{C}(0)$ и $\delta^{18}\text{O}(0)$ в исходных карбонатах. Степень этого увеличения практически равна для изотопного состава углерода и кислорода, что указывает на кинетическое фракционирование изотопов углерода и кислорода в процессе “захвата” CO_2 матриксом (рис. 7).

Важно, что направление изотопных сдвигов $10^3\text{Ln}\alpha(\text{O}(m)-\text{O}(0))$ и $10^3\text{Ln}\alpha(\text{C}(m)-\text{C}(0))$ не зависит от изотопных параметров анализируемого газа, т.е. эффект матрикса, в отличие от эффекта бланка, направлен в одну и ту же сторону — “удержания” молекул CO_2 , обогащенных тяжелыми изотопами ^{13}C и ^{18}O . Как минимум, можно предложить два варианта объяснения этого результата. Первый из них был предложен (Zha et al., 2010), которые предположили, что часть молекул CO_2 не успевает диффундировать сквозь слой вязкой ортофосфорной кислоты, и не попадает в свободное пространство виалы, откуда производится забор пробы при измерениях. Действительно, кинетическое фракционирование при диффузии молекул CO_2 сквозь слой кислоты может приводить к обогащению остающегося в кислоте газа молекулами CO_2 с более “тяжелым” изотопным составом. Однако стоит иметь в виду, что повышенная температура в зоне реакции (70°C) существенно снижает вязкость кислоты, а время реакции (2 ч) вполне достаточно для эффективного выхода газа даже из ее максимального объема (0.2 мл), применявшегося в наших экспериментах. Второй вариант — это частичная адсорбция CO_2 на поверхности твердых частиц, смоченных ортофосфорной кислотой. Данный процесс тоже может приводить

к обогащению адсорбированного газа тяжелыми изотопами ^{13}C и ^{18}O .

Чтобы проверить первый вариант, мы провели эксперимент с дополнительной партией образцов чистого карбоната КН-2, которые имели разные массы навесок — от ≈ 100 до ≈ 250 мкг с шагом около 50 мкг. Было приготовлено по 3 образца навесок каждой массы, в два из них добавлялось стандартное количество ортофосфорной кислоты (0.05 мл), а в третий — максимальное количество, применявшееся в данной работе (0.2 мл). Все остальные экспериментальные параметры были идентичны тем, при которых изучались силикат-карбонатные смеси и проводились калибровки площадей пиков. Результаты этого эксперимента приведены на рис. 8 в виде зависимости площади хроматографического пика от массы навески карбоната КН-2. Если бы потери анализируемого газа были связаны с диффузией в кислоте, мы получили бы для опытов с большим ее количеством зависимость, имеющую меньший наклон, чем зависимости, получаемые при использовании стандартного объема кислоты (подобно ситуации, отображенной на рис. 2а–2в). Однако, можно видеть, что в отсутствие силикатного матрикса мы получаем одни и те же количества анализируемого газа из одинаковых навесок карбоната, вне зависимости от объема добавленной кислоты. Следовательно, потеря и искажение изотопных параметров измеряемого газа связаны не с диффузией CO_2 в кислоте, и не с ее количеством, как полагалось ранее (Zha et al., 2010), а именно с присутствием частиц силикатного матрикса. Этот эффект не зависит от состава анализируемых карбонатов и всегда выражен в занижении измеряемых величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, поскольку адсорбируемый газ обогащен тяжелыми изотопами углерода и кислорода (рис. 7).

Влияние частиц матрикса, окруженных кислотой, неоднократно обсуждалось в работах по изучению селективного растворения смесей карбонатных минералов, прежде всего кальцита и доломита (Walters et al., 1972; Spotl, Wennemann, 2003; Rosenbaum, Sheppard, 1986; Liu et al., 2018; Du, Song, 2020; Sreenivasan et al., 2023). В качестве матрикса в этих экспериментах выступает доломит или другой карбонат с меньшей скоростью растворения, чем у кальцита. Например, высказывалось предположение, что часть CO_2 может теряться в виде микроскопических пузырьков, скапливающихся вокруг частиц матрикса в вязкой кислоте, для чего предлагалось применять микровибрацию платформы автосэмплера (Sreenivasan et al., 2023). Все эти работы проводятся при пониженных температурах, чтобы обеспечить растворение кальцита без кросс-контаминации доломитом, при которой кислота действительно является вязкой. Однако, если эффект матрикса связан с “пузырьковым”

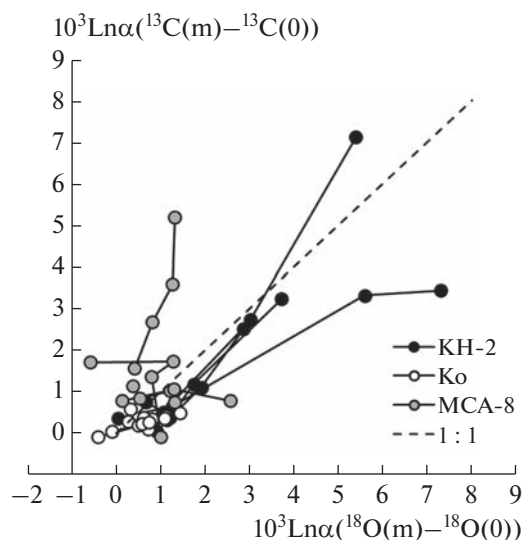


Рис. 7. Рассчитанное отклонение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ от истинных значений в газе, который “теряется” образцом за счет влияния матрикса.

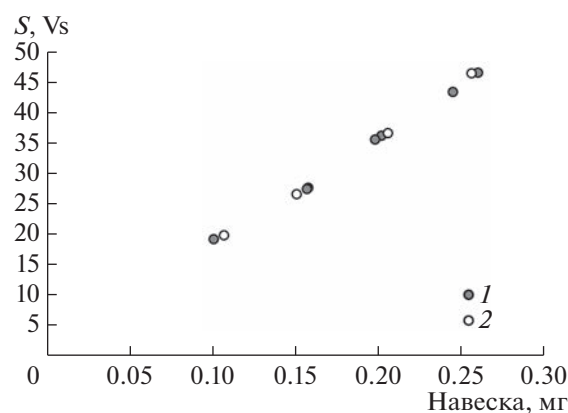


Рис. 8. Результаты эксперимента по влиянию объема ортофосфорной кислоты на количество выделяемого газа из чистых карбонатов: 1 — площади пика образцов, в которые было добавлено 0.05 мл кислоты, 2 — площади пика образцов, в которые добавляли 0.2 мл кислоты.

механизмом, то следует допустить, что между мелкими и крупными пузырьками CO_2 , выделяющимися при реакции кальцита с кислотой, существует изотопное фракционирование, причем тяжелые изотопы ^{13}C и ^{18}O должны концентрироваться в газе мелких пузырьков, что, на наш взгляд, мало вероятно.

Наблюдаемый нами эффект матрикса, в принципе, соответствует представлениям об адсорбции, при которой кинетические эффекты направлены в сторону уменьшения как величины $\delta^{13}\text{C}$, так и $\delta^{18}\text{O}$ в газе, покидающем зону матрикса, покрытого кислотой. Те же изотопные сдвиги мно-

гократно фиксировались при селективном растворении карбонатов для первых порций CO_2 , получаемых при растворении кальцита, когда масса матрикса в системе максимальна (Walters et al., 1972; Liu et al., 2018; Du, Song, 2020; Al-Assam et al., 1990; Baudrand et al., 2012), причем этот эффект не зависел от изотопного состава кальцита, применявшегося для составления экспериментальных смесей. Если принять во внимание, что эффект матрикса сопровождается существенным поглощением анализируемого газа, можно сделать вывод о ключевой роли поверхности раздела “матрикс—кислота—газ” в возникновении матричного эффекта. Для изучения этой интересной проблемы требуются дальнейшие эксперименты, например, с вариациями материала матрикса.

Роль изученных эффектов в искажении результатов анализа силикат-карбонатных смесей

Основные источники погрешностей, а также величины изотопных сдвигов, вызванные влиянием каждого из рассмотренных факторов, различны. Наименьшим является вклад нелинейности приборных измерений в области малых содержаний исследуемого газа. Он является постоянным для конкретных приборных настроек и конкретного состояния измерительной системы, его легко прокалибровать и учесть.

Эффект бланка существенно искажает изотопные параметры измеряемого газа в образцах, не влияя на точность определения содержаний. Он должен проявляться при анализе образцов с низким (1–5%) содержанием карбонатов, достигая первых промилле. Эффект матрикса, напротив, сильно влияет на определение содержаний карбоната в смеси, слабо сказываясь на результатах изотопных определений. При содержаниях карбоната менее 10% можно ожидать занижение результатов на 20%, а при содержании менее 5% — на 30–40%. Связанные с эффектом матрикса изотопные сдвиги всегда направлены в сторону обеднения анализируемого газа изотопами ^{13}C и ^{18}O , и эти сдвиги не столь значительны из-за слабого изотопного эффекта адсорбции. Иногда эффект матрикса может компенсироваться эффектом бланка, если последний направлен в противоположную сторону. Если же изотопные параметры ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) бланка существенно ниже таковых в образце, оба фактора складываются, и их взаимное влияние приводит к более резкому изотопному облегчению измеряемого газа. В нашем случае это наблюдается на примере смесей на основе КН-2 (рис. 4–7). Поскольку этот карбонат близок по изотопному составу к карбонатам морского осадочного происхождения (табл. 1), можно ожидать проявления аналитических ошибок при анализе пород, содержащих карбонатный материал с осадочными характеристиками.

Насколько это критично, можно показать на примере расчета изотопных сдвигов, сопровождающих процесс высокотемпературного разложения карбоната с типичными “осадочными” характеристиками (рис. 9). Мы рассчитали, каким образом изменились бы величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонате с изотопными параметрами КН-2 (табл. 1), если бы он претерпевал процесс разложения с отделением углекислоты (т.е. декарбонизацию) при 600°C , используя соответствующие уравнения фракционирования между кальцитом и CO_2 (Bottinga, 1968; Chacko, Deines, 2008). Вместе с расчетной кривой на диаграмму рис. 9 нанесены величины $\delta^{13}\text{C}^*$ и $\delta^{18}\text{O}^*$, измеренные в смесях, приготовленных на основе КН-2. Измеренные составы почти точно соответствуют расчетной кривой, т.е. эти данные можно ошибочно интерпретировать как результат высокотемпературного разложения осадочного карбоната с удалением CO_2 , с глубиной протекания процесса до 60%. На самом же деле мы имеем дело с артефактом, обусловленным эффектами бланка и силикатного матрикса во время проведения анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментов приводят к выводу о том, что общая погрешность изотопного анализа бедных карбонатом силикатных пород (до 10 вес. % в пересчете на CaCO_3) складывается из трех основных факторов: приборной нелинейности измерений малых количеств газа, эффекта бланка и эффекта силикатного матрикса. Каждый из этих эффектов можно учесть, но до определенной степени. Минимизация эффекта бланка может идти по пути уменьшения объема виал (Breitenbach, Bernasconi, 2011), или изменения условий прогрева образцов. Однако эффекты, связанные с влиянием матрикса, можно учесть, только если понять точный механизм взаимодействия поверхности матрикса с CO_2 . Очевидно, что игнорирование данных эффектов может существенно исказить результаты измерений и повлиять на их интерпретацию. На данный момент анализ силикатных пород с низким содержанием карбонатов не может быть проведен с той же точностью, что и анализ чистых карбонатов, по крайней мере, стандартными методами. Подходы к коррекции данных, основанные на измерении варьирующих навесок чистых карбонатных стандартов, а также использование очень больших навесок, не имеют смысла из-за возможного влияния матрикса и бланка. При содержании карбонатов в породе около 1–2%, отклонения от истинных значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ могут достигать первых промилле, а оценка содержания карбоната в породе по площади хроматографического пика может быть занижена до 40%.

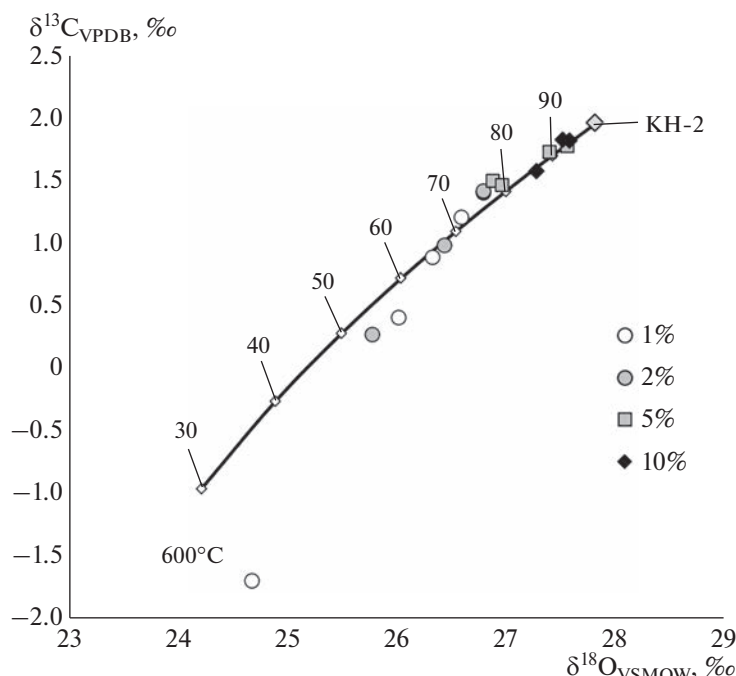


Рис. 9. Расчетная линия изменения изотопных параметров карбоната с составом KH-2 в процессе его разложения с удалением CO_2 при 600°C . Коэффициенты фракционирования изотопов углерода и кислорода в системе $\text{CO}_2\text{—CaCO}_3$ взяты согласно Bottinga (1968) и Chacko, Deines (2008). Цифры около линии — доля оставшегося карбоната после частичного разложения (в % от исходного). Точки — измеренный изотопный состав углерода и кислорода образцов силикат-карбонатных смесей, приготовленных на основе KH-2.

Безусловно, анализ силикатных пород с низким содержанием карбонатов требует особого подхода. Например — обязательной оценки нелинейности приборных измерений и принятия мер по минимизации вклада бланка: кроме особых требований к чистоте посуды и реактивов, рекомендуется проводить прогрев навесок образцов перед анализом. Эффект матрикса можно обнаружить, только если содержание карбоната в образце известно заранее, и при подозрении на проявление этого эффекта (т.е. дефицита анализируемого газа) необходимо иметь в виду возможное занижение измеренных величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$.

Авторы благодарны научному редактору В.С. Севастьянову, Б.Г. Покровскому, анонимному рецензенту и В.Б. Полякову за конструктивные замечания, позволившие улучшить данную работу.

Работа проведена в рамках государственного задания ИГЕМ РАН, тема FMMN-2021-009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дубинина Е.О., Носова А.А., Авдеенко А.С. и др. (2010) Изотопная (Sr, Nd, O) систематика высоко-Sr-Ва гранитоидов позднемиоценовых интрузивов района Кавказских Минеральных Вод. *Петрология*. **18**(3), 227–256.
- Дубинина Е.О., Филимонова Л.Г., Коссова С.А. (2019) Изотопные ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) характеристики вкрап-
- ленной минерализации магматических пород Дукатского рудного поля (Северо-Восток России). *Геология рудных месторождений*. **61**(1), 39–51.
- Al-Aasm I.S., Taylor, B.E., South B. (1990) Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*. **80**, 119–125.
- Alt J.C., Shanks W.C. III. (2006) Stable isotope compositions of serpentinite seamounts in the Mariana forearc: Serpentinization processes, fluid sources and sulfur metasomatism. *Earth and Planetary Science Letters*. **242**, 272–285.
- Bastrikov V., Steen-Larsen H., Masson-Delmotte V., Gribanov K., Cattani O., Jouzel J., Zakharov V. (2014) Continuous measurements of atmospheric water vapour isotopes in western Siberia (Kourovka). *Atmospheric Measurement Techniques*. **7**.
<https://doi.org/10.5194/amt-7-1763-2014>
- Baudrand M., Aloisi G., Lécuyer C., Martineau F., Fourel F., Escarguel G., Blanc-Valleron M.-M., Rouchy J.-M., Grossi V. (2012) Semi-automatic determination of the carbon and oxygen stable isotope compositions of calcite and dolomite in natural mixtures. *Applied Geochemistry*. **27**, 257–265.
- Bottinga, Y. (1968) Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J. Phys. Chem.* **72**, 800–808.
- Brand W. (1996) High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry. *Journal of mass spectrometry*. **31**(3), 225–35.
- Brand W.A. (2004) Mass Spectrometer Hardware for Analyzing Stable Isotope Ratios. In *Handbook of Stable Isotope*.

- Analytical Techniques* (Eds. de Groot P.A.). Amsterdam: Elsevier, 835–858.
- Breitenbach S.F.M., Bernasconi S.M. (2011) Carbon and oxygen isotope analysis of small carbonate samples (20 to 100 µg) with a Gas-Bench II preparation device. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **25**(13), 1910–1914.
- Burman J., Gustafsson O., Segl M., Schmitz B. (2005) A simplified method of preparing phosphoric acid for stable isotope analyses of carbonates. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **19**(21), 3086–3088.
- Chacko T., Deines P. (2008) Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation factors in carbonate systems. *Geochim. Cosmoch. Acta.* **72**(15), 3642–3660.
- Du Y., Song H. (2020) Refined protocol for $\delta^{13}\text{C}$ analysis of calcite and dolomite in carbonate mixture samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **34**(10).
<https://doi.org/10.1002/rcm.8743>
- ESRL Global Monitoring Division (NOAA ESRL GMD), <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/>
- Fiebig J., Schöne B., Oschmann W. (2005) High-precision oxygen and carbon isotope analysis of very small (10–30 µg) amounts of carbonates using continuous flow isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **19**(16), 2355–2358.
- Finnigan Gasbench II Operating Manual.* (2004) Thermo Electron Corporation: Bremen, Germany.
- Galimov E.M. (1991) Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation. *Geochim. Cosmoch. Acta.* **55**, 1697–1708.
- Giuliani A., Phillips D., Kamenetsky V.S., Fiorentini M.L., Farquhar J., Kendrick M.A. (2014) Stable isotope (C, O, S) compositions of volatile-rich minerals in kimberlites: A review. *Chemical Geology.* **374–375**, 61–83.
- Gruber N., Keeling C.D., Bacastow R.B., Guenther P.R., Lueker T.J., Wahlen M., Meijer H.A.J., Mook W.G., Stocker T.F. (1999) Spatiotemporal patterns of carbon-13 in the global surface oceans and the oceanic Suess effect. *Global Biogeochem. Cycles.* **13**(2), 307–335.
- Jacob H., Sonntag C. (1991) An 8-year record of the seasonal variation of 2H and 18O in atmospheric water vapour and precipitation at Heidelberg, Germany. *Tellus B.* **43**, 291–300.
- Liu X., Deng W., Wei G. (2018) Carbon and oxygen isotopic analyses of calcite in calcite-dolomite mixtures: Optimization of selective acid extraction. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **33**.
<https://doi.org/10.1002/rcm.8365>
- McCrea J.M. (1950) On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *Journal of Chemical Physics.* **18**, 849–857.
- Nelson S.T. (2000) Sample vial influences on the accuracy and precision of carbon and oxygen isotope ratio analysis in continuous flow mass spectrometric applications. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**(4), 293–297.
- Paul D., Skrzypek G., Fórizs I. (2007) Normalization of measured stable isotopic compositions to isotope reference scales – a review. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **21**(18), 3006–3014.
- Paul D., Skrzypek G. (2007) Assessment of carbonate-phosphoric acid analytical technique performed using GasBench II in continuous flow isotope ratio mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry.* **262**, 180–186.
- Paul D., Skrzypek G. (2006) Flushing time and storage effects on the accuracy and precision of carbon and oxygen isotope ratios of sample using the Gasbench II technique. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20**, 2033–2040.
- Révész K., Landwehr J. (2002) $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition of CaCO_3 measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry: Statistical evaluation and verification by application to Devils Hole core DH-11 calcite. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **16**, 2012–2014.
- Rosenbaum J.M., Sheppard S.M. (1986) An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochim. Cosmoch. Acta.* **50**, 1147–1150.
- Skrzypek G., Paul D. (2006) $\Delta^{13}\text{C}$ analyses of calcium carbonate: Comparison between the GasBench and elemental analyzer techniques. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20**, 2915–2920.
- Spötl C., Vennemann T. (2003) Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **17**, 1004–1006.
- Sreenivasan S., Bera M.K., Samanta A. (2023) A simple but improved protocol for measuring carbon and oxygen isotope ratios of calcite in calcite-dolomite mixtures. *Applied Geochemistry.* **150**, 105600.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105600>
- Velivetskaya T., Ignatiev A., Gorbarenko S. (2009) Carbon and oxygen isotope microanalysis of carbonate. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **23**, 2391–2397.
- Wachter E.A., Hayes J.M. (1985) Exchange of oxygen isotopes in carbon dioxide-phosphoric acid systems. *Isot. Geosci.* **52**, 365–374.
- Walters L.J., Claypool G.E., Choquette P.W. (1972) Reaction rates and $\delta^{18}\text{O}$ variation for the carbonate-phosphoric acid preparation method. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **36**, 129–140.
- Werner R.A., Brand W.A. (2001) Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**(7), 501–519.
- Yong D., Song H. (2020) Refined protocol for the $\delta^{13}\text{C}$ analysis of calcite and dolomite in carbonate mixture samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **34**.
<https://doi.org/10.1002/rcm.8743>
- Zha X.-P., Gong B., Zheng Y.-F., Chen Y.-X. (2017) Precise carbon isotopic ratio analyses of micro amounts of carbonate and non-carbonate in basalt using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **32**, 48–56.
- Zha X.-P., Zhao Y.-Y., Zheng Y.-F. (2010) An online method combining a Gasbench-II with continuous flow isotope ratio mass spectrometry to determine the content and isotopic compositions of minor amount of carbonate in silicate rocks. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **24**, 2217–2226.
- Zhao Z.-F., Zheng Y.-F., Wei C.-S., Gong B. (2001) Carbon concentration and isotope composition of granites from Southeast China. *Physics and Chemistry of the Earth Parts A/B/C.* **26**, 821–833.
- Zheng Y.-F., Gong B., Li Y., Wang Z., Fu B. (2000) Carbon concentrations and isotopic ratios of eclogites from the Dabie and Sulu terranes in China. *Chemical Geology.* **168**, 291–305.
- Zheng Y.-F., Gong B., Zhao Z.-F., Fu B., Li Y.-L. (2003) Two types of gneisses associated with eclogite at Shuanghe in the Dabie terrane: Carbon isotope, zircon U-Pb dating and oxygen isotope. *Lithos.* **70**, 321–343.

К ЛИТОГЕОХИМИЧЕСКОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ ВОЗМОЖНЫХ “ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ” ТИПОВ ГРАНИТОВ-ИСТОЧНИКОВ ОБЛОМОЧНОГО МАТЕРИАЛА АРКОЗОВ

© 2023 г. А. В. Маслов^а, *, В. Н. Подковыров^б, **

^аГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

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

*e-mail: amas2004@mail.ru

**e-mail: vpodk@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.

После доработки 13.04.2023 г.

Принята к публикации 19.04.2023 г.

Рассмотрен ряд примеров, в которых современные аркозовые пески, а также аркозовые и близкие к ним по составу песчаники (все перечисленное — образования первого седиментационного цикла) различного возраста имеют достаточно определенные источники сноса, сложенные гранитоидами разного “геодинамического” типа. Основная цель работы — анализ того насколько геохимические характеристики гранитоидов транслируются в петрогенные осадочные образования. В результате сопоставления 245 анализов осадочных образований и ~375 анализов предполагаемых прототипов пород-источников обломочного материала для них показано, что литогеохимические характеристики аркозовых и субаркозовых песков и песчаников (главным образом содержание и соотношение высокочarged элементов) позволяют во многих случаях достаточно уверенно судить о “геодинамической природе” кислых изверженных пород-источников кластики для них.

Ключевые слова: аркозы, граниты, прототипы пород-источников сноса, геохимия, “геодинамические” типы гранитоидов

DOI: 10.31857/S0016752523110079, **EDN:** ETNNSU

ВВЕДЕНИЕ

В публикации (Маслов, 2022) была предпринята реконструкция “геодинамических типов” гранитоидов, являвшихся источниками кластики для аркозовых песчаников и ассоциирующих с ними глинистых пород бирьянской подсвиты зильмердакской свиты верхнего рифея Южного Урала. На основе анализа систематики редких и рассеянных элементов в ней сделан вывод, что поставщиками обломочного материала для верхнерифейского аркозового комплекса могли выступать граниты вулканических дуг и коллизионные. Возможно, среди них были также и внутриплитные граниты. При этом специально подчеркивалось, что полученная информация хотя и не дает представления о конкретных гранитных массивах/комплексах и районах их бывшего распространения, но позволяет судить о возможной “геодинамической природе” гранитов. Однако весьма небольшое количество использованных аналитических данных, широкий спектр U-Th-U-изотопных возрастов присутствующих в песчаниках обломочных цирконов, и неизбежные трансформации состава кластики на путях переноса (Basu et al.,

1982; Cullers et al., 1987, 1988; Cullers, 1988; и др.), заставляют оценивать сделанные выводы весьма осторожно.

Тем не менее, идея оценки “геодинамической природы” гранитов-источников кислой алюмосиликокластики по литогеохимическим характеристикам аркозов представляется нам достаточно актуальной. Настоящая работа еще один шаг в этом направлении. Как и раньше, мы исходим из того, что аркозы — это песчаники первого седиментационного цикла, состоящие преимущественно из кварца и калиевых полевых шпатов, и предположительно образующиеся при непосредственном разрушении гранитоидов (Brongniart, 1826; Barton, 1916; Швецов, 1958; Pettijohn et al., 1972; Кузнецов, 2011; Япаскурт, 2016). Систематика гранитоидов на геодинамической основе и диаграммы для идентификации их разных “геодинамических” типов предложены в публикации (Pearce et al., 1984), где на обширном фактическом материале показано, что граниты различных геодинамических обстановок имеют различные соотношения редких элементов. В то же время, как подчеркнуто О.М. Туркиной (2014, с. 82), “... основным фактором, определяющим состав гра-



Рис. 1. Положение объектов, речь о которых идет в данной работе. Географическая основа заимствована с сайта <https://yandex.ru/maps/?ll=166.992700%2C21.912809&z=2>. Длина масштабной линейки 3000 км. 1 – пески рек к западу от батолита Сьерра-Невада; 2 – пески р. Хулар; 3 – пески Калифорнийского залива; 4 – песчаники формации Куданкулам; 5 – песчаники формации Талчир; 6 – песчаники верхнего карбона–нижней перми, Передовой хребт; 7 – песчаники сакуканской свиты; 8 – песчаники ингашинской свиты.

нитойдов, является состав их источника, а не тектоническая обстановка. Соответственно, предложенные [Дж. Пирсом с соавторами – А.М., В.П.] диаграммы дают скорее области составов источников и тектонические условия их образования, а не геодинамические режимы гранитообразования. Вместе с тем, для синколлизионных, островодужных, внутриплитных гранитоидов и плагиогранитов океанических хребтов источники и тектонические режимы обнаруживают явную корреляцию между собой ..., что позволяет идентифицировать типичные для этих обстановок гранитоиды”.

Далее мы рассмотрим ряд примеров (рис. 1), в которых и современные аркозовые пески и аркозовые и близкие к ним по составу песчаники различного возраста (всего 245 анализов) имеют достаточно определенные источники сноса, сложенные преимущественно гранитоидами. Основная цель – проанализировать насколько геохимические характеристики гранитоидов (всего почти 375 анализов) транслируются в осадочные образования первого седиментационного цикла/аркозовые пески и песчаники. Для этого сопоставлено распределения фигуративных точек тех и других на ряде дискриминантных диаграмм.

Большинство исследований, посвященных анализу взаимосвязи состава дочерних осадков и материнских для них пород, имеют другую направленность, нежели та, что присуща публикации (Маслов, 2022). Так, в работе (Basu et al., 1982) проведен анализ речных песков с целью оценки влияния материнских пород и климата на содержание в них редкоземельных элементов (РЗЭ). Установлено, что, несмотря на различия в составе материнских пород, распределение РЗЭ в песках весьма сходно и определяется, по всей видимости, преобладающими в источниках сноса породами; ни второстепенные породы, ни климат не играют в этом существенной роли.

В публикации (Cullers et al., 1987) рассмотрены минеральный состав и распределение РЗЭ в разноразмерных фракциях почв и речных отложений, образованных за счет эрозии изверженных и метаморфических пород Мокрых гор, штат Колорадо. Основной вывод этой работы – глинисто-алевритовый материал даже вблизи источника содержит, как правило, информацию о составе пород более обширной территории, чем материал песчаный и более крупный. Из сказанного очевидно, что анализ мелкозернистых отложений может дать иную информацию, чем петрографическое и геохимическое исследование песка или гравия. Более полное отражение состава гранитов в алевритовых осадках, нежели в других фракциях речных отложений отмечено и в (Cullers, 1988).

В другой работе Р. Куллерса предпринята попытка определить, в какой степени дочерние пески сохраняют геохимические признаки материнских пород (Cullers et al., 1988) и позволяют установить их состав. Итог исследований – для распознавания состава материнских пород лучше использовать не абсолютные концентрации отдельных элементов, а отношения ряда из них (La/Sc, Th/Sc, La/Co и др.).

И сейчас в различных публикациях мы видим решение примерно таких же задач на основе таких же подходов. Так, например, авторы работы (Papadopoulos et al., 2021) исследовали береговые пески Греции и установили, что они являются продуктом эрозии нескольких источников, включая граниты (обосновано характером распределения РЗЭ) и метаморфические породы (присутствие рутила, ильменита и магнетита).

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И ЕГО ОБСУЖДЕНИЕ

Материал этого раздела заимствован в основном из литературы разных лет, поэтому полнота

используемых нами аналитических данных, заметно различается. Вначале рассматриваются примеры современных песков аркозового и близкого к ним состава, затем — таких же по составу песчаников широкого возрастного диапазона. Для каждого из объектов есть достаточно обоснованные предположения о породах-источниках кластики. Накопление песчаного материала, слагающего рассматриваемые далее объекты, происходит и происходило преимущественно в континентальных обстановках, только песчаники формаций Куданкулам и Минтурн могут иметь прибрежно-морской генезис. Среднее содержание ряда редких и рассеянных элементов в песках и песчаниках приведено в табл. 1.

Пески рек к западу от батолита Сьерра-Невада, Калифорния (объект 1). В работе (van de Kamp, Leake, 1985) проанализированы петрографический состав и геохимические особенности современных осадков небольших рек, дренирующих западные области батолита Сьерра-Невада, Калифорния. Пески и алевроиты сложены кварцем, плагиоклазом и калиевым полевым шпатом. Глинистые минералы в пелитовых осадках — иллит и смектит, подчиненную роль играет хлорит. Основной источник кластики — Батолит Сьерра-Невада — сложен кварцевыми монцонитами и гранодиоритами (Bateman et al., 1963).

Анализ литогеохимических особенностей песков выполнен по аналитическим данным из публикации (van de Kamp, Leake, 1985). Среднее содержание SiO_2 в них составляет 69.8 ± 6.6 мас. %. Величина Al_2O_3 среднее равна 13.2 ± 2.0 мас. %. Параметр Fe_2O_3^* среднее составляет 4.1 ± 1.8 мас. %. Среднее содержание CaO и MgO равно 3.5 ± 1.3 и 1.8 ± 1.2 мас. %. Параметр K_2O среднее равен 2.3 ± 0.7 мас. %, а Na_2O среднее составляет 2.8 ± 0.6 мас. %. Величина $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ варьирует от 1.3 до 8.1, $\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O}$ — от 2.0 до 10.1, а $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ изменяется от 0.5 до 2.5.

На диаграмме $\lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) - \lg(\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O})$ (Pettijohn et al., 1972) точки песков сосредоточены преимущественно в полях лититов и граувакк. На диаграмме $\lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) - \lg(\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O})$ (Herron, 1988) они тяготеют к полю вакк, относительно небольшая часть точек расположена в поле аркозов. Между модулями ТМ и ЖМ в использованной нами выборке (число образцов $n = 21$) существует статистически значимая положительная корреляция ($r = 0.91$), а модули НКМ и ГМ¹ связаны значимой отрицательной ($r = -0.58$) корреляцией. Это указывает, в соответствии с представлениями

Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (2000), на петрогенный характер материала, слагающего речные пески хр. Сьерра-Невада.

По данным (Ague, Brimhall, 1988), породы центральной части батолита относятся к I-типу. Фигуративные точки гранитов батолита Сьерра-Невада, как и расположенного рядом батолита Пенинсула-Рэнджес, локализованы на диаграмме $(Y + Nb) - Rb$ преимущественно в поле островодужных (VAG) источников (Hildebrand, Whalen, 2014). Для сопоставления с составом дочерних песков использован состав гранитов из работы (Wenner, Coleman, 2004).

На диаграмме $\text{SiO}_2 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (Шарпенко и др., 2013) фигуративные точки песков расположены в полях кварцевых диоритов, гранодиоритов, гранитов, а также низкощелочных гранодиоритов, гранитов и лейкогранитов (рис. 2а). В последнее поле попадают точки песков, имеющих аркозовый и близкий к нему состав. Фигуративные точки гранитов локализованы в полях граносиенитов, умеренно щелочных гранитов и лейкогранитов, кварцевых диоритов, гранитов и лейкогранитов. Перекрытия между областями точек гранитоидов и песков на этой диаграмме нет. На диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Великославинский, 2003) точки гранитов присутствуют во всех трех ее полях, а точки песков, в том числе и аркозовых, в полях гранитов I- и S-типов (рис. 2б). Напротив, на диаграммах $(Y + Nb) - Rb$ и $Y - Nb$ наблюдается практически полное перекрытие областей точек песков и гранитоидов. На первом графике и те и другие сосредоточены в поле VAG (рис. 2в), на втором — в поле VAG + syn-COLG (рис. 2г). Следовательно, можно считать, что геохимические особенности песков наследуют геохимические характеристики гранитоидов.

Аркозовые пески р. Хурар, образованные за счет размытия гранитов Бунделкханского кратона, Индия (объект 2). Авторы работы (Kanhaiya et al., 2018) проанализировали минералогические и геохимические особенности осадков р. Хурар, шт. Мадхья-Прадеш, Индия, источниками кластики для которых являются породы архейского гранитного комплекса Бунделкхан. Влекомый материал р. Хурар представлен в основном грубой песчаной аркозовой фракцией.

Анализ литогеохимических особенностей песков выполнен по данным из работы (Kanhaiya et al., 2018). Среднее содержание SiO_2 в песках составляет 79.8 ± 3.8 мас. %. Величина Al_2O_3 среднее равна 9.6 ± 1.2 мас. %. Fe_2O_3^* среднее составляет 0.9 ± 0.4 мас. %. Среднее содержание CaO и MgO невелико и равно 0.5 ± 0.2 и 0.2 ± 0.2 мас. %. Параметр K_2O среднее составляет 4.7 ± 0.2 мас. %, тогда как Na_2O среднее почти в два раза меньше ($2.5 \pm$

¹ ТМ = $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ЖМ = $(\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MnO})/(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$, НКМ = $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$, ГМ = $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MnO})/\text{SiO}_2$ (Юдович, Кетрис, 2000). Расчет значений модулей ведется по мас. %.

Таблица 1. Среднее, минимальное и максимальное содержание (г/г) ряда редких и рассеянных элементов в песках и песчаниках

Компо- ненты	Объекты (номера соответствуют их номерам в тексте)							
	1	2	3	4	5	6		
						Формация Сангре-де-Кристо	Формация Минтурн	Формация Фаунтин
Sc		2.1 ± 1.1 $1.0-4.0$	1.4 ± 0.5 $0.9-2.6$	2.7 ± 1.4 $1.1-5.2$	8.5 ± 3.4 $3.8-17.1$	20.0 ± 6.6 $10.0-30.0$	18.0 ± 4.6 $7.0-30.0$	9.2 ± 5.9 $2.6-19.2$
Cr	63.8 ± 67.5 $5.0-291.0$	28.1 ± 18.6 $7.0-66.0$	4.4 ± 3.4 $0.9-15.1$	15.4 ± 8.5 $2.4-28.0$	37.1 ± 17.2 $14.2-80.6$	80.9 ± 68.6 $7.0-300.0$	81.3 ± 38.2 $20.0-150.0$	43.5 ± 23.0 $14.0-83.0$
Co	10.3 ± 6.7 $1.0-24.0$	5.9 ± 1.1 $3.0-8.0$	1.5 ± 0.8 $0.5-2.7$	2.8 ± 1.4 $1.0-5.4$	28.0 ± 12.8 $9.4-62.2$	15.6 ± 9.8 $5.0-50.0$	13.4 ± 4.6 $3.0-20.0$	—
Ga	14.0 ± 3.4 $9.0-21.0$	11.0 ± 1.6 $9.0-15.0$	—	—	—	—	—	—
Rb	68.6 ± 25.6 $18.0-111.0$	155.7 ± 8.9 $142.0-178.0$	110.9 ± 24.7 $70.0-148.0$	32.7 ± 50.4 $5.4-222.6$	81.6 ± 31.2 $36.9-164.9$	—	—	124.6 ± 37.4 $45.0-184.0$
Y	20.3 ± 7.8 $7.0-36.0$	15.2 ± 2.8 $13.0-22.0$	8.7 ± 2.3 $3.6-12.7$	9.5 ± 6.6 $1.8-27.7$	19.0 ± 6.9 $9.2-35.9$	52.2 ± 19.0 $20.0-100.0$	42.5 ± 49.8 $10.0-300.0$	—
Zr	186.0 ± 148.8 $35.0-636.0$	82.6 ± 39.1 $51.0-195.0$	18.3 ± 15.2 $1.0-45.6$	19.0 ± 16.0 $3.0-67.1$	79.7 ± 44.8 $19.5-172.0$	250.0 ± 197.0 $100.0-1000.0$	243.8 ± 128.7 $50.0-500.0$	—
Nb	9.2 ± 4.9 $4.0-26.0$	5.9 ± 2.5 $4.0-12.0$	4.0 ± 1.7 $1.7-7.6$	4.1 ± 3.0 $0.7-9.7$	8.4 ± 3.3 $3.7-17.1$	—	—	—
La	16.1 ± 9.3 $5.0-41.0$	22.4 ± 12.7 $11.2-55.4$	—	14.7 ± 8.9 $3.8-37.1$	31.6 ± 15.3 $16.4-68.1$	73.3 ± 47.0 $50.0-200.0$	55.9 ± 28.2 $30.0-200.0$	55.9 ± 28.0 $25.1-111.0$
Hf	—	—	0.9 ± 0.5 $0.2-1.9$	1.0 ± 0.7 $0.3-3.3$	2.4 ± 1.4 $0.7-5.7$	—	—	8.6 ± 5.2 $2.8-20.4$
Ta	—	—	—	—	—	—	—	—
Th	8.7 ± 5.4 $2.0-27.0$	13.8 ± 5.8 $5.0-24.0$	4.8 ± 1.8 $1.5-8.4$	5.9 ± 6.6 $0.9-27.8$	11.0 ± 6.2 $4.9-26.3$	—	—	14.1 ± 5.4 $4.9-22.4$

Примечание. В числителе — среднее арифметическое и стандартное отклонение, в знаменателе — минимальное и максимальное значение. Прочерк — нет данных. Приведено содержание только тех компонентов, что используются при построении и анализе различных дискриминантных диаграмм, упоминаемых в тексте.

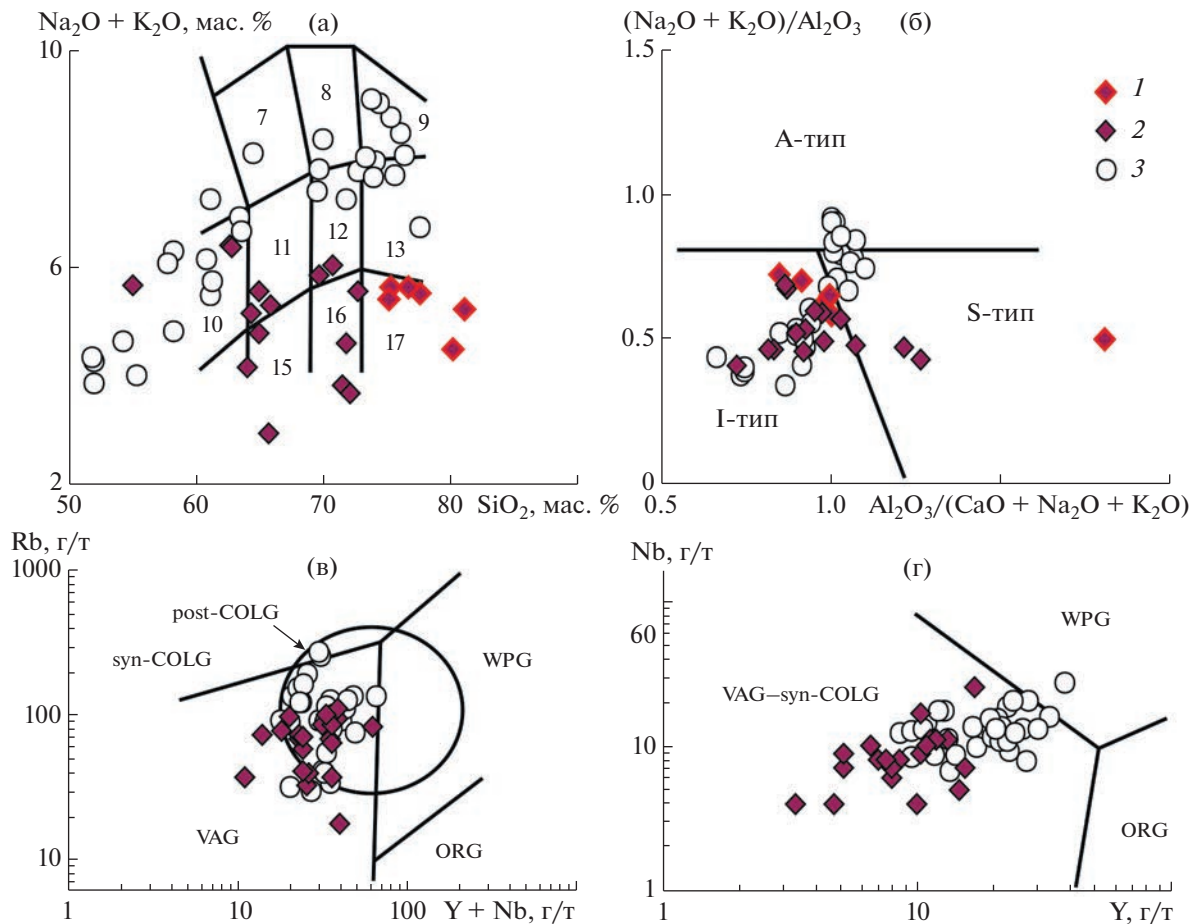


Рис. 2. Распределение фигуративных точек песков рек к западу от батолита Сьерра-Невада на диаграммах SiO_2 – $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (а), $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (б), $(\text{Y} + \text{Nb})$ – Rb (в) и Y – Nb (г). 1 – аркозовые пески; 2 – пески, ассоциирующие с аркозовыми; 3 – гранитоиды батолита Сьерра-Невада. Цифры в полях диаграммы (а): 7 – граносиениты, 8 – умеренно щелочные граниты, 9 – умеренно щелочные лейкограниты, 10 – кварцевые диориты, 11 – гранодиориты, 12 – граниты, 13 – лейкограниты, 15 – низкощелочные гранодиориты, 16 – низкощелочные граниты, 17 – низкощелочные лейкограниты.

± 0.7 мас. %). Отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ варьирует от 5.3 до 9.8, величина $\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O}$ изменяется от 0.1 до 0.4, а параметр $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ отвечает диапазону значений 0.4–0.9.

На диаграммах $\lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ – $\lg(\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O})$ и $\lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ – $\lg(\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O})$ фигуративные точки песков расположены в полях аркозов. Между ТМ и ЖМ в анализируемой выборке ($n = 16$) существует статистически значимая положительная корреляция ($r = 0.81$), а между НКМ и ГМ – значимая отрицательная ($r = -0.83$) корреляция. Это дает основание считать материал, слагающий пески р. Хулар, петрогенным.

Кратон Бунделкхан сложен преимущественно гранитоидами (~90%). Подчиненную роль играют ТТГ-гнейсы, железистые кварциты, кварциты, ультраосновные породы, корундсодержащие кристаллические сланцы и амфиболиты (Saha et al.,

2011; Pati et al., 2015). В поясе Бабина известны кислые вулканы с возрастом ~2.54 млрд лет (Singh, Slabunov, 2014). На диаграммах $(\text{Y} + \text{Nb})$ – Rb , Y – Nb , $(\text{Ta} + \text{Yb})$ – Rb и Yb – Ta (Pearce et al., 1984) фигуративные точки этих вулканитов соответствуют полям кислых пород надсубдукционных обстановок. В целом же гранитный магматизм в пределах кратона проявился в интервале от 2.58 до 1.9 млрд лет (Kaur et al., 2016; Verma et al., 2016; Joshi et al., 2017; Singh et al., 2019; Pati, 2020). Геохимические и геохронологические исследования различных фаз гранитоидов Бунделкхан позволили установить, что они формировались в островодужных (VAG) обстановках в интервале 2.58–2.49 млрд лет (Kaur et al., 2016; Joshi et al., 2017). В то же время неархейские граниты района Курайча принадлежат, по данным (Ramiz et al., 2020), подгруппе гранитов A_2 . На дискриминантных диаграммах подавляющее большинство их то-

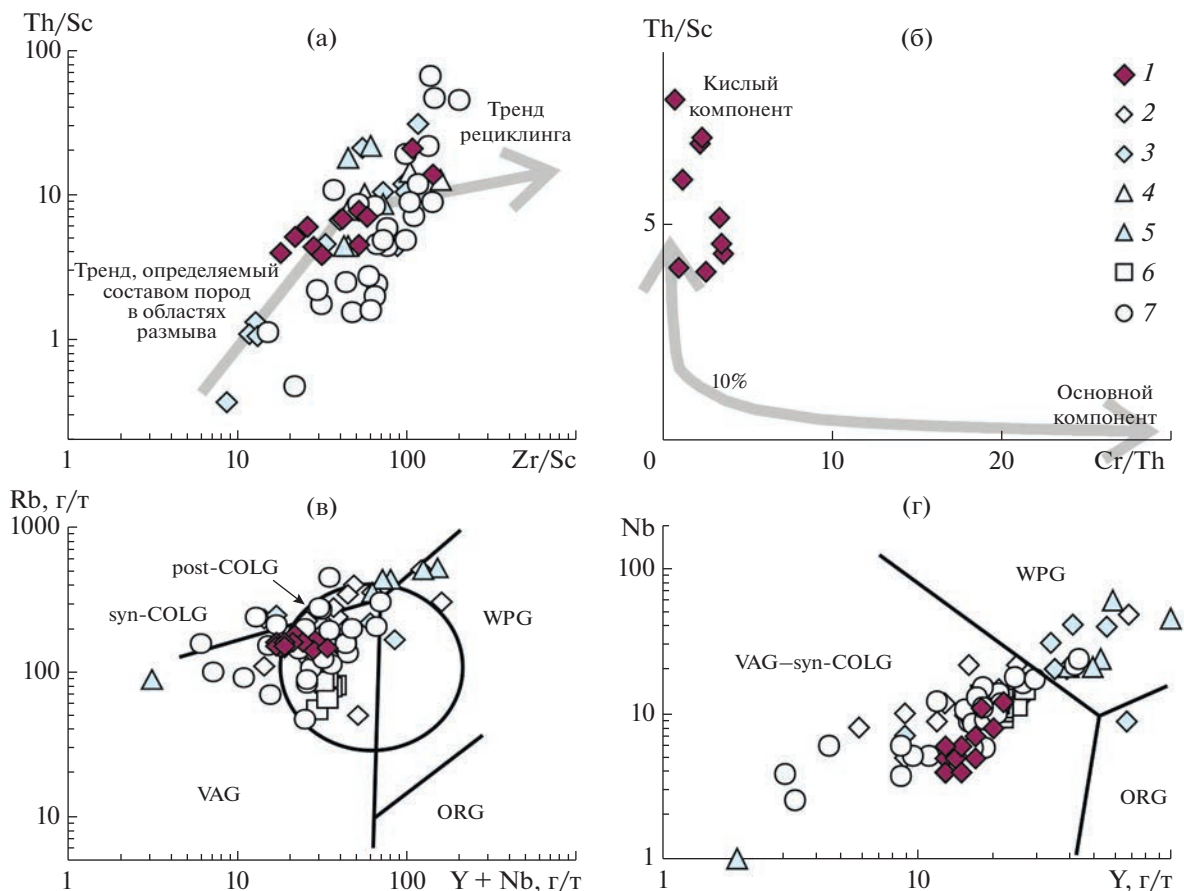


Рис. 3. Положение фигуративных точек песков, образованных за счет размыва гранитов кратона Бунделкхан, на диаграммах Zr/Sc–Th/Sc (а), Cr/Th–Th/Sc (б), (Y + Nb)–Rb (в), Y–Nb (г). 1 – пески р. Хура; 2 – гранодиоритовые гнейсы и граниты (Kaur et al., 2016); 3 – гранодиориты и граниты (Mishra et al., 2018); 4 – гранитоиды (Pati et al., 2015); 5 – граниты и гнейсы района Курайча (Ramiz et al., 2020); 6 – кислые вулканиты (Singh, Slabunov, 2014); 7 – гранитоиды (Ramiz et al., 2022).

чек тяготеет к полю WPG. Для сопоставления геохимических характеристик песков р. Хура и прототипов источников кластики для них использованы аналитические данные, приведенные в публикациях (Singh, Slabunov, 2014; Pati et al., 2015; Kaur et al., 2016; Mishra et al., 2018; Ramiz et al., 2020, 2022).

По соотношению Zr, Sc и Th рассматриваемые пески сложены и петрогенным и рециклированным материалом (рис. 3а). Совокупность их фигуративных точек на диаграмме Zr/Sc–Th/Sc (McLennan et al., 1993) образует область, практически полностью перекрывающуюся с областью точек гранодиоритов, гранитов, гнейсов и кислых вулканитов кратона Бунделкхан. На доминирование в составе песков продуктов размыва пород кислого состава указывает и распределение их точек на диаграмме Cr/Th–Th/Sc (рис. 3б). На диаграмме (Y + Nb)–Rb точки песков локализованы в поле VAG (рис. 3в); здесь же сосредоточена подавляющая часть точек магматических пород-предполагаемых прототипов источников класти-

ки для них. На графике Y–Nb точки состава песков расположены в поле VAG + syn-COLG. В нем же в основном находятся фигуративные точки гранодиоритовых гнейсов, описанных в публикации (Kaur et al., 2016), гранитоидов кратона Бунделкхан из работы (Pati et al., 2015), кислых вулканитов (Singh, Slabunov, 2014) и неоархейских гранитоидов (Ramiz et al., 2022). Это дает основание считать, что сходные с ними по составу образования и являлись источниками кластики для песков р. Хура. В то же время фигуративные точки гранодиоритов (Mishra et al., 2018) и неоархейских гранитов А-типа из района Курайча (Ramiz et al., 2020) локализованы на графике в основном в поле WPG, где точки песков отсутствуют (рис. 3г). На диаграмме $10^{4*}\text{Ga}/\text{Al}$ –Zr (Whalen et al., 1987) точки песков расположены в поле I- и S-типов гранитов, тогда как точки возможных прототипов источников кластики для них можно видеть и в названных полях и в поле гранитов А-типа. Приуроченности определенных объектов к определенным полям данного графика не наблюдается

(рис. 4а). Это позволяет сделать вывод, что состав аркозовых песков р. Хурар достаточно хорошо отражает геохимические особенности прототипов источников кластики, которыми выступали гранитоиды надсубдукционных и синколлизионных обстановок.

Пески пляжей Калифорнийского залива, северо-запад Мексики (объект 3). Современные пески близкого к аркозовому составу распространены на пляжах восточного побережья Калифорнийского залива на северо-западе Мексики. Характеристика их минерального и химического состава дана в работе (Madhavaraju et al., 2016). Пески пляжей в районах Пуэрто-Пеньяско и Баия Кино имеют зернистость от грубой до тонкой, а в окрестностях Десембок они являются тонкозернистыми. Состав минералов тяжелой фракции, соотношение редких и рассеянных элементов (La/Sc, Th/Sc, La/Co и др.), а также распределение РЗЭ свидетельствуют о преобладании в областях размыва кислых магматических пород. Это подтверждается сходством спектров РЗЭ в песках и в потенциальных материнских породах. Так, распределение РЗЭ в песках Пуэрто-Пеньяско сопоставимо с характеристиками лантаноидов в гранитоидах перми и триаса (Arvizu et al., 2009). Распределение РЗЭ в песках Десембок и Баия Кино сходно с распределением их в ларамийских гранитах и гранодиоритах (Valencia-Moreno et al., 2001).

Анализ литогеохимических особенностей песков выполнен по данным о содержании основных породообразующих оксидов, а также редких и рассеянных элементов в 23 пробах из публикации (Madhavaraju et al., 2016). Среднее содержание SiO_2 и Al_2O_3 в песках Пуэрто-Пеньяско ($n = 9$) составляет 56.9 ± 6.2 и 7.8 ± 0.9 мас. %. Параметр Fe_2O_3^* среднее равен 0.5 ± 0.2 мас. %. Среднее содержание CaO — 16.2 ± 4.3 мас. %. Среднее содержание MgO составляет 0.4 ± 0.1 мас. %. Параметр K_2O среднее равен 2.5 ± 0.4 мас. %, а Na_2O среднее — 2.0 ± 0.3 мас. %. Величина $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ среднее равна 7.3 ± 0.2 . Параметр $\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O}$ варьирует от 0.1 до 0.3, а $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ находится в диапазоне от 0.5 до 1.0. В песках Десембок и Баия Кино SiO_2 среднее заметно выше (70.0 ± 5.9 мас. %, $n = 14$), чем в песках Пуэрто-Пеньяско. Это же характерно для Al_2O_3 среднее (10.5 ± 0.7 мас. %) и Fe_2O_3^* среднее (1.3 ± 0.3 мас. %). Среднее содержание CaO, напротив, примерно в три раза ниже (5.8 ± 3.6 мас. %). Выше также среднее содержание K_2O и Na_2O (3.6 ± 0.4 и 2.5 ± 0.3 мас. %). Средние значения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ с учетом погрешностей не отличаются от тех, что характерны для песков Пуэрто-Пеньяско.

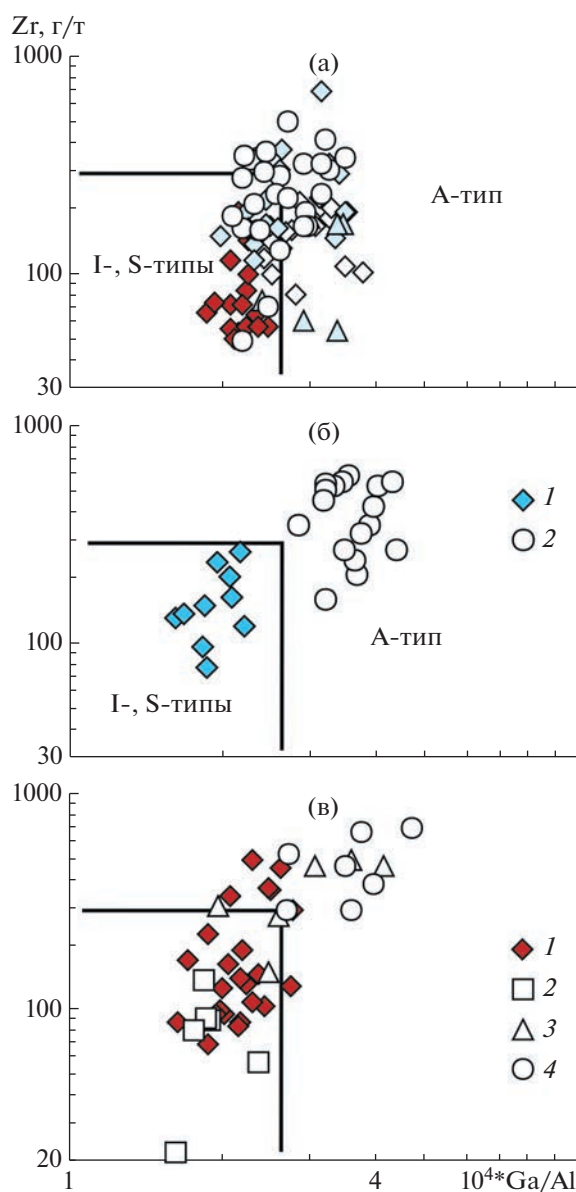


Рис. 4. Распределение точек состава песков бассейна р. Хурар (а), песчанников верхнего карбона–нижней перми Передового хребта (б) и сакуканской свиты (в) и предполагаемых прототипов источников кластики для них на диаграмме 10^4Ga/Al –Zr. (а): условные обозначения см. рис. 3. (б): 1 – аркозы Передового хребта, по (van de Kamp, Leake, 1994); 2 – гранитоиды батолита Пайкс Пик; (в): 1 – песчаники сакуканской свиты; 2 – породы олекминского комплекса; 3 – гранитоиды I типа; 4 – нелюкинские гранитоиды.

На диаграмме $\lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ – $\lg(\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O})$ точки состава песков всех пляжей сосредоточены в поле лититов. На диаграмме $\lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ – $\lg(\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O})$ они расположены, напротив, в поле аркозов.

Из-за малого числа проанализированных авторами работы (Madhavaraju et al., 2016) проб со-

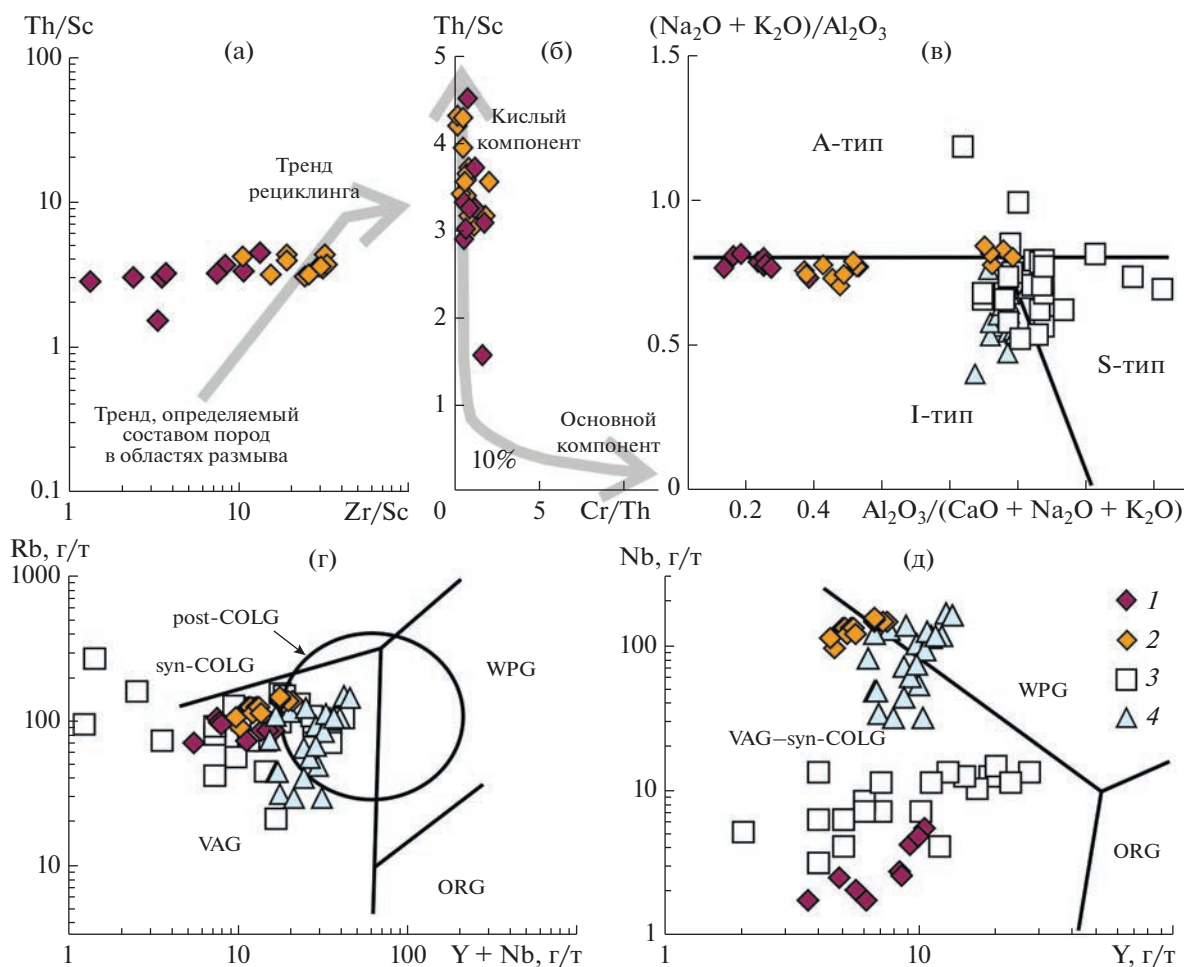


Рис. 5. Положение фигуративных точек песков Калифорнийского залива и предполагаемых прототипов источников кластики для них на диаграммах Zr/Sc – Th/Sc (а), Th/Sc – Cr/Th (б), $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$ – $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$ (в), $(Y + Nb)$ – Rb (г) и Y – Nb (д). 1 – пески района Пуэрто-Пеньяско; 2 – пески окрестностей Десембок и Баия Кино; 3 – гранитоиды, лейкократовые гранитоиды и пегматиты-аплиты (Gutiérrez, 2012); 4 – ларамийские гранитоиды (Valencia-Moreno et al., 2001).

отношения между модулями ТМ и ЖМ, а также НКМ и ГМ не являются статистически достоверными при 5% уровне значимости. Тем не менее, другие аргументы (см. ниже) дают основание предполагать, что пески являются осадками первого цикла.

По данным, приведенным в работе (Gutiérrez, 2012), пермо-триасовые гранитоиды в северо-западной части шт. Сонора представлены преимущественно гранодиоритами и кварцевыми монцодиоритами, встречаются также монцограниты, монцодиориты, кварцевые сиениты и монцониты. На диаграмме Y – Nb (Pearce et al., 1984) их точки состава локализованы в поле VAG (Arvizu et al., 2009; Gutiérrez, 2012). На диаграмме $10^4 Ga/Al$ – Zr (Whalen et al., 1987) они расположены в полях М-, I- и S-гранитов. Ларамийские гранитоиды – это кварцевые диориты, граниты и гранодиориты (преобладают). На диаграмме $(Y + Nb)$ – Rb их фи-

гуративные точки локализованы в поле VAG (Valencia-Moreno et al., 1999; González-Becuar et al., 2017). Для сравнения геохимических особенностей пляжевых песков и прототипов источников слагающего их материала привлечены аналитические данные из работ (Valencia-Moreno et al., 2001; Gutiérrez, 2012).

Соотношение в пляжевых песках таких индикаторных отношений как Zr/Sc и Th/Sc показывает, что они сложены материалом первого седиментационного цикла (рис. 5а). Источниками его являлись кислые магматические породы, что следует из характерных для песков высоких величин Th/Sc и низких значений Cr/Th (рис. 5б). На диаграмме $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$ – $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$ точки состава песков расположены вдоль границы полей А- и I-типа гранитоидов, тогда как фигуративные точки прототипов источников кластики для них тяготеют к области со-

членения всех трех полей гранитоидов (рис. 5в). В то же время точки песков пляжа в окрестностях Десембок локализованы практически также как и основная масса фигуративных точек прототипов источников. Это показывает, что использовать данный график для наших целей нельзя, так как варьирующее содержание СаО в песках существенно меняет положение точек на нем. На диаграмме $(Y + Nb) - Rb$ точки состава и песков и предполагаемых прототипов источников слагающей их кластики сосредоточены в поле VAG (рис. 5г), но можно заметить, что между областями точек песков и такими возможными источниками как гранитоиды, лейкократовые гранитоиды и пегматиты-аплиты лейкократовые, описанными в работе (Gutiérrez, 2012), существует почти полное перекрытие, тогда как между областями точек песков и “северными”, “центральными” и “южными” гранитами ларамийского пояса северо-западной Мексики (Valencia-Moreno et al., 2001) оно отсутствует. Еще более интересную картину можно видеть на графике $Y - Nb$. Здесь, как и отмечено в публикации (Madhavaraju et al., 2016), распределение точек пляжевых песков окрестностей Пуэрто-Пеньяско существенно не отличается от распределения фигуративных точек пермо-триасовых гранитоидов, тогда как точки пляжевых песков из районов Десембок и Баия Кино тяготеют к области точек ларамийских гранитоидов (рис. 5д). Подавляющее большинство точек состава и песков и гранитоидов сосредоточено в поле VAG + syn-COLG, а часть точек ларамийских магматических образований есть и в поле WPG. Все это показывает, что геохимические характеристики аркозовых и близких к ним песков пляжей Калифорнийского залива хорошо отражают специфику предполагаемых прототипов-источников слагающей их кластики.

Аркозовые и субаркозовые песчаники формации Куданкулам, верхний миоцен, Южная Индия (объект 4). Аркозовые, субаркозовые, литаренитовые и сублитаренитовые песчаники присутствуют в верхах верхнемиоценовой формации Куданкулам Южной Индии. Среднее содержание кварца в песчаниках составляет ~87%, количество полевого шпата (преобладают калиевые разности) не превышает 7–15% (Armstrong-Altrin et al., 2004). Лититовые обломки (~3%) представлены преимущественно осадочными породами. Во всех песчаниках есть кальцитовый цемент.

Среднее содержание SiO_2 и Al_2O_3 в песчаниках, рассчитанное по данным из работы (Armstrong-Altrin et al., 2004), составляет 53.0 ± 6.6 и 5.2 ± 2.0 мас. %. Параметр $Fe_2O_3^{*}_{\text{среднее}}$ равен 1.2 ± 0.5 мас. %. Среднее содержание СаО достигает 19.0 ± 5.3 мас. %, а $MgO_{\text{среднее}}$ составляет 0.9 ± 0.3 мас. %. Параметр $K_2O_{\text{среднее}}$ равен 1.8 ± 0.6 мас. %, а $Na_2O_{\text{среднее}}$ — 0.8 ± 0.3 мас. %. Отно-

шение SiO_2/Al_2O_3 варьирует от 6.5 до 26.4, $Fe_2O_3^{*}/K_2O$ — от 0.4 до 1.1, значения Na_2O/K_2O находятся в пределах от 0.2 до 0.8.

На диаграммах $lg(SiO_2/Al_2O_3) - lg(Na_2O/K_2O)$ и $lg(SiO_2/Al_2O_3) - lg(Fe_2O_3^{*}/K_2O)$ точки состава песчаников локализованы в полях аркозов и субаркозов. Модули ТМ и ЖМ в проанализированной выборке ($n = 34$) связаны статистически значимой положительной корреляцией ($r = 0.34$), а модули НКМ и ГМ — значимой отрицательной ($r = -0.43$). Следовательно, песчаники формации Куданкулам сложены петрогенным материалом.

Породы формации Куданкулам залегают на протерозойских чарнокитах, кварц-полевошпатовых гнейсах и гранито-гнейсах Хондалиитового пояса Кералы, рассматривающихся как источники обломочного материала для них (Armstrong-Altrin et al., 2004). Для сопоставления литогеохимических характеристик песчаников и прототипов источников кластики мы привлекли данные из публикаций (Chacko et al., 1992; Ravindra Kumar, Sreejith, 2016; Remya et al., 2020).

Керальский хондалиитовый пояс сложен в основном гнейсами, хондалитами (графитовые гранат-биотит-силлиманитовые-кордиерит-шпинель гнейсы) и кордиеритовыми гнейсами (Chacko et al., 1992). Существенную роль в нем играют чарнокиты, встречаются также основные гранулиты, известково-силикатные породы и кварциты. Кислые/гранитные чарнокиты и очковые гнейсы напоминают по валовому химическому составу граниты I-типа (Sreejith, Ravindra Kumar, 2013; Ravindra Kumar, Sreejith, 2016). На диаграмме $(Y + Nb) - Rb$ их точки тяготеют к полю WPG, частично присутствуя и в поле VAG (Ravindra Kumar, Sreejith, 2016; Remya et al., 2020). Точки тоналитовых чарнокитов в основном расположены в поле VAG. На диаграмме $Nb - Y$ точки состава последних локализованы в поле VAG + syn-COLG, а точки кислых разностей — в полях ORG и WPG; некоторые из них есть и в поле VAG + syn-COLG.

На диаграмме $Zr/Sc - Th/Sc$ точки состава песчаников формации Куданкулам расположены в области тренда, определяемого составом пород в источниках сноса (рис. 6а). Соответственно это песчаники первого седиментационного цикла. Как следует из распределения их точек на диаграмме $Cr/Th - Th/Sc$, доля продуктов размыва кислых магматических пород в них в значительном числе случаев превышает 90% (рис. 6б). На графике $(Y + Nb) - Rb$ точки состава песчаников, как и точки прототипов источников обломочного материала для них, в основном сконцентрированы в поле VAG. Область точек песчаников имеет существенное перекрытие с областью точек супракрустальных пород и чарнокитов Хондалиитового пояса Керала, описанных в работе (Chacko et al.,

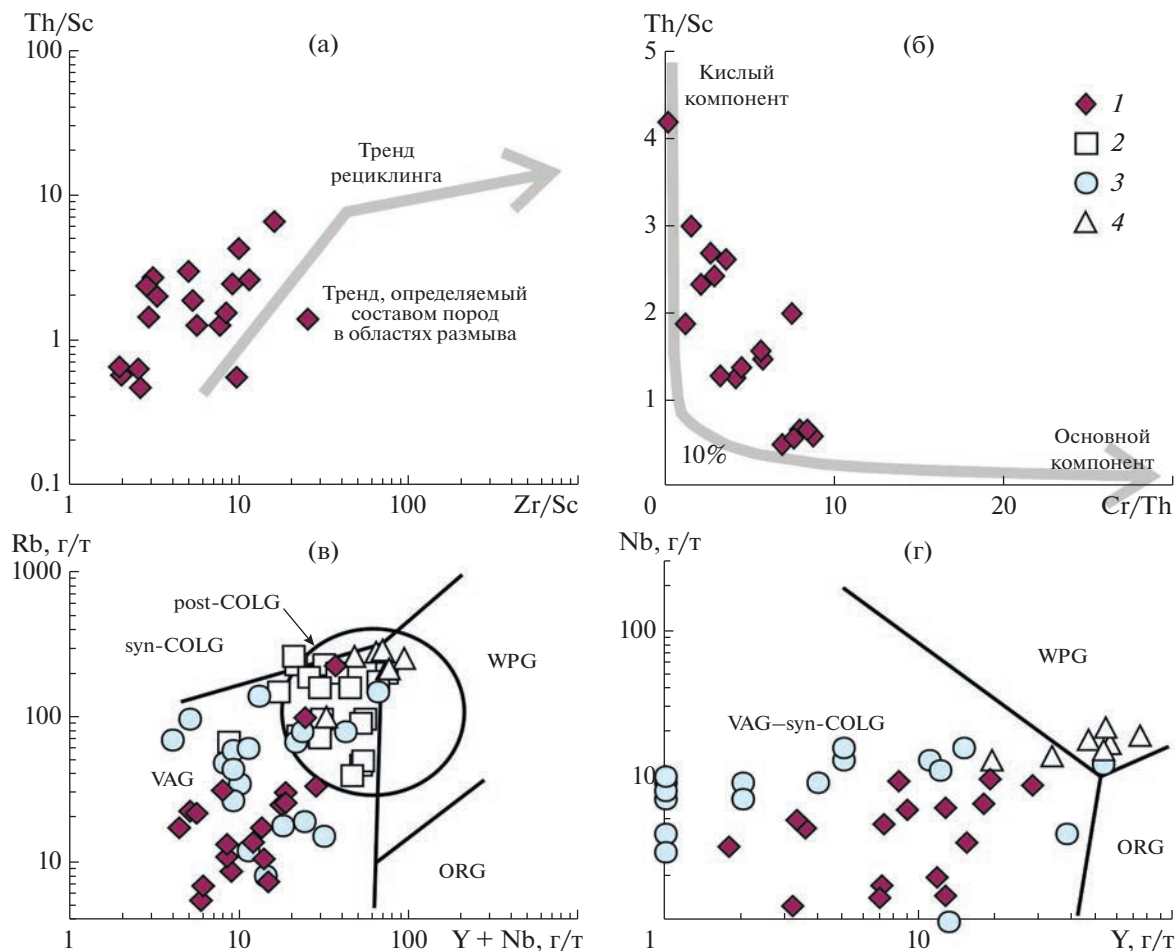


Рис. 6. Особенности локализации точек песчаников формации Куданкулам и предполагаемых прототипов источников кластики для них на диаграммах Zr/Sc – Th/Sc (а), Cr/Th – Th/Sc (б), $(Y + Nb)$ – Rb (в) и Y – Nb (г). 1 – песчаники формации Куданкулам; 2 – разнообразные гнейсы (Chacko et al., 1992); 3 – тоналитовые и гранитные чарнокиты и их очковые разности (Ravindra Kumar, Sreejith, 2016); 4 – чарнокиты и гнейсы (Remya et al., 2020).

1992) (рис. 6в). Это же характерно и для распределения точек песчаников на графике Y – Nb (рис. 6г).

Аркозовые и близкие к ним песчаники формации Талчир, нижняя пермь, Индия (объект 5). Осадочные последовательности пермо-триасового возраста в центральной части п-ва Индостан выполняют ряд интракратонных бассейнов. Самым западным из них является Бассейн Сатпура. Его осадочное выполнение расчленяется на несколько формаций (Талчир, Мотур, Биджори и др.). Породы формации Талчир (нижняя пермь) залегают несогласно непосредственно на докембрийских гранитах и гранитогнейсах (Suttner, Dutta, 1986; Ghosh et al., 2012). Формация Талчир объединяет конгломераты и аркозовые, лититоаркозовые и субаркозовые песчаники, подчиненную роль играют глинистые породы и известняки. Песчаники характеризуются значительной структурной и минералогической незрелостью, что предполагает принадлежность их к образованиям первого седиментационного цикла (Ghosh et al., 2012). Со-

держание кварца в них варьирует от 53 до 69, полевых шпатов – от 17 до 46, обломков пород – от 1 до 17%. На диаграмме $\lg(SiO_2/Al_2O_3)$ – $\lg(Na_2O/K_2O)$ фигуративные точки песчаников локализованы в полях аркозов и литаренитов (Zaidi et al., 2020). Обломки пород представлены гнейсами и гранитами (преобладают), сланцами, амфиболитами, кремнистыми породами, кварцитами, филлитами и др. Состав плагиоклаза в песчаниках и в гранитах и кислых вулканитах докембрийского фундамента сопоставимы. Возможными источниками кластики для песчаников формации Талчир считаются граниты комплекса Чхотанагпур. На основе анализа моделей смешения предполагается, что вклад их составлял 90, а диоритов и габбро по 5% (Zaidi et al., 2020).

Среднее содержание SiO_2 и Al_2O_3 в песчаниках, рассчитанное по данным (Ghosh et al., 2012), составляет 78.0 ± 3.2 и 10.8 ± 1.6 мас. %. Параметр $Fe_2O_3^*$ среднее равен 3.6 ± 1.0 мас. %. Среднее содер-

жание CaO и MgO не превышает 1.2 мас. %. Параметр $\text{K}_2\text{O}_{\text{среднее}}$ равен 2.5 ± 0.4 мас. %, а $\text{Na}_2\text{O}_{\text{среднее}}$ составляет 1.7 ± 0.5 мас. %. Величина $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ варьирует от 5.1 до 13.1, $\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O}$ изменяется от 0.5 до 2.3, а $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ — от 0.5 до 1.3.

На диаграмме $\lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) - \lg(\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O})$ точки песчаников расположены в поле лититов; несколько точек находится в полях аркозов и субаркозов. На диаграмме $\lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) - \lg(\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O})$ они локализованы в полях вакк и литаренитов, существенно меньше их в поле аркозов. Между модулями ТМ и ЖМ в исследованной выборке ($n = 33$) наблюдается статистически значимая положительная корреляция ($r = 0.78$), а между модулями НКМ и ГМ — значимая отрицательная ($r = -0.67$). Это позволяет считать, что песчаники формации Талчир сложены петрогенным материалом.

Гнейсовый комплекс Чхотанагпур, породы которого считаются возможными источниками кластики для песчаников формации Талчир (Zaidi et al., 2020), представляет гранит-гранодиорит-габбро-ультрамафитовую ассоциацию (Chakraborty, Roy, 2013). Он включает кислые гнейсы и мигматиты, гранулиты, кристаллические сланцы и метадоломиты, прорванные метагаббро, метадолеритами, амфиболитами, гранитоидами, сиенитами и др. (Yadav et al., 2016). Положение точек магматических пород комплекса на дискриминантных диаграммах для кислых пород различно. Так, биотитовые граниты и гранодиориты плутона Нимчак, Восточная Индия, на диаграмме $(Y + Nb) - Rb$ концентрируются в поле VAG (Gogoi, 2022). Протерозойские серые и розовые граниты, а также порфириовидные их разности северной периферии комплекса Чхотанагпур принадлежат преимущественно к гранитам А-типа (Yadav et al., 2016). На диаграмме $(Y + Nb) - Rb$ большинство точек состава гранитов расположено в поле WPG, тогда как точки порфириовидных их разностей локализованы у сочленения полей WPG, VAG и syn-COLG. На диаграмме $Y - Nb$ большинство их точек сосредоточено в поле WPG, однако некоторые из них присутствуют в поле VAG + syn-COLG (Yadav et al., 2016). Для сопоставления литогеохимических характеристик песчаников и прототипов источников кластики использованы данные из публикаций (Ghosh et al., 2012; Chakraborty, Roy, 2013; Yadav et al., 2016; Zaidi et al., 2020; Gogoi, 2022).

Исходя из положения фигуративных точек песчаников на графике $Zr/Sc - Th/Sc$ (рис. 7а) они сложены материалом первого седиментационного цикла, т.е. состав их достаточно близок к составу пород-источников кластики. Доля продуктов размыва кислых магматических пород в песчаниках весьма существенная (80–90%, рис. 7б). На диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - (\text{Na}_2\text{O} +$

$+ \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ точки состава и песчаников и прототипов пород-источников обломочного материала для них сосредоточены преимущественно в поле гранитов S-типа (рис. 7в). На графике $(Y + Nb) - Rb$ фигуративные точки песчаников формации Талчир расположены в поле VAG и образуемая ими область имеет заметное перекрытие с областью точек биотитовых гранитов и гранодиоритов-тоналитов южной части комплекса Чхотанагпур, описанных в работе (Chakraborty, Roy, 2013). Точки состава других возможных прототипов пород-источников расположены в области сочленения основных полей графика (рис. 7г). На диаграмме $Y - Nb$ перекрытие областей точек песчаников, биотитовых гранитов и гранодиоритов-тоналитов выражено еще ярче (рис. 7д). Все сказанное позволяет считать, что геохимические характеристики песчаников достаточно корректно отражают аналогичные характеристики пород-источников кластики.

Аркозовые песчаники верхнего карбона—нижней перми, Передовой хребет, Колорадо и Юта (объект 6). Аркозовые песчаники широко распространены среди отложений верхнего карбона и нижней перми запада США (штаты Колорадо и Юта, Передовой хребет, Мокрые горы, хр. Сангре-де-Кристо и др.). Они слагают формации Фаунтин, Катлер, Минтурн, Сангре-де-Кристо и др. (Suttner, Dutta, 1986; van de Kamp, Leake, 1994; Lindsey, 2000). Средний состав песчаников формации Фаунтин, по данным авторов работы (Suttner, Dutta, 1986), кварц — 65%, полевой шпат — 26%, обломки пород — 9%. Содержание глинистого цемента/матрикса (каолинит, смектит и хлорит) варьирует от 5 до 36%. Присутствующие в составе формации Фаунтин конгломераты сложены гальками пегматитов, мусковитовых и лейкогранитов, тоналитовых гнейсов, гранито-гнейсов и метаморфогенного кварца (Cullers, Stone, 1991). В ряде районов песчаники формации Фаунтин претерпели переработку гидротермальными флюидами, сопровождавшуюся почти полным исчезновением обломочных плагияклов и привносом калия (van de Kamp, Leake, 1994). Песчаники формации Катлер содержат ~49% кварца, 44% полевых шпатов и 7% обломков пород; достаточно близкий состав имеют и песчаники формации Минтурн. Большинство обломочных зерен в песчаниках формаций Минтурн и Сангре-де-Кристо обладает угловатой формой, что предполагает образование их в первом седиментационном цикле за счет эрозии пород докембрийского фундамента. Обломки пород в песчаниках формаций Минтурн и Сангре-де-Кристо представлены гранитами, гнейсами, сланцами и песчаниками. Доля кальцевого цемента не превышает нескольких процентов. Метаморфизм пород отвечает зелено-сланцевой фации (Lindsey, 2000). Источниками кластики для песчаников формации Фаунтин считаются породы террейна Явапай-Мазатцаль, но

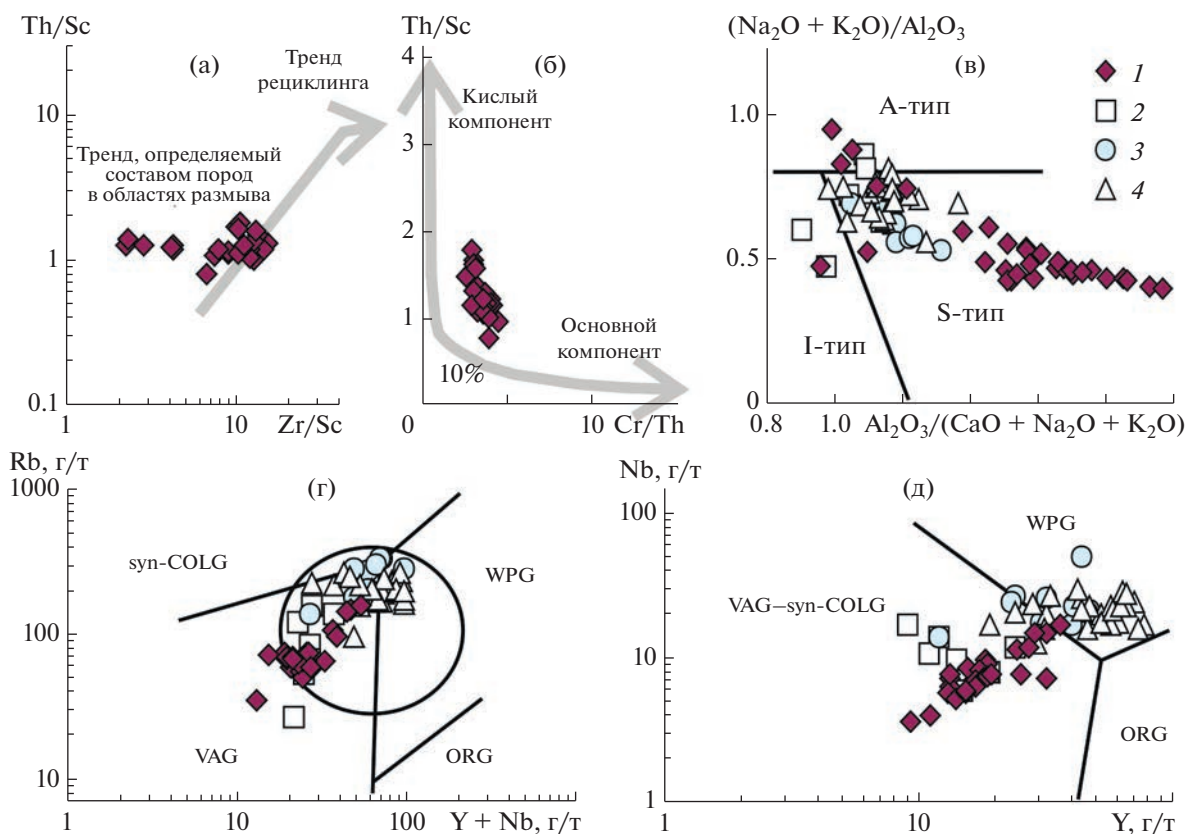


Рис. 7. Положение фигуративных точек песчаников формации Талчир и предполагаемых прототипов источников кластики для них на графиках Zr/Sc – Th/Sc (а), Cr/Th – Th/Sc (б), $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$ – $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$ (в), $(Y + Nb)$ – Rb (г) и Y – Nb (д). 1 – песчаники формации Талчир; 2 – биотитовые и тоналитовые граниты (Chakraborty, Roy, 2013); 3 – кислые породы массива Нимчак (Gogoi, 2022); 4 – гранитоиды северной периферии гнейсового комплекса Чхотанагпур (Yadav et al., 2016).

главным ее поставщиком рассматриваются граниты, тоналитовые гнейсы и пегматиты батолита Пайкс Пик (Suttner, Dutta, 1986; Lindsey, 2000).

Среднее содержание SiO_2 в песчаниках формаций Фаунтин, Сангре-де-Кристо и Минтурн, рассчитанное по данным, приведенным в публикациях (Cullers, Stone, 1991; van de Kamp, Leake, 1994; Lindsey, 2000), составляет соответственно 68.0 ± 9.1 , 66.3 ± 3.2 и 68.0 ± 4.5 мас. %. Среднее содержание Al_2O_3 равно 13.5 ± 4.3 , 13.8 ± 0.7 и 13.5 ± 1.7 мас. %. Величина $Fe_2O_3^*$ составляет 5.7 ± 4.0 , 5.1 ± 1.6 и 4.9 ± 1.3 мас. %. Значения $CaO_{\text{среднее}}$ и $MgO_{\text{среднее}}$ не превышают 3.0 мас. %. Параметр $K_2O_{\text{среднее}}$ для песчаников формации Фаунтин равен 4.4 ± 1.8 мас. % (максимум – 6.8 мас. %), а $Na_2O_{\text{среднее}}$ составляет 0.4 ± 0.4 мас. % (минимум – 0.1, максимум – 1.1 мас. %). Для песчаников формации Сангре-де-Кристо среднее содержание K_2O равно 3.4 ± 0.5 , формации Минтурн – 3.2 ± 0.7 мас. %. Параметр $Na_2O_{\text{среднее}}$ для песчаников двух последних формаций равен 3.5 ± 0.6 и 2.6 ± 1.0 мас. %. Величина SiO_2/Al_2O_3 варьирует от 2.5 до 12.7 для песчаников формации Фаунтин, а для

песчаников формаций Сангре-де-Кристо и Минтурн – от 3.8 до 5.4 и от 3.9 до 8.6. Параметр $Fe_2O_3^*/K_2O_{\text{среднее}}$ для названных формаций равен соответственно 2.0 ± 2.6 (без разбраковки анализов), 1.5 ± 0.4 и 1.6 ± 0.6 , а $Na_2O/K_2O_{\text{среднее}}$ составляет 0.1 ± 0.1 , 1.1 ± 0.2 и 0.9 ± 0.5 .

На диаграмме $\lg(SiO_2/Al_2O_3)$ – $\lg(Fe_2O_3^*/Na_2O)$ точки песчаников формаций Сангре-де-Кристо и Минтурн сосредоточены в поле вакк, значительно меньше их в полях лититов и аркозов (Lindsey, 2000). На диаграмме $\lg(SiO_2/Al_2O_3)$ – $\lg(Na_2O/K_2O)$ все фигуративные точки располагаются в узком диапазоне значений $\lg(SiO_2/Al_2O_3)$, но обладают широким диапазоном величин $\lg(Na_2O/K_2O)$. Это предполагает преимущественное разрушение плагиоклаза в породах-источниках кластики, содержащих и К- и Na-Са-полевые шпаты.

Исходя из соотношений модулей ТМ, ЖМ, НКМ и ГМ, песчаники формаций Минтурн ($n = 32$) и Сангре-де-Кристо ($n = 18$) являются породами первого цикла, а формации Фаунтин ($n = 14$) могут

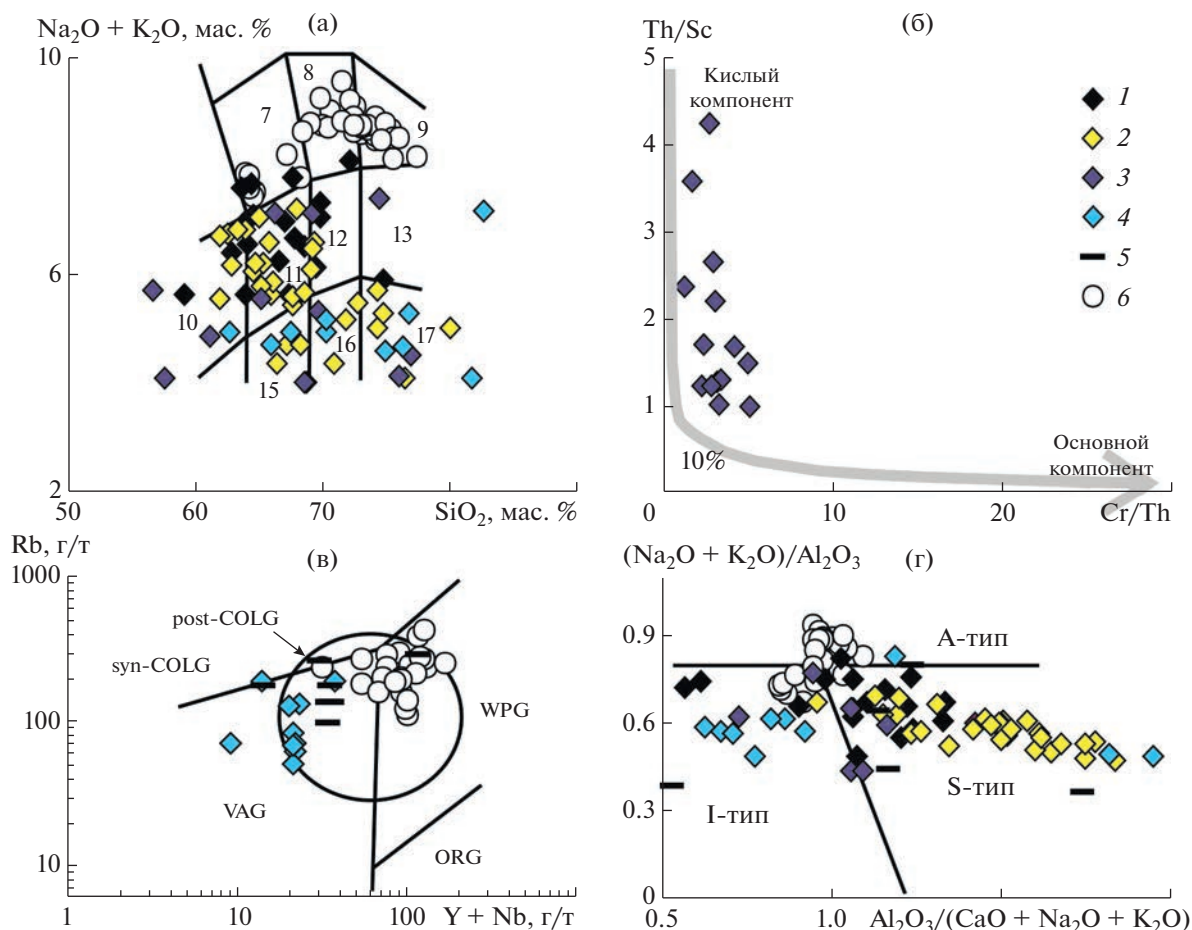


Рис. 8. Распределение точек состава песчаников верхнего карбона–нижней перми Передового хребта и предполагаемых прототипов источников кластики для них на диаграммах SiO_2 – $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (а), Cr/Th – Th/Sc (б), $(\text{Yb} + \text{Nb})$ – Rb (в) и $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ – $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (г). 1–4 – песчаники: 1 – формация Сангре-де-Кристо, 2 – формация Минтурн, 3 – формация Фаунтин, по (Lindsey, 2000), 4 – формации Фаунтин, Минтурн и Катлер, по (van de Kamp, Leake, 1994); 5 – глинистые породы формаций Фаунтин, Минтурн и Катлер, по (van de Kamp, Leake, 1994); 6 – гранитоиды батолита Пайкс Пик.

быть литогенными или преобразованы вторичными процессами.

Батолит Пайкс-Пик (~1.08 млрд лет), считающийся авторами публикаций (Suttner, Dutta, 1986; Lindsey, 2000) основным источником кластики для аркозовых и ассоциирующих с ними песчаников верхнего карбона–нижней перми Передового хребта, сложен биотит-амфиболовыми сиеногранитами, подчиненную роль играют монцограниты. Батолит образован двумя петрогенетически различными типами гранитов, обладающими характеристиками А-типа (Smith et al., 1999).

Для сопоставления литогеохимических особенностей песчаников формаций Фаунтин, Катлер, Минтурн и Сангре-де-Кристо с породами батолита Пайкс Пик нами использованы аналитические данные из работ (Cullers, Stone, 1991; van de Kamp, Leake, 1994; Smith et al., 1999; Lindsey, 2000). На диаграмме SiO_2 – $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ точки

состава песчаников названных формаций тяготеют к полям граносиенитов, кварцевых диоритов, гранодиоритов, гранитов и низкощелочных гранодиоритов, гранитов и лейкогранитов, тогда как фигуративные точки гранитоидов Пайкс Пик расположены в полях умеренно щелочных гранитов и лейкогранитов (рис. 8а). Доля продуктов размыва кислых магматических пород в песчаниках формации Фаунтин может быть оценена как составляющая более 90% (рис. 8б). На графике $(\text{Yb} + \text{Nb})$ – Rb точки состава аркозов формаций Фаунтин, Катлер и Минтурн сосредоточены в поле VAG, тогда как фигуративные точки гранитоидов Пайкс Пик находятся в основном в поле WPG (рис. 8в). На диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ – $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ точки песчаников присутствуют как в поле гранитов I-типа (песчаники формаций Фаунтин и Сангре-де-Кристо), так и в поле гранитов S-типа (аркозы Фаунтин, Минтурн и Сангре-де-Кристо). В последнем поле

в основном сосредоточены и точки ассоциирующих с аркозами глинистых пород (рис. 8г). В то же время фигуративные точки пород батолита Пайкс Пик локализованы в основном в поле гранитов А-типа и меньше в поле гранитов I-типа. Это же следует и из анализа положения точек состава аркозов и гранитоидов батолита Пайкс Пик на диаграмме 10^4Ga/Al—Zr (рис. 4б). Таким образом, породы батолита Пайкс Пик трудно рассматривать как основной или преобладающий источник кластики для аркозовых и ассоциирующих с ними песчаников верхнего карбона—нижней перми Передового хребта.

Аркозовые и лититовые песчаники сакуканской свиты удоканского комплекса (объект 7). Аркозовые и близкие к ним по составу песчаники характерны также и для сакуканской свиты кеменской серии, завершающей разрез нижнепротерозойского удоканского комплекса (Федоровский, 1972; Сочава, 1981). В составе свиты преобладают песчаники, сложенные угловатыми или полуокатанными зернами кварца (28–65%), полевых шпатов (20–45%, преобладает плагиоклаз) и обломками пород (8–30%). Среди последних есть микрокварциты, кремнистые и карбонатные породы, аргиллиты и алевролиты (Сочава, 1981). Метаморфизм пород соответствует мусковит-хлоритовой субфации. Основными источниками кластики для песчаников являлись, по всей видимости, метаморфиты и гранитоиды архея и раннего протерозоя (Подковыров и др., 2006; Великославинский и др., 2018; Котов и др., 2018). Расчеты О.В. Граунова с соавторами (2023) показывают, что к таковым могли относиться тоналит-трондьемитовые гнейсы и лейкократовые гранито-гнейсы олекминского комплекса (~70 и 17%), кристаллосланцы, гиперстен-биотитовые плагио- и гранито-гнейсы федоровской толщи, а также гранитоиды куандинского комплекса.

Литогеохимические особенности песчаников сакуканской свиты рассмотрены нами для образцов, отобранных В.П. Ковачем и Е.В. Адамской в бассейнах рек Читканда, Сакукан, Наминга и др. Среднее содержание SiO_2 в песчаниках составляет 73.4 ± 6.4 мас. %. Величина Al_2O_3 среднее равна 10.5 ± 3.1 мас. %. Параметр Fe_2O_3^* среднее составляет 4.2 ± 2.2 мас. %. Среднее содержание CaO и MgO — 2.0 ± 1.2 и 1.2 ± 1.2 мас. %. Параметр K_2O среднее равен 3.3 ± 1.0 мас. %, а Na_2O среднее — 2.3 ± 0.9 мас. %. Величина $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ варьирует от 3.0 до 12.5, $\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O}$ изменяется от 0.5 до 2.9, а $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ — от 0.1 до 3.1.

На диаграмме $\lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) - \lg(\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O})$ фигуративные точки песчаников сосредоточены в полях аркозов и субаркозов, лититов и граувакк. Примерно также распределены они и на диаграмме $\lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) - \lg(\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O})$. Между модуля-

ми ТМ и ЖМ в нашей выборке ($n = 24$) существует статистически значимая положительная корреляция ($r = 0.75$); модули НКМ и ГМ связаны значимой отрицательной ($r = -0.47$) корреляцией. Это, как и микропетрографические наблюдения, указывает на петрогенный характер материала, слагающего песчаники.

При сопоставлении состава песчаников сакуканской свиты и прототипов источников кластики для них мы используем сведения о химическом составе гранитоидов олекминского и нелюкинского комплексов и гранито-гнейсов I типа, распространенных в западной части Западно-Алданского мегаблока и в зоне сочленения Чара-Олекминского и Алданского геоблоков (Котов и др., 2004; Великославинский и др., 2011; Вовна, 2016). Гранито-гнейсы сложены калиевым полевым шпатом (10–50%), плагиоклазом (20–40%) и кварцем (20–40%). Спектры распределения редких и рассеянных элементов в них сопоставимы с теми, что характерны для внутриплитных гранитоидов. Гранитоиды нелюкинского комплекса являются анорогенными (Котов и др., 2004) и принадлежат подгруппе A_2 . На дискриминантных диаграммах точки состава гранитоидов тяготеют к полю WPG.

Песчаники сакуканской свиты, исходя из распределения их точек на диаграмме Zr/Sc—Th/Sc (рис. 9а), являются породами первого седиментационного цикла. Источниками кластики для них являлись кислые магматические породы, что хорошо видно по распределению фигуративных точек как собственно аркозов, так и песчаников близкого к ним состава, на графике Cr/Th—Th/Sc (рис. 9б). На диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ точки песчаников присутствуют в полях гранитов I- и S-типа. Фигуративные точки гранитоидов олекминского и нелюкинского комплексов, а также гранито-гнейсов I типа на этом графике тяготеют к линии, разделяющей указанные поля, а также к полю гранитов А-типа (рис. 9в). На диаграмме $(\text{Y} + \text{Nb}) - \text{Rb}$ точки состава песчаников расположены в поле VAG. Они практически не имеют перекрытий ни с областью точек пород олекминского комплекса, расположенной также в поле VAG, но в области более низких, чем в песчаниках, содержаний $\text{Y} + \text{Nb}$ и Rb , ни с областями точек гранито-гнейсов I типа (Великославинский и др., 2011) и гранитоидов нелюкинского комплекса (рис. 9г). На графике Y—Nb точки состава песчаников локализованы в поле VAG + syn-COLG. Точки возможных прототипов пород-источников обломочного материала для них присутствуют здесь и в названном поле и в поле WPG (рис. 9д). Наконец, на графике Yb—Ta (Pearce et al., 1984) точки состава песчаников, как и точки пород олекминского комплекса (Великославинский и др., 2011; Вовна, 2016), расположены в поле VAG, тогда как точки других возмож-

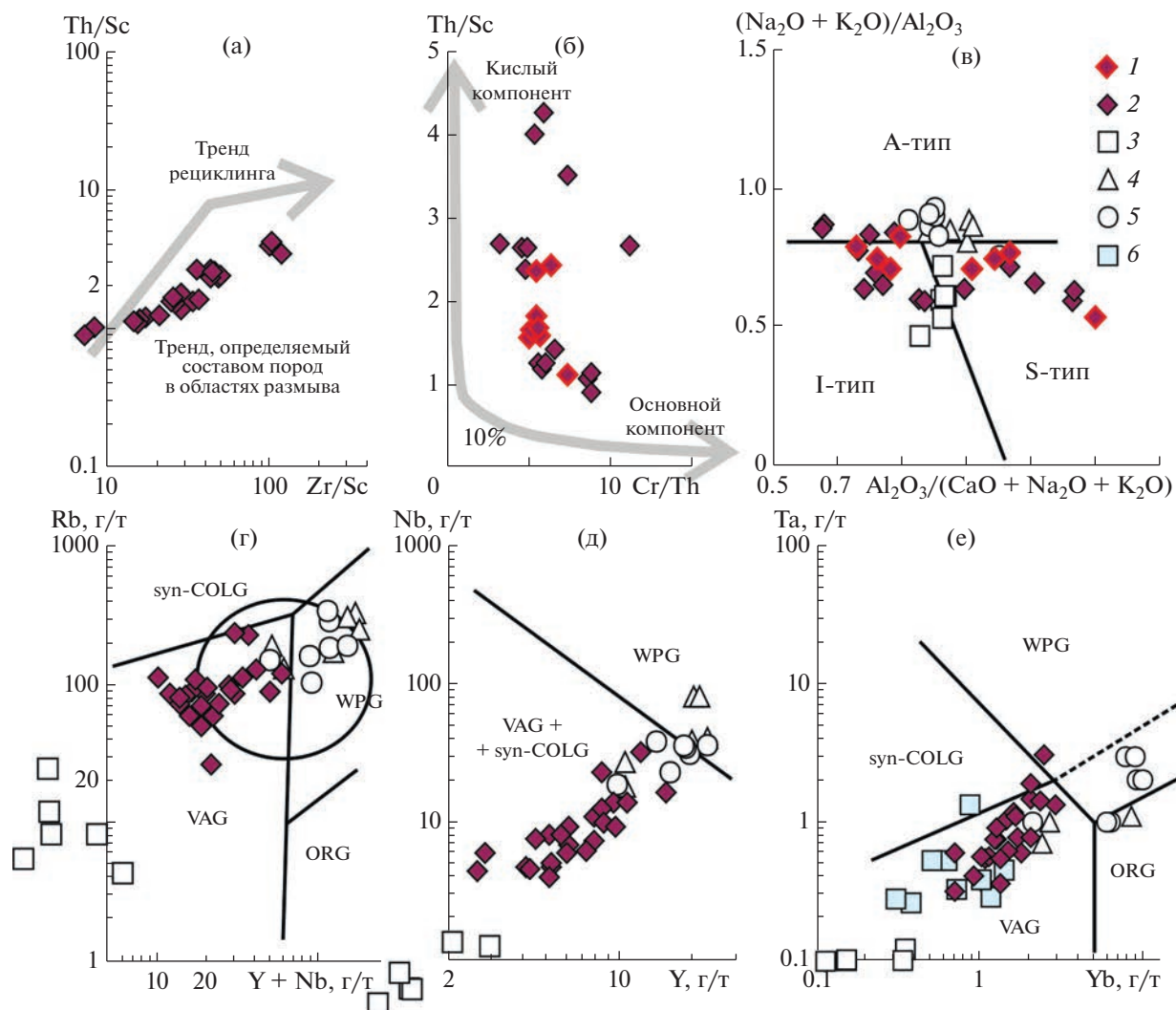


Рис. 9. Положение фигуративных точек песчаников сакуканской свиты и предполагаемых прототипов источников кластики для них на графиках Th/Sc – Zr/Sc (а), Cr/Th – Th/Sc (б), $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ – $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в), $(\text{Y} + \text{Nb})$ – Rb (г), Y – Nb (д) и Yb – Ta (е). 1 – аркозы (выделены не на всех графиках); 2 – ассоциирующие с ними песчаники; 3 – породы олекминского комплекса (Великославинский и др., 2011); 4 – то же (Вовна, 2016) 5 – гранитогнейсы I типа; 6 – нелюкинские гранитоиды.

ных прототипов пород-источников кластики можно видеть в полях ORG и WPG (рис. 9е). Все сказанное дает основание считать, что основной вклад в формирование песчаников вносили продукты размыва пород олекминского комплекса. Такой же вывод можно сделать и при анализе диаграммы $10^{4*}\text{Ga}/\text{Al}$ – Zr (рис. 4в), где наблюдается перекрытие областей точек составов песчаников и пород олекминского комплекса.

Лититовые и ассоциирующие с ними аркозовые песчанники нижнего протерозоя Бирюсинского выступа Сибирского кратона (объект 8). В Бирюсинском Присянье аркозовые песчанники известны в разрезах нижнепротерозойской ингашинской свиты Урикско-Ийского грабена (Гладкочуб и др., 2014; Мотова и др., 2022). Названная свита сложена

на разномерными песчанниками и алевросланцами, среди которых можно видеть прослои карбонатных пород. Породы метаморфизованы в условиях зеленосланцевой фации. В каркасе песчаников преобладают кварц (20–42%) и полевые шпаты (10–40%). Среди обломков пород (5–30%) ведущая роль принадлежит гранитоидам и гранитогнейсам, встречаются фрагменты кварцитов. Химический состав песчаников, как отмечено в публикации (Мотова и др., 2022), отвечает аркозам и субаркозам.

Среднее содержание SiO_2 и Al_2O_3 в песчанниках по аналитическим данным, заимствованным из публикации (Мотова и др., 2022), равно 76.2 ± 4.7 и 11.1 ± 2.1 мас. %. Параметр Fe_2O_3^* среднее составляет 3.1 ± 1.0 мас. %. Среднее содержание CaO и

MgO весьма невелико — 0.5 ± 0.3 и 1.4 ± 0.7 мас. %. Параметр $K_2O_{\text{среднее}}$ равен 2.0 ± 0.7 мас. %, а $Na_2O_{\text{среднее}}$ — 2.3 ± 0.8 мас. %. Величина SiO_2/Al_2O_3 варьирует от 3.7 до 9.7, $Fe_2O_3^*/K_2O$ изменяется от 0.9 до 2.5, а Na_2O/K_2O — от 0.2 до 2.6.

На диаграмме $lg(SiO_2/Al_2O_3) - lg(Na_2O/K_2O)$ фигуративные точки большинства песчаников сосредоточены в поле лититов; по две точки расположены в полях аркозов и граувакк. На диаграмме $lg(SiO_2/Al_2O_3) - lg(Fe_2O_3^*/K_2O)$ состав песчаников соответствует в основном литаренитам. Между модулями ТМ и ЖМ в используемой нами выборке ($n = 13$) существует статистически незначимая положительная корреляция ($r = 0.35$). Модули НКМ и ГМ связаны незначимой отрицательной ($r = -0.53$) корреляцией. Это показывает, что песчаники сложены литогенным материалом или доля его в их составе существенна.

Диапазон возрастов обломочного циркона, выделенного из песчаников ингашинской свиты, составляет 2788–1909 млн лет (Гладкочуб и др., 2014). При этом более 40% их зерен образуют максимум с возрастом 1963 млн лет; другие максимумы имеют возраст 1909, 2093, 2177, 2317, 2487, 2526 и 2597 млн лет. Исходя из сказанного Д.П. Гладкочуб с соавторами (2014, с. 22) считают, что “...накопление ингашинской свиты происходило после 1.90 млрд лет, но до внедрения гранитоидов саянского комплекса (1.87–1.83 млрд лет)”. Авторы указанной работы полагают также, что источником слагающей песчаники кластики являлись породы фундамента Сибирского кратона, а “...основной объем материала в бассейне седиментации поступал, по-видимому, за счет разрушения и сноса вещества с западного (в современных координатах), “Бирюсинского” берега бассейна” (там же, с. 25). Nd модельный возраст песчаников ингашинской свиты составляет 2.5–2.3 млрд лет, таким образом источниками слагающего их материала являлись породы неоархейского и раннепротерозойского возраста. Предполагается, что в качестве таковых могли выступать мигматиты и ортогнейсы хайламинского комплекса/толщи Бирюсинского выступа (Мотова и др., 2022). Указанный комплекс/толща сложен в основном биотитовыми и гранат-биотитовыми гнейсами при подчиненной роли амфибол-биотитовых ортогнейсов и амфиболитов (Галимов и др., 2012; Дмитриева, Ножкин, 2012). Nd модельный возраст гнейсов (2.6–2.8 млрд лет) предполагает, что формирование гранулит-гнейсового основания Бирюсинского блока происходило в позднем архее (Туркина, 2005; Туркина и др., 2007).

Вместе с тем с учетом преобладания среди обломочного циркона ингашинской свиты, кристаллов с возрастом ~1.96 млрд лет мы предполагаем, что существенная часть кластики поступала

в бассейн и за счет размыва надсубдукционных и коллизионных гранитоидов с временным диапазоном формирования ~2.07–1.95 млрд лет (Донская, 2020). В Бирюсинском блоке такие гранитоиды не известны, поэтому для сравнения состава песчаников ингашинской свиты с составом возможных прототипов источников кластики мы использовали аналитические данные для гранитов Хомутского и Еловского массивов, а также кутимского комплекса, трондьемитов чуйского комплекса и гранитогнейсов Голоуспенского блока (Донская, 2019).

Соотношение Zr, Th и Sc в песчаниках ингашинской свиты (рис. 10а) дает основание считать их сложенными материалом первого седиментационного цикла, что не согласуется с выводами, сделанными на основе анализа соотношений основных пороодообразующих оксидов. На диаграмме $SiO_2 - (Na_2O + K_2O)$ фигуративные точки песчаников сосредоточены преимущественно в поле низкщелочных лейкогранитов, тогда как точки состава предполагаемых прототипов пород-источников обломочного материала для них сконцентрированы в полях гранодиоритов, собственно гранитов и лейкогранитов (рис. 10б). На графике $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O) - (Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$ точки состава песчаников локализованы в поле гранитов S-типа. В нем же присутствует большинство точек прототипов источников, хотя некоторые из них можно видеть и в поле I-гранитов (рис. 10в). На графике $(Y + Nb) - Rb$ точки состава песчаников и предполагаемых прототипов источников кластики расположены в поле VAG (рис. 10г). При этом точки песчаников отвечают и полю post-COLG, что характерно не для всех прототипов источников. На диаграмме $Y - Nb$ точки состава и песчаников и прототипов источников кластики расположены в основном в поле VAG + syn-COLG (рис. 10д); как и на диаграмме $(Y + Nb) - Rb$, область точек песчаников здесь почти не имеет перекрытия с областью точек трондьемитов чуйского комплекса. Следовательно, породы такого состава источниками обломочного материала для песчаников ингашинской свиты, скорее всего, быть не могли.

ВЫВОДЫ

Все сказанное выше позволяет думать, что литогеохимические характеристики аркозовых и субаркозовых песчаников/пород первого седиментационного цикла, позволяют в большинстве случаев достаточно уверенно судить о возможной “геодинамической природе” кислых изверженных пород, являвшихся источниками кластики для них. Очевидно, что более достоверные выводы мы получаем при анализе свойственных аркозам и субаркозам содержаний и соотношений высокозарядных элементов, тогда как содержания и

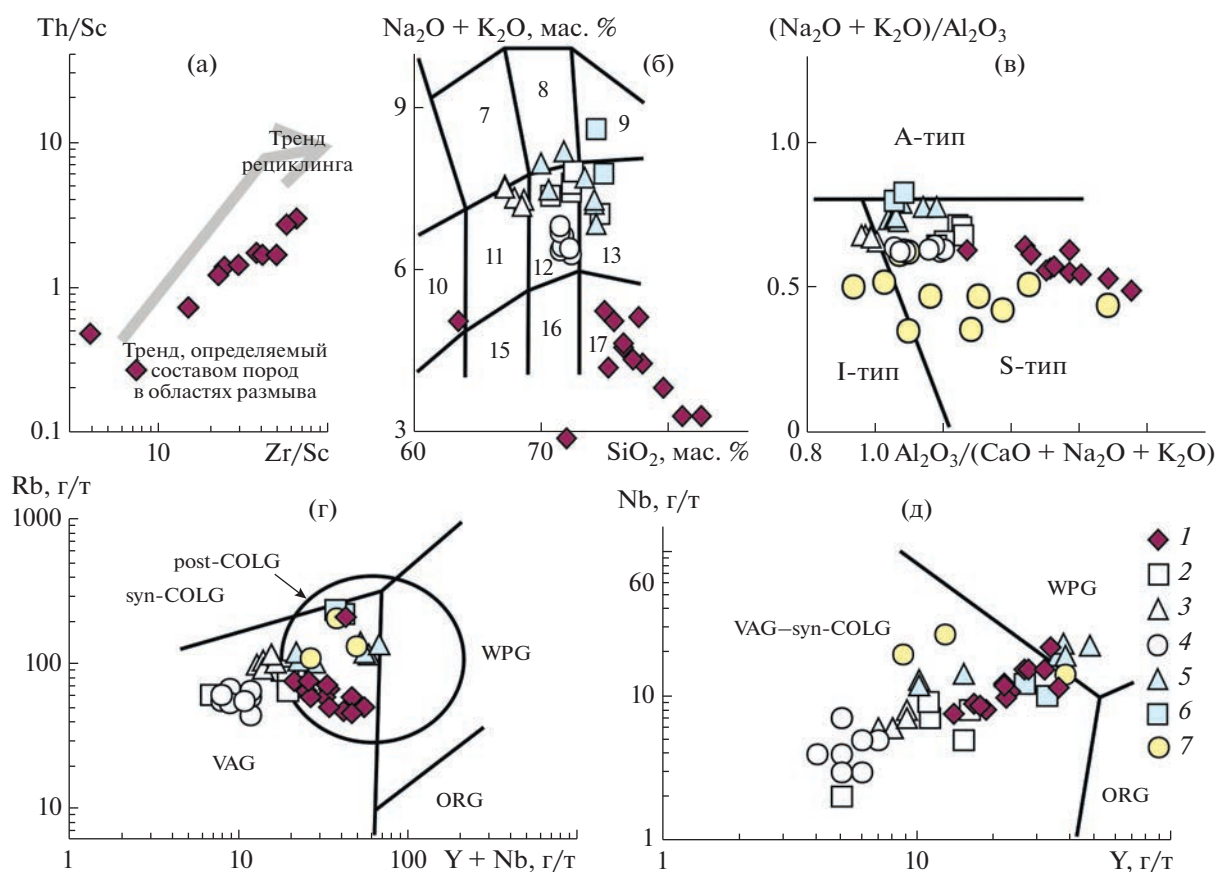


Рис. 10. Распределение точек состава песчаников ингашинской свиты и предполагаемых прототипов источников кластики для них на диаграммах Zr/Sc – Th/Sc (а), SiO_2 – $(Na_2O + K_2O)$ (б), $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$ – $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$ (в), $(Yb + Nb)$ – Rb (г) и Y – Nb (д). 1 – песчаники ингашинской свиты; 2 – граниты Хомутского массива; 3 – граниты Еловского массива; 4 – трондьемиты чуйского комплекса; 5 – граниты кутинского комплекса; 6 – гранитогайсы Голоуспенского блока, все по (Донская, 2019); 7 – хайламинская толща, неопубликованные данные О.М. Туркиной.

соотношения основных породообразующих оксидов дают менее корректную информацию в силу известных трансформаций кластики на путях переноса и влияния свойственных им в определенных ситуациях повышенных концентраций оксидов кальция и магния. Таким образом, можно считать, что сделанные нами ранее (Маслов, 2022) выводы о возможной природе гранитов-источников обломочного материала для песчаников верхнерифейского аркозового комплекса Южного Урала имеют право на существование.

Авторы признательны О.М. Туркиной за неопубликованные аналитические данные по хайламинской толще и консультации по ряду вопросов, В.П. Ковачу за неопубликованные данные по песчаникам сакуканской свиты, и М.В. Лучицкой, предоставившей нам ряд необходимых публикаций. Советы и замечания анонимных рецензентов в существенной степени помогли более точному изложению и обсуждению авторами приведенного в работе фактического материала. Мы благодарны также научному редактору

В.Ю. Русакову, во многом способствовавшему тщательному рассмотрению этой работы.

Исследования проведены в рамках госзадания ГИН РАН и ИГГД РАН (темы FMMG-2023-0004 и FMUW-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Великославинский С.Д. (2003) Геохимическая типизация кислых магматических пород ведущих геодинамических обстановок. *Петрология*. **11**(4), 363–380.
- Великославинский С.Д., Котов А.Б., Толмачева Е.В., Сальникова Е.Б., Ковач В.П., Ларин А.М. (2011) Раннедокембрийские гранитогайсовые комплексы центральной части Алданского щита. *Петрология*. **19**(4), 399–416.
- Великославинский С.Д., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Кузнецов А.Б., Ковач В.П., Попов Н.В., Толмачева Е.В., Анисимова И.В., Плоткина Ю.В. (2018) Новые данные о возрасте тоналит-трондьемитовых ортогайсов олекминского комплекса центральной части Чара-Олекминского геоблока Алданского щита. *ДАН*. **482**(5), 547–552.

- Вовна Г.М. (2016) *Геохимия, происхождение и возраст метаматических пород ранней сиалической коры Алдандовского щита*. Дис. ... докт. геол.-минерал. наук. Владивосток: ДВГИ ДВО РАН, 219 с.
- Галимова Т.Ф., Пашкова А.Г., Поваринцева С.А., Перфильев В.В., Намолова М.М., Андриященко С.В., Денисенко Е.П., Пермиков С.А., Миронюк Е.П., Тимашков А.Н., Плеханов А.О. (2012) *Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 1 000 000 (третье поколение). Серия Ангара-Енисейская. Лист N-47 — Нижнеудинск. Объяснительная записка*. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 652 с.
- Гладкочуб Д.П., Мазукабов А.М., Станевич А.М., Донская Т.В., Мотова З.Л., Ванин В.А. (2014) Возрастные уровни и геодинамические режимы накопления докембрийских толщ Урикско-Ийского грабена, юг Сибирского кратона. *Геотектоника*. (5), 17-31.
- Граунов О.В., Подковыров В.Н., Ковач В.П., Котов А.Б., Великославинский С.Д., Сковитина Т.М., Адамская Е.В., Горовой В.А. (2023) Идентификация источников терригенных осадочных пород на основе геохимических данных с использованием модели линейного программирования. *ДАН*. **509**(2), 230-236.
- Дмитриева Н.В., Ножкин А.Д. (2012) Геохимия палеопротерозойских метатерригенных пород Бирюсинского блока юго-западной части Сибирского кратона. *Литология и полезные ископаемые*. (2), 156-179.
- Донская Т.В. (2019) *Раннепротерозойский гранитоидный магматизм Сибирского кратона*. Дис. ... докт. геол.-минерал. наук. Иркутск: ИЗК СО РАН, 410 с.
- Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Ларин А.М., Ковач В.П., Саватенков В.М., Яковлева С.З., Бережная Н.Г., Плоткина Ю.В. (2004) Раннепротерозойские гранитоиды зоны сочленения Олекминской гранит-зеленокаменной и Алданской гранулит-гнейсовой областей, Алданский щит: возраст, источники и геодинамические обстановки формирования. *Петрология*. **12**(1), 46-67.
- Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Ковач В.П., Великославинский С.Д., Скляр Е.В., Гладкочуб Д.П., Ларин А.М., Толмачева Е.В., Федосеенко А.М., Плоткина Ю.В. (2018) Верхняя возрастная граница формирования протолитов метаосадочных пород нижней части разреза удоканской серии (Алданский щит). *ДАН*. **479**(4), 412-416.
- Кузнецов В.Г. (2011) *Литология. Основы общей (теоретической) литологии*. М.: Научный мир, 360 с.
- Маслов А.В. (2022) Источники кластики для верхнерифейского аркозового комплекса Южного Урала: некоторые геохимические ограничения. *Геохимия*. **67**(11), 1124-1141.
- Maslov A.V. (2022) Clastic Sources for the Upper Riphean Arkose Complex of the Southern Urals: Some Geochemical Constraints. *Geochem. Int.* **60**(11), 1136-1152.
- Мотова З.Л., Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Мазукабов А.М., Демонтерова Е.И. (2022) Геохимия и источники сноса раннепротерозойских терригенных пород Урикско-Ийского грабена (юг Сибирского кратона). *Геология и геофизика*. **63**(1), 49-67.
- Подковыров В.Н., Котов А.Б., Ларин А.М., Котова Л.Н., Ковач В.П., Загорная Н.Ю. (2006) Источники и области сноса раннепротерозойских терригенных пород удоканской серии южной части Кодаро-удоканского прогиба: результаты Sm-Nd изотопно-геохимических исследований. *ДАН*. **408**(2), 223-227.
- Сочава А.В. (1981) Литология и петрохимия рудовмещающих комплексов Удоканского месторождения медистых песчаников. *Металлогения докембрия*. Л.: Наука, 155-167.
- Туркина О.М. (2014) *Лекции по геохимии магматического и метаморфического процессов*. Новосибирск: РИЦ НГУ, 118 с.
- Туркина О.М. (2005) Протерозойские тоналиты и трондемиты юго-западной окраины Сибирского кратона: изотопно-геохимические данные о нижнекоревых источниках и условиях образования расплавов в коллизионных обстановках. *Петрология*. **13**(1), 41-55.
- Туркина О.М., Ножкин А.Д., Баянова Т.Б., Дмитриева Н.В. (2007) Изотопные провинции и этапы роста докембрийской коры юго-западной окраины Сибирского кратона и его складчатого обрамления. *ДАН*. **413**(6), 810-815.
- Федоровский В.С. (1972) *Стратиграфия нижнего протерозоя хребтов Кодар и Удокан*. М.: Наука, 130 с.
- Шарпенюк Л.Н., Костин А.Е., Кухаренко Е.А. (2013) TAS-диаграмма сумма щелочей—кремнезем для химической классификации и диагностики плутонических пород. *Региональная геология и металлогения*. (56), 40-50.
- Швецов М.С. (1958) *Петрография осадочных пород*. Изд. третье. М.: Госгеолтехиздат, 416 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2000) *Основы литохимии*. СПб.: Наука, 479 с.
- Япаскурт О.В. (2016) *Литология*. М.: ИНФРА-М, 359 с.
- Ague J.J., Brimhall G.H. (1988) Magmatic arc asymmetry and distribution of anomalous plutonic belts in the batholiths of California: Effects of assimilation, crustal thickness, and depth of crystallization. *Geol. Soc. Am. Bull.* **100**(6), 912-927.
- Armstrong-Altrin J.S., Lee Y.I., Verma S.P., Ramasamy S. (2004) Geochemistry of sandstones from the Upper Miocene Kudankulam formation, Southern India: implications for provenance, weathering, and tectonic setting. *J. Sed. Res.* **74**(2), 285-297.
- Arvizu H.E., Iriondo A., Izaguirre A., Chávez-Cabello G., Kamenov G.D., Solís-Pichardo G., Foster D.A., Lozano-Santa Cruz R. (2009) Rocas graníticas pérmicas en la Sierra Pinta, NW de Sonora, México: Magmatismo de subducción asociado al inicio del margen continental activo del SW de Norteamérica. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. **26**(3), 709-728.
- Barton D.C. (1916) The geological significance and genetic classification of arkose deposits. *J. Geol.* **24**, 417-449.
- Basu A., Blanchard D.P., Brannon J.C. (1982) Rare earth elements in the sedimentary cycle: a pilot study of the first leg. *Sedimentology*. **29**, 737-742.
- Bateman P.C., Clark L.D., Huber N.K., Moore J.G., Rinehart C.D. (1963) The Sierra Nevada batholiths — a synthesis of recent work across the central part. *U.S. Geological Survey Prof. Pap.* **414-D**, 46 p.
- Brongniart A. (1826) De l'arkose, caracteres mineralogiques et histoire geonostique de cette roche. *Ann. Sci. Nat.* **8**, 113-163.

- Chacko T., Ravindra Kumar G.R., Meen J.K., Rogers J.J.W. (1992) Geochemistry of high-grade supracrustal rocks from the Kerala Khondalite Belt and adjacent massif charnockites, South India. *Precambrian Res.* **55**, 469-489.
- Chakraborty K., Roy A. (2013) Petrogenesis of ultramafic-mafic to felsic plutonic rock associations from southern portion of Chhotanagpur gneissic complex in central India. *J. Geol. Soc. India*. **81**, 309-329.
- Cullers R. (1988) Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediment formed by intense weathering of the Danburg granite, Georgia, U.S.A. *Lithos.* **21**, 301-314.
- Cullers R.L., Barrett T., Carlson R., Robinson B. (1987) Rare-earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment: A case study in the Wet Mountains, Colorado, U.S.A. *Chem. Geol.* **63**, 275-297.
- Cullers R.L., Basu A., Suttner L.J. (1988) Geochemical signature of provenance in sand-size material in soils and stream sediments near the Tobacco Root batholith, Montana, U.S.A. *Chem. Geol.* **70**, 335-348.
- Cullers R.L., Stone J. (1991) Chemical and mineralogical comparison of the Pennsylvanian Fountain Formation, Colorado, U.S.A. (an uplifted continental block) to sedimentary rocks from other tectonic environments. *Lithos.* **27**, 115-131.
- Donskaya T.V. (2020) Assembly of the Siberian Craton: Constraints from Paleoproterozoic Granitoids. *Precambrian Res.* **348**, 105869.
- Ghosh S., Sarkar S., Ghosh P. (2012) Petrography and major element geochemistry of the Permo-Triassic sandstones, central India: Implications for provenance in an intracratonic pull-apart basin. *J. Asian Earth Sci.* **43**, 207-240.
- Gogoi B. (2022) Late Paleoproterozoic bimodal magmatic rocks in the Nimchak Granite Pluton of the Bathani volcano-sedimentary sequence, Eastern India: implications for the Columbia supercontinent formation with respect to the Indian landmass. *Periodico di Mineralogia*. **91**, 1-20.
- González-Becuar E., Pérez-Segura E., Vega-Granillo R., Solari L., González-León C.M., Solé J., López Martínez M. (2017) Laramide to Miocene syn-extensional plutonism in the Puerta del Sol area, central Sonora, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. **34**(1), 45-61.
- Gutierrez H.E.A. (2012) *Magmatismo permo-triasico en el NW de Sonora, Mexico: Inicio de la subduccion y maduracion de un margen continental active*. Thesis de Maestría. Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Juriquilla, Queretaro, 242 p.
- Herron M.M. (1988) Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *J. Sediment. Petrol.* **58**, 820-829.
- Hildebrand R.S., Whalen J.B. (2014) Arc and slab-failure magmatism in Cordilleran batholiths II – The Cretaceous Peninsular Ranges batholith of Southern and Baja California. *Geosci. Canada*. **41**, 399-458.
- Joshi K.B., Bhattacharjee J., Rai G., Halla J., Ahmad T., Kurhila M.I., Heilimo E., Choudhary A.K. (2017) The diversification of granitoids and plate tectonic implications at the Archaean-Proterozoic boundary in the Bundelkhand craton, Central India. *Geol. Soc. London. Spec. Publ.* **449**, 123-157.
- Kanhaiya S., Singh B.P., Singh S. (2018) Mineralogical and Geochemical Behavior of Sediments Solely Derived from Bundelkhand Granitic Complex, Central India: Implications to Provenance and Source Rock Weathering. *Geochem. Int.* **56**(12), 1245-1262.
- Kaur P., Zeh A., Chaudhri N., Eliyas N. (2016) Unravelling the record of Archaean crustal evolution of the Bundelkhand Craton, northern India using U-b zircon-monzite ages, Lu-Hf isotope systematics, and whole rock geochemistry of granitoids. *Precambrian Res.* **281**, 384-413.
- Lindsey D.A. (2000) Petrology of Arkosic Sandstones, Pennsylvanian Minturn Formation and Pennsylvanian and Permian Sangre de Cristo Formation, Sangre de Cristo Range, Colorado – Data and Preliminary Interpretations. *U.S. Department of the interior. U.S. Geological survey*. Open-file report 00-0474. 45 p.
- Madhavaraju J., Tom M., Lee Y.I., Balaram V., Ramasamy S., Carranza-Edwards A., Ramachandran A. (2016) Provenance and tectonic settings of sands from Puerto Penasco, Desemboque and Bahia Kino beaches, Gulf of California, Sonora, Mexico. *J. South Am. Earth Sci.* **71**, 262-275.
- McLennan S.M., Hemming S.R., McDaniel D.K., Hanson G.N. (1993) Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. *Processes controlling the composition of clastic sediments* (Eds M.J. Johnsson, A. Basu). *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **284**, 21-40.
- Mishra S., Singh P.K., Singh V.K., Slabunov A.I., Nainwal H.C., Chaudhary N. (2018) Neoproterozoic Granitoids of Bundelkhand Craton, India: Geochemistry and Geodynamic Settings. *Arch. Anthropol.: Open Acc.* **3**(3). <https://doi.org/10.31031/AAOA.2018.03.000565>
- Papadopoulos A., Lazaridis S., Kipourou-Panagiotou A., Kantiranis N., Koroneos A., Almparakis K. (2021) Mineralogy, Geochemistry and Provenance of Coastal Sands from Greece: New Insights on the REE Content of Black Coastal Sands from Aggelochori Area, N.-Greece. *Minerals*. **11**, 693. <https://doi.org/10.3390/min11070693>
- Pati J.K. (2020) Evolution of Bundelkhand Craton. *Episodes*. **43**(1), 69-87.
- Pati J.K., Reimold W.U., Greshake A., Schmitt R.T., Koerber C., Pati P., Prakash K. (2015) Pseudotachylitic breccia from the Dhala impact structure, north-central India: Texture, mineralogy and geochemical characterization. *Tectonophysics*. **649**, 18-32.
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrol.* **25**(4), 956-983.
- Pettijohn F.J., Potter P.E., Siever R. (1972) *Sand and sandstone*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 618 p.
- Ramiz M.M., Ahmad I., Mondal M.E.A., Rahaman W. (2022) Multistage Neoproterozoic magma genesis in the Bundelkhand Craton, India: Evidence from whole-rock elemental and Nd isotopic study of mafic magmatic enclaves and granitoids. *Geosys. Geoenviron.* **1**(4), 100085, <https://doi.org/10.1016/j.geogeo.2022.100085>
- Ramiz M.M., Mondal M.E.A., Ahmad I. (2020) Neoproterozoic A-type granite in the Bundelkhand Craton near Kuraicha: Implications for crustal reworking. *Earth Sci. India*. **13**(3), 78-95.
- Ravindra Kumar G.R., Sreejith C. (2016) Petrology and geochemistry of charnockites (felsic ortho-granulites) from the Kerala Khondalite Belt, Southern India: Evidence for intra-crustal melting, magmatic differentiation and episodic crustal growth. *Lithos.* **262**, 334-354.

- Remya J., Prasanth R.S., Pradeepkumar A.P. (2020) Geochemical Signatures of Gneisses and Granulites of Marthandam, Tamil Nadu, India. *Bull. Pure and Applied Sciences. Geology (Geological Science)*. **39F**(1), 1-14.
- Saha L., Pant N.C., Pati J.K., Upadhaya D., Berndt J., Bhattacharya A., Satyanarayan M. (2011) Neoarchaeal high pressure margarite-phengitic muscovite-chlorite corona mantled corundum in quartz-free high-Mg, Al phlogopite-chlorite schists from the Bundelkhand craton, north-central India. *Contrib. Miner. Petrol.* **161**, 511-530.
- Singh V.K., Slabunov A. (2014) The Central Bundelkhand Archaeal greenstone complex, Bundelkhand craton, central India: geology, composition, and geochronology of supracrustal rocks. *Int. Geol. Rev.* **57**(11-12), 1349-1364.
- Singh P.K., Verma S.K., Singh V.K., Moreno J.A., Oliveira E.P., Mehta P. (2019) Geochemistry and petrogenesis of sanukitoids and high-K anatectic granites from the Bundelkhand Craton, India: Implications for late-Archean crustal evolution. *J. Asian Earth Sci.* **174**, 263-282.
- Smith D.R., Noblett J., Wobus R.A., Unruh D., Douglass J., Beane R., Davis C., Goldman S., Kay G., Gustavson B., Saltoun B., Stewart J. (1999) Petrology and geochemistry of late-stage intrusions of the A-type, mid-Proterozoic Pikes Peak batholith (Central Colorado, USA): implications for petrogenetic models. *Precambrian Res.* **98**, 271-305.
- Sreejith C., Ravindra Kumar G.R. (2013) Petrogenesis of high-K metagranites in the Kerala Khondalite Belt, southern India: a possible magmatic-arc link between India, Sri Lanka, and Madagascar. *J. Geodynamics.* **63**, 69-82.
- Suttner L.J., Dutta P.K. (1986) Alluvial sandstone composition and paleoclimate, I. Framework mineralogy. *J. Sed. Petrol.* **56**(3), 329-345.
- Valencia-Moreno M., Ruiz J., Barton M.D., Patchett P.J., Zurcher L., Hodkinson D.G., Roldan-Quintana J. (2001) A chemical and isotopic study of the Laramide granitic belt of northwestern Mexico: Identification of the southern edge of the North American Precambrian basement. *Bull. Geol. Soc. Am.* **113** (11), 1409-1422.
- Valencia-Moreno M., Ruiz J., Roldan-Quintana J. (1999) Geochemistry of Laramide Granitic Rocks across the Southern Margin of the Paleozoic North American Continent, Central Sonora, Mexico. *Int. Geol. Rev.* **41**(9), 845-857.
- van de Kamp P.C., Leake B.E. (1985) Petrography and geochemistry of feldspathic and mafic sediments of the north-eastern Pacific margin. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences.* **76**, 411-449.
- van de Kamp P.C., Leake B.E. (1994) Petrology, geochemistry, provenance, and alteration of Pennsylvanian-Permian arkose, Colorado and Utah. *Geol. Soc. Am. Bull.* **105**, 1571-1582.
- Verma S.K., Verma S.P., Oliveira E.P., Singh V.K., Moreno J.A. (2016) LA-SF-ICP-MS zircon U-Pb geochronology of granitic rocks from the central Bundelkhand greenstone complex, Bundelkhand craton, India. *J. Asian Earth Sci.* **118**, 125-137.
- Whalen J.B., Currie K.L., Chappell B.W. (1987) A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib. Miner. Petrol.* **95**, 407-419.
- Yadav B.S., Wanjari N., Ahmad T., Chaturvedi R. (2016) Geochemistry and petrogenesis of Proterozoic granitic rocks from northern margin of the Chotanagpur Gneissic Complex (CGC). *J. Earth Syst. Sci.* **125**(5), 1041-1060.
- Zaidi K., Rais S., Anis, Khan A., Kumar N., Singh M. (2020) Geochemical Study of Chirimiri Sandstones of Talchir Formation, Son-Mahanadi Gondwana Basin, Chhattisgarh, India. *J. Geosci. Res.* **5**(2), 97-106.

РОЛЬ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД¹

© 2023 г. З. Н. Литвиненко^а, *, Л. М. Кондратьева^а

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

*e-mail: zoyana2003@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2023 г.

После доработки 28.03.2023 г.

Принята к публикации 08.05.2023 г.

Статья посвящена биогеохимическим аспектам очистки железосодержащих подземных вод, которые связаны с образованием биопленок в поровом пространстве вокруг скважин после аэрации водоносного горизонта и на технологическом оборудовании. Представлены результаты исследования структуры и активности микробных комплексов в результате откачки подземных вод из эксплуатационных и наблюдательных скважин при изменении окислительно-восстановительных условий. С помощью сканирующей электронной микроскопии исследована микроструктура и элементный состав разновозрастных обрастаний (биопленок). Установлено, что аккумуляция железа и марганца микробной биомассой происходит за счет инкрустации поверхности бактериальных клеток, погруженных в полимерный матрикс, представленный постоянной основой из трех элементов: Al, Si и Ca. Выживаемость микробных комплексов в составе биообрастаний обусловлена высоким природным потенциалом и способностью осуществлять биогеохимические процессы при широком диапазоне концентраций кислорода (аэробные и анаэробные условия).

Ключевые слова: аэрация водоносного горизонта, микробные комплексы, кольматаж скважин, микроструктура биопленок, инкрустация клеток

DOI: 10.31857/S0016752523100072, **EDN:** TNWLYB

ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных причин глобального экологического кризиса является технократический подход, который позволяет рассматривать биосферу, как источник ресурсов и место концентрирования отходов антропогенной деятельности. В результате такого интенсивного преобразования биосферы биоценозы вынуждены минимизировать воздействие критических факторов посредством коэволюции и участия во многих биогеохимических процессах, что в свою очередь обеспечивает повышение устойчивости экосистем (Вернадский, 1989; Кучер и др., 2011).

Стабильное функционирование водных систем, в том числе подземных, в большей степени обусловлено реализацией основных функций живого вещества: энергетической, транспортной, средообразующей, концентрационной, деструкционной и биогеохимической. Эти функции подразумевают биогенную трансформацию органических веществ и миграцию различных элемен-

тов при участии многообразных ферментных систем живых организмов.

Подземные воды — это сложная многокомпонентная система, формирующаяся под влиянием многочисленных природных и антропогенных факторов. Наблюдения, проведенные в последние десятилетия, свидетельствуют об общей тенденции к снижению качества подземных вод по ряду показателей, включая содержание аммиака, нитритов, нитратов, токсичных элементов, органических соединений различного строения и происхождения. Особое внимание уделяют подземным водам, содержащим повышенные концентрации железа и марганца, сероводород, гуминовые вещества, которые существенно осложняют процесс подготовки питьевой воды для населения (Квартенко, Говорова, 2013; Krupińska, 2015). Проводится поиск новых методов обезжелезивания с использованием разнообразных окислителей и их комбинаций (кислород, озон, хлор, перекись водорода и перманганат калия) (Krupińska, 2017; Gherpaout et al., 2020). Включение химического окисления в технологическую систему очистки подземных вод имеет свои ограничения и риски, если они связаны с образованием вредных неорганических и органических побочных продуктов окисле-

¹ Статья продолжает тематику выпуска журнала, посвящённого биогеохимии и 160-летию ее основателя академика В.И. Вернадского, Том 68, Номер 10, 2023.

ния, например, хлорорганических соединений, и предусмотрено их удаление из воды (Wolska, 2018).

Согласно доминирующим взглядам на формирование качества природных вод при взаимодействии с горными породами, ведущее место занимают физико-химические процессы, для которых характерны следующие химические реакции (Рыженко и др., 2003): растворение-осаждение твердого вещества в водном растворе; электролитическая диссоциация-ассоциация растворенных в водной фазе частиц; окисление-восстановление компонентов переменной валентности водного раствора; сорбция-десорбция (ионный обмен) компонентов между твердой (газовой) и водными фазами.

Рассматривая реакцию деструкции органических веществ, в которых участвуют кислород и вода, иногда предполагают медленную кинетику реакций, которая может длиться от нескольких суток до многих лет. Чаще всего это связано с функционированием и адаптационными возможностями живых организмов, включая микроорганизмы и их ферментные системы. Несмотря на это, многие авторы не принимают во внимание важную роль биогеохимических процессов при участии микробных комплексов.

Особую роль в биогеохимическом преобразовании состава подземных вод при внедрении различных технологий водоподготовки играет цикл железа, который часто тесно связан с круговоротом углерода, азота, фосфора и марганца. В результате биогеохимических процессов, в том числе при растворении железосодержащих минералов, происходит изменение биодоступности железа (Wu et al., 2019).

В природных железосодержащих водах в присутствии органических веществ, при тех же значениях pH и растворенного O_2 скорость окисления железа Fe(II) в несколько раз медленнее. По мнению некоторых исследователей, этот результат обусловлен стабилизацией Fe (II) органическими соединениями (Munter et al., 2008). Так, образование хелатных комплексов с гуминовыми веществами (ГВ) и железом происходит в результате реакции обмена между протоном карбоксильных и фенольных групп ГВ и гидроксокомплексов железа: $[Fe(OH)]_2^+$, $[Fe(OH)_2]^+$. Железо в таком органическом комплексе становится устойчивым к окислению и плохо удаляется фильтрованием (Khatrri et al., 2017). Многовариантное моделирование процессов окисления железа разными концентрациями кислорода подтверждает вероятность влияния присутствующих органических веществ (Рыженко и др., 2019).

При увеличении содержания растворенных органических гидрофильных веществ, содержащих ароматические кольца, среди которых при-

сутствуют фульво- и гуминовые кислоты, как правило, увеличивается процентное содержание Fe(II) и количество окрашенных железоорганических соединений в исходной воде. В результате экспериментальных испытаний выявлена важная закономерность — аэрация способствует фракционированию крупных частиц на более мелкие трудно осаждаемые железоорганические вещества, придающие воде повышенную цветность (окраску). Поэтому при очистке гумифицированной воды, процесс обезжелезивания может происходить медленно и неэффективно (Krupińska, 2020).

Широкий спектр подобных физико-химических процессов, происходящих при аэрации подземных вод, способствует усилению устойчивости к стресс-факторам и повышению адаптационного потенциала микробных комплексов, которые способны существовать в подземной гидросфере в виде сложно-структурированных консорциумов (Flemming, Wuertz, 2019). Именно такая форма жизни позволяет им выживать в постоянно меняющихся условиях и дополнительно оказывать влияние на функционирование процессов, связанных с водоподготовкой (кольматаж скважин и порового пространства, снижение удельных дебитов, коррозия оборудования, ухудшение органолептических показателей питьевых вод) (Liu et al., 2017; Makris et al., 2014; Peng et al., 2010).

Цель наших исследований состояла в оценке роли микроорганизмов в биогеохимическом преобразовании ионов железа при изменении окислительно-восстановительных условий в водоносном горизонте в результате аэрации и образовании слизистых обрастаний (био пленок) в технологическом оборудовании.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Тунгусское месторождение железосодержащих подземных вод, разведанное для водоснабжения г. Хабаровска в 2000 г., расположено в центральной части Среднеамурского артезианского бассейна в междуречье Амура и Тунгуски в 10 км западнее г. Хабаровска. Для очистки воды от повышенных концентраций железа была внедрена технология “Subterra”, основанная на осаждении железа и марганца в водоносном горизонте (ВГ) в результате формирования биогеохимических барьеров при закачке кислородсодержащей воды в скважины (Болдырев и др., 2012; Кулаков, Стеблевский, 2012). Аэрация ВГ приводит к изменению окислительно-восстановительных условий и постепенному снижению концентраций железа и марганца (Herlitzius et al., 2012). Химический состав подземных вод характеризуется следующими показателями: исходная подземная вода (pH 6.2; O_2 0 мг/л; Fe 25–30 мг/л; Mn 2.1 мг/л), откачиваемая вода после аэрации (pH 5.9–7.7; O_2 12 мг/л;

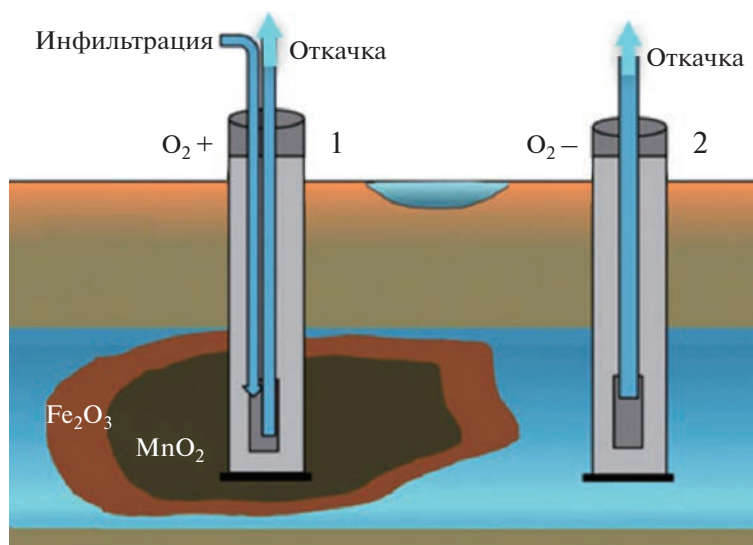


Рис. 1. Схема внутрипластовой очистки подземных вод по технологии “Subterra”: 1 — эксплуатационная, 2 — наблюдательная скважины (Herlitzius et al., 2012).

Fe 0.1 мг/л; Mn 0.04 мг/л) (Кулаков, Кондратьева, 2008). Контроль за биогеохимическими процессами внутрипластовой очистки воды осуществляется с использованием эксплуатационных и наблюдательных скважин (рис. 1). Доочистка подземных вод после откачки продолжается на наземных сооружениях, где осуществляется дополнительная аэрация и декарбонизация. Очищенная вода поступает в накопительные резервуары.

После нескольких месяцев эксплуатации водозабора с применением аэрации инфильтрационной воды, удельный дебит добывающих скважин начал снижаться и за год снизился почти до половины от первоначального значения (Paufler et al., 2018). Возникла проблема кольматажа скважин, вызванная появлением слизистых биообращаний. Для предотвращения дальнейшего роста биомассы в инфильтрационную воду в качестве дезинфектанта стали периодически вводить гипохлорит натрия (NaOCl), несмотря на то, что его влияние на качество сырой воды и микробные характеристики было недостаточно изученными.

Объектами биогеохимических исследований являлись железосодержащие подземные воды Тунгусского месторождения после обогащения ВГ кислородом из двух типов скважин (эксплуатационные и наблюдательные) и биообрастания (био пленки) со стенок скважин с разным сроком эксплуатации, из декарбонизатора и резервуара с чистой водой (РЧВ).

Пробы воды и био пленок отбирали с соблюдением правил асептики, все манипуляции с микробными консорциумами проводили в стерильных условиях. Численность микробных сообществ определяли на селективных питательных

средах: гетеротрофных бактерий — на рыбо-пептонном агаре, железо-марганцевых бактерий на среде Бромфильда (Литвиненко и др., 2022) и выражали в колонии образующих единицах (КОЕ/мл).

Исследование микроструктуры и элементного состава обрастаний (био пленок) проводили в аналитическом центре Института тектоники и геофизики ДВО РАН на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO-40HV (“Carl Zeiss”, Германия) в режиме вторичных электронов с напылением платины, в сочетании с кремний-дрейфовым рентгеновским детектором X-MAX 80 мм² (“Oxford Instruments”, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что различные абиотические и биотические факторы оказывают большое влияние на функционирование микробных консорциумов подземных вод. Это проявлялось в смене микробного разнообразия сообщества в зависимости от режима работы скважин и изменения технологических характеристик, усилении их адаптационного потенциала при постоянно меняющихся биогеохимических процессах.

Влияние аэрации на структуру микробных комплексов подземных вод

В пробах воды, отобранных из наблюдательных и эксплуатационных скважинах Тунгусского месторождения, в структуру микробных комплексов (МК) входили различные группы гетеротрофных и хемолитотрофных бактерий. Доминирующими филумами в подземных водах выступа-

Таблица 1. Изменение доминирующих филумов микроорганизмов в пробах подземной воды на различных этапах управления скважиной (Braun et al., 2016)

Состав воды	Режим управления скважиной/N (кол-во проб, шт.)	Доминирующие филумы, %	Режим аэрации
pH = 6.2 O ₂ = 0 мг/л Fe = 25–30 мг/л Mn = 2.1 мг/л	Неэксплуатационные скважины/ N = 7	Proteobacteria ~95% Actinobacteria, Bacteroidetes ~5%	Отсутствие аэрации
pH = 5.9...7.7 O ₂ = 12 мг/л Fe < 0.1 мг/л Mn < 0.05 мг/л	Эксплуатационные скважины, в начале откачки/N = 8	Proteobacteria ~50–70%, Actinobacteria, Bacteroidetes, Nitrospirae, Firmicutes, Verrucomicrobia и др. ~30–50%	Аэрация 0.05–12.9 мг/л
	Эксплуатационные скважины в конце откачки/N = 9	Actinobacteria ~20–50% Proteobacteria ~30–50% Bacteroidetes, Nitrospirae, Firmicutes, Chlo-roflexi, Verrucomicrobia и др. ~20–50%	Аэрация 0.04–1.7 мг/л

ли Proteobacteria, Actinobacteria, Bacteroidetes, Chloroflexi и др., которые были также идентифицированы в подземных водах других регионов мира (Braun et al., 2016). Формирование микробных консорциумов в поровом и прифилтровом пространстве является результатом сукцессионных преобразований после внедрения технологии обезжелезивания и деманганации в пласте с применением аэрации (табл. 1). В присутствии кислорода разнообразие МК существенно увеличилось за счет представителей, предпочитающих аэробные условия.

Численность и активность микробных комплексов

Выделенные представители гетеротрофных бактерий, поступающие с подземными водами в конце цикла откачки, успешно потребляли как высокие, так и низкие концентрации органических веществ (ОВ). Большинство из них принимали участие в аммонификации азотсодержащих ОВ. При этом многие микроорганизмы были способны к синтезу защитных каротиноидных пигментов и экзополимерного матрикса. Известно, что слизистые полимеры отвечают за формирование трехмерной структуры биопленок (Flemming, Wuertz, 2019), которая стабилизирует бактериальные клетки, обеспечивая их контакт между собой, и защищает от сил гидродинамического сдвига на границе раздела фаз, а также увеличивает устойчивость микроорганизмов к дезинфицирующим агентам (Wang et al., 2006; Zhurina et al., 2014). Наиболее активно полимерный матрикс продуцируется в экспоненциальной фазе роста и служит в дальнейшем источником углерода и энергии в фазе голодания всего сообщества биопленки (Stewart, 2003).

В результате аэрации подземных вод *in situ* в экспериментальной скважине 1105 в течение 14 часов наблюдали рост численности гетеротроф-

ных бактерий (ГБ) и железомарганцевых бактерий (ЖМБ). Динамику развития микроорганизмов в водоносном горизонте в первые часы после аэрации можно объяснить появлением более доступных ОВ, которые образовались в результате частичного окисления и трансформации природных гуминоподобных веществ. Затем наблюдали снижение численности обеих групп (табл. 2). В наблюдательных скважинах 1-2 и 2-2, расположенных на разном расстоянии от зоны аэрации также наблюдали постепенное снижение численности микроорганизмов.

Экспериментально было показано, что в удаленных от скважины слоях воды, МК проявляли свою активность в виде интенсивного обрастания стальной поверхности и образования охристых коллоидов. Активность МК постепенно увеличивалась и достигала максимальных значений через сутки после аэрации откачиваемой воды (рис. 2). Этот факт позволяет характеризовать зону распространения наиболее активных железомарганцевых бактерий в водоносном горизонте вокруг скважин.

Несмотря на низкую численность ЖМБ в декарбонизаторе, по сравнению с другими группами гетеротрофных бактерий, их окислительная активность при длительной откачке увеличивалась и сохранялась довольно высокой. В декарбонизаторе происходит удаление свободной угольной кислоты до 96%. Во время протока воды в декарбонизаторе поднимаются пузырьки воздуха снизу вверх и покидают систему практически полностью из-за низких скоростей гидравлического потока (0.1 м/с). Затем скорость потока увеличивается до 0.4 м/с и он поступает в переливную емкость (лоток), где при этом происходит удаление остаточных газов (Кулаков, Стеблевский, 2012).

Таблица 2. Влияние аэрации водоносного горизонта на численность микроорганизмов в откачиваемой подземной воде

Место отбора проб воды (тип скважины)		Время после аэрации, час	Численность ГБ, КОЕ/мл	Численность ЖМБ, КОЕ/мл
Экспериментальная скважина	1105	6	450	323
		10	495	380
		14	560	610
		24	110	177
		28	20	53
Наблюдательные скважины	1-2	6	410	313
		30	243	197
		52	180	77
	2-2	6	73	77
		30	57	70
		48	40	40
		Декарбонизатор		1960

На наземном оборудовании в “застойных зонах” при низкой скорости протока воды наблюдается иммобилизация бактериальных клеток на твердой поверхности за счет образования слизистых полимеров. Как было показано другими исследователями, при аналогичном сочетании условий среды обитания происходит формирование слизистых сложно-структурированных консорциумов в виде биопленок (Desmond et al., 2022). При исследовании структуры микробных сообществ подземных вод на селективных агаризованных средах неоднократно наблюдали обильный рост слизистых колоний.

Микроструктура и элементный состав биообрастаний

В декарбонизаторе, при соответствующих гидравлических условиях и постоянном насыщении подземных вод кислородом, сформировались образования (рис. 3) в виде хлопьевидных оранжевых биопленок. Охристый цвет биомассе могли придавать бактерии, клетки которых были инкрустированы гидроксидами железа — окисленная форма растворенного железа, присутствующего в составе подземных вод. Структура биопленки поддерживалась слизистым матриксом (рис. 4). Согласно анализу элементного состава, овальные клетки в составе биопленки покрыты кальций-алюмосиликатной капсулой, а палочковидные клетки инкрустированы железом и магнием, они погружены в матрикс, представленный постоянной основой из трех элементов: Al, Si и Ca.

При хранении воды в накопительных РЧВ, на их стенках и на дне также было отмечено формирование сложно-структурированных сообществ (биоп-

ленок), биомасса которых выступала в роли аккумуляторов разных элементов (рис. 5). В структуру этих биопленок входили микроорганизмы с высоким адаптационным потенциалом, которые сохраняли свою жизнеспособность на всех этапах водоподготовки.

Содержание основных элементов входящих в состав тяжелой биопленки из резервуара с чистой водой (спектры 18–20,22) было представлено Al (1.55–1.98 ат. %); Si (2.06–3.75 ат. %); Ca (0.39–0.61 ат. %); Fe (1.37–2.99 ат. %). В других микро-

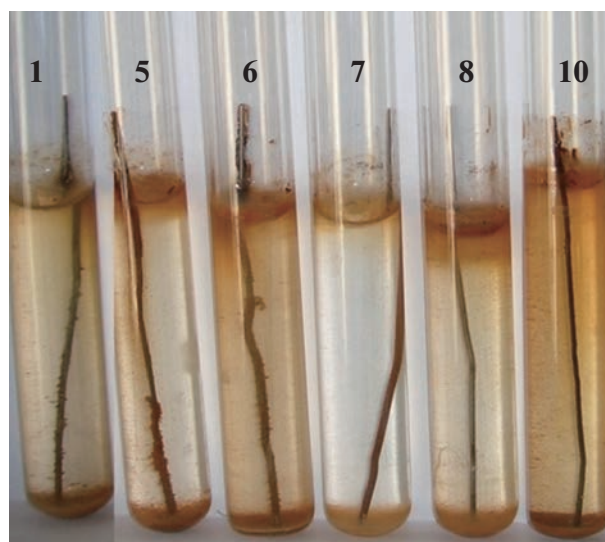


Рис. 2. Взаимодействие микроорганизмов подземных вод со стальной проволокой на разных этапах откачки после аэрации: 1 — через 1 ч; 5 — через 5 ч; 6 — через 9 ч; 7 — в начале откачки; 8 — вода из декарбонизатора (ДК); 10 — через 23 ч.

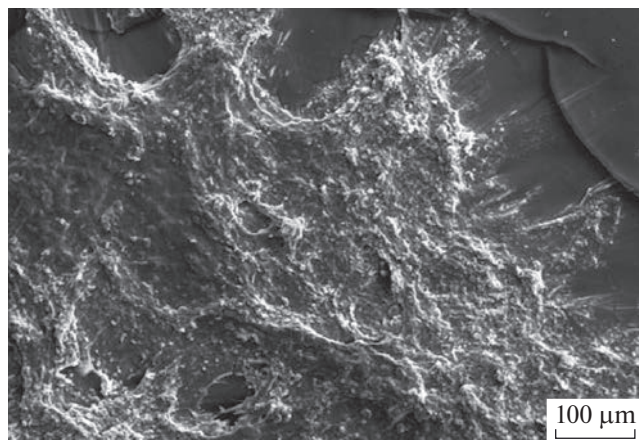


Рис. 3. СЭМ-изображение хлопьевидной массы из застойной зоны декарбонизатора.

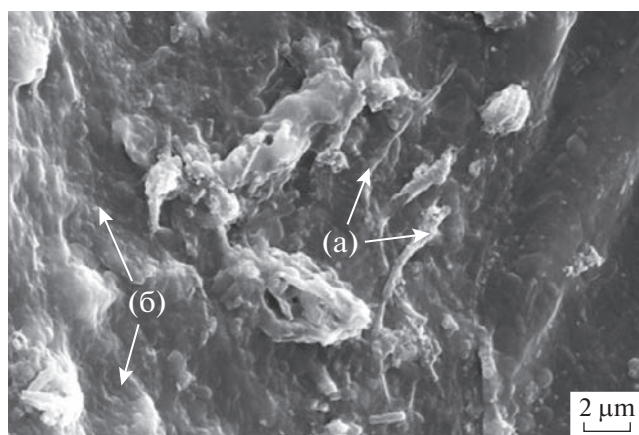


Рис. 4. СЭМ-изображение биопленки из декарбонизатора: (а) — бактериальные клетки, инкрустированные ионами железа, образуют нитчатые скопления (в центре); (б) — овальные клетки (слева) погружены в слизистый матрикс.

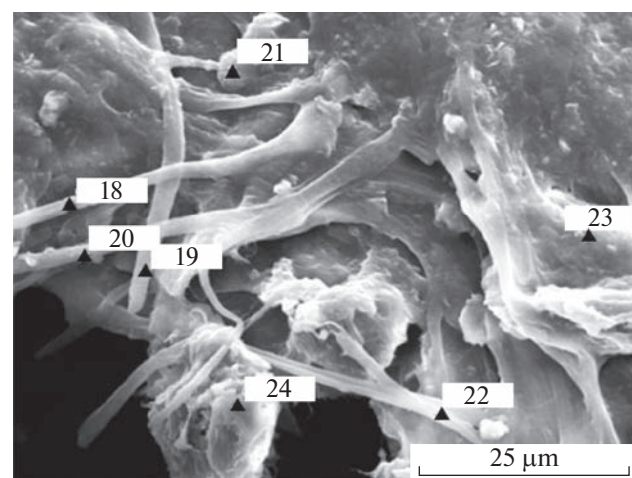


Рис. 5. СЭМ-изображение биопленки из резервуара с чистой водой.

структурах (спектры 21, 23, 24) кроме этих элементов присутствовали микропримеси К, Na или Mg.

Известно, что представители специализированной группы ЖМБ (*Rhodoferrax*, *Gallionella*, *Crenothrix*, *Geothrix*) способны к инкрустации поверхности клеток гидроксидами железа и инициированию формирования слизистых биопленок. Внеклеточные органические матрицы в виде чехлов, стеблей, волокон и нитей играют важную роль в механизме осаждения Fe(III)-минералов (Hallberg, Ferris, 2004). Они выступают в качестве площадок или центров осаждения. Накопление окислов железа и марганца на поверхности бактериальных клеток — результат двух взаимосвязанных процессов: аккумуляции (поглощения) клетками этих металлов из раствора и окисления, сопровождающегося обильным отложением нерастворимых оксидов на поверхности бактериальных клеток (Li et al., 2013). Хотя процесс аккумуляции металлов из растворов в основе имеет физико-химическую природу, он в значительной мере обусловлен метаболизмом бактериальных клеток и их внеклеточными структурами (полимерный матрикс, капсулы, чехлы, филоменты).

Такой механизм преципитации был описан у многих видов нейтрофильных Fe(II)-окисляющих бактерий, включая *Rhodobacter ferrooxidans*, *Gallionella* spp., *Leptothrix ochracea* и др. (Kappler et al., 2005; Summers et al., 2013). Эта группа бактерий в составе биопленок активно участвует в процессах биоминерализации ОВ, кольматажа (цементации) порового пространства вокруг скважин за счет формирования таких минералов, как гетит и лепидокрокит, усиливающих эффект цементации (Голубева и др., 2017). В наших экспериментальных исследованиях было показано, что данные представители могли принимать участие в процессах кольматации порового пространства ВГ за счет продуцирования экзополимерного матрикса и аккумуляции ионов железа/ марганца на поверхности своих клеток.

Ранее в результате экспериментального моделирования было показано (Кондратьева и др., 2016), что основные процессы инкрустации происходят уже на 30 сут культивирования биопленки в присутствии ионов железа. Эта разница отчетливо видна, если сравнить 7-суточную и 30-суточную биопленки. На рис. 6 представлено электронное изображение разновозрастных биопленок из эксплуатационной скважины. На 7 сут легко просматриваются бактериальные клетки, погруженные в полимерный матрикс, а на 30 сутки в биопленке появляются различные минеральные образования, бактериальные клетки окружены чехлами, инкрустированными ионами железа. Это подтверждается анализом спектров нескольких локусов биопленки (табл. 3).

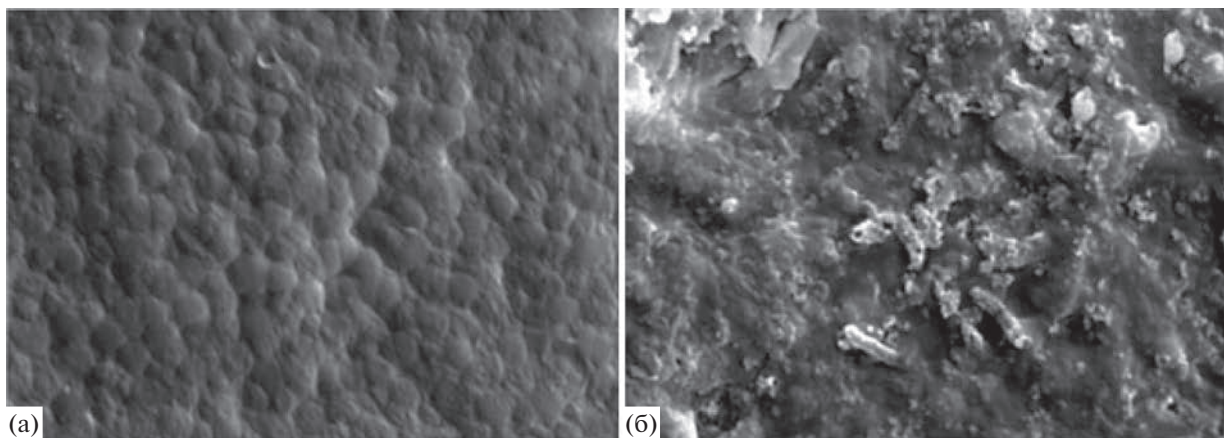


Рис. 6. Инкрустация микробных клеток гидроксидами железа из эксперимента: (а) – 7 суточная, (б) – 30 суточная биопленка.

Железо используется бактериями в качестве энергетического источника. Благодаря нитчатым структурам (филаментам) происходит объединение микроорганизмов по принципу “клетка к клетке” и “клетка-субстрат”. При инкрустации и утолщении пленки появляются так называемые “sheet-like” структуры (Sudek et al., 2017), которые, по нашему мнению, являются предшественниками материала для кольматажа скважин.

Начало колонизации и заполнение порового пространства вокруг скважин микроорганизмами происходит в результате сложных биогеохимических процессов. Например, на базальтах бактерии начинали расти в виде тонких пленок, состоящих из

связанных друг с другом клеток *Pseudomonas stutzeri*. Базальт может выступать как источник железа в виде двух структурно-связанных форм Fe(II) и Fe(III) и гидроксидов, образующихся при взаимодействии кислорода с поверхностью базальта (Perez et al., 2016). Стоит отметить, что механизм изменения биодоступности железа в локальном и глобальном масштабе обеспечивается также микробной активностью при растворении железосодержащих минералов, например, за счет хелатирования Fe(III) органическими лигандами (Li et al., 2013), а также при образовании вторичных биогенных минералов (Голубева и др., 2017).

При помощи электронной сканирующей микроскопии в биопленках было зафиксировано образование различных марганцевых структур и кальцинированных глобул (рис. 7), которые способствуют агрегации клеток и уплотнению микробной биомассы, увеличивают вязкость и эластичность биополимерного геля. Такие процессы, с течением времени, как правило, приводят к цементированию порового пространства и колонизации микробными сообществами наземного оборудования (Das et al., 2014; Goode, Allen, 2011; Kokare et al., 2009).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При дефиците и загрязнении поверхностных вод, для обеспечения населения качественной питьевой водой разрабатываются технологии по очистке железосодержащих подземных вод. В европейских странах получила широкое распространение технология обезжелезивания и деманганации подземных вод непосредственно в водоносном пласте – “Subterra”. Теоретически, основываясь на химических реакциях, предполагали, что при взаимодействии природных железосодержащих подземных вод с кислородом проис-

Таблица 3. Динамика элементного состава (вес. %) микробной биомассы обрастаний из эксплуатационной скважины

Элемент	7 суток	30 суток
C	58.04–59.74	52.35–54.38
N	12.01–14.50	10.66–12.21
O	24.58–26.60	28.09–29.84
Na	0.18–0.24	0.18–0.22
Mg	0.11–0.17	–
Si	0.08–0.09	0.14–0.17
P	0.63–0.93	–
S	0.31–0.38	0.36–0.52
K	0.12–0.16	0.07–0.12
Ca	0.17–0.33	–
Fe	0.15	3.75–5.87
Mn	–	0.16–0.27

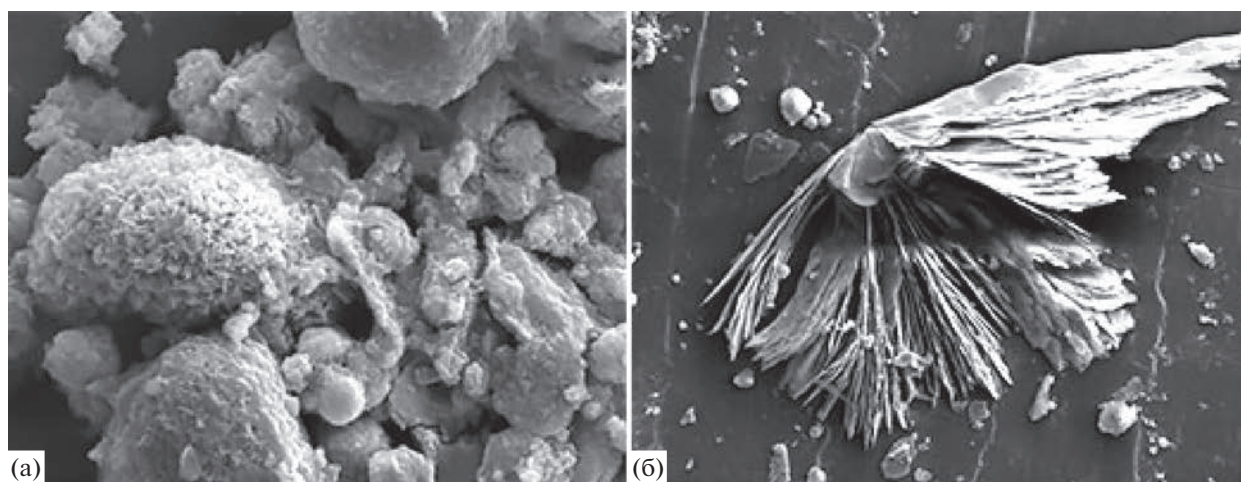


Рис. 7. Кальцинированные глобулы (а) и марганцевые структуры (б) в составе микробных обрастаний, сформированных в эксплуатационной скважине.

ходит окисление растворенных ионов железа. Однако, в зависимости от состава подземных вод, сопутствующих примесей органических веществ нужного эффекта обезжелезивания не получали и возникали проблемы кольматажа (цементации) скважин и порового пространства вокруг них. Долгое время кольматация скважин объясняли только с химических позиций и игнорировали вероятность активных биогеохимических процессов при участии микроорганизмов. Считали, что образующиеся гидроокислы железа, являются причиной химического окисления растворенного железа и полностью игнорировали фактор образования биопленок, которые участвовали в окислении ОВ, изменяли миграционную способность многих элементов и аккумулировали их в своей биомассе.

Согласно проведенным исследованиям было показано, что цементация порового пространства связана с активизацией природного потенциала микробных комплексов, образованием биопленок при участии гетеротрофных и литотрофных микроорганизмов, включая железомарганцевые бактерии. Активный синтез полимерного матрикса защищает биообрастания от кислородного шока не только в водоносном горизонте, а также при наземной доочистке железосодержащих подземных вод на этапе декарбонизации. С помощью сканирующей электронной микроскопии исследованы разновозрастные обрастания, продемонстрирована инкрустация поверхности бактериальных клеток гидрооксидами железа, аккумуляция в полимерном матриксе широкого спектра химических элементов, которые способствуют уплотнению порового пространства и со временем вызывают его цементацию.

Предлагаемые технологии очистки подземных вод обязательно должны учитывать признанные

научные концепции о роли живого вещества, его распространении, включая подземную гидросферу. Идеи В.И. Вернадского о роли живого вещества в биосфере чрезвычайно актуальны при разработке современных технологий очистки железосодержащих подземных вод. Формирование биопленок оказывает влияние на биогеохимические процессы не только в водоносном горизонте вокруг скважин, а также на разных этапах технологической линии очистки воды и влияет на органолептические свойства воды в накопительных резервуарах. “На земной поверхности нет химической силы, более постоянно действующей, а потому и более могущественной по своим конечным последствиям, чем живые организмы, взятые в целом. И чем более мы изучаем химические явления биосферы, тем более мы убеждаемся, что на ней нет случаев, где бы они были независимы от жизни” (Вернадский, 1989, с. 22).

Авторы выражают глубокую признательность В.В. Ермакову, Ж.М. Говоровой и В.Н. Башкину за ценные и конструктивные рекомендации по содержанию рукописи и предложения по оформлению материалов статьи.

Работа выполнена в рамках темы Государственного задания ИВЭП ДВО РАН № 121021500060-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Болдырев К.А., Кузьмин В.В., Куранов Н.П., Билек Ф. (2012) Геохимическое моделирование внутрипластового обезжелезивания и деманганации подземных вод. *Водоснабжение и Санитарная Техника*. (4), 49–55.
- Вернадский В.И. (1989) *Биосфера и ноосфера*. М.: Наука, 261 с.
- Голубева Е.М., Кондратьева Л.М., Комарова В.С., Абрамевич А.В. (2017) Биогеохимические факторы фор-

- мирования железосодержащих биоминералов. *Литосфера*. (2), 115-124.
- Квартенко А.Н., Говорова Ж.М. (2013) Модернизированные технологии комплексного кондиционирования подземных вод. *Вестник МГСУ*. (5), 118-123.
- Кондратьева Л.М., Голубева Е.М., Литвиненко З.Н. (2016) Микробиологические факторы формирования биоминералов. *Сибирский экологический журн.* (3), 377-389.
- Кулаков В.В., Кондратьева Л.М. (2008) Биогеохимические аспекты очистки подземных вод Приамурья. *Тихоокеанская геология*. 27(1), 109-118.
- Кулаков В.В., Стеблевский В.И. (2012) Ввод в эксплуатацию альтернативного подземного источника водоснабжения Хабаровска. *Водоснабжение и санитарная техника*. (7), 41-44.
- Кучер М.И., Френкель Е.Э., Кучер С.Г. (2011) Козволюция биосферы как фундаментальная экологическая концепция современности. *Актуальные проблемы гуманитарных и социально-экономических наук*. (5), 64-66.
- Литвиненко З.Н., Кондратьева Л.М., Коновалова Н.С. (2022) Исследование формирования и состава в наземной системе водоподготовки железосодержащих подземных вод. *Биотехнология*. 38(3), 70-81.
- Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р., Шваров Ю.В. (2003) Физико-химические факторы формирования состава природных вод (верификация модели "порода-вода"). *Геохимия*. (6), 630-640.
- Ryzhenko B.N., Krainov S.R., Shvarov Yu.V. (2003) Physicochemical Factors Forming the Composition of Natural Waters: Verification of the Rock-Water Model. *Geochem. Int.* 41(6), 565-575.
- Рыженко Б.Н., Мироненко М.В., Лиманцева О.А. (2019) Равновесно-кинетическое моделирование обезжелезивания и деманганации подземных вод. *Геохимия*. (12), 1247-1260.
- Ryzhenko B.N., Mironenko M.V., Limantseva O.A. (2019) Equilibrium and Kinetic Simulation of Groundwater Deironing and Demanganation. *Geochem. Int.* 57(12), 1306-1319.
- Braun B., Schröder J., Knecht H., Szewzyk U. (2016) Unraveling the microbial community of a cold groundwater catchment system. *Water Res.* 107(15), 113-126.
- Das T., Sehar S., Koop L., Wong Y.K., Ahmed S. (2014) Influence of calcium in extracellular DNA mediated bacterial aggregation and biofilm formation. *Plos one*. 9(3), 1-11.
- Desmond P., Huisman K.T., Sanawar H., Farhat N.M., et al. (2022) Controlling the hydraulic resistance of membrane biofilms by engineering biofilm physical structure. *Water Research*. 210(e-118031). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.118031>
- Flemming H.-C., Wuertz S. (2019) Bacteria and archaea on Earth and their abundance in biofilms. *Nat. Rev. Microbiol.* 17(4), 247-260.
- Gheraout D., Elboughdiri N., Ghareba S. (2020) Fenton Technology for Wastewater Treatment: Dares and Trends. *Open Access Libr. J.* (7), 1-28.
- Goode C., Allen D.G. (2011) Effect of calcium on moving-bed biofilm reactor biofilms. *Water Environment Research*. 83(3), 220-232.
- Hallberg R., Ferris F.G. (2004) Biomineralization by Gallionella. *Geomicrobiol. J.* (21), 325-330.
- Herlitzius J., Sumpf H., Grischek T. (2012) German-Russian cooperation for clean drinking water. *Int. J. Water Manag. Bluefacts*. 76-81.
- Kappler A., Schink B., Newman D.K. (2005) Fe(III) mineral formation and cell encrustation by the nitrate-dependent Fe(II)-oxidizing strain BoFeN1. *Geobiology*. (3), 235-245.
- Khatrri N., Tyagi S., Rawtani D. (2017) Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *J. Water Process Eng.* (19), 291-304.
- Kokare C.R., Chakraborty S., Khopade A.N., Mahadik K.R. (2009) Biofilm: Importance and Applications. *Indian J. Biotechnology*. (8), 159-168.
- Krupińska I. (2015) Importance of humic substances for methods of groundwater treatment. *Pol. J. Soil Sci.* (48), 161-172.
- Krupińska I. (2017) Effect of organic substances on the efficiency of Fe(II) to Fe(III) oxidation and removal of iron compounds from groundwater in the sedimentation process. *CEER*. (26), 15-29.
- Krupińska I. (2020) Impact of the oxidant type on the efficiency of the oxidation and removal of iron compounds from groundwater containing humic substances. *Molecules*. 25(15), 3380.
- Li J., Peng X., Zhou H., Li J., and Sun Z. (2013) Molecular evidence for microorganisms participating in Fe, Mn and S biogeochemical cycling in two low-temperature hydrothermal fields at the Southwest Indian Ridge. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* (118), 665-679.
- Liu G., Zhang Y., Knibbe W.J., Feng C., Liu W., Medema G., van der Meer W. (2017) Potential impacts of changing supply-water quality on drinking water distribution: A review. *Water Res.* (116), 135-148.
- Makris K.C., Andra S.S., Botsaris G. (2014) Pipe scales and biofilms in drinking-water distribution systems: undermining finished water quality. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* (44), 1477-1523.
- Munter R., Overbeck P., Sutt J. (2008) Which is the Best Oxidant for Complexed Iron Removal from Groundwater: The Kogalym Case. *Ozone-Sci. Eng.* (30), 73-80.
- Paufler S., Grischek T., Adomat Y., Herlitzius J., Hiller K., Metelica Y. (2018) Effective range of chlorine transport in an aquifer during disinfection of wells: from laboratory experiments to field application. *J. Hydrology*. (559), 711-720.
- Peng C.Y., Korshin G.V., Valentine R.L., Hill A.S., Friedman M.J., Reiner S.H. (2010) Characterization of elemental and structural composition of corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems. *Water Res.* 44(15), 4570-4580.
- Perez A., Rossano S., Trcera N., Huguenot D., Fourdrin C., Vernery-Carron A., et al. (2016). Bioalteration of synthetic Fe(III)-, Fe(II)-bearing basaltic glasses and Fe-free glass in the presence of the heterotrophic bacteria strain *Pseudomo-*

- nas aeruginosa*: impact of siderophores. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (188), 147-162.
- Stewart P.S. (2003) Diffusion in biofilms *J. Bacteriol.* (185), 1485-1491.
- Sudek L.A., Wanger G., Templeton A.S., Staudigel H., Tebo B.M. (2017) Submarine Basaltic Glass Colonization by the Heterotrophic Fe(II)-Oxidizing and Siderophore-Producing Deep-Sea Bacterium *Pseudomonas stutzeri* VS-10: The Potential Role of Basalt in Enhancing Growth. *Front. Microbiol.* (8), 363.
- Summers Z.M., Gralnick J.A., Bond D.R. (2013) Cultivation of an obligate Fe(II)-oxidizing lithoautotrophic bacterium using electrodes. *MBio.* (4), e 420-12.
- Wang Z., Liu L., Yao J., Cai W. (2006) Effects of extracellular polymeric substances on aerobic granulation in sequencing batch reactors. *Chemosphere.* **63**(10), 1728-1735.
- Wolska M. (2018) Removal of precursors of chlorinated organic compounds in selected water treatment processes. *Desalin. Water Treat.* (52), 3938-3946.
- Wu B., Amelung W., Xing Y., Bol R., Berns A.E. (2019) Iron cycling and isotope fractionation in terrestrial ecosystems. *Earth-Science Reviews.* (190), 323-352.
- Zhurina M.V., Gannesen A.V., Plakunov V.K., Zdorovenko E.L. (2014) Composition and functions of the extracellular polymer matrix of bacterial biofilms. *Microbiology.* **83**(6), 713-722.

БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ И РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОПАСНОСТЬ ТРАНСГРАНИЧНОЙ РЕКИ КАРА-БАЛТА¹

© 2023 г. Б. М. Дженбаев^а, *, В. П. Солодухин^б, Б. К. Калдыбаев^с, **, Б. Т. Жолболдиев^а,
С. Г. Ленник^б, М. А. Севериненко^б, У. Ж. Кармышева^а

^аИнститут биологии НАН, пр. Чуй, 265, Бишкек, 720071 Кыргызстан

^бИнститут ядерной физики МЭ, ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 050032 Казахстан

^сИссык-Кульский государственный университет, ул. Абдрахманова, 103, Каракол, 722200 Кыргызстан

*e-mail: kg.bek.bm@bk.ru

**e-mail: kbakyt387@gmail.com

Поступила в редакцию 14.03.2023 г.

После доработки 06.05.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В статье представлены результаты исследований содержаний химических элементов и естественных радионуклидов в объектах окружающей среды бассейна трансграничной реки Кара-Балта (соприкасающиеся территории Кыргызстана и Казахстана). По результатам исследований установлен уровень загрязненности пойменных почв и донных отложений реки Кара-Балта такими химическими элементами, как U, Sb, As, Th, Pb, Sc, Co, Cu, Mo, Zn, V, Sr, Ba, Cs. На основе расчетных показателей фактора загрязнения (CF), коэффициента обогащения (EF) и индекса геоаккумуляции (Igeo) установлено, что наибольший вклад в загрязненность почв и донных отложений водного бассейна р. Кара-Балта вносят Sb, As и Вг. На трех контрольных пунктах, в пробах воды водохранилищ региона обнаружено повышенное содержание U, B, Li, Sr, Mo, что связано с влиянием хвостохранилища Кара-Балтинского горнорудного комбината. Установлены также повышенные концентрации As, B, Ba, Co, Mn, Sb, V и Zn в районе устья р. Кара-Балта, впадающей в Тасоткельское водохранилище (Казахстан). Результаты исследований отражают влияние граничащей с бассейном реки урановорудной природно-техногенной геохимической провинции.

Ключевые слова: химические элементы, радионуклиды, почва, вода, донные отложения

DOI: 10.31857/S0016752523100035, **EDN:** QKCGPC

ВВЕДЕНИЕ

Техногенное загрязнение территории отходов горнодобывающей промышленности в современную эпоху стало одной из острых проблем экологической безопасности многих стран, в том числе и Кыргызстана. Радиоактивные отходы и токсичные вещества, хранящиеся в них, могут вызвать загрязнение окружающей природной среды (Быковченко и др., 2005; Васильев, 2006; Дженбаев и др., 2013; Торгоев, Чарский, 1998; Lespuh et al., 2013). Кара-Балтинское хвостохранилище является одним из наиболее потенциально опасных объектов в Кыргызстане. Наибольшую экологическую опасность для приграничной территории Казахстанско-Кыргызского сектора представляет хвостохранилище гидрометаллургического завода Кара-Балтинского горнорудного

комбината (КГРК), расположенного в пределах Западно-Чуйского месторождения подземных вод на расстоянии около 2–3 км к югу от города Кара-Балта с населением более 40 тыс. человек (Алехина и др., 2006; Омургазиева, Каулбекова, 2002; Nazarkulova et al., 2019). За время работы предприятия, начиная с 1956 г., на хвостохранилище заскладировано 296 млн т. переработанных урановых руд. В 1959 г. в результате водной эрозии произошла разгерметизация дамбы хвостохранилища, содержимое которого поступило в ирригационные сети и распространилось по орошаемым полям. В период 1997–2000 гг. учеными Кыргызстана были выполнены работы по изучению экологической оценки загрязнения грунтовых и подземных вод в районе хвостохранилища. Было установлено, что из хвостохранилища в водоносный горизонт поступает инфильтрат, имеющий большое содержание сульфатов, нитратов, токсичных элементов и естественных радионук-

¹ Статья продолжает тематику выпуска журнала, посвящённого биогеохимии и 160-летию ее основателя академика В.И. Вернадского, Том 68, Номер 10, 2023.

лидов. Основными причинами радиоактивного и химического загрязнения грунтовых и подземных вод в районе КГРК являются ухудшение качества гидроизоляции ложа хвостохранилища и прекращение перехвата загрязненных вод, осуществлявшегося с помощью сети скважин, пробуренных ниже данного сооружения. В результате за длительный период времени сформировался ореол загрязнения подземных вод с повышенным содержанием сульфатов и нитратов, который имел форму вытянутого на север (по направлению подземного потока в сторону границы с Казахстаном) языка, распространенного на расстояние до 15 км от хвостохранилища и на глубину до 100–120 м. В относительно короткий период наблюдений (1997–1999 гг.) было отмечено увеличение ширины данного ореола, а также продвижение его переднего фронта и максимума концентрации нитратов по направлению подземного потока на несколько километров. Радиоактивное загрязнение также распространилось на значительное расстояние. При этом специфика гидрогеологических условий в данной местности состоит в том, что на расстоянии 3–5 км севернее г. Кара-Балта подземные воды вступают в зону их неглубокого залегания и выклинивания на земную поверхность. Эта особенность, несомненно, создает угрозу химического и радиоактивного загрязнения вод трансграничной р. Кара-Балта (Усупаев и др., 2021; Solodukhin et al., 2016; Ермаков и др., 2018; Ma et al., 2019).

Учитывая изложенное, было принято решение о необходимости изучения уровня загрязненности объектов окружающей среды химическими элементами и радионуклидами в водном бассейне трансграничной реки Кара-Балта, включая сопредельные территории Кыргызстана и Казахстана. Научные исследования были выполнены в рамках международного проекта МНТЦ № TJ-2409 “Гидрохимический мониторинг и оценка рисков добычи полезных ископаемых и урановых хвостохранилищ в трансграничных речных бассейнах стран Центральной Азии: Таджикистан, Кыргызстан, Казахстан, Узбекистан”.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В соответствии со схемой, представленной на рис. 1, выполнены работы по отбору проб объектов окружающей среды (ООС) на 33 контрольных пунктах (КП) в бассейне трансграничной реки Кара-Балта (22 КП – на территории Кыргызстана, 11 КП – на территории Казахстана). Полевые работы на всех КП, включали в себя измерение географических координат, значений мощности экспозиционной дозы (МЭД), отбор проб (ООС), маркировку проб, а также фотографирование местности и рабочих процедур на отдельных КП. Определение координат выполнялось на каждом

обследуемом пункте с помощью спутникового GPS-приемника GARMIN etrex 30. Измерение значений МЭД проведено с использованием дозиметра-радиометра МКС-АТ1117М.

Пробы пойменной почвы с массой не менее 1.0 кг отбирались методом конверта вблизи берега реки, не подверженной паводкам и хозяйственной деятельности. В каждой из 5-ти точек, с помощью специального пробоотборника, был произведен отбор частных проб почвы из верхнего горизонта 0–5 см. Все частные пробы объединялись в единую общую пробу, которая тщательно квартовалась, помещалась в двойной полиэтиленовый пакет и маркировалась (ГОСТ 53123-2008, 2009).

Пробы донных отложений отбирались со дна реки на расстоянии в несколько метров от береговой линии вблизи точек отбора поверхностной воды. Отбор производился в 5 точках (с интервалом не менее 10 м, вдоль берега) с помощью специального пробоотборника. Объединенная из 5 точек проба тщательно квартовалась, высушивалась, помещалась в полиэтиленовый пакет, который размещался в специальном контейнере (Дженбаев, Калдыбаев, 2014 и др.).

Пробы воды были отобраны не менее, чем в 5-ти точках, на равном расстоянии друг от друга. Для этого выбирались места свободные от водорослей и других плавающих предметов. Отбор производился вброд, с глубины не менее 0.5 м. Каждая проба фильтровалась через мембранные фильтры 0.3 мкм, консервировалась из расчета 3 мл концентрированной HNO_3 на 1 л воды, герметично упаковывалась в пластиковые бутылки. Объем обобщенной пробы воды составлял 0.5 л (ГОСТ 31861-2012, 2019).

Для решения вопроса учета, хранения и движения проб была принята единая система кодирования всех отобранных проб. Маркировка отобранных проб содержала в себе информацию об объекте исследования (р. Кара-Балта – KB), месте отбора пробы, типе пробы. Код всех проб начинался с заглавных букв KG, что означает их принадлежность к Кыргызской Республики, KZ, принадлежность к Республике Казахстан. Следующие две буквы (при необходимости, одна или две цифры) обозначали объект исследования и номер контрольного пункта. Далее указывалась буква, которая определяла тип пробы и соответствовало: пробе отфильтрованной воды – WD (Water Dissolved), пробе донных отложений B (Bottom sediment), пробе почвы – S (Soil).

Определение элементного и радионуклидного составов отобранных проб было выполнено в Институте ядерной физики министерства энергетики Республики Казахстан (ИЯФ МЭ РК) следующими методами анализа:

- нейтроноактивационный анализ (НАА);
- рентгенофлуоресцентный анализ (РФА);

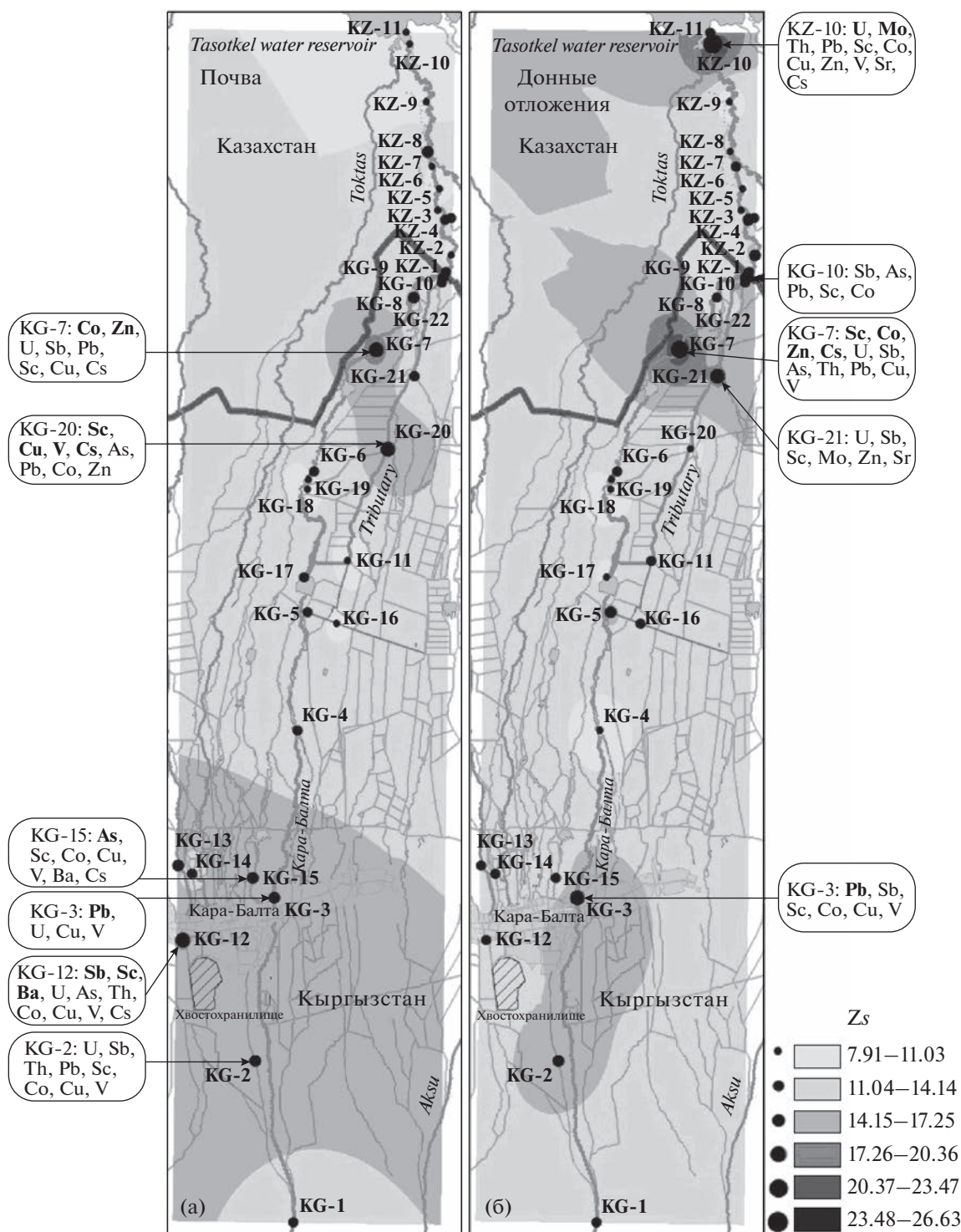


Рис. 1. Уровень загрязненности химическими элементами (U, Sb, As, Th, Pb, Sc, Co, Cu, Mo, Zn, V, Sr, Ba, Cs) пойменной почв (а) и донных отложений (б) на территории водного бассейна р. Кара-Балта.

- масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП);
- атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП);
- инструментальная гамма-спектрометрия (ИГС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследован уровень загрязненности пойменной почв и донных отложений на территории водного бассейна р. Кара-Балта следующими химическими элементами: U, Sb, As, Th, Pb, Sc, Co, Cu, Mo, Zn, V, Sr, Ba, Cs (рис. 1а, 1б). Численные

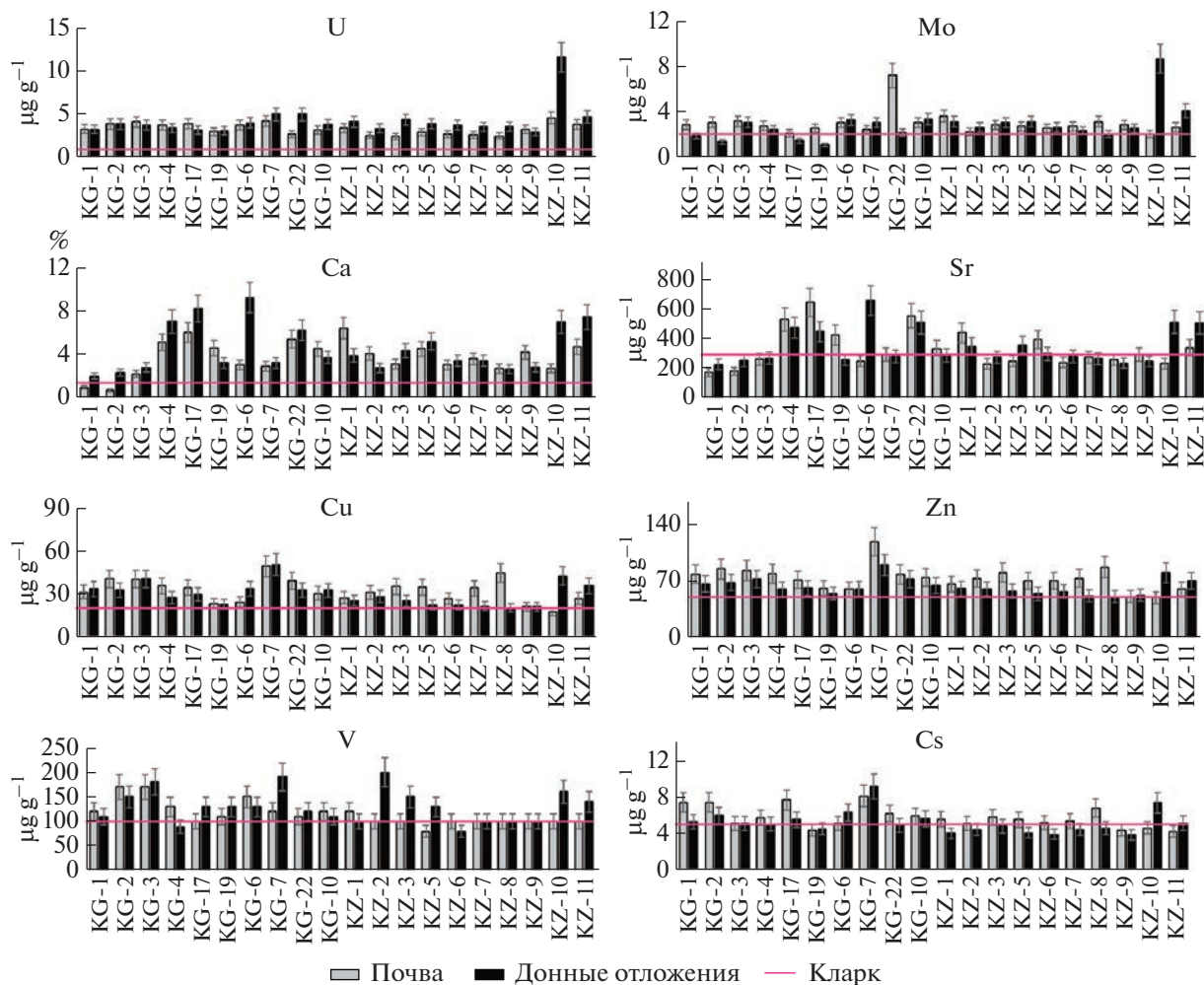


Рис. 2. Элементный состав проб пойменных почв и донных отложений бассейна р. Кара-Балта (территории Кыргызстана и Казахстана).

значения показателя загрязненности (Z_s) были вычислены по формуле:

$$Z_s = \left(\sum_{i=1}^n C_i \times \text{кларк}_i^{-1} \right) - (n - 1),$$

где n — число задействованных элементов, C_i — концентрация i -го элемента, кларк_i — кларк i -го элемента (Виноградов, 1957).

На территории Кыргызстана наблюдается два участка бассейна р. Кара-Балта с наиболее повышенным уровнем загрязненности данными химическими элементами: 1-ый участок — территория от гор Кыргызского хребта до г. Кара-Балта (KG-2, KG-3, KG-12, KG-15); 2-ой участок — близ границы с Казахстаном (KG-7, KG-20, KG-21). При этом, повышенная загрязненность на данных участках отмечается как в прибрежной части, так и в руслах реки и ее притоков. Это означает, что загрязнение на территории Кыргызстана имеет локальное происхождение. Уровень загряз-

ненности пойменных почв в бассейне р. Кара-Балта на территории Казахстана, заметно ниже, чем на территории Кыргызстана и имеет более однородный характер. Вместе с тем, обращает внимание следующая особенность: в устье реки (вблизи Тасоткельского водохранилища КП KZ-10) установлены максимальные, контрастно выделяющиеся, значения содержания в донных отложениях таких токсичных элементов, как Mo (8.7 мкг/г) и U (11.6 мкг/г). В этой же пробе донных отложений установлено повышенное содержание Ca, Cu, Zn, Cs, Sr и V (рис. 2).

Вероятнее всего, данные химические элементы, поступившие с водой в виде взвесей, выпали в осадок, из-за резкого снижения скорости течения воды в устье реки. На основе рассчитанных средних значений фактора загрязнения (CF) установлено повышенное содержание в лугово-аллювиальных почвах и донных отложениях следующих химических элементов (от большего к меньшему

Таблица 1. Значения CF и их интервалов для основных элементов-загрязнителей пойменных почв и донных отложений в бассейне трансграничной р. Кара-Балта

Почва						
Хим. элементы, территория	Sb	As	Br	Cs	Mo	Hf
Кыргызстан	$\frac{7.8}{6.1-10.3}$	$\frac{6.7}{4.7-11.4}$	$\frac{2.8}{0.8-16.8}$	$\frac{2.1}{1.5-3.0}$	$\frac{2.0}{1.3-4.8}$	$\frac{1.8}{1.2-2.5}$
Казахстан	$\frac{7.2}{5.4-10.0}$	$\frac{6.1}{4.2-7.2}$	$\frac{1.3}{0.4-1.9}$	$\frac{1.7}{1.4-2.3}$	$\frac{1.8}{1.3-2.4}$	$\frac{2.1}{1.8-3.0}$
Хим. элементы	Pb	Ba	U	Th	Zr	Ce
Кыргызстан	$\frac{1.6}{1.1-3.2}$	$\frac{1.3}{1.1-1.7}$	$\frac{1.3}{1.0-1.6}$	$\frac{1.2}{1.0-1.5}$	$\frac{1.1}{0.8-1.6}$	$\frac{1.1}{1.0-1.5}$
Казахстан	$\frac{1.5}{1.3-2.4}$	$\frac{1.5}{1.3-1.6}$	$\frac{1.2}{1.0-1.7}$	$\frac{1.2}{1.0-1.8}$	$\frac{1.2}{1.0-1.4}$	$\frac{1.2}{1.0-2.0}$
Донные отложения						
Хим. элементы, территория	Sb	As	Br	Cs	Mo	Hf
Кыргызстан	$\frac{7.9}{5.6-11.3}$	$\frac{7.0}{4.2-10.9}$	$\frac{2.4}{0.1-12.1}$	$\frac{1.9}{1.2-3.1}$	$\frac{1.8}{0.7-3.0}$	$\frac{1.9}{1.3-3.0}$
Казахстан	$\frac{9.2}{6.1-12.3}$	$\frac{7.0}{6.1-9.0}$	$\frac{0.6}{0.1-2.9}$	$\frac{1.5}{1.3-2.5}$	$\frac{2.2}{1.3-5.1}$	$\frac{2.2}{1.6-3.4}$
Хим. элементы, территория	Pb	Ba	U	Th	Zr	Ce
Кыргызстан	$\frac{1.4}{0.9-3.0}$	$\frac{1.3}{1.1-1.7}$	$\frac{1.6}{1.2-2.4}$	$\frac{1.2}{1.0-1.8}$	$\frac{1.1}{0.9-1.9}$	$\frac{1.2}{0.9-1.5}$
Казахстан	$\frac{1.3}{0.8-1.6}$	$\frac{1.5}{1.0-1.9}$	$\frac{1.7}{1.1-4.3}$	$\frac{1.3}{1.0-1.8}$	$\frac{1.2}{0.8-1.9}$	$\frac{1.2}{0.9-2.0}$

Примечания. В числителе среднее значение CF , в знаменателе предел колебаний CF .

значению CF): Sb, As, Hf, Mo, Br, Cs, Pb, Ba, Th, U, Zr. В табл. 1 приведены средние значения CF , соответствующие 12-ти элементам) и их интервалы для почв и донных отложений р. Кара-Балта на территории Кыргызстана и Казахстана. Численные значения фактора загрязнения CF были вычислены по следующей формуле:

$$CF_i = C_i/B_i,$$

где C_i — это концентрация химического элемента в исследуемом объекте; B_i — фоновая концентрация элемента в регионе (Дженбаев, Мурсалиев, 2012). Шкала CF включает следующую градацию: $CF < 1$ — низкое загрязнение, $1 < CF \leq 3$ — умеренное загрязнение, $3 < CF \leq 6$ — значительное загрязнение, $6 < CF$ — очень высокое загрязнение.

При интерпретации полученных экспериментальных данных нами были использованы значения кларков в почве по А.П. Виноградову (Виноградов, 1957). Из табл. 1 следует, что наибольшие значения CF соответствуют Sb и As. Все значения

данного показателя для сурьмы в почвах Кыргызстана больше 6 и подпадают в категорию “Очень высокое загрязнение”. К этой же категории относятся значения CF для Sb в почве на 9 КП в Казахстане. На 2 КП в Казахстане значение показателя CF для Sb больше 3, что соответствует определению “Значительное загрязнение”. Для Sb в донных отложениях распределение показателя CF имеет следующий вид: в Кыргызстане $CF > 6$ — на 20 КП, $3 < CF < 6$ — на 2 КП; в Казахстане $CF > 6$ на всех 11 КП.

Распределение мышьяка в почве соответствует следующему: в Кыргызстане $CF > 6$ — на 14 КП, $3 < CF < 6$ — на 8 КП; в Казахстане $CF > 6$ — на 7 КП, $3 < CF < 6$ — на 4 КП. В донных отложениях данный химический элемент распределен следующим образом: в Кыргызстане $CF > 6$ на 20 КП, $3 < CF < 6$ — на 2 КП, в Казахстане $CF > 6$ на всех 11 КП.

Максимальные значения CF для Sb установлены в следующих пробах почвы (S) и донных отло-

жений (В): KG-12S (10.3), KG-6S (10.2); KZ-8S (10.0); KG-3B (11.3), KG-7B (10.7), KG-21B (10.2); KZ-10B (10.0). Максимальные значения CF для As соответствуют следующим КП: KG-15S (11.4), KG-12S (9.3); KG-11B (12.8), KG-7B (10.9), KG-10B (10.6), KZ-2B (9.0). К изложенному следует добавить, что максимальное значение показателя CF установлено для Вг в пробах KG-20S (16.8) и KG-14B (12.1). Для отдельных химических элементов показатель $3 < CF < 6$ соответствует следующим пробам: Вг — KG-13S (5.6), KG-22S (3.5), KG-15S (3.1), KG-16B (5.3), KG-19B (4.6), KG-22B (4.6); Мо — KG-22S (4.8), KZ-10B (5.8); Hf — KZ-4B (3.1), KZ-6B (3.4); Cs — KG-7B (3.1); U — KZ-10B (4.3). Все остальные значения показателя CF соответствуют категориям “Низкое загрязнение”, либо “Умеренное загрязнение”.

Численные значения коэффициента обогащения EF были вычислены по следующей формуле: $EF = CF_i / CF_{Fe}$. Данный индекс определяется с использованием значения концентрации одного из наиболее распространенных металлов (Al, Fe, Mn, Ti, Sc) в качестве стандарта для сравнения. В большинстве случаев в этих целях используют Fe. EF является показателем накопления химических элементов в исследуемых объектах. Шкала EF включает следующую градацию: $EF < 2$ — нет накопления, $2 < EF < 5$ — от отсутствия до среднего накопления, $5 < EF < 20$ — среднее накопление, $20 < EF < 40$ — от среднего до большого накопления, $EF > 40$ — очень большое накопление (Алексенко и др., 2013).

На основе расчетных значений коэффициента обогащения EF установлено, что максимальные величины данного показателя соответствуют As в пробе донных отложений KG-11B (22.7) и Вг в пробе почвы KG-20S (20.6). Эти значения подпадают в категорию “От средних до больших накоплений”. Следует отметить также, что значению показателя $5 < EF < 20$ “Среднее накопление” соответствуют практически все значения концентрации As и Sb в изученных пробах почвы и донных отложений (за исключением 1 пробы KG-14B). Кроме того, в эту же категорию по содержанию Вг подпадают 3 пробы почвы и 6 проб донных отложений, отобранных на территории Кыргызстана, а также 1 проба почвы (по содержанию Hf) и 1 проба донных отложений (по содержанию Мо), отобранные на территории Казахстана. Все остальные значения этого показателя EF соответствуют категориям “Нет накопления”, либо “От отсутствия до средних значений накопления”.

Численные значения индекса геоаккумуляции $Igeo$ были вычислены по следующей формуле:

$$Igeo = \lg 2 (Ci / 1.5Bi),$$

где Ci — концентрация химического элемента в исследуемом объекте; Bi — фоновая концентра-

ция элемента в регионе; 1.5 — коэффициент, используемый для компенсации возможных вариаций литологического характера данной местности. Шкала $Igeo$ включает следующую градацию: $Igeo \leq 0$ — отсутствие геоаккумуляции, $0 < Igeo < 1$ — от отсутствия до умеренного содержания, $1 < Igeo < 2$ — умеренное содержание, $2 < Igeo < 3$ — от среднего до значительного содержания, $4 < Igeo < 5$ — от значительного до очень значительного содержания, $5 < Igeo$ — очень высокое содержание (Алексенко и др., 2013).

Среди расчетных значений индекса геоаккумуляции наибольшее внимание привлекают As, Sb и Вг. Максимальные величины данного показателя, соответствующие категории $3 < Igeo < 4$ “Высокое содержание” установлены для Вг в пробах KG-20S (3.5) и KG-14B (3.01), а также для As в пробе KG-11B (3.1). Подавляющее большинство остальных значений для As и Sb соответствуют категории $2 < Igeo < 3$ “От среднего до высокого содержания (отдельные из них соответствуют категории $1 < Igeo < 2$ “Среднее содержание”)). Следует отметить также, что в категорию “Среднее содержание”, обусловленную другими элементами, входят следующие пробы почвы и донных отложений: Вг — KG-15S (1.05), KG-22S (1.2), KG-5B (1.4), KG-13B (1.6), KG-16B (1.8), KG-19B (1.6), KG-22B (1.6); Мо — KG-22S (1.7). Все остальные значения этого показателя $Igeo$ соответствуют категориям “Не содержат геоаккумуляции”, либо “От отсутствия до среднего содержания”.

Для оценки суммарного загрязнения, с учетом вклада нескольких элементов, использовался “Индекс нагрузки загрязнения (PLI)”:

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \cdot CF_2 \cdot \dots \cdot CF_n},$$

где n — количество используемых элементов. Шкала PLI включает следующую градацию: $PLI < 1$ — отсутствие загрязнения, $1 < PLI < 2$ — умеренное загрязнение, $2 < PLI < 3$ — от среднего до высокого загрязнения, $3 < PLI$ чрезвычайно высокое загрязнение (Алексенко и др., 2013).

На основе полученных нами значений PLI установлено, что наибольшие значения этого показателя наблюдаются в пробах KG-20S (2.2) и KG-14B (2.6). Уровень загрязнения этих проб соответствует категории $2 < PLI < 3$ “От среднего до высокого загрязнения”. Все остальные значения данного показателя находятся в интервале $1 < PLI < 2$ “Умеренное загрязнение”. Среди них можно отметить следующие пробы, которым соответствуют относительно высокие значения PLI: KG-13S (1.96), KG-15S (1.86), KG-7S (1.83); KG-6B (1.98), KZ-4B (1.93), KZ-10B (1.91).

Таким образом, на основе показателей CF , EF и $Igeo$ установлено, что среди всех изученных химических элементов, наибольший вклад в загрязненность пойменных почв и донных отложений

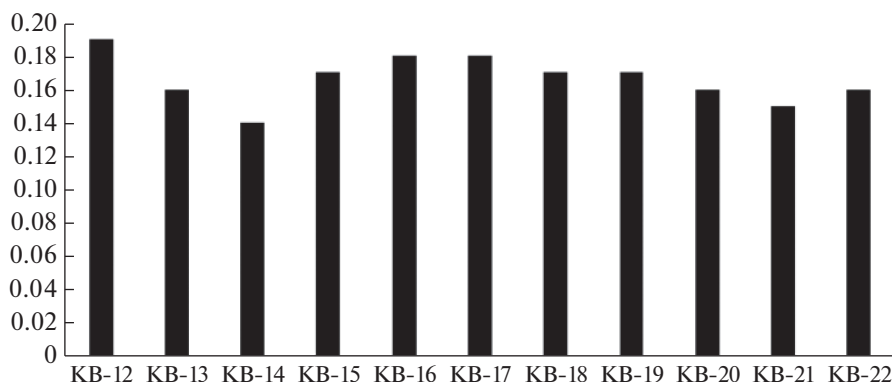


Рис. 3. Уровень мощности экспозиционной дозы (мкЗв/ч) в бассейне реки Кара-Балта (территория Кыргызстана, 2021 г.).

водного бассейна трансграничной р. Кара-Балта вносят Sb, As и Br. Среди данных элементов наиболее опасными являются As (1-й класс опасности) и Sb (2-й класс опасности). По распределению наиболее значимых элементов-загрязнителей (As, Sb, Br, Cs, Mo, Hf, Pb, U, Ba, Th) в почве и донных отложениях на территории водного бассейна р. Кара-Балта установлены средние значения их концентрации в почве и донных отложениях на территориях Кыргызстана и Казахстана, отдельно. Результаты представлены в табл. 2.

Из полученных данных следует, что содержание большинства токсичных элементов в береговой почве на территории Кыргызстана заметно выше, чем на территории Казахстана. Исключение составляют Hf и Ba, содержание которых в почве выше (на 15–19%) на территории Казахстана. В донных отложениях содержание Br, Cs и Pb выше в Кыргызстане, а Sb, Mo, Hf, U и Ba (на 10–30%) – в Казахстане. По-видимому, загрязнение донных отложений р. Кара-Балта на территории Казахстана такими химическими элементами, как молибден, сурьма и уран обусловлено поступлением их по руслу реки из Кыргызстана.

Мощность экспозиционной дозы радиационного фона по гамма-излучению в отдельных точках бассейна р. Кара-Балта варьирует в пределах 0.14–0.19 мкЗв/ч (рис. 3). Согласно Закону Техническому регламенту Кыргызской Республики “О радиационной безопасности” мощность дозы гамма-излучения на прилегающей территории от природных источников для населения не должна превышать 0.3 мкЗв/ч.

Методом инструментальной гамма-спектрометрии установлен радионуклидный состав проб почвы и донных отложений, отобранных в бассейне р. Кара-Балта (Буркутбаев, 2006, МАГАТЭ). В общей сложности выполнен анализ 66 проб на территории Кыргызстана (44 пробы), и Казахстана (22 проб). На основе полученных данных об удельной активности естественных радионуклидов (ЕРН) ^{226}Ra , ^{232}Th (^{228}Ac) и ^{40}K в пробах пойменных почв и донных отложений рассчитаны значения мощности поглощенной дозы (МПД) на всех обследованных КП. Расчеты выполнены в соответствии с рекомендациями научного комитета ООН по действию атомной радиации (UNSCEAR). В табл. 3 представлены средние значения МПД на территории всего трансгранич-

Таблица 2. Средние значения концентраций наиболее значимых элементов-загрязнителей в водном бассейне р. Кара-Балта на территориях Кыргызстана и Казахстана (мкг/г)

Страна	As	Sb	Br	Cs	Mo	Hf	Pb	U	Ba	Th
Почвы										
KG	12.1 ± 1.2	1.6 ± 0.1	6.9 ± 3.6	6.4 ± 0.6	3.0 ± 0.5	5.3 ± 0.4	19.8 ± 2.9	3.6 ± 0.2	540 ± 29.8	11.6 ± 0.5
KZ	10.9 ± 1.16	1.44 ± 0.17	3.34 ± 1.06	5.22 ± 0.44	2.64 ± 0.29	6.34 ± 0.66	18.6 ± 3.17	3.10 ± 0.40	623 ± 28.8	11.8 ± 1.28
KG/KZ	1.11	1.09	2.08	1.23	1.15	0.84	1.07	1.15	0.87	0.98
Донные отложения										
KG	12.6 ± 1.8	1.6 ± 0.1	5.9 ± 3.0	5.6 ± 0.5	2.6 ± 0.5	5.7 ± 0.6	17.7 ± 2.6	4.2 ± 0.5	569 ± 31.8	11.6 ± 0.9
KZ	12.6 ± 1.00	1.85 ± 0.21	1.58 ± 1.48	4.62 ± 0.62	3.37 ± 1.14	6.46 ± 1.22	16.2 ± 1.86	4.58 ± 1.46	628 ± 65.2	12.3 ± 1.25
KG/KZ	1.00	0.85	3.73	1.22	0.78	0.88	1.09	0.91	0.91	0.95

Таблица 3. Средние значения и интервалы мощности поглощенной дозы в трансграничном бассейне р. Кара-Балта, нГр ч⁻¹

Объект исследования	Кыргызстан	Казахстан	Весь бассейн
Пойменные почвы	$\frac{82.9}{67.1-103}$	$\frac{78.4}{72.2-87.0}$	$\frac{81.4}{67.1-103}$
Донные отложения	$\frac{82.5}{70.6-99.8}$	$\frac{78.7}{69.6-99.0}$	$\frac{81.2}{69.6-99.8}$

ного бассейна р. Кара-Балта, рассчитанные по данным, полученным в результате анализа всех проб пойменных почв и донных отложений методом ИГС. Приведены также и соответствующие интервалы значений МПД. Результаты расчетов, выполненных на основе данных анализа лугово-аллювиальных почв и донных отложений практически полностью соответствуют друг другу. Все полученные средние значения МПД заметно превышают среднемировое значение МПД для ЕРН (60 нГр ч⁻¹): весь бассейн — на 35%, Кыргызстан — на 38%, Казахстан — на 31%. Это вполне объяснимо, поскольку значительная часть изучаемого бассейна находится на территории урановорудной провинции. Вместе с тем, следует отметить, что все полученные значения МПД существенно уступают соответствующему санитарному нормативу (300 нГр ч⁻¹). Даже максимальное значение МПД (103 нГр ч⁻¹) в 3 раза ниже этого норматива. Отсюда следует, что радиационная ситуация на территории трансграничного водного бассейна р. Кара-Балта является нормальной и не представляет опасности для здоровья людей, проживающих в этой местности.

Методами МС-ИСП и АЭС-ИСП установлен химический состав 33-х проб воды, отобранных в бассейне р. Кара-Балта по 16-ти химическим элементам: As, B, Ba, Ca, Co, Cr, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Sb, Sr, U, V. На основе полученных данных в виде гистограмм построены графики, отражающие распределение изученных элементов в водах русла р. Кара-Балта (рис. 4). Путем сравнения полученных данных с соответствующими каждому из данных элементов значениями кларка (Войткевич и др., 1990), и ПДК установлено, что наибольший интерес представляют U (химический элемент 1-го класса опасности), а также As, B, Ba, Li, Mo, Sr (химические элементы 2-го класса опасности). На территории Кыргызстана такие химические элементы как B, K, Li, Mg, Mo, Sr, U имеют одинаковый характер распределения. В воде р. Кара-Балта — от гор Кыргызского хребта до местности возле границы с Казахстаном происходит плавное повышение их концентрации.

Известно, что в советский период времени выращивание сельхозпродукции на территории Чуйской долины проводилось с интенсивным использованием минеральных удобрений, многие из которых имели повышенное содержание токсичных примесей. Вероятнее всего, выщелачивание данных химических веществ являлось причиной загрязнения водного бассейна.

Среди других особенностей обращает на себя внимание повышенная концентрация Са (63.9 мг кг⁻¹) и Ва (130 мг кг⁻¹) в воде на контрольном пункте КГ-3, расположенном близко к территории горнорудного комбината по переработке урана “Кара-Балта” (рис. 5).

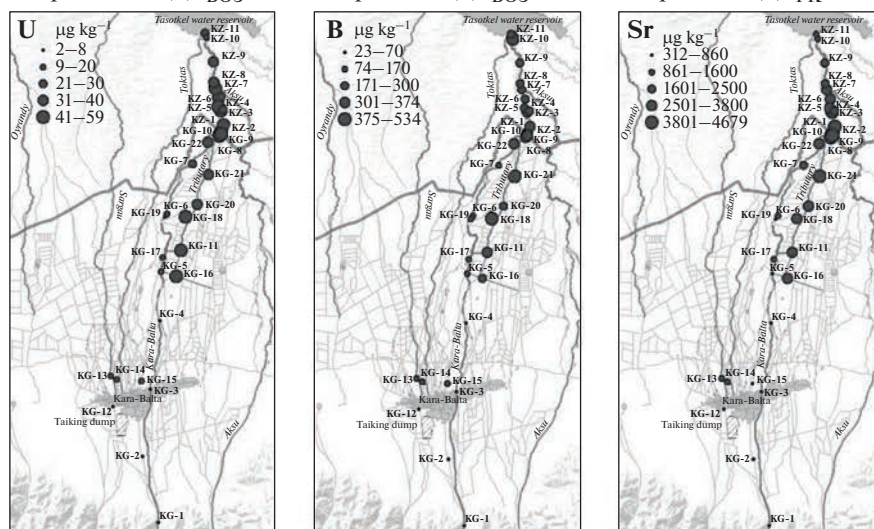
Кроме того, можно отметить повышенное содержание As на отдельных контрольных пунктах основного русла р. Кара-Балта (до 8.3 мкг кг⁻¹) и на притоках (11.2 мкг кг⁻¹). Основной причиной загрязнения мышьяком, вероятно, является выход на дневную поверхность подземных вод по артезианским скважинам.

На территории Казахстана большинство изученных элементов (Са, К, Li, Mg, Мо, Sr, U) тоже имеют одинаковый характер распределения в водной системе рек Кара-Балта — Аксу. Наиболее загрязненными являются воды р. Кара-Балта на 3-х контрольных пунктах (KZ-1, KZ-2, KZ-3), расположенных близко к границе. На этих же КП наблюдается и повышенное содержание в воде бора.

Таким образом, установлено, что на территорию Казахстана по руслу трансграничной р. Кара-Балта поступают воды, загрязненные такими химическими элементами как, B, Li, Mo, Sr, U. Следует также особо отметить, повышенные концентрации в воде As, B, Ba, Co, Mn, Sb, Mo, V в устье р. Кара-Балта (KZ-10) и в бухте Тасоткельского водохранилища (KZ-11). В водах двух водохранилищ (KG-13, KG-14), расположенных относительно близко (7–7.5 км) к северу от хвостохранилища КГРК “Кара-Балта”, обнаружены повышенное содержание Мо (рис. 6). Из литературных источников известно, что вся территория КГРК “Кара-Балта” значительно загрязнена молибденом (Solodukhin, et al., 2016).

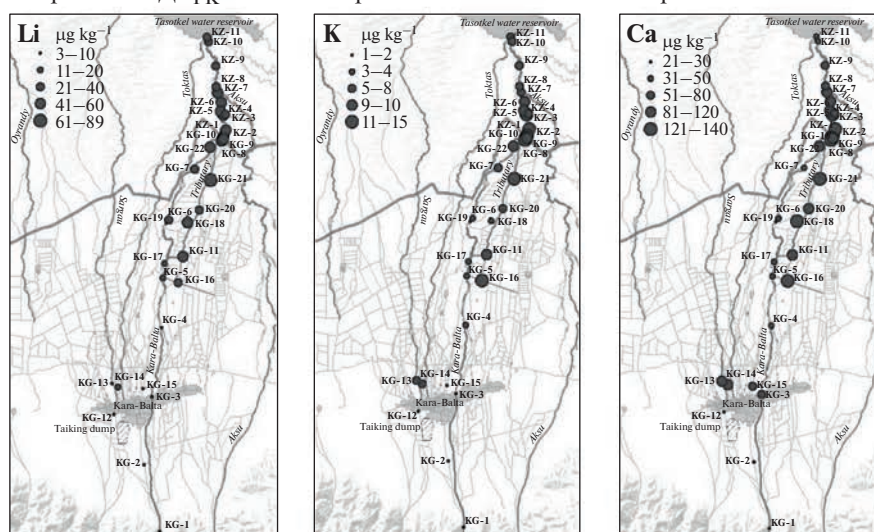
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследований установлен уровень загрязненности пойменных прибрежных почв и донных отложений водного бассейна трансграничной р. Кара-Балта. Рассчитаны средние значения концентраций химических элементов как в почвах, так и в донных отложениях на всей протяженности р. Кара-Балта — от гор Кыргызского хребта до Тасоткельского водохранилища. При сопоставлении полученных средних значений концентраций изученных элементов с соответствующими им значениями кларка (Войткевич и др.,

Кларк – 0.24 ПДК_{ВОЗ} – 30 Кларк – 18 ПДК_{ВОЗ} – 2400 Кларк – 60 ПДК_{РК} – 7000

 Кларк – 2.5 ПДК_{РК} – 30

Кларк – 1.3

Кларк – 10.4


 Кларк – 1.0 ПДК_{РК} – 100

 Кларк – 1.7 ПДК_{ВОЗ} – 10

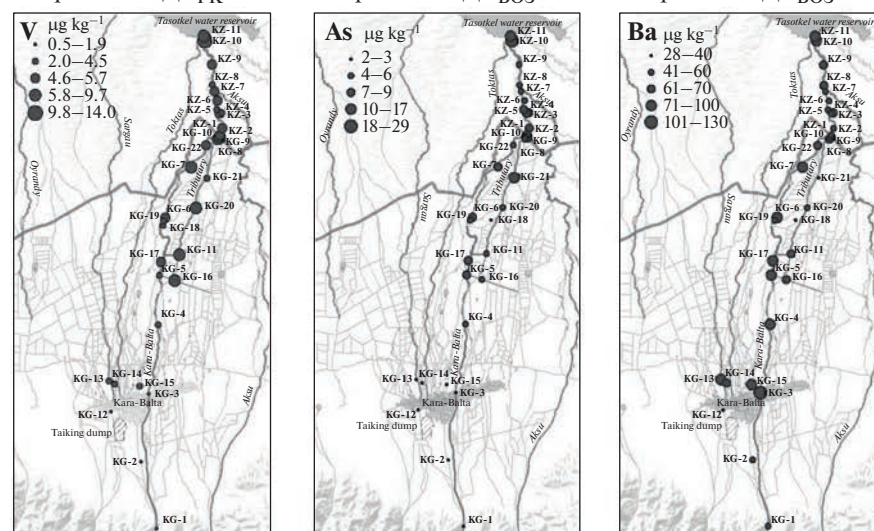
 Кларк – 60 ПДК_{ВОЗ} – 700


Рис. 4. Элементный состав проб воды бассейна р. Кара-Балта на территории Кыргызстана и Казахстана.

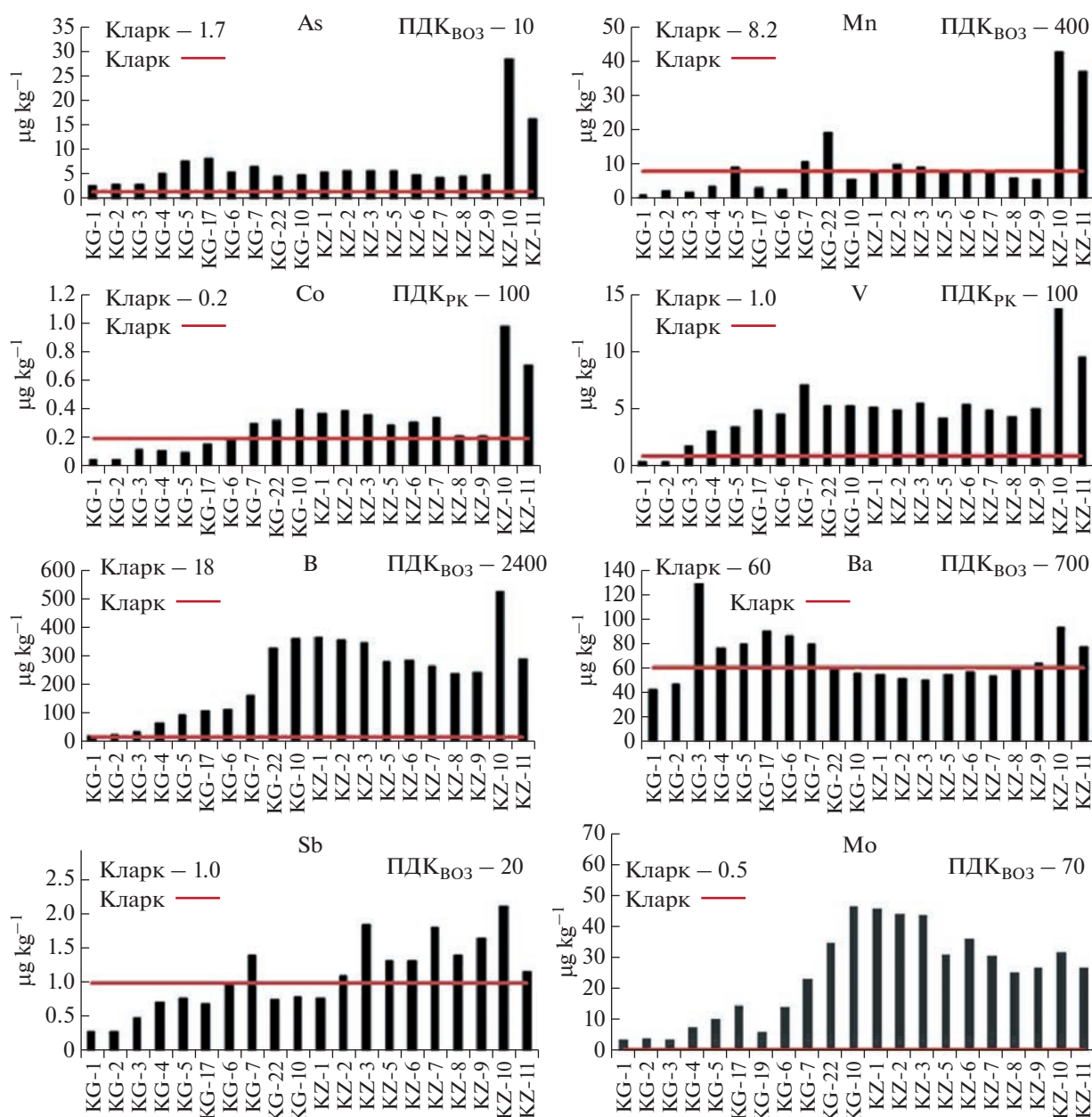


Рис. 5. Содержание химических элементов, образующих токсичные соединения, в пробах воды, отобранных в русле р. Кара-Балта на территориях Кыргызстана и Казахстана.

1990), определено повышенное (в 1.2–4.3 раза) содержание в почвах и донных отложениях следующих химических элементов: U, Sb, Ca, As, Na, Pb, Th, Sc, Co, K, Cu, Mo, Zn, V, Sr, Ba, Cs. С экологической точки зрения, их необходимо рассматривать как загрязнители побережья и донной части трансграничной реки. Среди них особое внимание обращают на себя внимание такие химические элементы, как U, Sb и As. Содержание большинства элементов-загрязнителей (U, Sb, Ca, As, Pb, Sc, Co, Cu, Zn, Mo, Ni, Cs) в пойменных почвах на территории Кыргызстана заметно

(на 8–20%) выше, чем на территории Казахстана. В донных отложениях содержание Ca, As, Pb, Sc, Co, Cu, Zn, Cs выше (на 10–33%) в Кыргызстане, а Na, Mo, Sb, U, Ba (на 11–30%) – в Казахстане. Установленные особенности позволяют сделать заключение о том, что загрязнение донных отложений р. Кара-Балта на территории Казахстана такими химическими элементами, как молибден, сурьма и уран обусловлено поступлением их с водами по руслу реки из Кыргызстана.

На территории Кыргызстана многие из изученных химических элементов (B, K, Li, Mg, Mo,

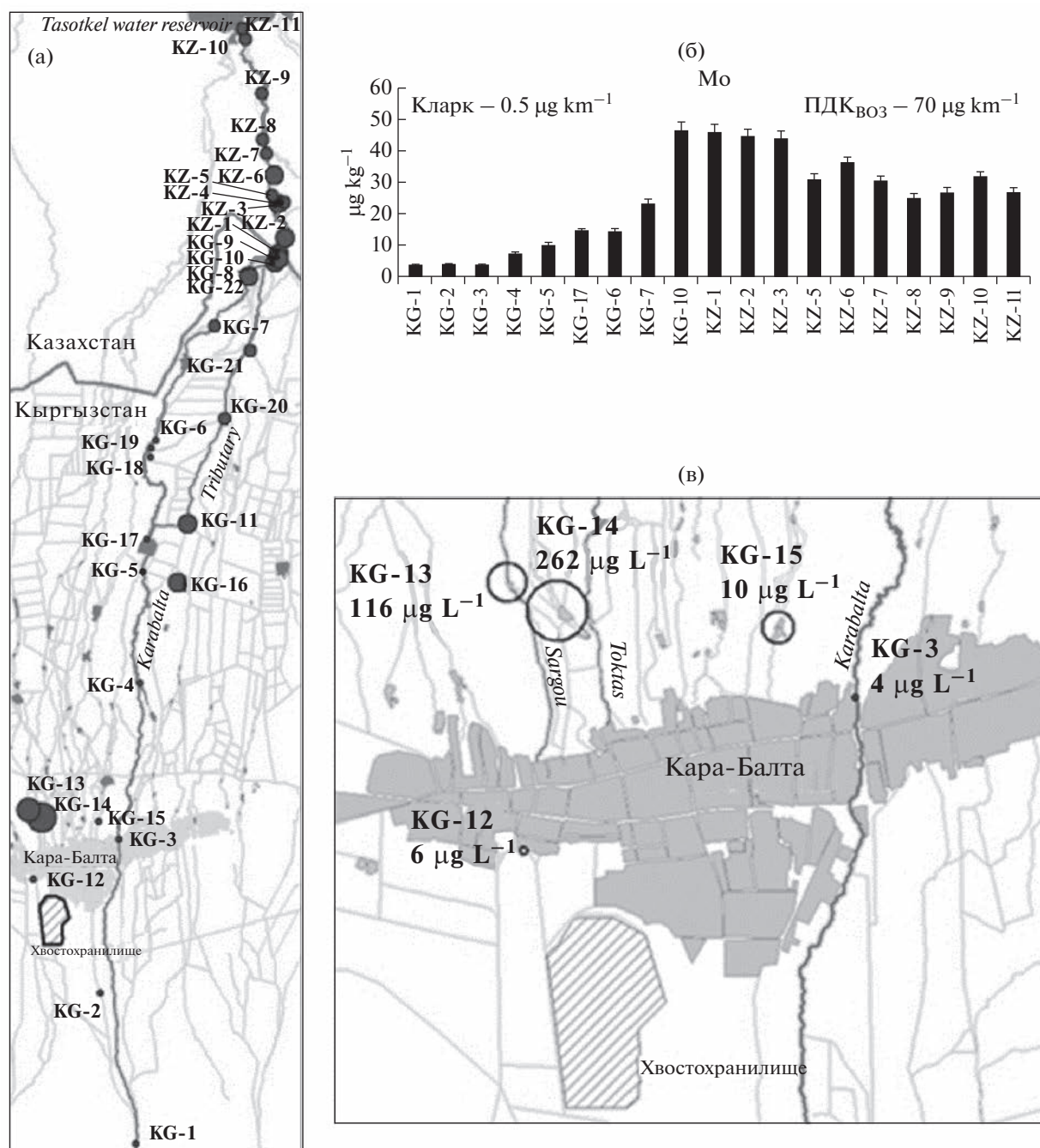


Рис. 6. Молибден в водах бассейна р. Кара-Балта (а), в воде вдоль русла р. Кара-Балта (б), в воде близ г. Кара-Балта (в).

Sr, U) имеют одинаковый характер распределения в водах р. Кара-Балта — от гор Кыргызского хребта до местности возле границы с Казахстаном происходит плавное повышение их концентрации. Результаты проведенных отражают влияние урановорудной природно-техногенной геохимической провинции на миграцию комплекса микрокомпонентов с водами и взвесями трансграничной р. Кара-Балта

ВЫВОДЫ

1. Радиационная ситуация на территории трансграничного водного бассейна реки Кара-Балта не представляет опасности для биоты экосистем и здоровья местного населения.
2. В пойменных почвах и донных отложениях бассейна трансграничной реки Кара-Балта установлено повышенное содержание ряда химиче-

ских элементов: U, Sb, Ca, As, Na, Pb, Th, Sc, Co, K, Cu, Mo, Zn, V, Sr, Ba, Cs. Содержание большинства из них на территории Кыргызстана выше, чем на территории Казахстана.

3. Содержание Mo, Sb, U в водах трансграничной реки Кара-Балта на территории Кыргызстана имеет равномерный региональный характер распределения до границы с Казахстаном, где происходит плавное повышение их концентрации, обусловленное поступлением по руслу реки из Кыргызстана.

4. Мозаичный характер распределения ряда химических элементов можно объяснить тем, что значительная часть бассейна трансграничной реки Кара-Балта находится в зоне урановорудной природно-техногенной геохимической провинции.

Авторы статьи искренне благодарны научному редактору — д. б. н., профессору В.В. Ермакову и рецензентам за замечания и корректировку рукописи.

Благодарны за финансовую поддержку международного проекту МНТЦ № ТЖ-2409 “Гидрохимический мониторинг и оценка рисков добычи полезных ископаемых и урановых хвостохранилищ в трансграничных речных бассейнах стран Центральной Азии: Таджикистан, Кыргызстан, Казахстан, Узбекистан”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.А., Панин М.С., Дженбаев Б.М. (2013) *Геохимическая экология*. Бишкек: Илим. 310 с.
- Алехина В.М., Васильев И.А., Идрисова С.И. (2006) *Количественная оценка наличия техногенного урана в хвостохранилище КГРК. Радиоэкологические и смежные проблемы уранового производства*. Бишкек: Илим, 156-162.
- Буркутбаев М.М. (2006) *Основы гамма-спектрометрического анализа*. Алматы: КазНУ. 48 с.
- Быковченко Ю.Г., Быкова Э.И., Белеков Т.Б. (2005) *Техногенное загрязнение ураном биосферы Кыргызстана*. Бишкек: Алтын тамга, 171 с.
- Васильев И.А. (2006) *Радиоэкологические проблемы уранового производства*. Бишкек: Илим, 107 с.
- Виноградов А.П. (1957) *Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах*. Москва: АН СССР. 219 с.
- Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. (1990) *Справочник по геохимии*. Москва: Недра. 480 с.
- ГОСТ 31861-2012. (2019) Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ., 31 с.
- ГОСТ 53123-2008. (2009) Качество почвы. Отбор проб. М.: Стандартинформ., 60 с.
- Дженбаев Б.М., Калдыбаев Б.К. (2014) *Отбор проб и пробоподготовка для определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды*. Бишкек: Илим, 35 с.
- Дженбаев Б.М., Калдыбаев Б.К., Жолболдиев Б.Т. (2013) Проблемы радиоэкологии и радиационной безопасности бывших урановых производств в Кыргызстане. *Радиационная биология. Радиоэкология*. **53**(4), 428-431.
- Дженбаев Б.М., Мурсалиев А.М. (2012) *Биогеохимия природных и техногенных экосистем Кыргызстана*. Бишкек: Илим, 404 с.
- Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Сафонов В.А. (2018) *Биогеохимическая индикация микроэлементозов*. М.: издание РАН, 386 с.
- Закон Кыргызской Республики Технический регламент “О радиационной безопасности” № 224, Министерство Юстиции, Кыргызская Республика, 2011.
- Омургазиева Ч.М., Каулбекова А.А. (2002) Влияние радиоактивного загрязнения на почвенные микроорганизмы в зоне Кара-Балтинского уранового хвостохранилища. *Исследование живой природы Кыргызстана*. **1**, 52-56.
- Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования № 201, Министерство Юстиции, Кыргызская Республика, 2016.
- Санитарно-эпидемиологические требования к источникам воды, питьевому водоснабжению, местам культурно-бытового водопользования и безопасности водных объектов Республики Казахстан № 209, Министерство национальной экономики, Республика Казахстан, 2015.
- Торгоев И.А., Чарский В.П. (1998) *Экологические последствия добычи радиоактивных руд в Кыргызстане*. Бишкек: ОЦЭИ, 55 с.
- Усупаев Ш.Е., Каримов А.А., Мамбеталиев Э. (2021) Геориски в бассейнах рек Кара-Балта и Зеравшан (Кыргызстан, Таджикистан). *Известия ВУЗов Кыргызстана*. **2**, 16-21.
- Lespukh E., Stegnar P., Usabalieva A., Solomatina A., Tolongutov B., Beishenkulova R. (2013) Assessment of the radiological impact of gamma and radon dose rates at former U mining sites in Kyrgyzstan. *Environ. Radioact.* **123**, 28-36.
- Ma L., Abuduwaili J., Li Y., Abdyzhapar uulu S., Mu S. (2019) Hydrochemical Characteristics and Water Quality Assessment for the Upper Reaches of Syr Darya River in Aral Sea Basin, Central Asia. *Water*. **11**(9), 1-16.
- Nazarkulova S., Burkutbayev M., Nursapina N. (2019) Species of Uranium of the Kamyshanovskoe Deposit (Kyrgyzstan). *Int. J. Biol. Chem.* **12**(2), 116-121.
- Solodukhin V., Poznyak V., Kabirova G., Ryazanova L., Lennik S., Liventsova A., Bychenko A., Zheltov D. (2016) Radionuclides and toxic chemical elements in the transboundary “Kyrgyzstan–Kazakhstan” rivers. *Radioanal. Nucl. Chem.* **2**(309), 115-124.
- WHO. *Guidelines for Drinking Water Quality*. 2017, 631 p.