

ISSN 0016-7525

Том 68, Номер 12

Декабрь 2023



# ГЕОХИМИЯ



[www.sciencejournals.ru](http://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 12, 2023

---

---

Изотопные (Sr–Nd) свидетельства гетерогенности источника вещества магматических пород щелочно-карбонатитового массива Одихинча (Маймеча-Котуйская провинция, Сибирь) <i>Ю. А. Костицын, А. Р. Цховребова, И. Т. Расс, М. О. Аносова</i>	1219
Особенности изотопного состава стронция и неодима в закалочных стеклах базальтов Срединно-Атлантического хребта, 12°–31° с.ш. <i>А. Р. Цховребова, В. В. Шабыкова, С. А. Силантьев, А. И. Буйкин</i>	1241
Петрогенные, летучие, рудные и редкие элементы в магматических расплавах главных геодинамических обстановок земли. I. Средние содержания <i>В. Б. Наумов, В. А. Дорофеева, А. В. Гирнис</i>	1253
Термическое и термохимическое изучение таумасита <i>Ю. Д. Гриценко, М. Ф. Вигасина, Л. В. Мельчакова, Л. П. Огородова, Д. А. Ксенофонтов, С. К. Дедушенко</i>	1273
Верхнерифейские и нижнепалеозойские кварцитопесчаники Приполярного Урала: геохимические характеристики, источники сноса и условия формирования <i>Н. Ю. Никулова</i>	1284
Загрязнение атмосферы от хранилищ отходов добычи и переработки вольфрам-молибденовых руд <i>А. М. Плюснин, Ю. С. Воронина, А. В. Украинцев, М. К. Чернявский, Е. Г. Перязева, Е. П. Чебыкин</i>	1295
Эколого-геохимическая оценка снежного покрова в районе воздействия апатит-нефелинового производства кольского полуострова <i>В. А. Даувальтер, С. С. Сандимиров, Д. Б. Денисов, М. В. Даувальтер, Э. И. Слуковский</i>	1312

---

---



## ИЗОТОПНЫЕ (Sr–Nd) СВИДЕТЕЛЬСТВА ГЕТЕРОГЕННОСТИ ИСТОЧНИКА ВЕЩЕСТВА МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТИТОВОГО МАССИВА ОДИХИНЧА (МАЙМЕЧА-КОТУЙСКАЯ ПРОВИНЦИЯ, СИБИРЬ)

© 2023 г. Ю. А. Костицын<sup>a</sup>, \*, А. Р. Цховребова<sup>a</sup>, И. Т. Расс<sup>b</sup>, М. О. Аносова<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, геохимии и минералогии (ИГЕМ) РАН,  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: kostitsyn@geokhi.ru

Поступила в редакцию 10.06.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 02.08.2023 г.

Исследованы представительные образцы магматических пород, слагающих второй по величине в Маймеча-Котуйской провинции типичный кольцевой щелочно-ультраосновной массив с карбонатами Одихинчу. Для сравнения определены также Sr–Nd изотопные значения траппов арыд-жангской свиты и вмещающих доломитов. Rb–Sr изотопная система флогопита и кальцита из карбонатита Od-16-19 массива Одихинча нарушена, полученный возраст по минеральной изохроне –  $245 \pm 3$  млн лет – близок ко времени формирования Сибирских траппов и пород ультраосновного-щелочного маймеча-котуйского комплекса, однако большой разброс аналитических точек (СКВО = 22) не позволяет считать эту дату надежной. Нарушение замкнутости изотопной системы возможно связано с тем, что в процессе автометасоматической флогопитизации карбонатита не было постоянным изотопное отношение стронция во флюиде. U–Pb изотопная система титанита и перовскита из того же образца карбонатита Od-16-19 также оказалась нарушенной: аналитические точки образуют линии дискордии. Полученное значение U–Pb возраста для титанита составляет  $244 \pm 5$  млн лет (СКВО = 1.8), для перовскита –  $247 \pm 18$  млн лет (СКВО = 4). По-видимому, согласующиеся между собой значения возраста по обеим изотопным системам ( $245 \pm 3$  млн лет по Rb–Sr и  $247 \pm 18$ ,  $244 \pm 5$  млн лет по U–Pb) отражают время метасоматических процессов – флогопитизации и ийолитизации. Результаты исследования Rb–Sr и Sm–Nd изотопных систем ультраосновных-щелочных интрузивных пород с карбонатами массива Одихинча и вулканитов арыджангской свиты указывают на обогащенный, относительно состава конвектирующей мантии, и изотопно-гетерогенный источник их материнских расплавов. Этот источник мог представлять собой сочетание ультраосновных мантийных пород и пород основного состава (базитов). Последние играли роль обогащенного компонента. Признаков контаминации расплавов вмещающими осадочными породами *in situ* не обнаружено, однако вариации изотопных отношений стронция и неодима в породах массива Одихинча могут свидетельствовать о том, что в процессе внедрения глубинных магм продолжалось их взаимодействие и вещественный обмен с окружающими породами литосферы вплоть до места полного затвердевания расплавов, на что указывает характер локальной изотопной гетерогенности пород в пределах интрузива Одихинча.

**Ключевые слова:** Маймеча-Котуйская провинция, карбонаты, ультраосновные щелочные породы, Rb–Sr, Sm–Nd, U–Pb, Одихинча, изотопное датирование, мантийные источники

**DOI:** 10.31857/S0016752523120038, **EDN:** LTPXYJ

Многие карбонаты во времени и в пространстве связаны с крупными магматическими провинциями – LIP (Ernst, Bell, 2010). В частности, Сибирская LIP включает в себя крупнейшую в мире Маймеча-Котуйскую щелочно-ультраосновную-карбонатитовую провинцию. Карбонаты, как и кимберлиты, являются производными наиболее глубинных магм, поступающих из

мантии в верхние горизонты коры. Имеющиеся экспериментальные и геохимические данные свидетельствуют, что близосидусные составы, образующиеся при низких степенях плавления из карбонатизированного перидотита при давлениях более 3 ГПа имеют состав именно карбонатита (Alibert et al., 1983; Dalton, Wood, 1993; Dalton, Presnall, 1998).

Маймеча-Котуйская ультраосновная щелочная провинция (рис. 1) включает в себя 35 небольших интрузивных тел щелочных пород с карбонатитами (Егоров, 1969; Kogarko et al., 1995), объединяемых в маймеча-котуйский комплекс и разбросанных на территории примерно 200 на 300 км на северной окраине Сибирской платформы, к западу от Анабарской антеклизы, в основном в пределах ее западного крыла.

Установление времени проявления магматизма Маймеча-Котуйской ультраосновной щелочной провинции представляет интерес с разных точек зрения. Важно понимать, насколько длительным (или кратковременным) был процесс формирования десятков интрузивных тел, однотипных по набору слагающих пород и разбросанных на огромной территории на северо-востоке Сибирской платформы. Столь же важен для понимания генезиса этих пород вопрос о синхронности траппового магматизма, преимущественно толеитового состава, со щелочным. Чтобы решить эти вопросы регионального магматизма, необходимо провести как можно более прецизионное датирование отдельных интрузивных тел, входящих в состав маймеча-котуйского комплекса, установить пределы длительности их формирования.

Одна из главных загадок этих пород, которая еще далека от разрешения — что было источником этих расплавы, и каков механизм их синхронного образования относительно малыми порциями на большом удалении друг от друга, когда расстояния между интрузивными телами многократно (на порядки) больше их размеров.

Магматизм в этой провинции развивался в узком интервале времени 252–250 млн лет (Pokrovskiy, Vinogradov, 1991; Kamo et al., 2003; Kogarko, Zartman, 2007).

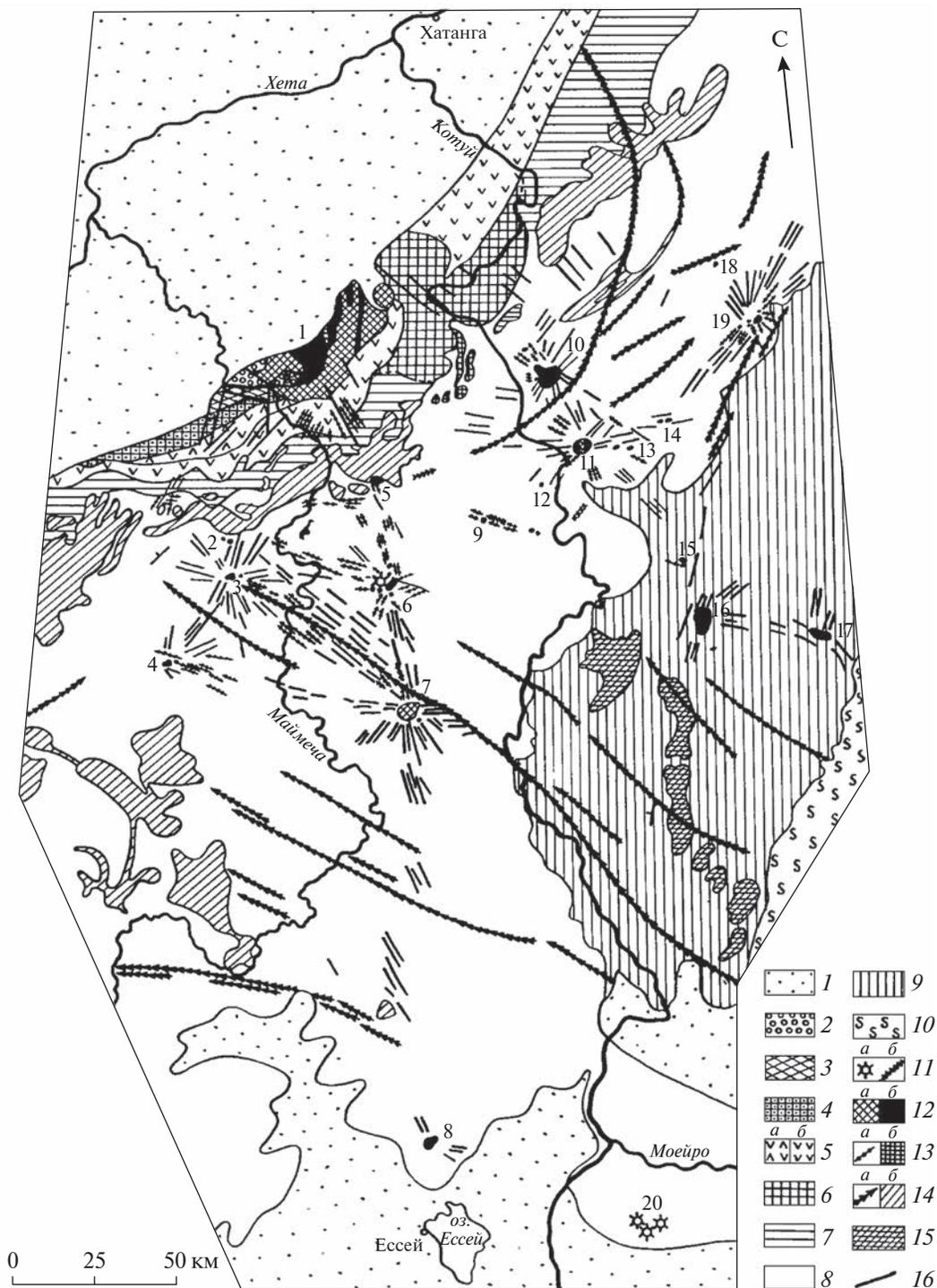
Самый крупный массив Маймеча-Котуйской провинции — Гулинский — согласно (Егоров, 1991) представляет собой вулcano-плутонический комплекс, и большинством авторов синхронизируется во времени с маймечинской свитой,

которая венчает вулканический разрез Маймеча-Котуйской провинции. Гулинский плутон локализован на границе Сибирской платформы с мезозойско-кайнозойским Хатангским прогибом. При определении его возраста исследователи столкнулись с рядом трудностей. По минеральным фракциям циркона и бадделита из карбонатита Гулинского интрузива U–Pb методом (Kamo et al., 2003) получили дискордантные результаты, в которых, с одной стороны, имеются признаки частичной потери радиогенного свинца, с другой — имеет место дискордантность, которую по предположению авторов этой работы можно объяснить нарушением равновесия в ряду распада урана-235 за счет значительного исходного избытка протактиния-231. По этой причине возраст карбонатита в этой работе рассчитан только по отношению  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и составил  $250.2 \pm 0.3$  млн лет. С этими же трудностями столкнулись и авторы недавней работы (Ivanov et al., 2021), при попытке продатировать Гулинский карбонатит по бадделиту.

Гулинский массив площадью примерно 35 на 45 км, по-видимому, одновременно является и самым крупным ультраосновным-щелочным массивом в мире (Kogarko et al., 1995), другие интрузивные тела провинции имеют более скромные размеры — от первых сотен метров до первых километров. Большинство интрузивов имеет простую штокообразную форму и в строении всех этих тел принимают участие более или менее однотипные группы пород: начинается их формирование с гипербазитов, продолжается породами мельтейгит-уртитовой серии и завершается нефелиновыми и щелочными сиенитами, фоскоритами и карбонатитами (Егоров, 1991).

В основании вулканического разреза в пределах Маймеча-Котуйской провинции лежат щелочные базальты арыджангской свиты, возраст которых, определенный по средневзвешенному отношению  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  в 13 анализах перовскита, составил  $251.7 \pm 0.4$  млн лет (Kamo et al., 2003).

**Рис. 1.** Схематическая геологическая карта Маймеча-Котуйской магматической провинции (Егоров, 1991). 1 — мезозойско-кайнозойские отложения; 2–7 — вулканические образования раннетриасового возраста: 2 — меймечиты и щелочные метапикриты маймечинской свиты, 3 — трахибазальты, андезиты и другие вулканы верхнедельканской подсвиты, 4 — ультраосновные фойдиты нижнедельканской подсвиты, 5 — коготокская свита (а — трахибазальты и трахиандезитобазальты верхней подсвиты, б — базальты нижней подсвиты), 6 — ультраосновные фойдиты, щелочные пикриты и высококальциевые щелочные лейкобазальты арыджангской свиты, 7 — пирокластические отложения правобоярской свиты; 8 — существенно карбонатные отложения палеозоя; 9 — карбонатные и терригенные отложения рифея и венда; 10 — кристаллические породы архея и нижнего протерозоя; 11–14 — интрузивные образования раннетриасового возраста: 11 — кимберлиты (а — трубки взрыва; б — дайки), 12 — породы ийолит-карбонатитовых массивов (а — ультраосновные; б — щелочно-ультраосновные и щелочные породы, фоскориты и карбонатиты), 13 — щелочно-ультраосновные фойдиты, щелочные пикриты, нефелиниты и фонолиты (а — дайки; б — силлы щелочно-ультраосновных фойдитов), 14 — базальты и долериты (а — дайки, б — силлы и секущие пластовые интрузии); 15 — долериты рифейского возраста; 16 — разломы и дайки предположительно щелочно-ультраосновных пород по данным дешифрирования аэрофотоснимков. Массивы и кимберлитовые поля (цифры на карте): 1 — Гулинский. 2 — Атырдык, 3 — Романиха. 4 — Чангит, 5 — Седете, 6 — Далбыхская группа интрузий и кимберлитовое поле, 7 — Бор-Урях и Кара-Мени, 8 — Ессей, 9 — Крестях, 10 — Одихинча, 11 — Кугда, 12 — Ары-Мас, 13 — Сола и Сола-Западная, 14 — Чурбука, 15 — Дьогльбо, 16 — Маган, 17 — Ыраас, 18 — Дебкога, 19 — Немакит, 20 — Харамайское кимберлитовое поле.



Изотопные исследования меймечитов и пикритов, по-видимому, наиболее близких по составу к первичным выплавкам самого крупного в Маймеча-Котуйской провинции Гулинского массива (Когарко et al., 1988) позволили оценить их возраст лишь в довольно широком интервале времени  $239 \pm 61$  млн лет и предположить происхождение их мантийного источника в результате смещения вещества из обедненного мантийного источника с неким обогащенным литофильными элементами субстратом. Другая гипотеза происхождения их источника предполагает длительную дифференциацию примитивного материала мантии, включающую многократное плавление, фракционирование твердых фаз и дистилляцию летучих компонентов (Alibert et al., 1983). Последующие изотопные исследования (Kogarko, Zartman, 2007; Kogarko, Zartman, 2011) определили возраст пород Гулинского массива как  $250 \pm 9$  млн лет, а комбинированная изотопная систематика Pb, Sr и Nd в Сибирских траппах (SFB) и щелочных породах Гулинского массива позволила этим авторам предположить несколько дискретных исходных компонентов источника. Первый – обедненный источник. Второй компонент, представляющий большую часть траппов, демонстрирует заметную химическую и изотопную однородность с изотопным составом неодима, близким к хондритовому, на основании чего эти авторы связывают его с нижней, примитивной мантией; Третий и четвертый компоненты идентифицируются ими как загрязненные в разной степени материалом верхней и нижней коры. Наконец, изотопные характеристики некоторых пород массива Гули и Сибирских плато-базальтов с повышенным содержанием  $\text{SiO}_2$  объясняются предположительно метасоматическими процессами (Kogarko, Zartman, 2007).

Для второго по величине массива провинции – Одихинчи – опубликованные геохронологические данные, полученные K–Ar методом, менее однозначны по причине широкого разброса значений возраста: по флогопиту из оливинита – 225 млн лет, из пегматоидных диопсидовых жил и из ийолит-пегматита – 245 млн лет (Прохорова и др., 1966); по нефелину из уртита и мельтейгита –  $255 \pm 10$  и  $256 \pm 10$  млн лет, соответственно, а по флогопиту из карбонатита и флогопитизированного оливинита –  $262 \pm 8$  и  $264 \pm 8$  млн лет соответственно (Кононова и др., 1973). По флогопиту из оливинита определен возраст 215 млн лет; из якупирангит-пегматита и из ийолит-пегматита – 233 млн лет; а по дайке щелочного сиенита – 204 млн лет (Егоров, 1991). Существенно более точный и надежный возраст U–Pb методом по гранату из пегматоидной породы массива Одихинча  $250 \pm 1$  млн лет был получен в работе (Salnikova et al., 2019).

В настоящей работе мы исследовали Rb–Sr и Sm–Nd изотопные системы представительной

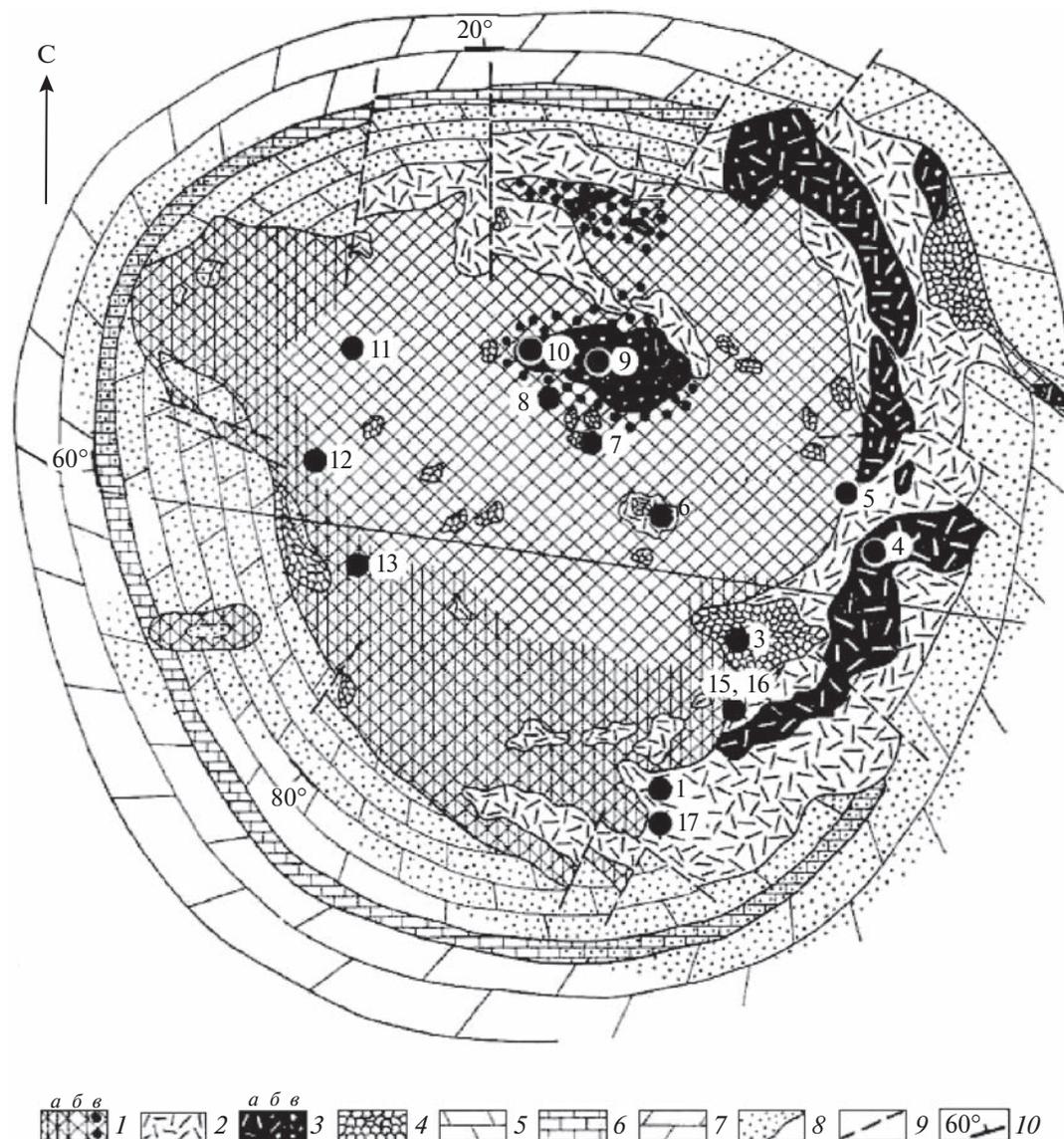
коллекции пород, слагающих массив Одихинча – второго по величине интрузива маймеча-котуйского комплекса – и щелочных базальтов арыджангской свиты, чтобы оценить характер источников их материнских расплавов и меру различия или сходства источников разных интрузивных пород маймеча-котуйского комплекса.

## СХЕМА ОПРОБОВАНИЯ

Интрузия Одихинча является представительным типичным кольцевым щелочно-ультраосновным-карбонатитовым массивом в составе крупнейшей в мире Маймеча-Котуйской щелочно-ультраосновной провинции. Массив расположен на водоразделе р. Котуй и р. Медвежьей среди доломитов майского яруса среднекембрийского возраста. Его площадь составляет  $56 \text{ км}^2$  (Бутакова, Егоров, 1962; Егоров, 1969). Массив образован в несколько фаз внедрения (рис. 2). Первой фазой являются оливиниты и пироксениты, сохранившиеся в виде ксенолитов в последующих дифференциатах. Вторая фаза представлена мелилит-содержащими породами – ункопагритами, турьяитами и окаитами. Они образуют два крупных тела (около 8 км) вблизи восточного контакта, относительно крупное тело окаита (около 1 км) в центре массива и многочисленные мелкие ксенолиты в пироксен-нефелиновых породах третьей фазы внедрения: якупирангите, мельтейгитах, ийолитах и ийолит-уртите. Все эти породы секутся жилами нефелиновых сиенитов и карбонатитов. И все перечисленные породы интенсивно флогопитизированы. Наиболее распространены в массиве ийолит-мельтейгиты, содержащие многочисленные ксенолиты оливинитов и мелилитсодержащих пород.

В пределах массива нами встречены карбонатиты двух видов: среднезернистые кальцитовые карбонатиты с вкрапленниками флогопита и перовскита (в южной части массива) и пегматоидные кальцитовые жилы с гигантскими кристаллами флогопита, более 10 см в поперечнике, и шорломита (в центральной части массива, в цирке). Основная масса карбонатита Od-16-19, вскрытого канавой в правом борту ручья Эбе-Юрях (рис. 2), сложена кальцитом с небольшим количеством разрозненных идиоморфных кристаллов флогопита и редкого перовскита. Мы предприняли попытку установить время кристаллизации карбонатита по флогопиту Rb–Sr методом и U–Pb методом по титаниту (сфену) и перовскиту.

В пределах массива были опробованы и остальные названные выше породы: флогопитовые оливиниты, ункопагриты и мелилитолиты, мельтейгиты и ийолиты и карбонатиты (табл. 1). Ниже по течению р. Котуй, в ее левом борту, в 3.5 км ниже устья р. Медвежья мы отобрали лимбургиты и мелилитовые породы арыджангской



**Рис. 2.** Схематическая геологическая карта интрузии Одихинча (Егоров, 1969) с точками отбора пород. Номера образцов указаны без индекса Od (табл. 1). Условные обозначения: 1 – ийолиты-мельтейгиты (а – мельтейгиты, б – ийолиты, ийолит-уртиты, в – меланитовые ийолиты), 2 – якупирангиты-мельтейгиты, 3 – мелилитовые породы (а – ункопагриты, б – турьяиты, в – окаиты), 4 – оливиниты, 5 – доломиты среднего кембрия, 6 – известняки нижнего кембрия, 7 – доломиты верхнего кембрия, 8 – ореол контактового метаморфизма, 9 – разломы, 10 – залегание осадочных пород.

свиты. Координаты точек отбора образцов приведены в табл. 1. Состав пород в отношении петрогенных оксидов и элементов-примесей приведен в табл. 2.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изотопные исследования выполнены в ГЕОХИ РАН на термо-ионизационном масс-спектрометре Triton TE (аналитики Н.Г. Плешакова и А.Р. Цховребова).

Измерение изотопного состава Nd и Sr с одновременным определением содержания Rb, Sr, Sm

и Nd в породах и минералах проводили методом изотопного разбавления с применением смешанных трасеров  $^{85}\text{Rb} + ^{84}\text{Sr}$  и  $^{149}\text{Sm} + ^{150}\text{Nd}$ . Навески образца величиной 20–30 мг и трасеров помещали в тефлоновые бюксы с 1 мл смеси азотной и плавиковой кислот в соотношении 1 : 5, затем бюксы устанавливали под инфракрасную лампу на шейкер на трое суток. Затем растворы выпаривали досуха, добавляли по 1 мл крепкой соляной кислоты и выпаривали под инфракрасной лампой без кипения. Эту процедуру повторяли трижды для полного разложения фторидов и полного удаления фтор-аниона. Затем в бюксы добавляли

**Таблица 1.** Координаты (WGS84) и номенклатура исследованных образцов пород

Образец	° с.ш.	° в.д.	Порода
Доломиты майского яруса (Є <sub>2m</sub> )			
Ku-11-14	70.696	103.486	Доломит
Ku-12-14	70.638	103.369	Мраморизованный доломит
Арыджангский щелочной базальт			
Ad-1-14	71.182	102.590	Оливиновый мелилитит
Ad-2-14	71.182	102.588	Лимбургит
Ad-2a-14	71.183	102.588	Лимбургит с миндалинами кальцита
Массив Одихинча			
Od-3-14	70.892	103.145	Биотитовый оливинит
Od-7-14	70.938	103.122	Пироксенит
Od-4-14	70.907	103.169	Ункомпагрит
Od-9-14	70.943	103.101	Ункомпагрит
Od-10-14	70.943	103.101	Окаит
Od-6-14	70.936	103.153	Якупирангит
Od-12-14	70.929	103.037	Ийолит
Od-15-19	70.895	103.137	Ийолит
Od-17-19	70.893	103.095	Ийолит
Od-1-14	70.896	103.105	Ийолит
Od-11-14	70.941	103.053	Уртит
Od-13-14	70.917	103.035	Нефелиновый сиенит
Od-5-14	70.933	103.172	Карбонатит
Od-8-14	70.938	103.111	Карбонатит пегматоидный
Od-16-19	70.895	103.136	Карбонатит среднезернистый

по 1 мл 2.2 н соляной кислоты, которая служит элюентом при хроматографическом разделении элементов первой ступени. Выделение Rb, Sr и суммы Sm и Nd с другими редкоземельными элементами проводили методом колоночной хроматографии. Для этого использовали тefлоновые колонки внутренним диаметром 6.2 мм, заполненные ионно-обменной смолой Dowex 50 × 8 до высоты столба 90 мм. Элюирование производили ступенчато: в 2.2 н HCl выделяли фракцию рубидия, перед выходом стронция элюент сменяли на 3.9 н соляную кислоту, в которой собирали фракции стронция и редкоземельных элементов. Перед нанесением раствора с образцом на колонку его центрифугировали, при этом как правило осадок не обнаруживался. Выделение Sm и Nd из полученной смеси проводили также методом колоночной хроматографии с ионно-обменником HDEHP (смола Ln-срес) на колонках внутренним диаметром 4 мм и высотой столба смолы 80 мм. Все используемые кислоты предварительно очищали перегонкой без кипения. Воду очищали трехступенчатой перегонкой с кипением.

При Rb–Sr исследовании минералов карбонатита с целью определения его возраста анализировали отдельные кристаллы кальцита и флогопита (табл. 3). Относительно крупные кристаллы слюды, более 30 мг, расщепляли скальпелем на несколько частей и анализировали индивидуально. Их анализы в таблице обозначены номерами с десятичными знаками. Разложение флогопита проводили так же, как и разложение пород в целом. Кристаллы кальцита растворяли в концентрированной соляной кислоте.

Изотопный анализ стронция проводили в одноленточном режиме с добавлением Ta эмиттера с фосфорной кислотой, остальные элементы – в двухленточном режиме, все на рениевых лентах. Измеренные изотопные отношения неодима нормировали по отношению  $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.241572$ , стронция – по  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ . Измеренные изотопные отношения рубидия корректировали общим нормированием, принимая в природном рубидии отношение  $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 0.386354$  (Villa et al., 2015). При расчетах возраста использовали константу распада  $^{87}\text{Rb}$ , равную  $1.3972 \times 10^{-11} \text{ лет}^{-1}$  (Villa et al., 2015).

Погрешность измерения Rb/Sr отношения в 1% оценивается нами из параллельных анализов растворов. Все используемые в настоящей работе погрешности отвечают 95%-ной доверительной вероятности. Правильность получаемых изотопных отношений контролировали путем регулярного анализа стандартов SRM-987 и JNd1 (табл. 5). Внутренняя сходимости в отдельно взятом опыте (счетная статистика) при измерении изотопного состава стронция (~0.001%) и неодима (~0.002%) в большинстве случаев заметно меньше, чем воспроизводимость стандартов стронция и неодима в независимых опытах за весь период проведения исследований: около 0.002% для стронция и 0.004% для неодима (табл. 5). Поэтому для большей объективности погрешность каждого анализа в таблицах 3 и 5 рассчитана как квадратичная сумма обоих видов погрешности.

Статистическую обработку изохроны проводили методом Йорка (York, 1966).

Для U–Pb изотопного исследования перовскита и титанита из карбонатита Od-16-19 кристаллы были отобраны прямо в поле при опробовании, т.к. размер их составлял первые миллиметры. Для анализа методом LA-ICP-MS они были помещены в эпоксидную смолу. Шашка с образцами была отмыта в ультразвуковой ванне с рабочим раствором (0.5N HNO<sub>3</sub>), для удаления поверхностного загрязнения обычным свинцом. Состав аксессуарных минералов в образце предварительно был изучен с помощью электронного микроскопа TESCAN MIRA-3 в ГЕОХИ РАН. Изотопный анализ зерен проводили на приборе Element XR с использованием лазерной

Таблица 2. Содержание петрогенных оксидов (вес. %) и элементов-примесей (мкг/г) в исследованных образцах

Компонент	Od-3-14	Od-7-14	Od-4-14	Od-9-14	Od-10-14	Od-6-14	Od-12-14	Od-15-19	Od-17-19	Od-1-14	Od-11-14	Od-13-14
SiO <sub>2</sub>	30.6	42.05	34.91	41.94	39.68	44.63	39.9	42.13	42.24	41.14	39.27	41.91
TiO <sub>2</sub>	1.2	4.55	3.2	0.52	0.69	0.71	1.7	0.97	0.53	1.99	1.15	1.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.08	5.36	3.82	6.6	17.1	11.98	15.69	15.69	21.07	16.07	18.51	18.82
FeO	15.45	11.21	15.55	7.78	6.20	7.01	11.58	7.79	4.72	10.81	12.13	11.36
MnO	0.361	0.14	0.135	0.092	0.097	0.089	0.144	0.079	0.062	0.128	0.186	0.161
MgO	43.19	11.11	10.06	7.91	5.4	8.92	7.92	7.94	6.21	7.83	5.39	9.28
CaO	0.66	21.94	29.31	29.64	18.52	15.92	11	12.64	10.06	11.7	11.17	10.64
Na <sub>2</sub> O	0.12	2.76	2.16	3.81	8.84	6.29	8.66	8.09	10.14	8.1	8.98	1.86
K <sub>2</sub> O	1.72	0.63	0.06	0.15	2.41	1.70	2.86	2.22	3.43	3.01	3.08	4.59
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.42		0.03	0.00	0.15	0.01	0.05	0.01	0.01	0.02	0.06	0.00
S	0.12					0.14						
ППП	1.92	0.51	0.51	1.25	1.46	1.51	0.51	2.72		0.43		
Сумма XRF:	97.84	100.26	99.75	99.69	100.55	98.91	100.01	100.28	98.47	100.80	100.36	100.53
V	37.8	40			44	40	69		29	108		
Ni	685	25	41	33.0	24	24	35	41	43.2	22.6	27	59
Co	133	22.0	56	25.5	26	21	28	28	14.2	42.6	21.0	35
Cr	2050			50		27	35	50	29	7.31	50	83
Rb						25	39	34				
Ba	127	104	90	112	148	160	104	152	166	353	200	1100
Sr	24.6	482	2688	2350	3198	372	261	455	348	306	500	494
ICP-MS:												
La	14.2	249	112	145	62	7.3	38	13.6	9.6	37	51	47
Ce	32	539	177	290	113	15.8	80	33	22	69	110	79
Pr	3.5	63	18.1	35	12.6	2.1	8.7	4.3	2.9	7.5	12.7	7.9
Nd	12.1	209	60	116	45	8.5	31	16.7	11.1	27	41	26
Sm	1.27	28	8.8	13.5	6.7	1.61	4.1	2.7	1.68	3.6	4.9	3.6
Eu	0.31	6.5	2.2	3.2	1.88	0.54	1.13	0.76	0.50	1.02	1.26	1.04
Gd	0.79	14.7	5.6	6.4	5.0	1.23	2.6	1.61	1.19	2.5	2.8	2.4
Tb	0.076	1.58	0.56	0.68	0.56	0.140	0.28	0.190	0.130	0.29	0.32	0.29
Dy	0.23	7.7	2.3	2.5	3.1	0.75	1.20	0.82	0.55	1.22	1.64	1.50
Ho	0.038	1.16	0.32	0.34	0.45	0.140	0.200	0.150	0.089	0.23	0.28	0.24
Er	0.110	2.7	0.63	0.68	1.05	0.35	0.50	0.33	0.25	0.46	0.73	0.59
Tm	0.0160	0.29	0.058	0.070	0.100	0.050	0.057	0.050	0.026	0.067	0.100	0.070
Yb	0.094	1.93	0.29	0.26	0.68	0.38	0.37	0.27	0.22	0.42	0.89	0.51
Lu	0.0150	0.25	0.034	0.050	0.080	0.080	0.071	0.060	0.032	0.045	0.170	0.080

Примечания. Пустые ячейки — результат ниже предела обнаружения.

**Таблица 3.** Результаты исследования Rb–Sr изотопной системы отдельных зерен кальцита и флогопита из карбонатита Od-16-19

Образец	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$
Зерна кальцита:					
Od-16-19-C1	0.349	9300	0.000108	0.703550	$\pm 14$
Od-16-19-C2	0.041	10400	0.000011	0.703583	$\pm 12$
Od-16-19-C3	0.035	9660	0.000010	0.703554	$\pm 12$
Od-16-19-C4	0.031	9780	0.000009	0.703565	$\pm 12$
Od-16-19-C5	0.020	8680	0.000007	0.703569	$\pm 13$
Зерна флогопита:					
Od-16-19-FI-1.1	185.8	701	0.766	0.706251	$\pm 13$
Od-16-19-FI-1.2 L	202	308	1.892	0.710284	$\pm 13$
Od-16-19-FI-1.3	186.1	703	0.766	0.706295	$\pm 12$
Od-16-19-FI-2.1	213	548	1.121	0.707484	$\pm 15$
Od-16-19-FI-2.2 L	181.4	440	1.193	0.707574	$\pm 13$
Od-16-19-FI-2.3	219	583	1.086	0.707371	$\pm 13$
Od-16-19-FI-3.1	197.8	250	2.29	0.711367	$\pm 14$
Od-16-19-FI-3.2 L	183.3	447	1.187	0.707672	$\pm 15$
Od-16-19-FI-5	221	363	1.764	0.709482	$\pm 13$
Od-16-19-FI-6	165.0	525	0.715	0.705931	$\pm 13$
Od-16-19-FI-7	224	171.6	3.77	0.716616	$\pm 12$
Od-16-19-FI-8	178.4	253	2.04	0.710463	$\pm 13$
Od-16-19-FI-9	178.4	373	1.382	0.708128	$\pm 14$
Od-16-19-FI-10	165.8	367	1.306	0.708072	$\pm 13$
Od-16-19-FI-11	153.1	506	0.875	0.706541	$\pm 17$
Od-16-19-FI-12	187.1	434	1.247	0.707999	$\pm 15$
Od-16-19-FI-13	207	356	1.677	0.709460	$\pm 14$

Примечания. Погрешности относятся к последним цифрам изотопного отношения. L – образец отмыт в ледяной уксусной кислоте. Номера с десятичной точкой (напр., 2.1, 2.2, 2.3) – анализы разных частей одного и того же кристалла флогопита.

установки LSX-213 G2+ (ГЕОХИ РАН), аналитический подход описан в работе (Костицын, Аносова, 2013). Помимо исследуемых образцов, каждая последовательность измерений включала в себя стандарты циркона GJ и 91500. Были использованы следующие параметры измерений: частота импульса лазерного излучения 6 Hz, диаметр пучка 40 мкм, газовые потоки: Ar (охлаждающий) – 16 л/мин, Ar (вспомогательный) – 1.95 л/мин, Ar (с образцом) – 0.975 л/с, He – 0.9 л/мин. Полученные данные обрабатывали с помощью программы Glitter (van Achterbergh et al., 1999).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Rb–Sr изотопная система флогопита и кальцита из карбонатита Od-16-19.** Для определения возраста среднезернистого карбонатита Od-16-19, вскрытого канавой в правом борту р. Эбе-Юрях (рис. 2), были предприняты Rb–Sr изотопные исследования минеральных фракций карбонатита –

5 зерен кальцита и 12 – флогопита, в 3 из которых Rb–Sr изотопная система изучена в разных фрагментах кристаллов (табл. 3). Результаты измерения показали, что Rb–Sr изотопная система нарушена (рис. 3), средний квадрат взвешенных отклонений (СКВО, или MSWD) равен 22, что определенно указывает на нарушенность изотопной системы минералов. При этом дисперсия аналитических точек относительно линии наилучшего соответствия гораздо больше для кристаллов флогопита, чем для кристаллов кальцита, хотя и в изотопных отношениях стронция кальцита наблюдаемый разброс в 6.7 раза больше погрешности изотопного анализа.

На рис. 3б представлен т. н. график остатков – отклонение аналитических точек от аппроксимирующей функции, в данном случае – от изохроны. График остатков бывает полезен для выявления отдельных резких отлетов или для обнаружения неких закономерностей в разбросе аналитических точек, которые могут быть не видны на изохронной диа-

**Таблица 4.** Результаты исследования U–Pb системы перовскита (*Prv*) и титанита (*Ttn*) из карбоната Od-16-19 методом LA-ICP-MS

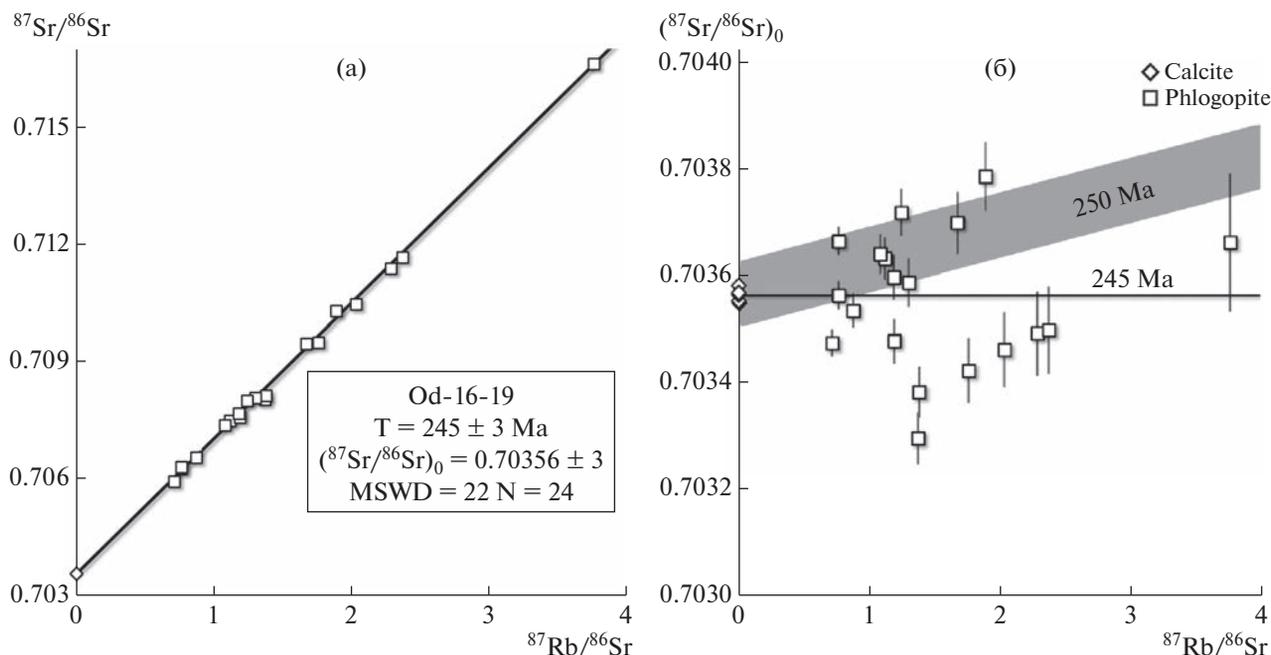
Образец	Th, ppm	U, ppm	Pb, ppm	Th/U	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$\pm 1\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$\pm 1\sigma$	Rho
Od-16-19-Prv-1	3760	622	153	6.04	0.422	0.005	4.74	0.07	0.0814	0.0010	0.69
Od-16-19-Prv-2	1793	646	134	2.77	0.441	0.006	5.15	0.08	0.0845	0.0011	0.69
Od-16-19-Prv-3	1965	679	140	2.89	0.444	0.006	5.12	0.08	0.0837	0.0012	0.69
Od-16-19-Prv-4	1836	435	126	4.22	0.505	0.006	7.12	0.10	0.1022	0.0013	0.70
Od-16-19-Prv-5	2088	468	94	4.46	0.381	0.004	3.95	0.06	0.0751	0.0010	0.70
Od-16-19-Prv-6	1745	594	142	2.94	0.465	0.006	5.80	0.09	0.0903	0.0012	0.68
Od-16-19-Prv-7	1842	421	125	4.37	0.512	0.006	7.26	0.10	0.1029	0.0014	0.71
Od-16-19-Prv-8	900	356	74	2.53	0.444	0.005	5.13	0.07	0.0838	0.0011	0.71
Od-16-19-Prv-9	1721	558	117	3.08	0.424	0.005	4.95	0.07	0.0845	0.0011	0.70
Od-16-19-Prv-10	709	374	71	1.894	0.438	0.005	4.85	0.07	0.0803	0.0011	0.71
Od-16-19-Prv-11	1602	293	65	5.46	0.405	0.005	4.27	0.06	0.0764	0.0010	0.71
Od-16-19-Prv-12	1055	313	83	3.37	0.500	0.006	6.89	0.10	0.1000	0.0014	0.70
Od-16-19-Prv-13	2328	524	131	4.44	0.466	0.005	5.72	0.08	0.0891	0.0012	0.71
Od-16-19-Prv-14	1553	342	67	4.54	0.414	0.005	4.14	0.06	0.0726	0.0010	0.70
Od-16-19-Prv-15	1070	456	83	2.35	0.431	0.005	4.49	0.07	0.0757	0.0010	0.69
Od-16-19-Prv-16	874	455	80	1.920	0.432	0.005	4.50	0.07	0.0755	0.0010	0.69
Od-16-19-Prv-17	748	432	75	1.733	0.429	0.006	4.38	0.07	0.0740	0.0010	0.69
Od-16-19-Prv-18	1971	346	71	5.70	0.381	0.005	3.64	0.06	0.0693	0.0009	0.69
Od-16-19-Prv-19	1671	282	75	5.93	0.468	0.006	5.76	0.09	0.0894	0.0012	0.69
Od-16-19-Prv-20	1134	478	73	2.37	0.365	0.005	3.40	0.05	0.0676	0.0009	0.69
Od-16-19-Prv-21	809	305	57	2.65	0.420	0.005	4.37	0.06	0.0754	0.0010	0.70
Od-16-19-Prv-22	1860	403	80	4.61	0.374	0.005	3.77	0.05	0.0731	0.0010	0.69
Od-16-19-Prv-23	742	359	69	2.07	0.444	0.005	4.88	0.07	0.0797	0.0011	0.70
Od-16-19-Prv-24	617	375	64	1.644	0.414	0.005	4.28	0.06	0.0751	0.0010	0.69
Od-16-19-Prv-25	1197	395	65	3.03	0.366	0.004	3.47	0.05	0.0688	0.0009	0.69
Od-16-19-Prv-26	2076	307	68	6.77	0.384	0.005	3.83	0.06	0.0725	0.0010	0.69
Od-16-19-Prv-27	1402	387	68	3.62	0.369	0.005	3.55	0.05	0.0697	0.0009	0.69
Od-16-19-Ttn-1	12.1	32	1.54	0.380	0.110	0.005	0.61	0.03	0.0400	0.0008	0.59
Od-16-19-Ttn-2	5.3	5.0	0.26	1.069	0.080	0.011	0.44	0.06	0.0399	0.0015	0.56
Od-16-19-Ttn-3	48	11.2	1.91	4.30	0.379	0.015	3.43	0.13	0.0657	0.0016	0.61
Od-16-19-Ttn-4	1.10	1.85	0.37	0.594	0.51	0.04	6.03	0.40	0.086	0.004	0.60
Od-16-19-Ttn-5	56	62	3.7	0.913	0.133	0.003	0.782	0.021	0.0426	0.0007	0.63
Od-16-19-Ttn-6	63	50	2.7	1.259	0.088	0.003	0.477	0.017	0.0391	0.0007	0.60
Od-16-19-Ttn-7	55	88	4.0	0.626	0.082	0.003	0.447	0.014	0.0394	0.0007	0.61
Od-16-19-Ttn-8	77	62	3.2	1.239	0.077	0.003	0.408	0.014	0.0385	0.0007	0.60
Od-16-19-Ttn-9	5.8	5.5	0.26	1.046	0.073	0.009	0.39	0.05	0.0389	0.0013	0.55
Od-16-19-Ttn-10	27	21	1.19	1.327	0.100	0.006	0.59	0.04	0.0425	0.0011	0.58
Od-16-19-Ttn-11	54	51	3.4	1.071	0.148	0.004	0.937	0.025	0.0460	0.0008	0.63
Od-16-19-Ttn-12	50	52	3.2	0.966	0.134	0.004	0.814	0.024	0.0442	0.0008	0.61
Od-16-19-Ttn-13	76	66	3.5	1.159	0.083	0.003	0.462	0.016	0.0406	0.0007	0.60
Od-16-19-Ttn-14	46	39	2.00	1.168	0.082	0.003	0.446	0.017	0.0396	0.0007	0.59
Od-16-19-Ttn-15	3.5	2.6	0.157	1.354	0.093	0.016	0.56	0.09	0.0434	0.0019	0.55
Od-16-19-Ttn-16	5.2	4.6	0.22	1.127	0.062	0.010	0.34	0.05	0.0395	0.0013	0.54

Примечания. Rho – коэффициент корреляции погрешностей для отношений  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  и  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ .

Таблица 5. Результаты исследования Rb–Sr и Sm–Nd изотопных систем образцов пород и изотопных стандартов

Образец	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \pm \sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(T)$	Sm, мкг/г	Nd, мкг/г	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \pm \sigma$	$\epsilon_{\text{Nd}}(T)$	$T_{\text{Nd2}}$
Ku-11-14	0.981	38.8	0.0732	0.709026	0.70877	0.0459	0.249	0.1112	0.51218	±91	–6.2
Ku-12-14	0.462	28.8	0.0464	0.709196	0.70903	0.238	1.344	0.1072	0.51208	±5	–8.0
Ad-1-14	11.3	807	0.0407	0.703616	0.70347	5.34	39.1	0.0826	0.512665	±26	4.2
Ad-2-14	13.3	1838	0.0209	0.703624	0.70355	13.28	97.2	0.0826	0.512670	±22	4.3
Ad-2a-14	13.4	3082	0.01262	0.703580	0.70354	10.04	74.1	0.0819	0.512647	±22	3.8
Od-3-14	90	349	0.747	0.707240	0.70463	5.34	44.2	0.0730	0.512520	±21	1.7
Od-7-14	5.1	37	0.398	0.705085	0.70369	0.261	2.27	0.0696	0.512571	±22	2.8
Od-4-14	1.69	2215	0.00221	0.703896	0.70389	25.1	238	0.0637	0.512516	±23	1.9
Od-9-14	11.2	3619	0.00897	0.703405	0.70337	4.20	30.9	0.0823	0.512650	±24	3.9
Od-9-14*	8.1	4652	0.00505	0.703302	0.70328	10.46	76.5	0.0826	0.512659	±24	4.1
Od-10-14	25	2893	0.0253	0.703430	0.70334	12.64	93.9	0.0814	0.512681	±21	4.5
Od-6-14	0.88	7.9	0.322	0.70547	0.70434	0.469	4.21	0.0673	0.512516	±22	1.8
Od-12-14	42	253	0.477	0.705201	0.70353	1.159	6.56	0.1068	0.512562	±28	1.4
Od-15-19	43.0	2228	0.0555	0.704151	0.70396	60.6	505	0.0726	0.512525	±24	1.8
Od-17-19	34.8	999	0.1006	0.704053	0.70370	12.01	86.5	0.0840	0.512538	±24	1.6
Od-1-14	48	438	0.314	0.704862	0.70376	4.67	34.3	0.0824	0.512536	±31	1.7
Od-11-14	66	246	0.777	0.706729	0.70401	1.081	8.24	0.0793	0.512504	±23	1.1
Od-13-14	59	305	0.559	0.706284	0.70433	2.36	16.55	0.0863	0.512532	±17	1.5
Od-5-14	0.47	22408	0.000061	0.704166	0.70417	0.720	10.9	0.0397	0.512482	±23	2.0
Od-8-14	92	163418	0.00162	0.703363	0.70336	2.05	32.6	0.0380	0.512584	±26	4.0
Od-16-19	0.392	9137	0.00012	0.703575	0.70357	2.34	27.4	0.0517	0.512519	±22	2.3
SRM-987 (N = 5)				0.710235							
JNd1 (N = 5)									0.512105		±20

\* Повторный анализ. Погрешности относятся к последним цифрам изотопного отношения.  $T_{\text{Nd2}}$  — двухстадийный модельный возраст в млрд лет.



**Рис. 3.** Изохронная диаграмма (а) для карбонатита Od-16-19 по отдельным зернам кальцита и флогопита, и “график остатков” (б) для этих же данных. Rb–Sr система минералов нарушена и расположение аналитических точек не противоречит тому, что возраст карбонатита близок к 250 млн лет.

грамме. Однако в данном случае можно видеть бессистемный разброс аналитических точек вокруг линии наилучшего соответствия, что, по-видимому, указывает на более или менее равномерный характер нарушений изотопной системы во всех проанализированных зернах минералов.

**U–Pb изотопная система перовскита и титанита из карбонатита Od-16-19.** По результатам исследования U–Pb изотопной системы двух кристаллов перовскита и одного кристалла титанита были построены диаграммы с конкордией (рис. 4). На графиках видно, что аналитические точки не попадают на линию конкордии, но образуют линии дискордий. Нижние пересечения дискордий с конкордией отвечают, как мы полагаем, времени закрытия U–Pb системы минералов. Пересечение дискордий с осью ординат отвечает изотопному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  обыкновенного свинца, присутствующего в этих минералах, т.е. дискордии в данном случае представляют собой линии смещения радиогенного свинца с обыкновенным, выполняющим роль контаминанта.

В перовските (рис. 4а) в целом U/Pb отношение ниже, чем в титаните (рис. 4б). Результаты анализа перовскита расположены компактно в средней части графика (рис. 4а) и заметно удалены от конкордии, в результате чего значение возраста по этому минералу получено с большей погрешностью –  $247 \pm 18$  млн лет. Величина среднего квадрата взвешенных отклонений также несколько повышена, равна 4,0, т.е. в этих анализах присутствует

некий дополнительный “шум” помимо аналитической погрешности.

Полученное значение U–Pb возраста для титанита составляет  $244 \pm 5$  млн лет при умеренной величине среднего квадрата взвешенных отклонений – 1,8, на основании чего можно полагать, что все изотопные данные для этого минерала согласованы между собой.

**Геохимия изотопов Sr и Nd.** Результаты исследования Rb–Sr и Sm–Nd изотопных систем пород интрузивного тела Одихинча, вмещающих верхнекембрийских доломитов и базальтов арыд-жангской свиты представлены в табл. 5.

Начальные (250 млн лет назад) изотопные отношения неодима и стронция в магматических породах массива Одихинча варьируют:  $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$  – от +1.1 до +4.5,  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$  – от 0.7033 до 0.7046. При этом в изотопном составе стронция между представленными группами пород систематических различий не выявлено (рис. 5а), тогда как в изотопном составе неодима при ближайшем рассмотрении обнаруживаются различия между нефелин-содержащими разностями, с одной стороны, и остальными породами – с другой. Изотопные отношения неодима в нефелин-содержащих породах (ийолитах, якупирангите, уртите, нефелиновом сиените) варьирует в гораздо более узких пределах,  $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$  от +1.1 до +1.8, чем в остальных типах пород, включая мелилит-содержащие (ункомпакриты, окаит) и безмелилитовые ультрабазиты

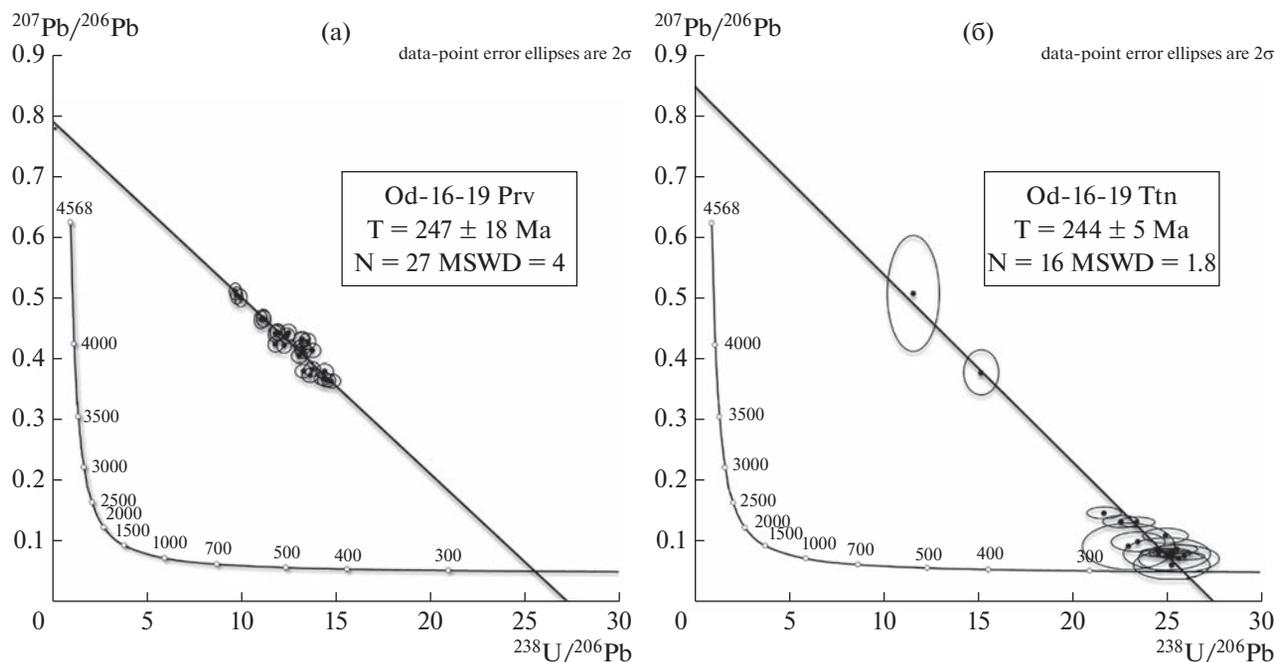


Рис. 4. Диаграммы Тера-Вассербурга с результатами анализа кристаллов перовскита (а) и титанита (б) из карбоната Од-16-19 массива Одихинча.

(оливинит и пироксенит) а также карбонаты. В этих образцах существенно более широкие вариации  $\epsilon_{Nd}(T)$ : от +1.7 до +4.5.

Исследованные образцы арыджангской свиты оказались довольно однородны по изотопному составу неодиима и стронция:  $\epsilon_{Nd}(T)$  варьирует от +3.8 до +4.3,  $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$  — от 0.70347 до 0.70355. Опробованное нами обнажение находится недалеко от разреза 3 из работы (Fedorenko et al., 2000), и наши результаты хорошо согласуются с данными цитируемой работы по этому разрезу. Образцы (Fedorenko et al., 2000) из двух других разрезов (1 и 5) имеют несколько отличные изотопные отношения, но в целом диапазон вариаций неодиима и стронция в вулканитах арыджангской свиты варьируют в тех же пределах, что и в мелилит-содержащих породах Одихинчи (рис. 5а).

В целом начальные изотопные отношения неодиима и стронция в образцах арыджангской свиты, массива Одихинчи, а также карбонатита массивов Гули и Ессей (Morikiyo et al., 2001) указывают на относительно обогащенный источник их вещества в сравнении с составом конвектирующей мантии (рис. 5б), представленной базальтами срединно-океанических хребтов (MORB). Нередко все изотопные отношения неодиима с величинами  $\epsilon_{Nd}(T) > 0$  ассоциируют с геохимически обедненными источниками, следуя модели (DePaolo, Wasserburg, 1976), что, конечно же, является заблуждением. Ниже мы вернемся к этому вопросу.

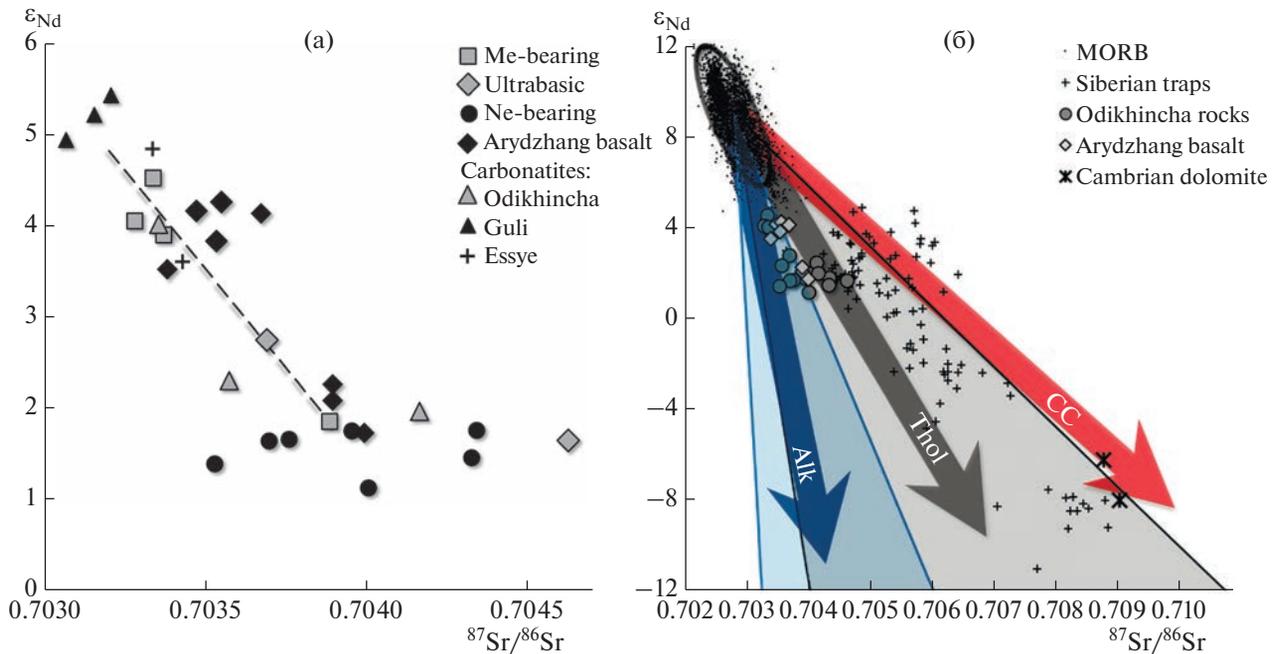
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Геохронология

**Rb—Sr система минералов карбоната.** Рассмотрим возможные причины нарушения замкнутости Rb—Sr изотопной системы минералов карбоната Од-16-19. Причинами этого могли стать: (а) изотопно-гетерогенное вещество (расплав/флюид), из которого кристаллизовались минералы карбоната и/или (б) большая длительность процесса отложения минералов и/или (в) наложенные метаморфические преобразования, значительно оторванные во времени от исходного формирования породы.

Признаков поздних вторичных преобразований кальцита и, прежде всего, флогопита при микроскопическом изучении минералов мы не обнаружили. К тому же, высокие содержания стронция в кристаллах кальцита, 8–10 тысяч мкг/г и низкие содержания рубидия, меньше 1 мкг/г обусловили крайне низкие величины Rb/Sr отношения в них, от  $2.4 \times 10^{-6}$  до  $3.8 \times 10^{-5}$ . Все это делает Rb—Sr изотопную систему кристаллов кальцита устойчивой к наложенным термальным событиям в поздней истории породы, так как радиогенная добавка в кальците за все прошедшие ~250 млн лет много меньше погрешности изотопного анализа стронция.

В то же время, мы видим, что и кристаллы флогопита, и кристаллы кальцита содержат изотопно-гетерогенный стронций: вариации началь-



**Рис. 5.** Изотопные отношения неодаима (в виде  $\epsilon_{Nd}(T)$ ) и стронция (а) – в мелилит-содержащих (Me-bearing), нефелин-содержащих (Ne-bearing), ультраосновных породах и карбонатитах массива Одихинча, а также карбонатитах массивов Эссея (Essey) и Гули (Guli) (Morikyo et al., 2001), и щелочных базальтах арыджангской свиты, включая данные (Fedogenko et al., 2000). Пунктирная линия отвечает кривым на рис. 7; (б) – те же данные в сравнении с данными (Костицын, 2004, 2007) по базальтам срединно-океанических хребтов (MORB) и Сибирским траппам (Lightfoot et al., 1993; Wooden et al., 1993; Hawkesworth et al., 1995; Arndt et al., 1998; Krivolutsкая et al., 2012; Kiselev et al., 2014; Reichow et al., 2016), также использованы неопубликованные данные Ю.А. Костицына и Н.А. Криволуцкой. Показаны составы вмещающих массив среднекембрийских доломитов (табл. 5). Для MORB приведен двухсигмовый эллипс их разброса. Широкими стрелками указано возможное положение древних обогащенных источников изначально мантийного изотопного состава, но с элементными характеристиками (Rb/Sr и Sm/Nd), отвечающими континентальной земной коре (Taylor, McLennan, 1985) – CC (красная стрелка), медианным составом толеитовых базальтов и габбро – Thol (серая стрелка) и щелочных пород – Alk (синяя стрелка). Для последних двух групп пород показаны поля с учетом гетерогенности Rb/Sr и Sm/Nd отношений в них (табл. 5) так же серым и синим цветами).

ного изотопного состава стронция в обеих группах минералов в несколько раз превышает погрешность его определения. По-видимому, в качестве основной причины нарушения Rb–Sr изотопной системы следует непостоянство изотопного состава стронция в минералообразующем расплаве/флюиде во время формирования породы. Признаки метасоматических изменений (флогопитизация, ийолитизация) пород Одихинчи и других тел Маймеча-Котуйской провинции описаны Л.С. Егоровым (Егоров, 1991). Однако, нельзя также исключить и длительное формирование минералов карбонатита.

Полученное значение возраста  $245 \pm 3$  млн лет (рис. 3а) содержит в себе неизвестный геологический шум, что отражается в величине СКВО = 22, и этот результат не может быть принят в качестве надежной оценки возраста карбонатита Od-16-19 и тем более массива Одихинча в целом. Расположение фигуративных точек на “графике остатков” (рис. 3б) не противоречит тому, что возраст карбонатита близок к значению 250 млн лет, но большая часть результатов изотопного анализа

минералов “омоложены” вследствие их длительной кристаллизации из расплава/флюида.

Рисунок 3 помимо прочего наглядно показывает, что двухточечные Rb–Sr “изохроны” по паре минералов или минералу и породе в целом, а также изохроны, наклон которых определяется всего лишь одним минералом с высоким отношением Rb/Sr, в случае нарушения замкнутости изотопной системы флогопита или другого высокорубидиевого минерала чреваты ошибками, причем далеко за пределами погрешностей измерения изотопных отношений. Так в работе (Vagdasaryan et al., 2022) приводятся оценки возраста карбонатита Одихинчи в  $258.0 \pm 0.6$  млн лет по кальциту, флогопиту и тяжелой фракции (апатиту). Отметим, что расчет с актуальной константой распада  $^{87}\text{Rb}$  (Villa et al., 2015) по исходным Rb–Sr данным, приведенным в этой работе, дает возраст  $262.3 \pm 0.7$  млн лет, однако это расхождение вряд ли существенно, если иметь ввиду разброс аналитических точек для фракций флогопита, представленный на рис. 3. Если рассчитать индивидуальные значения возраста по каждому из наших

анализов флогопита на рис. 3 относительно кальцита, то получится весьма широкий диапазон значений от 231 до 255 млн лет. Если и в других образцах карбонатитов Маймеча-Котуйской провинции Rb–Sr система минералов нарушена в той же мере, что и в образце Od-16-19, то опубликованные значения Rb–Sr возраста (Bagdasaryan et al., 2022) содержат неопределенную ошибку. На эту неопределенность указывает также и высокая величина среднего квадрата взвешенных отклонений (СКВО = 58) для “изохроны” по минеральным фракциям и породе в целом апатитового эгиринита массива Маган, возраст которого по данным этой работы принимается как  $247 \pm 7$  млн лет (Bagdasaryan et al., 2022).

**U–Pb датирование и поправки на обыкновенный свинец.** Смысл полученных нами значений U–Pb возраста по перовскиту и титаниту можно понять при сравнении с другими геохронологическими данными по породам и минералам массива Одихинча. Значительная часть опубликованных геохронологических данных получена U–Pb методом по акцессорным минералам (перовскиту, титаниту, гранату и др.), содержащим ту или иную долю обыкновенного, загрязняющего свинца, что требовало от авторов этих исследований внесения соответствующих поправок. Рассмотрим кратко потенциальные источники ошибок, возникающих при внесении таких поправок.

Среди упомянутых выше акцессорных минералов перовскит обычно содержит наибольшую долю обыкновенного свинца (Kramers, Smith, 1983; Heaman, 1989; Wu et al, 2013; Anosova et al., 2019; Reguir et al., 2021), что часто препятствует получению точных значений возраста при локальном анализе методами лазерной абляции и масс-спектрометрии вторичных ионов. Применение классической методики ID-TIMS с внесением поправок на обыкновенный свинец, используя сигнал  $^{204}\text{Pb}$ , (Kramers, Smith, 1983; Heaman, 1989; Kamo et al., 2003; Reguir et al., 2021) на первый взгляд позволяет получить значительно меньшие величины погрешностей, однако и в этом случае получаемое значение возраста становится сильно зависимым от способа внесения поправок на обыкновенный свинец, прежде всего, от допущений, каким был его изотопный состав при формировании минерала, подчас весьма спорных. В таких случаях кажущаяся высокая точность геохронологического результата может быть обманчива. Нередко для внесения поправок используется модельный состав свинца. Если, например, “привязать” дискордию на рис. 4а к изотопному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.852$  в соответствии с составом обыкновенного свинца по (Stacey, Kramers, 1975) на 250 млн лет назад, то, при заманчивом для аналитика значительном уменьшении погрешности, значение возраста

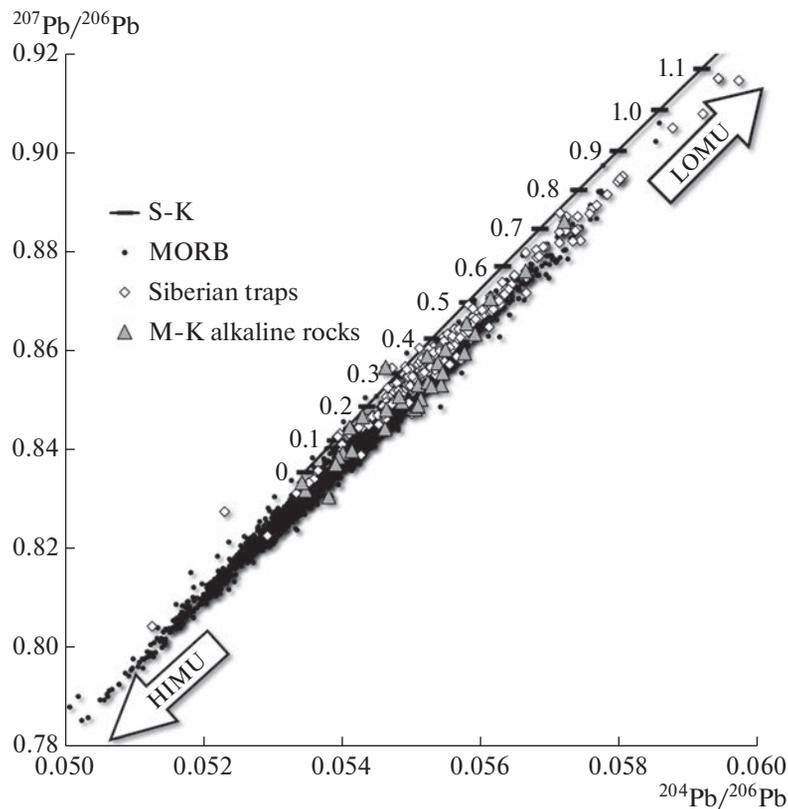
по перовскиту сильно изменится и составит  $266 \pm 4$  млн лет, что, на наш взгляд, с высокой долей уверенности указывает на ошибочность такого подхода – внесения поправки на обыкновенный свинец по модели Стейси-Крамерса.

Насколько широки вариации изотопного отношения  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в источнике Сибирских траппов и щелочных пород, можно видеть на рисунке 6. Они в несколько раз шире модельных по Стейси-Крамерсу вариаций  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  для всего фанерозоя и даже не образуют какого-либо сгущения данных в районе 250 млн лет на этой модельной кривой. Кроме того, вся совокупность данных, включая MORB, находится заметно в стороне от модельной линии, т.е. эта модель не отражает состав источников этих пород. Поэтому очевидно, что внесение поправок на обыкновенный свинец, принимая его изотопный состав по модели Стейси-Крамерса (Salnikova et al., 2019; Reguir et al., 2021; Bagdasaryan et al., 2022) в общем случае может приводить к существенным искажениям возраста, вероятность случайного совпадения модельного изотопного состава свинца с реальным его составом в материнском расплаве ничтожно мала. Возможное искажение возраста будет тем большим, чем выше доля примеси обыкновенного свинца в анализе. Следует также понимать, что внесение поправки на обыкновенный свинец в классическом ID-TIMS анализе и “привязка” дискордии к фиксированному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  на оси ординат при локальном анализе методами LA-ICP-MS или SIMS по сути являются одной и той же процедурой и в обоих случаях применение модельных составов для внесения поправок может приводить к неконтролируемым ошибкам при кажущемся точном определении возраста.

Для внесения поправок на обыкновенный свинец его изотопный состав может быть установлен при анализе сингенетических равновесных безурановых минералов (Kamo et al., 2003), однако и при анализе сингенетических минералов полезно убедиться, что разные минеральные фазы содержат гомогенный свинец, с одинаковыми начальными изотопными отношениями. В противном случае высокая точность результата может оказаться кажущейся, переоцененной.

Наиболее надежный метод внесения поправок на обыкновенный свинец – метод трехмерной дискордии (Ludwig, 2003), однако для его применения необходимо очень точное измерение  $^{204}\text{Pb}$ , что далеко не всем аналитическим методикам под силу.

**U–Pb система минералов карбонатита,** изученных в настоящей работе, так же далека от идеального соотношения между материнскими и радиогенными изотопами, как и Rb–Sr – имеют место и нарушение замкнутости изотопной системы, и, как уже отмечено выше, присутствие большой



**Рис. 6.** Вариации изотопного состава свинца в Сибирских траппах (Sharma et al., 1992; Lightfoot et al., 1993; Wooden et al., 1993; Czamanske, 2002; Arndt et al., 2003; Carlson et al., 2006; Krivolutskaya, Rudakova, 2009; Малич и др., 2010; Krivolutskaya et al., 2012) и щелочных породах маймеча-котуйского комплекса (*M-K alkaline rocks*) (Sharma et al., 1992; Carlson et al., 2006; Kogarko, Zartman, 2007). Для сравнения приведены также данные для базальтов срединно-океанических хребтов (MORB) из работ (Костицын, 2004, 2007) и состав модельного источника (S-K) по (Stacey, Kramers, 1975). Цифры около кривой отвечают модельному возрасту свинца в млрд лет по модели Стейси-Крамерса. Показаны также направления на составы источников с высокими (HIMU) и низкими (LOMU) отношениями U/Pb.

доли нерадиогенного, обыкновенного свинца в анализах как титанита, так и перовскита (рис. 4).

Высокая и слабо варьирующая доля нерадио-генного свинца в перовските привела к тому, что точки на диаграмме с конкордией (рис. 4а) лежат довольно компактно, в результате чего угловой коэффициент дискордии, проведенной через них, имеет относительно широкие пределы колебаний и полученное значение возраста в свою очередь отягощено большой погрешностью —  $247 \pm 18$  млн лет.

U–Pb данные по титаниту, приведенные на рис. 4б, также демонстрируют, что в этом минерале помимо радиогенного свинца присутствует и обыкновенный. Титанит обычно содержит меньше обыкновенного свинца, чем перовскит, и доля радиогенного иногда может приближаться к 100% (Simonetti et al., 2006; Storey et al., 2006), что и наблюдается на рис. 4б. Дискордия, проведенная через точки, отвечающие анализам титанита, позволяет оценить время закрытия U–Pb системы этого минерала как  $244 \pm 5$  млн лет.

Полученные нами значения U–Pb возраста по перовскиту и титаниту в целом хорошо совпадает с результатом, полученным по Rb–Sr изотопной системы для флогопита и кальцита из этого же образца карбонатита —  $245 \pm 3$  млн лет. При этом, как отмечено выше, Rb–Sr система минералов нарушена, скорее всего в результате длительного процесса их формирования в том числе на метасоматическом этапе. Скорее всего U–Pb система перовскита и титанита не избежала такого же влияния длительности кристаллизации минералов карбонатита, поэтому мы полагаем, что обе изотопные системы — и Rb–Sr, и U–Pb — в минералах карбонатита Od-16-19 отражают время метасоматического процесса, а не первичной кристаллизации карбонатита.

Более точные геохронологические результаты по Одихинче получены в работе (Salnikova et al., 2019). В ней классическим U–Pb методом проанализированы две фракции граната из поздних пегматоидных жил щелочного состава и, после внесения небольших поправок на обыкновенный свинец, получено конкордантное значение воз-

раста  $249.8 \pm 0.5$  млн лет. Этот результат на сегодняшний день, пожалуй, лучше всего согласуется с данными (Kamo et al., 2003) по арыджангской свите ( $251.7 \pm 0.4$  млн лет), которая, как полагают, наиболее близка по времени к образованию интрузивных пород маймеча-котуйского комплекса.

Ранние геохронологические данные для Одихинчи не очень хорошо согласуются между собой. В одной из наиболее старых работ по К–Аг датированию минералов массива Одихинча (Кононова и др., 1973) по нефелину из уррита и мельтейгита были получены значения возраста  $255 \pm 10$  и  $256 \pm 10$  млн лет соответственно, что в пределах погрешностей перекрывается и с нашими результатами, и с данными (Salnikova et al., 2019). При этом по флогопиту из карбонатита и флогопитизированного оливинита получены значения К–Аг возраста  $262 \pm 8$  и  $264 \pm 8$  млн лет соответственно, что противоречит ожидаемой последовательности событий.

Багдасарян с коллегами (Bagdasaryan et al., 2022) опубликовали U–Pb возраст позднего, жильного карбонатита  $266 \pm 29$  млн лет по апатиту с большим количеством обыкновенного свинца, полученный методом лазерной абляции, а также  $^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$  возраст  $267 \pm 5$  млн лет по флогопиту из этого же образца.

#### *Источники материнских расплавов*

**Проблема обедненных и обогащенных мантийных источников.** Приведенные в табл. 5 и на рис. 5 изотопные данные показывают, что породы даже такого относительно небольшого магматического тела, как Одихинча, изотопно гетерогенны: значения  $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$  варьирует от +1.1 до +4.5,  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$  – от 0.7033 до 0.7046. При этом изотопные отношения неодима, значения  $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$  которых выше нуля, многие авторы ассоциируют с обедненными мантийными источниками. Так исследователи Гулинского массива (Kogarko, Zartman, 2007; Kogarko, Zartman, 2011), анализируя вариации Nd–Sr–Pb изотопного состава слагающих его пород, заключили, что одним из источников материнских расплавов была обедненная мантия. Это достаточно традиционное предположение для пород, имеющих  $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$  выше нулевого значения, которое с легкой руки (DePaolo, Wasserburg, 1976) приписывается хондритовому однородному резервуару (CHUR). Если в породе  $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$  выше нуля, это означает, что в источнике этой породы было повышенное Sm/Nd отношение (низкое La/Lu), что отвечает обедненным характеристикам вещества. Если же в породе  $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$  ниже нуля, то в источнике Sm/Nd отношение было понижено (высокое La/Lu), что отвечает геохимически обогащенному веществу. Вопрос в том, что считать точкой отсчета, примитивным составом, относительно ко-

торого то или иное вещество мы будем считать обедненным или обогащенным. ДеПаоло и Вассербург предположили, что для земной мантии примитивного состава следует принять хондритовую модель (CHUR) с Sm/Nd = 0.325.

Доказательство существования CHUR в недрах Земли основано, как мы это сейчас понимаем, на совершенно недостоверном материале. В работе (DePaolo, Wasserburg, 1976) на линию эволюции хондритов легли четыре точки, отвечающие современному базальту формации Columbia River (BCR-1), диабазу Великой дайки Родезии (RHO) и двум образцам пород кислого состава: гранодиорита RN3 из батолита Прейсак-Лакорн в пределах провинции Сьюперитор, Канада и гнейса (OGG) гранодиоритового состава формации Амитсок Западной Гренландии. Очевидно, что точки, отвечающие гранодиоритам, попали на линию эволюции хондритов случайно, потому что это породы определенно не мантийного происхождения. Изотопные исследования Великой дайки Родезии показали, что в слагающих ее габбро-диабазы величина  $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$  варьирует от  $-0.03$  до  $+4.68$  (Oberthür et al., 2002), т.е. в работе (DePaolo, Wasserburg, 1976) соответствующая точка попала на линию CHUR опять же случайно. И наконец, обширные изотопные исследования миоценовых базальтов Columbia River, входящих в состав гигантской магматической провинции на западе Северной Америки, также показали их предельно высокую изотопную гетерогенность (Carlson et al., 1981; Brandon et al., 1993; Hooper, Hawkesworth, 1993; Day et al., 2021),  $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$  варьирует от  $-17$  до  $+7.8$  единиц. Таким образом доказательство того, что примитивная мантия Земли отвечает хондритовому однородному резервуару, основано в работе (DePaolo, Wasserburg, 1976) на четырех случайных аналитических точках, две из которых не отвечают породам мантийного генезиса, а две, отвечающие мантийным дериватам, представляют весьма гетерогенные образования. Так что на современном уровне наших знаний предположение об идентичности земной мантии и CHUR в Sm–Nd изотопной системе не может считаться обоснованным. Оно также никогда не было подтверждено позднее. Более детально несоответствие состава земной мантии в Sm–Nd и Lu–Hf изотопных системах хондритовому однородному резервуару обсуждается в работе (Костицын, 2004), где, в частности, показано, что современный состав примитивной мантии в Sm–Nd изотопной системе близок к  $\epsilon_{\text{Nd}}(0) \approx +9$ , Sm/Nd  $\approx 0.350$ . Соответственно, более высокие изотопные отношения неодима отвечают обедненным источникам, а более низкие – обогащенным.

На суперхондритовое Sm/Nd отношение примитивной мантии указывают также исследования короткоживущей изотопной системы  $^{146}\text{Sm}$ – $^{142}\text{Nd}$

**Таблица 6.** Состав модельных источников

Модельный источник	Rb/Sr	Sm/Nd
Конвектирующая мантия (источник MORB) (Костицын, 2004)	0.020	0.350
Континентальная кора (Taylor, McLennan, 1985)	0.123	0.219
Континентальные толеиты:		
Медиана (2-й квартиль)	0.059	0.258
1-й и 3-й квартили	0.028–0.105	0.233–0.284
N=	11829	6702
Континентальные щелочные породы:		
Медиана (2-й квартиль)	0.045	0.180
1-й и 3-й квартили	0.026–0.080	0.146–0.212
N=	743	477

(Boyet, Carlson, 2005; Caro et al., 2008; Frossard et al., 2022), причем короткий период полураспада  $^{146}\text{Sm}$  определенно свидетельствует, что различия в величинах Sm/Nd отношения между силикатной частью Земли и хондритами возникло еще на стадии формирования планетной системы, а не в результате дифференциации земного вещества.

В итоге приходится констатировать, что линия эволюции примитивных (необогатенных и обедненных) мантийных источников характеризуется параметрами:  $\epsilon_{\text{Nd}}(0) \approx +9$ , Sm/Nd  $\approx 0.350$ . Составы выше этой линии являются обедненными, ниже нее – обогащенными.

#### Источники материнских расплавов Одихинчи.

Изотопные отношения стронция и неодима исследованных пород щелочно-ультраосновной формации, как было отмечено выше, указывают на относительно обогащенный источник их материнских расплавов (рис. 5б) в сравнении с составом конвектирующей мантии, представленной своими глобально распространенными продуктами магматизма в виде базальтов срединно-океанических хребтов. То есть, в источнике магм, сформировавших массив Одихинча и вулканы арыджангской свиты, присутствовал обогащенный компонент, который длительное время имел пониженные величины Sm/Nd отношения и повышенные – Rb/Sr, на что указывают несколько более высокие изотопные отношения стронция и заметно пониженные изотопные отношения неодима в этих породах по сравнению с MORB.

С определенной долей условности можно сделать вывод о характере обогащенного компонента в источнике маймеча-котуйских ультраосновных-щелочных пород. На графике рис. 5б стрелками показаны тренды согласованных вариаций изотопных отношений неодима и стронция в трех потенциальных типах обогащенных пород, которые могли присутствовать в фундаменте Сибирской платформы. Это могли быть отделившиеся некогда ранее от конвектирующей мантии поро-

ды, (i) отвечающие среднему составу континентальной коры (CC) по оценке (Taylor, McLennan, 1985), а также магматические породы мантийного происхождения, среди которых рассмотрим две потенциальные контрастные группы (ii) толеитового и (iii) щелочного состава. Данные для получения медианных оценок этих магматических пород взяты из нашей изотопно-геохимической базы данных (Костицын, 2004, 2007). Геохимические параметры этих обогащенных источников вместе с составом конвектирующей мантии сведены в таблицу 6.

Стрелки и секторы разброса на рис. 5б построены в предположении, что отделившееся от конвектирующей мантии породы, изначально имели изотопные отношения неодима и стронция, отвечающие этому источнику, однако со временем их изотопные отношения становятся все более и более аномальными в результате радиоактивного распада  $^{147}\text{Sm}$  и  $^{87}\text{Rb}$ , причем тем сильнее, чем больше прошло времени с момента отделения породы от мантийного источника и чем сильнее Rb/Sr и Sm/Nd отношения в ней отличаются от мантийных.

Для наглядного представления химической гетерогенности этих обогащенных источников по Rb/Sr и Sm/Nd отношениям, которая со временем определяет и их изотопную гетерогенность, мы использовали значения первых и третьих квартилей имеющейся в нашей базе данных совокупности значений (табл. 6). Использовать для этих целей такие параметры как среднее и стандартное отклонение неправильно в силу того, что статистические распределения содержаний элементов-примесей в магматических породах не являются гауссовыми (Костицын, 2007) и тем более отношения этих элементов не подчиняются нормальному закону. В данном случае следует применять непараметрическую статистику. Для характеристики центрального значения совокупностей отношений Rb/Sr и Sm/Nd в табл. 6 мы использовали медианные значения выборок, для

характеристики разброса — первый и третий квартили. При анализе разброса всей совокупности, не следует забывать, что между первым и третьим квартилями находится только 50% данных, тогда как по 25% их находится ниже первого и выше третьего квартиля. Поэтому диапазоны вариаций элементных отношений в табл. 6 и границы секторов разброса на рис. 5б — весьма нестроги.

График на рис. 5б показывает, что большинство данных по Сибирским траппам находится между трендами, отвечающим обогащенным источником типа толеитовых базальтов и усредненному составу континентальной коры по (Taylor, McLennan, 1985), т.е. в источнике их материнских расплавов в качестве обогащенных компонентов могли присутствовать эти два типа составов. Точки, отвечающие щелочным интрузивным породам Одихинчи и вулканитам арыджангской свиты, на графике 5б лежат между трендами *Thol* и *Alk*, т.е. в их источнике обогащенные компоненты могли быть представлены преимущественно древними основными породами — толеитового и щелочного состава. Влияние компонента, отвечающего среднему составу континентальной коры в их источнике явно незначительно. Также из этого рисунка видно, что девонские доломиты не могли быть источником карбонатного вещества карбонатитов Одихинчи, особенно с учетом гораздо более низких содержаний в осадочных доломитах неодима и стронция в сравнении с карбонатитами Одихинчи (табл. 5).

Заметим, что Rb/Sr и Sm/Nd отношения в индивидуальных анализах щелочных и толеитовых базальтах варьируют в широких пределах и в значительной мере перекрываются, однако медианные и средние значения различаются заметно и закономерно (табл. 6). Это дает нам основание предполагать, что в образовании щелочных магматических пород Маймеча-Котуйской провинции могло иметь место наследование расплавами особенностей состава источника — в нем мог присутствовать обогащенный более древний компонент щелочного же состава.

Приблизительно можно оценить время формирования этих обогащенных пород источника, исходя из величин двустадийного Sm–Nd модельного возраста исследованных образцов, который варьирует в пределах от 0.63 до 0.96 млрд лет (табл. 5). Однако необходимо помнить, что в расчете двустадийного модельного возраста для первой стадии, т.е. стадии эволюции источника материнского расплава, используется величина Sm/Nd отношения, отвечающая континентальной земной коре. Если же в источнике материнских расплавов Одихинчи и арыджангской свиты преобладающий обогащенный компонент отвечал щелочным породам, т.е. с несколько более низкой величиной Sm/Nd отношения (0.180), чем

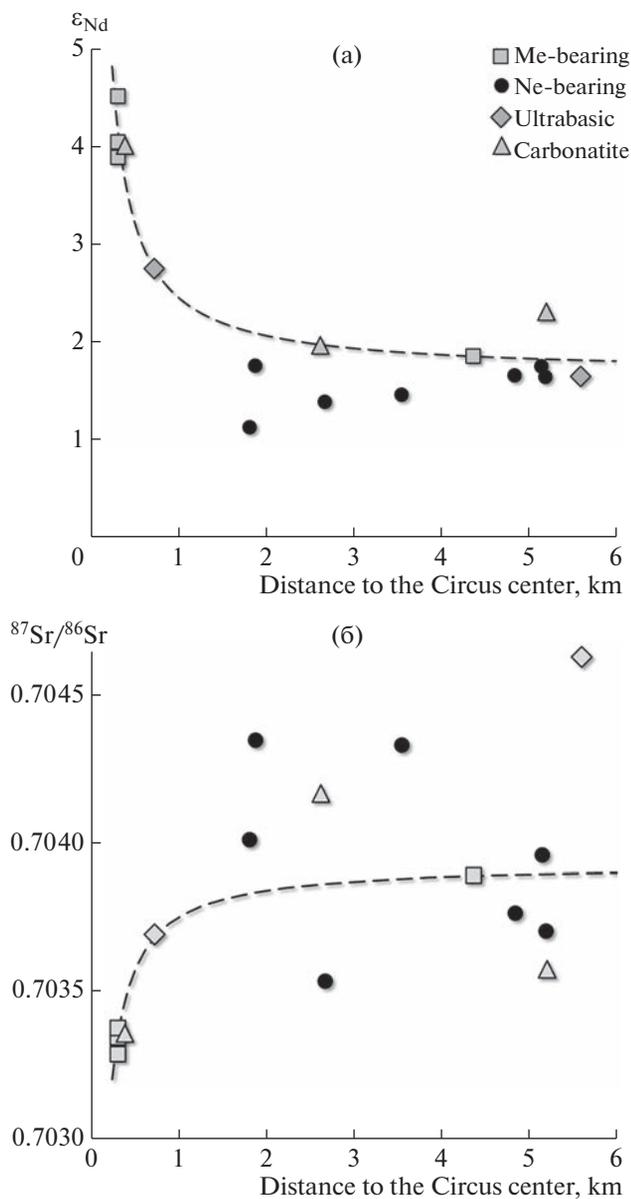
в континентальной земной коре (0.219), то оценка времени отделения этого компонента от конвектирующей мантии должна быть несколько ниже, 0.55–0.80 млрд лет. Однако, обогащенный толеитовый компонент, который тоже мог быть в источнике этих пород (рис. 5б), имеет, напротив, более высокое Sm/Nd отношение (0.258), и таким образом, смесь щелочного и нещелочного обогащенных компонентов могла не сильно отличаться по величине Sm/Nd отношения от среднекорового и тогда оценки модельного возраста обогащенного источника в таблице 5, по-видимому, не сильно искажены.

**Локальные вариации изотопного состава sr и nd в пределах массива.** В целом, как отмечено выше, вариации изотопного состава стронция и неодима в исследованных образцах массива Одихинча варьируют не очень широко. Однако, и в этих вариациях удалось обнаружить свои закономерности.

Прежде всего следует отметить, что нефелин-содержащие разности пород более гомогенны по начальному изотопному отношению неодима, чем мелилит-содержащие породы (рис. 5а). Подобные различия не проявляются в изотопном составе стронция, что может быть связано с в целом более широкими вариациями начального изотопного состава стронция (в сравнении с погрешностями измерения изотопных отношений этих элементов), чем для неодима. Нефелин-содержащие разности пород и на Одихинче, и на других массивах Маймеча-Котуйской провинции являются более поздними образованиями по сравнению с мелилит-содержащими породами (Егоров, 1969, 1991). Возможно, что в процессе эволюции материнских магм от ранних к поздним происходила гомогенизация изотопного состава неодима в них.

Арыджангские вулканиты тоже распадаются на две группы по изотопному составу неодима. Лимбургиты, пикрит и оливиновый мелилитит содержат неодим с более высокими значениями  $\epsilon_{Nd}(T)$ , тогда как меланефелиниты, в т. ч. и мелилит-содержащий, совпадают по  $\epsilon_{Nd}(T)$  с нефелин-содержащими породами Одихинчи.

Как отмечено выше, вариации начального изотопного отношения неодима в мелилит-содержащих и более ранних породах (оливиниты, пироксениты) варьируют в не очень широких пределах,  $\epsilon_{Nd}(T)$  меняется от +1.7 до +4.5. Однако и в этих небольших вариациях обнаруживаются пространственные закономерности. На рисунке 7 показано распределение изотопных отношений неодима (рис. 7а) и стронция (рис. 7б) в зависимости от расстояния точки опробования до середины депрессии (т. н. цирка) в центральной части массива. Образцы из центральной части цирка (пироксенит Od-7-14, карбонатит Od-8-14, ун-компакрит Od-9-14 и окаит Od-10-14) имеют са-



**Рис. 7.** Зависимость начальных изотопных отношений неодаима (а) и стронция (б) от расстояния до центральной части цирка на горе Одихинча. Мелилитсодержащие (Me-bearing) породы на обоих графиках образуют гиперболическую кривую, к которой отчасти тяготеют карбонатиты и ультраосновные породы, тогда как нефелин-содержащие (Ne-bearing) породы не следуют этой географической зависимости.

мые высокие изотопные отношения неодаима из всей коллекции и в остальных образцах пород изотопные отношения неодаима плавно понижаются по мере удаления от середины цирка (рис. 7а), причем, в любом направлении (рис. 2). Эти же перечисленные выше породы из центральной части цирка имеют наиболее низкие изотопные отношения стронция (рис. 7б), хотя относительный разброс изотопных отношений стронция остальных образцов гораздо шире, чем на рисунке 7а.

Такое распределение изотопных отношений неодаима хорошо согласуется с известным симметричным строением большинства массивов Маймеча-Котуйской провинции, формировавшихся как интрузивные тела центрального типа — штоки, осложненные кольцевыми или полукольцевыми интрузиями более поздних фаз внедрения (Егоров, 1991). При этом на примере Одихинчи мы видим, что породы, тяготеющие к центру массива, характеризуются наиболее примитивными (мантийными) изотопными отношениями неодаима и стронция, тогда как к периферии возрастает вклад изотопно-обогащенного компонента. По-видимому, материнский расплав мантийного происхождения по мере продвижения в верхи континентальной литосферы ассимилировал ее вещество, имевшее более обогащенные изотопные характеристики по сравнению с его исходным изотопным составом.

### ВЫВОДЫ

Rb–Sr изотопная система флогопита и кальцита из карбонатита Od-16-19 массива Одихинча нарушена, полученный возраст по минеральной изохроне —  $245 \pm 3$  млн лет — близок ко времени формирования Сибирских траппов и пород ультраосновного-щелочного маймеча-котуйского комплекса, однако большой разброс аналитических точек (СКВО = 22) не позволяет считать эту дату надежной. Нарушение замкнутости изотопной системы возможно связано с тем, что в процессе автометасоматической флогопитизации карбонатита не было постоянным изотопное отношение стронция во флюиде.

U–Pb изотопная система титанита и перовскита из того же образца карбонатита Od-16-19 также оказалась нарушенной: аналитические точки образуют линии дискордии. Полученное значение U–Pb возраста для титанита составляет  $244 \pm 5$  млн лет (СКВО = 1.8), для перовскита —  $247 \pm 18$  млн лет (СКВО = 4).

По-видимому, согласующиеся между собой значения возраста по обеим изотопным системам ( $245 \pm 3$  млн лет по Rb–Sr и  $247 \pm 18$ ,  $244 \pm 5$  млн лет по U–Pb) отражают время метасоматических процессов — флогопитизации и ийолитизации, признаки которых широко проявлены в породах массива Одихинча.

Представленные результаты исследования Rb–Sr и Sm–Nd изотопных систем ультраосновных-щелочных интрузивных пород с карбонатитами массива Одихинча и вулканитов арыджангской свиты указывают на обогащенный, относительно состава конвектирующей мантии, и изотопно-гетерогенный источник их материнских расплавов. Этот источник мог представлять собой сочетание ультраосновных мантийных по-

род и пород основного состава (базитов). Последние играли роль обогащенного компонента.

Признаков контаминации расплавов вмещающими осадочными породами *in situ* не обнаружено, однако вариации изотопных отношений стронция и неодима в породах массива Одихинча могут указывать на то, что в процессе внедрения глубинных магм продолжалось их взаимодействие и вещественный обмен с окружающими породами литосферы и земной коры вплоть до места полного затвердевания расплавов, на что указывает характер локальной изотопной гетерогенности пород в пределах интрузива Одихинча.

Авторы признательны Ю.Д. Гриценко и О.И. Гриценко за помощь в проведении полевых работ летом 2019 года, а также двум анонимным рецензентам и А.В. Чугаеву, чьи замечания помогли улучшить первоначальный текст статьи. Мы также благодарны К.М. Рязанцеву за помощь в проведении исследований на электронном микроскопе.

Работа выполнена в рамках госзаданий ГЕОХИ РАН и ИГЕМ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бутакова Е.Л., Егоров Л.С. (1962) *Маймеча-котуйский комплекс формаций щелочных и ультраосновных пород. Петрография Восточной Сибири. АН СССР.* Р. 417-589.
- Егоров Л.С. (1969) Мелилитовые породы Маймеча-Котуйской провинции: Издательство Недра, Ленинградское отделение.
- Егоров Л.С. (1991) *Ййолит-карбонатитовый плутонизм (на примере маймеча-котуйского комплекса Полярной Сибири). Л. Недра.*
- Когарко Л., Карпенко С., Ляликов А., Тептелев М. (1988) Изотопные критерии генезиса меймечитового магматизма. *ДАН СССР.* **301**, 939-942.
- Кононова В.А., Шанин Л.Л., Аракелянц М.М. (1973) Время формирования щелочных массивов и карбонатитов. *Известия АН СССР, Серия Геологическая.* (5), 25-36.
- Костицын Ю.А., Аносова М.О. (2013) U-Pb возраст экструзивных пород кальдеры Уксичан в Срединном хребте Камчатки. Применение лазерной абляции к датированию молодых цирконов. *Геохимия.* (2), 171-171.
- Yu. A. Kostitsyn and M. O. Anosova (2013) U-Pb Age of Extrusive Rocks in the Uxichan Caldera, Sredinnyi Range, Kamchatka: Application of Laser Ablation in Dating Young Zircons. *Geochem. Int.* **51**(2), 155-163.
- Костицын Ю.А. (2004) Sm-Nd и Lu-Hf изотопные системы Земли: отвечают ли они хондритам? *Петрология.* **12**(5), 451-466.
- Костицын Ю.А. (2007) Взаимосвязь между химической и изотопной (Sr, Nd, Hf, Pb) гетерогенностью мантии. *Геохимия.* **45**(12), 1267-1291.
- Yu. A. Kostitsyn (2007) Relationships between the Chemical and Isotopic (Sr, Nd, Hf, and Pb) Heterogeneity of the Mantle *Geochem. Int.* **45**(12), 1173-1196.
- Малич К., Баданина И., Туганова Е. (2010) Магматическая эволюция ультрамафит-мафитовых интрузивов Норильской провинции (Россия): вещественные и геохронологические данные. *Литосфера.* (5), 37-63.
- Прохорова С.Н., Евзикова Н.З., Михайлова А.Ф. (1966) *Флогопитоносность Маймеча-Котуйской провинции ультраосновных щелочных пород:* Недра. 210 с.
- Alibert C., Michard A., Albaredo F. (1983) The transition from alkali basalts to kimberlites: isotope and trace element evidence from melilitites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **82**, 172-186.
- Anosova M., Kostitsyn Y.A., Kogarko L. (2019) Correlation of high-calcium silica-undersaturated complex of the Maymecha-Kotuy Province with Siberian Flood Basalts: new age data on the Kugda Massif (Polar Siberia). *Geochem Int.* **57**(12), 1339-1342.
- Arndt N., Chauvel C., Czamanske G., Fedorenko V. (1998) Two Mantle Sources, Two Plumbing Systems – Tholeiitic and Alkaline Magmatism of the Maymecha River Basin, Siberian Flood Volcanic Province. *Contrib. Mineral. Petrol.* **133**(3), 297-313.
- Arndt N.T., Czamanske G.K., Walker R.J., Chauvel C., Fedorenko V.A. (2003) Geochemistry and origin of the intrusive hosts of the Noril'sk-Talnakh Cu-Ni-PGE sulfide deposits. *Economic Geol.* **98**(3), 495-515.
- Bagdasaryan T.E., Thomson S.N., Latyshev A.V., Veselovskiy R.V., Zaitsev V.A., Marfin A.E., Zakharov V.S., Yudin D.S. (2022) Thermal history of the Siberian Traps Large Igneous Province revealed by new thermochronology data from intrusions. *Tectonophysics.* **836**, 229385.
- Boyet M., Carlson R.W. (2005) 142Nd Evidence for Early (>4.53 Ga) Global Differentiation of the Silicate Earth. *Sci.* **309**, 576-571.
- Brandon A.D., Hooper P.R., Goles G.G., Lambert R.S. (1993) Evaluating Crustal Contamination in Continental Basalts – The Isotopic Composition of the Picture Gorge Basalt of the Columbia River Basalt Group. *Contrib. Mineral. Petrol.* **114**(4), 452-464.
- Carlson R.W., Czamanske G., Fedorenko V., Ilupin I. (2006) A comparison of Siberian meimechites and kimberlites: Implications for the source of high-Mg alkalic magmas and flood basalts. *Geochem., Geophys., Geosyst.* **7**(11)
- Carlson R.W., Lugmair G.W., Macdougall J.D. (1981) Columbia River volcanism: the question of mantle heterogeneity or crustal contamination. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **45**(12), 2483-2499.
- Caro G., Bourdon B., Halliday A.N., Quitte G. (2008) Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. *Nature.* **452**(7185), 336-339.
- Czamanske G.K. (2002) Petrographic and Geochemical Characterization of Ore-Bearing Intrusions of the Noril'sk type, Siberia; With Discussion of Their Origin, Including Additional Datasets and Core Logs. US Geological Survey.
- Dalton J.A., Presnall D.C. (1998) Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> from 3 to 7 GPa. *Contrib. Mineral. Petrol.* **131**, 123-135.
- Dalton J.A., Wood B.J. (1993) The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **119**(4), 511-525.

- Day J.M., Nutt K.L., Mendenhall B., Peters B.J. (2021) Temporally variable crustal contributions to primitive mantle-derived Columbia River Basalt Group magmas. *Chem. Geol.* **572**, 120197.
- DePaolo D.J., Wasserburg G.J. (1976) Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophys. Res. Lett.* **3**(5), 249–252.
- Ernst R.E., Bell K. (2010) Large igneous provinces (LIPs) and carbonatites. *Mineral. Petrol.* **98**(1), 55–76.
- Fedorenko V., Czamanske G., Zen'ko T., Budahn J., Siems D. (2000) Field and geochemical studies of the melilite-bearing Arydzhangsky Suite, and an overall perspective on the Siberian alkaline-ultramafic flood-volcanic rocks. *Int. Geol. Rev.* **42**(9), 769–804.
- Frossard P., Israel C., Bouvier A., Boyet M. (2022) Earth's composition was modified by collisional erosion. *Science*. **377**(6614), 1529–1532.
- Hawkesworth C.J., Lightfoot P.C., Fedorenko V.A., Blake S., Naldrett A.J., Doherty W., Gorbachev N.S. (1995) Magma Differentiation and Mineralization in the Siberian Continental Flood Basalts. *Lithos.* **34**(1–3), 61–88.
- Heaman L.M. (1989) The nature of the subcontinental mantle from SrNdPb isotopic studies on kimberlitic perovskite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **92**(3–4), 323–334.
- Hooper P.R., Hawkesworth C.J. (1993) Isotopic and Geochemical Constraints on the Origin and Evolution of the Columbia River Basalt. *J. Petrol.* **34**(6), 1203–1246.
- Ivanov A., Corfu F., Kamenetsky V.S., Marfin A., Vladykin N. (2021) 207Pb-excess in carbonatitic baddeleyite as the result of Pa scavenging from the melt. *Geochem. Perspect. Lett.* **18**, 11–15.
- Kamo S.L., Czamanske G.K., Amelin Y., Fedorenko V.A., Davis D., Trofimov V. (2003) Rapid eruption of Siberian flood-volcanic rocks and evidence for coincidence with the Permian–Triassic boundary and mass extinction at 251 Ma. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**(1–2), 75–91.
- Kiselev A.I., Yarmolyuk V.V., Tomshin M.D., Nikiforov A.V., Egorov K.N. (2014) Permian-triassic traps of the East Siberian Craton: The problem of estimation of the sources of Phanerozoic intraplate magmatism. *Dokl. Earth Sci.* **455**(1), 299–305.
- Kogarko L., Zartman R. (2011) New data on the age of the Guli intrusion and implications for the relationships between alkaline magmatism in the Maymecha–Kotuy province and the Siberian superplume: U–Th–Pb isotopic systematics. *Geochem. Int.* **49**(5), 439.
- Kogarko L.N., Kononova V.A., Orlova M.P., Wooley A.R. (1995) *Alkaline Rocks and Carbonatites of the World. Part 2. Former USSR.* London: Chapman and Hall., London. 225.
- Kogarko L.N., Zartman R.E. (2007) A Pb isotope investigation of the Guli massif, Maymecha–Kotuy alkaline-ultramafic complex, Siberian flood basalt province, Polar Siberia. *Mineral. Petrol.* **89**(1), 113–132.
- Kramers J.D., Smith C.B. (1983) A feasibility study of U–Pb and Pb–Pb dating of kimberlites using groundmass mineral fractions and whole-rock samples. *Chemical Geology.* **41**, 23–38.
- Krivolutskaya N., Sobolev A., Mikhailov V., Plechova A., Kostitsyn Y.A., Roschina I., Fekiacova Z. (2012) Parental melt of the Nadezhdinsky Formation: Geochemistry, petrology and connection with Cu–Ni deposits (Noril'sk area, Russia). *Chemical Geology.* **302**, 87–105.
- Krivolutskaya N.A., Rudakova A.V. (2009) Structure and geochemical characteristics of trap rocks from the Noril'sk Trough, Northwestern Siberian craton. *Geochem. Int.* **47**(7), 635–656.
- Krivolutskaya N.A., Sobolev A.V., Mikhailov V.N., Plechova A.A., Kostitsyn Y.A., Roschina I.A., Fekiacova Z. (2012) Parental melt of the Nadezhdinsky Formation: Geochemistry, petrology and connection with Cu–Ni deposits (Noril'sk area, Russia). *Chem. Geol.* **302–303**, 87–105.
- Lightfoot P.C., Hawkesworth C.J., Hergt J., Naldrett A.J., Gorbachev N.S., Fedorenko V.A., Doherty W. (1993) Remobilisation of the continental lithosphere by a mantle plume: major-, trace-element, and Sr-, Nd-, and Pb-isotope evidence from picritic and tholeiitic lavas of the Noril'sk District, Siberian Trap, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **114**(2), 171–188.
- Lightfoot P.C., Hawkesworth C.J., Hergt J., Naldrett A.J., Gorbachev N.S., Fedorenko V.A., Doherty W. (1993) Remobilization of the Continental Lithosphere by a Mantle Plume – Major-Element, Trace-Element, and Sr-Isotope, Nd-Isotope, and Pb-Isotope Evidence from Picritic and Tholeiitic Lavas of the Noril'sk District, Siberian Trap, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **114**(2), 171–188.
- Ludwig K.R. (2003) Isoplot 3.00 – a geochronological toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center Special Publication No. 4.*
- Morikiyo T., Miyazaki T., Kagami H., Vladykin N.V., Chernyshova E.A., Panina L.I., N.M. P. (2001) Sr, Nd, C and O isotope characteristics of Siberian carbonatites. Alkaline magmatism and the problems of mantle sources. In *International Workshop*, Irkutsk. 69–84.
- Oberthür T., Davis D.W., Blenkinsop T.G., Höhndorf A. (2002) Precise U–Pb mineral ages, Rb–Sr and Sm–Nd systematics for the Great Dyke, Zimbabwe—constraints on late Archean events in the Zimbabwe craton and Limpopo belt. *Precambrian Research.* **113**(3–4), 293–305.
- Pokrovskiy B., Vinogradov V. (1991) Isotope investigations on alkalic rocks of central and western Siberia. *Int. Geol. Rev.* **33**(2), 122–134.
- Reguir E.P., Salnikova E.B., Yang P., Chakhmouradian A.R., Stifeeva M.V., Rass I.T., Kotov A.B. (2021) U–Pb geochronology of calcite carbonatites and jacupirangite from the Guli alkaline complex, Polar Siberia, Russia. *Mineral. Mag.* **85**(4), 469–483.
- Reichow M.K., Saunders A.D., Scott R.A., Millar I.L., Barford D., Pringle M.S., Rogers N.W., Hammond S. (2016) Petrogenesis and timing of mafic magmatism, South Taimyr, Arctic Siberia: A northerly continuation of the Siberian Traps? *Lithos.* **248–251**, 382–401.
- Salnikova E.B., Chakhmouradian A.R., Stifeeva M.V., Reguir E.P., Kotov A.B., Gritsenko Y.D., Nikiforov A.V. (2019) Calcic garnets as a geochronological and petrogenetic tool applicable to a wide variety of rocks. *Lithos.* **338**, 141–154.

- Sharma M., Basu A.R., Nesterenko G.V. (1992) Temporal Sr-, Nd- and Pb-isotopic variations in the Siberian flood basalts: Implications for the plume-source characteristics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **113**(3), 365-381.
- Simonetti A., Heaman L.M., Chacko T., Banerjee N.R. (2006) In situ petrographic thin section U–Pb dating of zircon, monazite, and titanite using laser ablation–MC–ICP–MS. *Int. J. Mass Spectrometry.* **253**(1), 87-97.
- Stacey J.S., Kramers J.D. (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **26**, 207-221.
- Storey C.D., Jeffries T.E., Smith M. (2006) Common lead-corrected laser ablation ICP-MS U-Pb systematics and geochronology of titanite. *Chem. Geol.* **227**(1–2), 37-52.
- Taylor S.R., McLennan S.M. eds. (1985) *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Sci. Pub., Oxford. 312 p.
- van Achterbergh E., Ryanm C.G., Griffin W.L. (1999) GLITTER: On-line interactive data reduction for the laser ablation ICP-MS microprobe. Proceedings of the 9th V.M. Goldschmidt Conference. Cambridge, Massachusetts 305.
- Villa I.M., De Bièvre P., Holden N., Renne P. (2015) IUPAC-IUGS recommendation on the half life of <sup>87</sup>Rb. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **164**, 382-385.
- Wooden J.L., Czamanske G.K., Fedorenko V.A., Arndt N.T., Chauvel C., Bouse R.M., King B.S.W., Knight R.J., Siems D.F. (1993) Isotopic and Trace-Element Constraints on Mantle and Crustal Contributions to Siberian Continental Flood Basalts, Norilsk Area, Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**(15), 3677-3704.
- Wu F.-Y., Arzamastsev A.A., Mitchell R.H., Li Q.-L., Sun J., Yang Y.-H., Wang R.-C. (2013) Emplacement age and Sr–Nd isotopic compositions of the Afrikanda alkaline ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Chem. Geol.* **353**, 210-229.
- York D. (1966) Least-squares fitting of a straight line. *Canad. J. Phys.* (21), 1079-1086.

## ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СТРОНЦИЯ И НЕОДИМА В ЗАКАЛОЧНЫХ СТЕКЛАХ БАЗАЛЬТОВ СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКОГО ХРЕБТА, 12°–31° с.ш.

© 2023 г. А. Р. Цховребова<sup>а</sup>, \*, В. В. Шабыкова<sup>а</sup>, С. А. Силантьев<sup>а</sup>, А. И. Буйкин<sup>а</sup>

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

\*e-mail: tsann3@gmail.com

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

После доработки 29.06.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

В статье приводятся результаты изотопно-геохимических (Sr–Nd систематика, H<sub>2</sub>O, Cl) исследований закалочных стекол базальтов Срединно-Атлантического хребта (САХ), отобранных в шести участках осевой зоны, расположенных между 31°–12° с.ш. Полученные данные согласуются с существующими представлениями о крупномасштабной геохимической сегментации САХ. Показано, что образцы из сегментов, сложенных преимущественно серпентинитами, имеют более узкий диапазон вариаций изотопного состава стронция (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = от 0.7027 до 0.7032) в сравнении с образцами, отобранными из районов, в строении корового разреза которых преобладают базальты (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = от 0.7024 до 0.7041). Вариации изотопного состава неодима в этих двух группах образцов почти идентичны (εNd = от +4.9 до +10.9 и от +5.9 до +11.6 в серпентинитовых и базальтовых сегментах, соответственно), хотя в целом, серпентинитовые сегменты имеют несколько более обогащенный состав. Широкие вариации изотопного состава неодима и повышенные содержания Cl, H<sub>2</sub>O, U, а также повышенные величины отношений K<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> и La/Sm в образцах из серпентинитовых сегментов, наиболее вероятно, могут быть связаны с участием в магматизме осевой зоны САХ различных, неоднородных в геохимическом отношении, источников. В некоторых сегментах нельзя исключить влияние обогащенного вещества плюмового типа. Более уверенно судить об этом позволят данные по изотопному составу благородных газов.

**Ключевые слова:** Срединно-Атлантический хребет, закалочные стекла базальтов, Rb–Sr, Sm–Nd, H<sub>2</sub>O, Cl

DOI: 10.31857/S0016752523120051, EDN: LRTFOA

### ВВЕДЕНИЕ

В ходе многолетних исследований особенностей состава магматических пород океанической коры Срединно-Атлантического хребта (САХ), была установлена его геохимическая сегментация (Schilling et al., 1983; Klein, Langmuir, 1987; Dosso et al., 1991; Силантьев, 2003 и др.). Прямым свидетельством, обнаруженной сегментации, является чередование районов осевой зоны, представленных базальтами типа N-MORB и их геохимически обогащенными разновидностями, именуемыми E-MORB. Большинство авторов связывают эту неоднородность либо с гетерогенностью состава мантийных источников магматизма, либо с участием в магматизме рифтовой долины САХ нескольких резервуаров: это может быть результатом как смешения двух контрастных мантийных источников, так и попадания корового океанического материала в мантийный (Sun, 1979; Shilling, 1986; Dosso, 1991; Шарков, 2005; Силантьев, 2008; и др.).

Сравнительный анализ геохимических и изотопных данных позволяет получить принципиально важную информацию о природе неоднородности источников магматизма рифтовой долины САХ и помогают верифицировать текущие представления о механизме их образования. Одной из наиболее распространенных гипотез образования мантийной гетерогенности, является модель рециклинга измененной океанической коры (Moorbath, 1978; DePaolo, 1980, 1983; Jacobsen, 1988 и др.). Вместе с тем, как было указано в статье Hoffman (2003), данные о вариациях изотопного состава свинца в MORB ставят под сомнение процесс рециклинга, как универсального механизма образования мантийной гетерогенности. В статье этого автора также указывается, что и “плюмовый” сценарий не следует применять ко всем обогащенным участкам, но такая интерпретация, например, уместна для рифтовой долины САХ вблизи 14° с.ш. Именно в этом районе, по результатам изотопных исследований закалоч-

ных стекол базальтов осевой зоны САХ (Dosso et al., 1991; Соболев и др., 1992; Silantyev et al., 1998; Силантьев и др., 2008) на участке  $10^{\circ}$ – $17^{\circ}$  с.ш. выявлено изменение изотопных отношений Nd и Sr в зависимости от широты и зафиксирована геохимическая аномалия, названная “Аномалия  $14^{\circ}$  с.ш.”. Согласно статье (Dosso et al., 1991) аномальность этого сегмента проявляется в обогащенном составе базальтов: отмечаются повышенные Rb/Sr отношения ( $>0.025$ ) и пониженные Sm/Nd ( $<0.3$ ), изотопные отношения неодима варьируют от 0.512944 до 0.513097. Однако изотопное отношение стронция отвечает значениям, соответствующим N-MORB: 0.70262–0.70288. Авторы объясняют это как результат смешения источника N-MORB и некоего обогащенного компонента, в качестве которого, может быть субконтинентальная литосфера или древняя океаническая кора. Другие гипотезы формирования обогащенных базальтов в сегментах  $14^{\circ}$  с.ш. подробно рассматриваются в работах (Bougault, 1988; Némond et al., 2006), в которых обсуждаются модели образования гетерогенной мантии с разным масштабом аномальных участков, а также участия плюмового компонента.

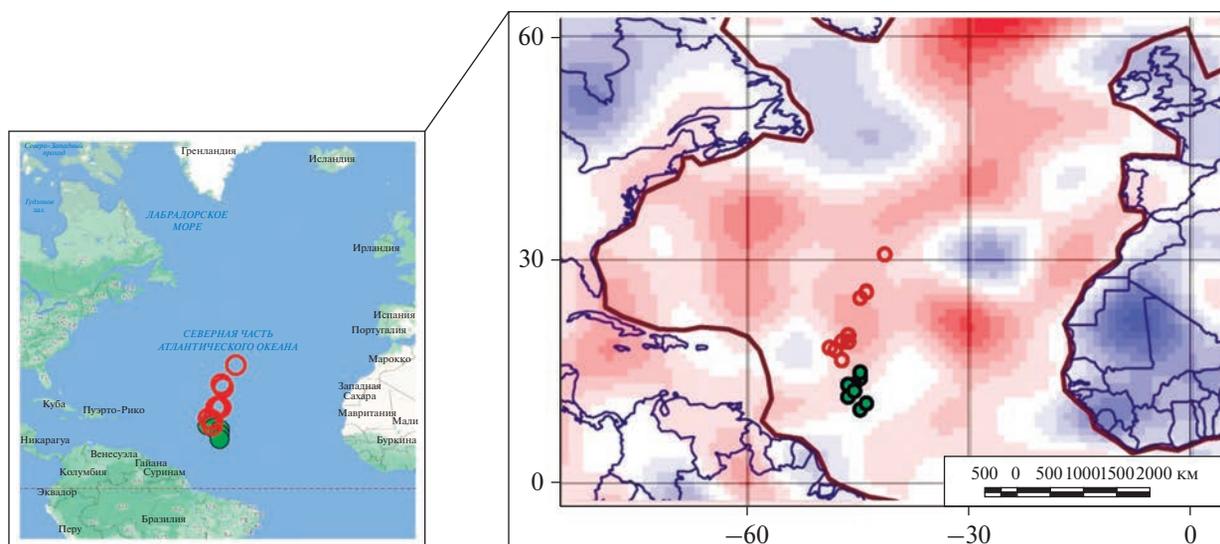
В большинстве работ, посвященных рассматриваемой проблеме геохимической и изотопной сегментации САХ, игнорируется возможное влияние на геохимические особенности базальтов рифтовой долины САХ гидротермальных процессов, широко проявленных в осевой зоне хребта (Shilling, 1973; Le Roex, 1983; Zindler et al., 1986). В статье Buikin et al. (2022) на основании вариаций изотопного состава аргона и азота и содержания  $H_2O$  и Cl, а также анализа поведения летучих компонентов в зависимости от вариаций содержаний K, Ti, и Mg в нескольких образцах закалочных стекол из района рифтовой долины САХ  $16^{\circ}07'$ – $17^{\circ}11'$  с.ш. было выдвинуто предположение о взаимодействии магматического расплава с высокотемпературным гидротермальным флюидом. Авторы пришли к важному выводу о том, что именно такое взаимодействие, даже при очень небольшой доле флюида, может быть *универсальным* механизмом формирования изотопной гетерогенности благородных газов и азота в базальтах САХ. Ранее изучению влияния гидротермальных процессов на геохимическую неоднородность океанических базальтов были посвящены работы (Verma, 1992; Силантьев, 1995; Kent et al., 1999; Stroncik et al., 2016; Kendrick et al., 2011, 2013, 2017). Полученные этими авторами данные продемонстрировали подвижное поведение при метаморфизме и низкотемпературном изменении базальтов срединно-океанических хребтов главных ( $SiO_2$ , MgO, FeO, CaO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ) и редких (LREE) элементов, а также летучих компонентов (в первую очередь, Cl и  $H_2O$ ). В работах (Verma, 1992; Силантьев, 1995) было показано, что преоб-

разование базальтового субстрата в условиях океанического ложа приводит к росту величины изотопного отношения стронция. Выводы, сделанные цитируемыми авторами, свидетельствуют о тесном взаимодействии магматических и гидротермальных систем в океанических центрах спрединга и согласуются с выводами, изложенными в Buikin et al. (2022). С целью ревизии этой идеи нами было инициировано исследование бóльшего количества образцов на более протяженном участке САХ – с  $12^{\circ}$  по  $31^{\circ}$  с.ш. Первым этапом исследования было изучение геохимического состава главных, редких и летучих компонентов (Силантьев и др., 2023). На основе полученных содержаний макро- и микрокомпонентов (в частности, Cl, U и Sr) в закалочных стеклах базальтов был сделан вывод о влиянии типа вмещающего субстрата на их геохимические характеристики. Также эмпирически определена приуроченность закалочных стекол базальтов типа E-MORB к “серпентинитовым” участкам осевой зоны, в то время как стекла, относящиеся к базальтам N-MORB, совпадают по расположению с “базальтовыми” сегментами (далее в тексте сегменты будут именоваться базальтовыми или серпентинитовыми, в зависимости от преимущественно слагающих их пород). Кроме того, было высказано предположение о возможном участии реликтов древней континентальной литосферы в формировании родительских расплавов типа E-MORB (Силантьев и др., 2023). В настоящей статье мы представляем результаты изучения Rb–Sr и Sm–Nd изотопных систем, а также вариаций содержания воды в закалочных стеклах из района  $12^{\circ}$ – $30^{\circ}$  с.ш.

## МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предметом исследования является коллекция из 33 образцов закалочных стекол, драгированных в шести сегментах осевой зоны САХ, которые расположены между  $31^{\circ}$  и  $12^{\circ}$  с.ш. (рис. 1). Интервал глубин отбора образцов составляет от 2337 до 4186 м. Океаническая кора в изучаемом районе рифтовой долины делится на два типа: пенроузский – представленный базальтами, – и чередующийся с ним хессовский, который сложен преимущественно габброидами и перидотитами (Némond et al., 2006). Расположенные по соседству с точками опробования гидротермальные поля, также делятся на базальтовые ( $16^{\circ}$ – $18^{\circ}$  с.ш.,  $20^{\circ}$ – $21^{\circ}$  с.ш.,  $26^{\circ}$  с.ш.,  $30^{\circ}$ – $31^{\circ}$  с.ш.) и серпентинитовые ( $12^{\circ}$ – $14^{\circ}$  с.ш.,  $14^{\circ}$ – $15^{\circ}$  с.ш.), соответственно.

Детальное описание районов отбора изученных образцов приводится в работах (Силантьев и др., 2008, 2023). Номера образцов, вошедших в коллекцию, координаты станций, в которых они были отобраны, и близрасположенные гидротермальные поля представлены в табл. 1. Более подробное описание образцов, районов и сопут-



**Рис. 1.** Карта отбора образцов. На основной карте показано распределение вариаций скорости распространения сейсмических волн вдоль оси простириания САХ относительно средних значений на глубинном срезе мантии, соответствующем 300 км по (Grand et al., 1997; Becker, Boschi, 2002). На географической карте, а также на всех последующих графиках, разным цветом обозначены районы отбора образцов в зависимости от характера строения осевой зоны САХ: незалитые круги приурочены к областям преобладания в разрезе океанической коры базальтов (16°–18°, 20°–21°, 26°, 30°–31° с.ш.); залитые – отвечают участкам, сложенным преимущественно серпентинитами (12°–13°, 14°–15° с.ш.).

ствующих пород можно найти в статьях Силантьев и др. (2008, 2023).

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения Rb–Sr и Sm–Nd изотопных систем выбраны образцы закалочных стекол САХ, в которых ранее (Силантьев и др., 2008, 2023) изучалось содержание главных, редких и редкоземельных элементов.

Rb–Sr и Sm–Nd изотопные исследования проводили в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГЕОХИ РАН. Для анализа пробы предварительно были измельчены в пудру. Далее навески образца ~0.02–0.03 г помещали в тefлоновые бюксы и разлагали с помощью 1 мл смеси плавиковой и азотной кислот, в соотношении 5 : 1 на шейкере под лампами накаливания в течение трех дней.

После растворы выпаривали и к сухому остатку добавляли по 1 мл концентрированной соляной кислоты с последующим выпариванием, эту операцию повторяли трижды. Затем в бюксы добавляли 1.1 мл 2.2 N соляной кислоты, переносили содержимое в конические пробирки объемом 2 мл и загружали в центрифугу на 10 мин. Выделение необходимых элементов проводили методом колонной хроматографии. На первом этапе во фторопластовые хроматографические колонки с ионнообменной смолой Dowex 50 × 8 (Sigma-Aldrich) поэтапно добавляли элюент в зависимости от выделяемого элемента: для Rb – соляная кис-

лота 2.2 N, для Sr и суммы PЗЭ – 3.9 N. На втором этапе из фракции PЗЭ Sm и Nd разделяли аналогичным методом колонной хроматографии с ионнообменной смолой Ln-Resin (Eichrom) ступенчатым элюированием соляной кислотой: 0.15 N, 0.3 N и 0.7 N.

Концентрации Rb, Sr, Sm и Nd и изотопный состав Sr и Nd определены методом изотопного разбавления с использованием смешанных трасеров  $^{85}\text{Rb} + ^{84}\text{Sr}$  и  $^{149}\text{Sm} + ^{150}\text{Nd}$ .

Изотопный анализ элементов осуществляли на твердофазном мультиколлекторном масс-спектрометре Triton Finnigan TE, с использованием одноленточного источника ионов для Sr (и добавлением Ta эмиттера с фосфорной кислотой) и двухленточного – для Rb, Sm, Nd. Измеренные изотопные отношения неодима были нормализованы по отношению  $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.241572$ , стронция – по  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} \equiv 0.1194$  с использованием экспоненциального закона фракционирования. Для контроля правильности и воспроизводимости измерений изотопного состава стронция и неодима с каждой серией образцов проводили измерения международных стандартов: для Sr – SRM987, для Nd – JNdi-1.

Содержание воды и хлора в образцах закалочных стекол определялось методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) в Ярославском Филиале Физико-Технологического Института им. К.А. Валиева РАН (ЯФ ФТИАН РАН) с использованием ионного зонда CAMECA IMS-4F.

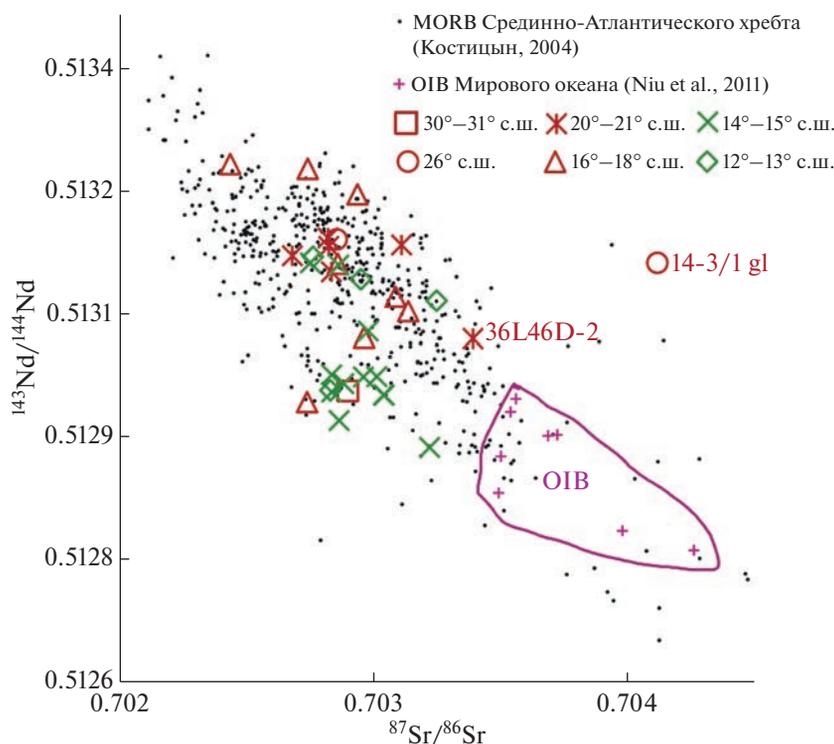
Таблица 1. Районы опробования САХ, в которых были драгированы исследуемые закалочные стекла

Номер образца	Судно и номер рейса	Район отбора образца	Соседствующее гидротермальное поле и его широта	Широта, северная	Долгота, западная	Глубина, метры
16ABP7-8	“Академик Борис Петров”, 16	ОПРД	Брокен Спур (29)	30.58	41.88	3470–3319
64gl-TAG	“Профессор Логачев”, 6	РД	ТАГ (26)	26.14	44.81	*
14-3/1 gl-TAG	“Профессор Логачев”, 6	»	»	26.06	44.85	*
36L12d-3	“Профессор Логачев”, 36	ВБРД	Сюрприз (20.75)	20.76	45.64	2915–2826
36L16d-3	»	НТРЗ	»	20.66	45.79	2904–2819
36L29-4	»	ВБРД	»	20.59	45.79	3153–3041
36L46d-2	»	»	Юбилейное (20.15)	20.15	45.62	2739–2510
36L40d-3	»	ЗБРД	Зенит-Виктория (20.13)	20.14	45.75	2458–2337
36L44d-3	»	»	»	20.14	45.73	2970–2706
36L235-1	»	ВБРД	»	17.94	46.61	3201–3180
36L233-1	»	»	»	17.90	46.58	3350–3000
L20-737-6	“Профессор Логачев”, 20	ЗБРД	»	17.38	46.53	3150–2905
L20-741-3a	»	»	»	17.20	46.52	3920–3670
L20-743-9a	»	»	»	17.18	46.56	3392–3195
L20-733-12	»	ОПРД	»	17.18	46.52	3910–3780
L20-744-9	»	ОПРД	»	17.15	46.48	3960–3590
L20-806-3	»	»	Краснов (16.38)	16.14	46.58	3531–3355
16ABP54	“Академик Борис Петров”, 16	ЗБРД	»	15.42	46.68	4186–3700
16ABP65-34	»	ЗБРД**	»	15.08	44.98	2500–2450
16ABP70-32	»	»	»	15.08	44.98	2500–2450
16ABP71-13	»	»	»	15.08	44.98	2500–2450
16ABP67-7	»	ЗБРД	»	14.86	45.03	3813–3562
16ABP67-9	»	ЗБРД	»	14.86	45.03	3813–3562
16ABP69-10	»	»	Логачев (14.75)	14.76	45.10	3500–3225
16ABP69-11	»	»	»	14.76	45.10	3500–3225
16ABP69-13	»	»	»	14.76	45.10	3500–3225
2PD 43-3	“Академик Борис Петров”, 2	ОПРД	»	14.50	44.83	3850
2PD 44/1	»	ЗБРД	»	14.33	45.05	3295
2PD 44/3	»	»	»	14.33	45.05	3295
2PD 45	»	ОПРД	Семенов (13.50)	13.77	45.03	3510
L20-853-3	“Профессор Логачев”, 20	ЗБРД	»	12.92	44.90	2827
L20-852-15	»	»	»	12.91	44.89	4050
L20-912-4	»	»	»	12.83	44.98	3053–2894

Примечания. РД – рифтовая долина, ВБРД – восточный борт рифтовой долины, ЗБРД – западный борт рифтовой долины, ОПРД – осевое поднятие в рифтовой долине, НТРЗ – нетрансформная разломная зона, \* – данные отсутствуют. В скобках под обозначением соседствующего гидротермального поля указаны его координаты, приведенные в десятичном масштабе; ЗБРД\*\* – внутреннее угловое поднятие, расположенное на пересечении рифтовой долины с разломом “15°20’”.

При анализе содержания воды применялись стандартные меры понижения уровня фона. До начала измерений каждый образец находился в условиях высокого вакуума ( $10^{-8}$  Торр) аналитической камеры масс-спектрометра не менее 12-ти часов. Анализ предварялся процедурой очистки

области анализа от проводящей пленки золота и слоя поверхностных загрязнений, осуществляемой ионной бомбардировкой, и процедурой автоподстройки потенциала образца. Статический первичный пучок перекрывал область сбора вторичных ионов, имеющую диаметр 10 мкм, совме-



**Рис. 2.** Вариации изотопных отношений стронция и неодиима в изученных образцах. Показаны также изотопный состав базальтов Срединно-Атлантического хребта по (Костицын, 2004); а также усредненные данные для ОИВ Мирового океана по (Niu et al., 2011).

шенную с центром подготовленной площадки размером около  $40 \times 40$  мкм.

Шашки, на которых были смонтированы исследуемые образцы, содержали зерно безводного силиката (оливина), на котором производилось измерение уровня фона, определяемого адсорбцией водородсодержащих молекул из остаточной атмосферы аналитической камеры прибора. Общее время измерения составляло около 10 мин и включало 5 аналитических циклов. Концентрации воды вычислялись из отношения ионных токов  $^1\text{H}^+/^{30}\text{Si}^+$  на основании калибровочных зависимостей:

$$C[\text{H}_2\text{O}]/C[\text{SiO}_2] = (I(^1\text{H}^+) - I(^1\text{H}^+)\text{bg})/I(^{30}\text{Si}^+) \times \text{КОЧ} \times K(\text{SiO}_2).$$

Здесь  $C[\text{H}_2\text{O}]$  и  $C[\text{SiO}_2]$  – концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  в мас. %,  $I(^1\text{H}^+)$ ,  $I(^1\text{H}^+)\text{bg}$  и  $I(^{30}\text{Si}^+)$  – измеренные интенсивности вторичных ионов в имп/с,  $I(^1\text{H}^+)\text{bg}$  – интенсивность фонового сигнала, КОЧ – коэффициент относительной чувствительности. Поправочный коэффициент  $K(\text{SiO}_2)$  учитывает зависимость КОЧ от содержания  $\text{SiO}_2$ , для которой использовалась линейная аппроксимация:

$$K(\text{SiO}_2) = (1 - (\text{SiO}_2 - 50) \times 0.0185).$$

Аналогичный подход использовался при расчетах концентраций хлора. Точность определе-

ния содержаний воды и хлора составляет 10–15 отн. %. Более подробно методика изложена в работах (Соболев, 1996; Портнягин и др., 2002).

Результаты изотопных исследований Sr и Nd, а также измерений содержаний хлора и воды представлены в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

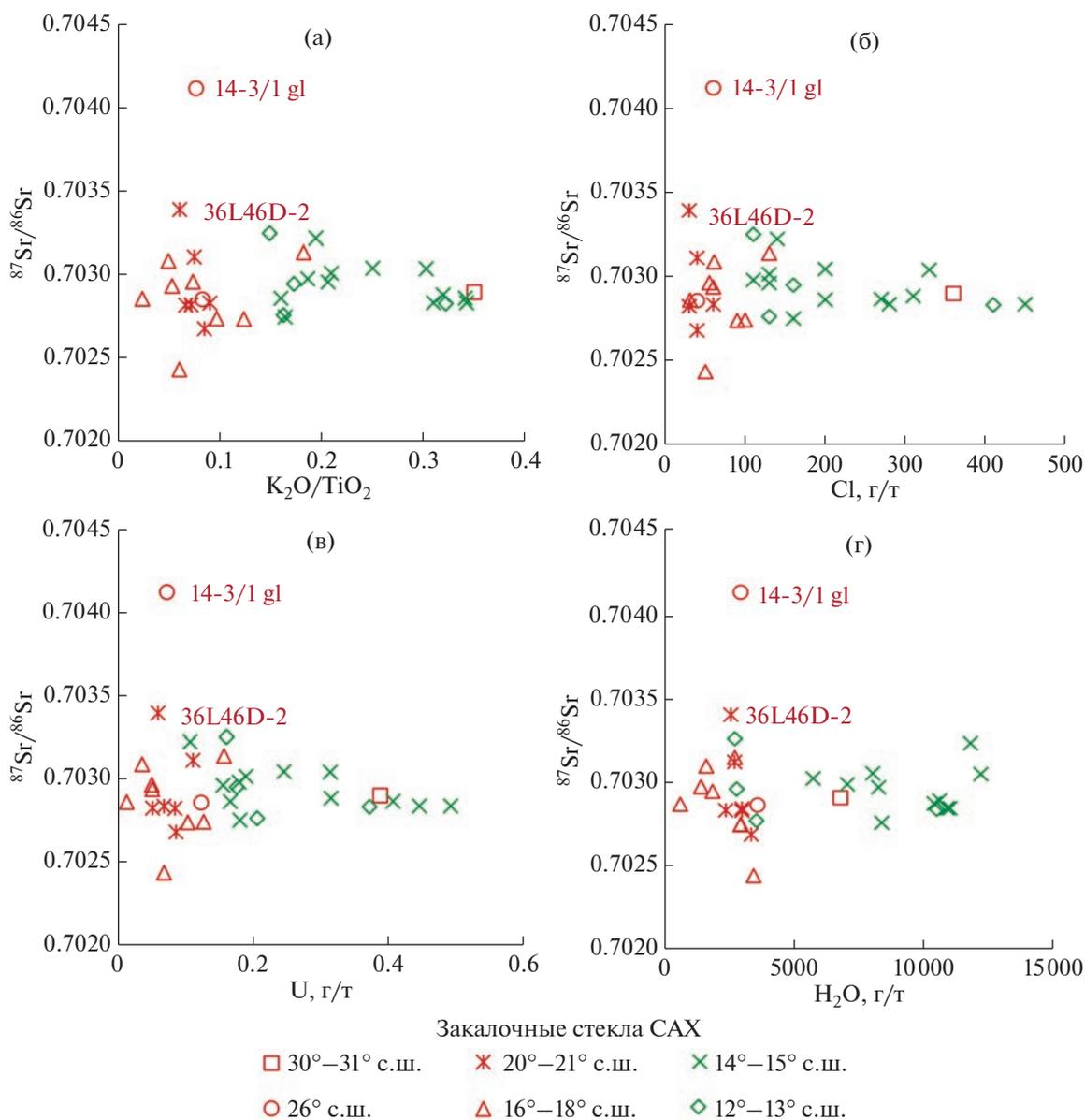
Гидротермальные поля, которые расположены в исследуемых сегментах рифтовой долины, можно классифицировать как базальтовые и серпентинитовые, в соответствии с петрографическим типом вмещающего их субстрата океанической коры (Силантьев и др., 2023). На рис. 2 показаны сопряженные изменения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в изученных нами образцах закалочных стекол, а также приведены литературные данные по базальтам САХ (Костицын, 2004).

Как видно из рис. 2, закономерных различий между стеклами базальтовых и серпентинитовых сегментов в распределении изотопного отношения стронция не наблюдается. Однако образцы из серпентинитовых сегментов преимущественно обеднены радиогенным изотопом неодиима. Все точки полученных данных, за исключением одного образца из сегмента  $26^\circ$  с.ш., попадают в поле составов, типичных для источника N-MORB.

Таблица 2. Результаты исследования Rb-Sr и Sm-Nd изотопных систем, а также содержаний хлора и воды в образцах закалочных стекол САХ

Образец	Сегмент	Rb, ppm	Sr, ppm	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	Sm, ppm	Nd, ppm	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$\epsilon_{\text{Nd}}$	Cl, г/т	H <sub>2</sub> O, г/т
16ABP7-8	30-31(б)	11.17	204	0.1585	0.702900	$\pm 15$	3.6	14.5	0.1507	0.512956	$\pm 5$	6.2	360	6780
14-3/1 gl-TAG	26(б)	3.98	127	0.0908	0.704118	$\pm 10$	3.2	9.2	0.2079	0.513112	$\pm 5$	9.3	60	2920
64gl-TAG		2.68	117	0.0666	0.702857	$\pm 17$	3.4	10.1	0.2056	0.513141	$\pm 11$	9.8	40	3580
36L12d-3	20-21(б)	1.86	156	0.0346	0.702681	$\pm 7$	3.2	9.6	0.2018	0.513121	$\pm 7$	9.4	40	3330
36L29-4		1.80	132	0.0394	0.702836	$\pm 20$	3.4	10.2	0.2018	0.513101	$\pm 3$	9.0	60	2980
36L46d-2		4.62	150	0.0889	0.703392	$\pm 5$	3.3	10.2	0.1960	0.513020	$\pm 6$	7.5	30	2550
36L40d-3		2.61	172	0.0440	0.703112	$\pm 20$	2.9	8.2	0.2152	0.513134	$\pm 8$	9.7	40	2690
36L44d-3		2.24	172	0.0378	0.702823	$\pm 12$	3.7	10.9	0.2064	0.513143	$\pm 3$	9.8	30	2980
36L16d-3		1.71	93	0.0535	0.702825	$\pm 17$	2.5	6.8	0.2197	0.513133	$\pm 3$	9.6	30	2350
36L233-1	16-18(б)	3.27	129	0.0730	0.702740	$\pm 5$	4.2	13.6	0.1866	0.512943	$\pm 6$	5.9	90	2910
36L235-1		1.92	110	0.0505	0.702437	$\pm 17$	4.6	13.3	0.2100	0.513233	$\pm 5$	11.6	50	3420
L20-737-6		8.67	214	0.1170	0.703088	$\pm 5$	3.6	12.3	0.1789	0.513071	$\pm 9$	8.4	61*	1600*
L20-741-3a		2.72	118	0.0666	0.702938	$\pm 6$	3.7	10.6	0.2091	0.513196	$\pm 12$	10.9	60*	1840*
L20-743-9a		4.70	136	0.0997	0.702964	$\pm 4$	2.9	8.7	0.1995	0.513022	$\pm 7$	7.5	55*	1390*
L20-733-12		4.48	116	0.1115	0.702743	$\pm 7$	4.5	13.4	0.2046	0.513227	$\pm 12$	11.5	100*	2930*
L20-744-9		1.81	98	0.0534	0.702861	$\pm 5$	1.7	4.4	0.2359	0.513111	$\pm 24$	9.2	31*	590*
L20-806-3		6.19	154	0.1163	0.703138	$\pm 5$	3.1	10.2	0.1846	0.513053	$\pm 6$	8.1	130*	2700*
16ABP54	14-15(с)	5.29	160	0.0955	0.702752	$\pm 3$	4.0	12.9	0.1857	0.513112	$\pm 2$	9.3	160	8370
16ABP67-7		6.69	162	0.1191	0.703043	$\pm 8$	2.9	10.5	0.1663	0.512952	$\pm 7$	6.1	200	8030
16ABP67-9		10.79	209	0.1495	0.702866	$\pm 5$	3.6	14.3	0.1499	0.512920	$\pm 6$	5.5	270	10400
16ABP69-10		4.93	143	0.0995	0.702962	$\pm 7$	2.3	8.0	0.1722	0.512974	$\pm 7$	6.5	130	8250
16ABP69-11		4.77	145	0.0950	0.703014	$\pm 13$	2.4	8.6	0.1723	0.512974	$\pm 13$	6.6	130	5730
16ABP69-13		5.28	158	0.0966	0.703222	$\pm 6$	2.5	8.9	0.1695	0.512888	$\pm 7$	4.9	140	11800
16ABP65-34		9.01	177	0.1473	0.702884	$\pm 16$	3.1	12.0	0.1568	0.512965	$\pm 13$	6.4	310	10600
16ABP70-32		9.36	202	0.1342	0.703040	$\pm 10$	3.7	14.7	0.1536	0.512952	$\pm 4$	6.1	330	12200
16ABP71-13		4.57	150	0.0883	0.702980	$\pm 8$	2.3	8.2	0.1715	0.513029	$\pm 14$	7.6	110	7040
2PD 44/1		10.69	224	0.1377	0.702837	$\pm 11$	3.8	14.8	0.1527	0.512955	$\pm 28$	6.2	280	10900
2PD 44/3		11.31	250	0.1310	0.702837	$\pm 8$	3.9	15.5	0.1529	0.512976	$\pm 8$	6.6	450	11000
2PD 43-3		6.24	157	0.1152	0.702864	$\pm 12$	3.8	12.5	0.1818	0.513110	$\pm 4$	9.2	200	n.a.
2PD 45	12-13(с)	10.76	214	0.1452	0.702832	$\pm 14$	3.7	14.6	0.1530	0.512958	$\pm 31$	6.2	410	10500
L20-852-15		5.97	137	0.1256	0.702951	$\pm 8$	3.3	10.9	0.1841	0.513092	$\pm 7$	8.9	160*	2770*
L20-853-3		6.26	135	0.1340	0.702763	$\pm 4$	4.3	13.8	0.1872	0.513120	$\pm 4$	9.4	130*	3540*
L20-912-4		4.86	136	0.1033	0.703249	$\pm 5$	3.4	10.8	0.1882	0.513066	$\pm 9$	8.3	110*	2700*

Примечания. Погрешности относятся к последним цифрам изотопного отношения; п.а. — не анализировался. (б) — области, где в разрезе океанической коры преобладают базальты; (с) — серпентиниты; \* — данные взяты из статьи Силантьев и др. (2008).

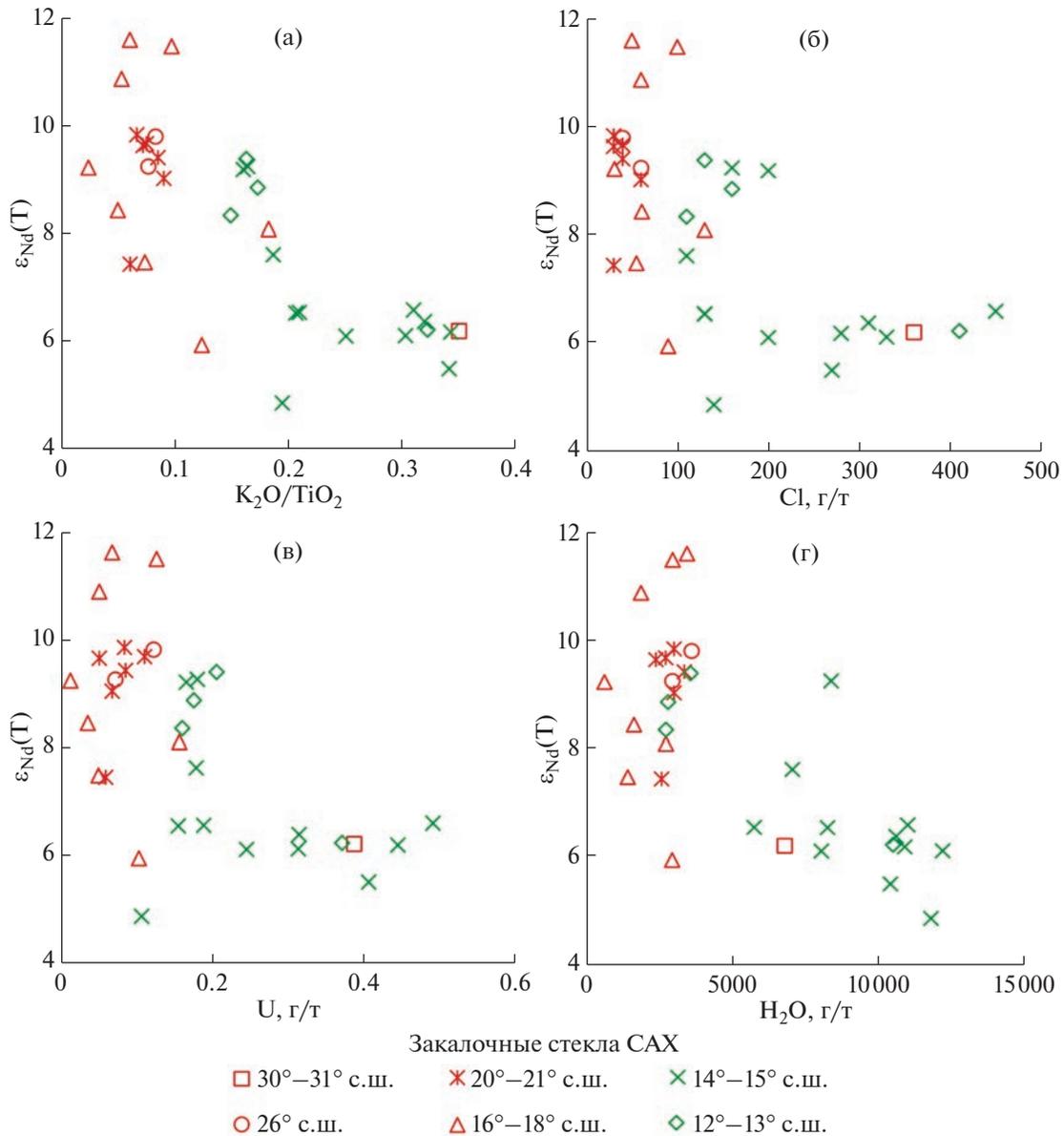


**Рис. 3.** Вариации изотопного отношения Sr в исследуемых закалочных стеклах рифтовой долины САХ в зависимости от величины отношения  $K_2O/TiO_2$  (а) и распределения содержания Cl (б), U (в) и  $H_2O$  (г) и в тех же образцах. Данные по содержанию урана и отношению  $K_2O/TiO_2$  взяты из Силантьев и др. (2008, 2023).

Тем не менее, в характере распределения точек изотопного состава стронция и неодима наблюдается мелкомасштабная неоднородность, проявленная как в образцах из базальтовых сегментов, где  $^{86}Sr/^{87}Sr$  варьирует от 0.7024 до 0.7041, а  $\epsilon Nd$  от +5.9 до +11.6, так и в серпентинитовых, в которых  $^{86}Sr/^{87}Sr$  меняется от 0.7027 до 0.7032,  $\epsilon Nd$  имеет диапазон от +4.9 до +10.9.

Ранее полученные данные по распределению главных, летучих и редкоземельных элементов в закалочных стеклах приведены в статье (Силантьев и др., 2023). На рисунках 3 (а–в) отчетливо видно, что большинство стекол, относящихся к

базальтовым сегментам, имеют пониженные содержания Cl, U,  $H_2O$  и образуют более компактный диапазон вариаций, в отличие от стекол из серпентинитовых участков. Исключением является единственный имевшийся в нашей коллекции образец из сегмента 30°–31° с.ш., который имеет аномально высокие (в сравнении с другими образцами из базальтовых сегментов) содержания хлора, урана, воды и самое высокое отношение  $K_2O/TiO_2$  среди образцов в целом – по этим параметрам он попадает в поле наиболее обогащенных образцов из серпентинитовых сегментов. Однако по изотопному отношению стронция

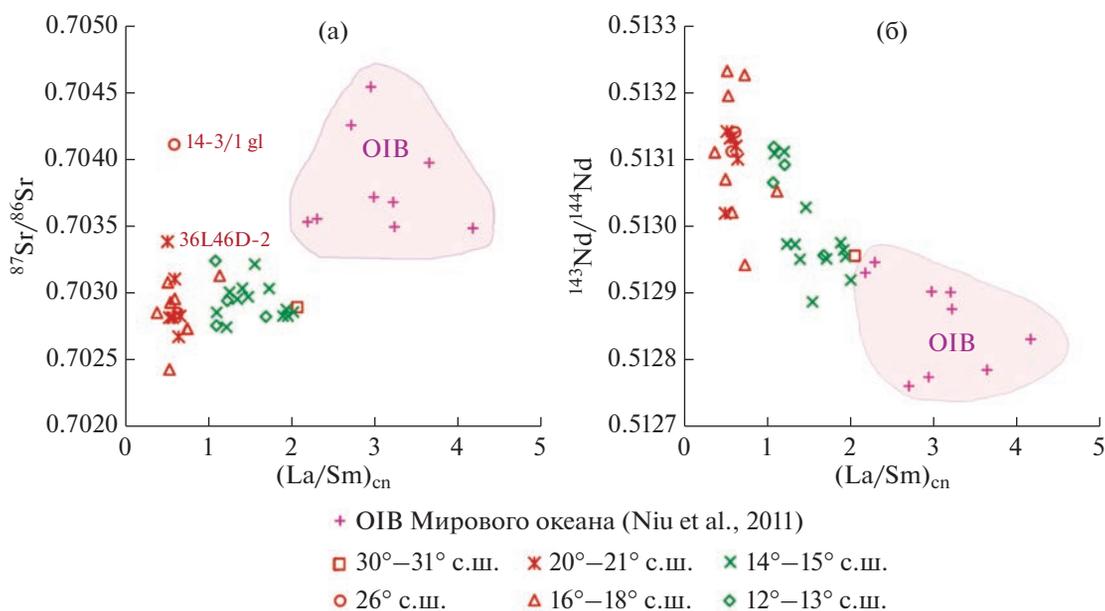


**Рис. 4.** Вариации изотопного состава Nd ( $\epsilon_{Nd}(T)$ ) в исследуемых закалочных стеклах рифтовой долины САХ в зависимости от величины отношения  $K_2O/TiO_2$  (а), а также от содержаний Cl (б), U (в) и  $H_2O$  (г).

этот образец не отличается от других стекол из базальтовых сегментов.

Следует заметить, что в двух образцах из сегментов 20°–21° и 26° с.ш., несмотря на близкое к другим образцам своего сегмента содержание Cl, U и отношение  $K_2O/TiO_2$ , изотопное отношение Sr значительно выше (0.7034 и 0.7041 в 36L46d-2 и 14-3/1glTAG соответственно). Поскольку во всех изученных закалочных стеклах нет признаков вторичных изменений и наложенных процессов, а содержания летучих компонентов умеренные и умеренно-низкие, можно сделать вывод, что повышенные изотопные отношения стронция в образцах 36L46d-2 и 14-3/1glTAG объяснить влиянием морской воды не представляется возможным.

Характер распределения изотопного отношения неодима показывает более отчетливую зависимость от содержания Cl, U,  $H_2O$  и величины отношения  $K_2O/TiO_2$  (рис. 4а–4г). Как оказалось, изотопная система неодима лучше отражает разницу между стеклами из серпентинитовых и базальтовых сегментов, чем стронциевая. Аномальный по содержанию летучих элементов образец из базальтового сегмента между 30°–31° с.ш. (квадрат) характеризуется пониженным изотопным отношением неодима, как и образец 36L233-1, отобранный в сегменте 17°–18° с.ш. Однако по всем остальным приведенным параметрам последний образец соответствует своему сегменту. Интересно, что оба “аномальных” по изотопному составу



**Рис. 5.** Зависимость вариаций изотопного отношения Sr (а) и Nd (б) от величины отношения  $(La/Sm)_{cn}$  в изученных закалочных стеклах. Нормирование для La и Sm производилось к хондриту CI по (Sun, McDonough, 1989). Для сравнения показано поле усредненных составов OIB Атлантического, Индийского и Тихого океанов по (Niu et al., 2011).

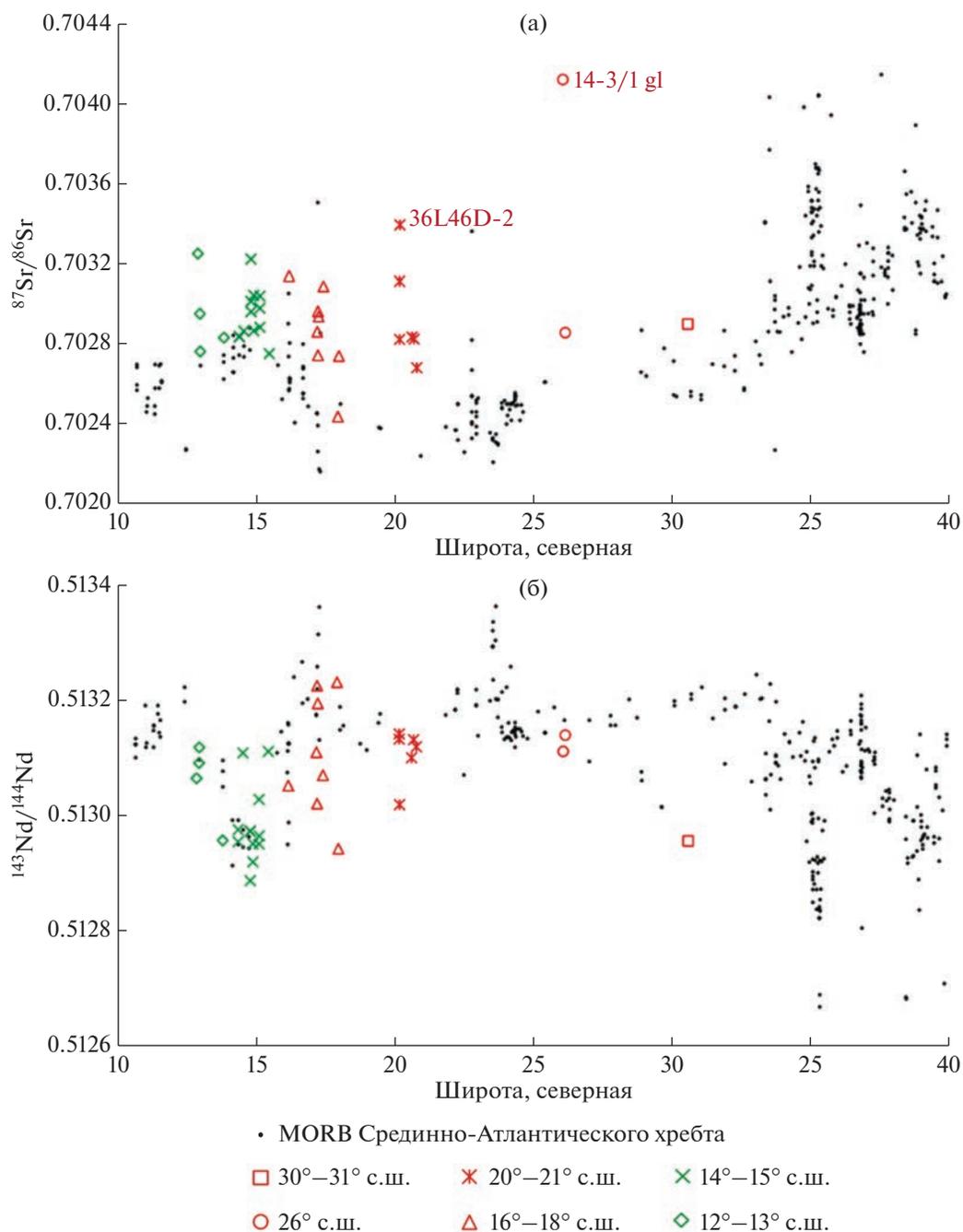
стронция образца из базальтовых сегментов (36L46d-2 и 14-3/1glTAG), отмеченных на рис. 3, ничем примечательным по изотопному составу неодима не отличаются.

На рис. 5а совокупность образцов из базальтовых и серпентинитовых сегментов, при добавлении поля составов OIB по (Niu et al., 2011), образует тренд, определяющий характер распределения изотопных отношений стронция и величины La/Sm отношения. Еще более явно эта тенденция прослеживается для изотопного состава неодима (рис. 5б). Как видно из рис. 5, стекла из серпентинитовых сегментов по изотопному отношению неодима и отношению La/Sm стремятся к облаку составов OIB, происхождение которых часто связывают с плюмовым магматизмом.

Как следует из рис. 6, образцы закалочных стекол демонстрируют мелкомасштабную пространственную гетерогенность по изотопным составам Sr и Nd. По неодиму повторяется общий тренд распределения изотопного состава, составленный по базе данных MORB (Костицын, 2004; Силантьев и др., 2008; Pertsev et al., 2021). По стронцию имеются некоторые аномальные значения, но, в целом, данные по нашим образцам согласуются с общим трендом распределения по литературным данным.

Вариации изотопного состава Sr и Nd в исследованных закалочных стеклах САХ на участке 12°–18° с.ш., 20°–21° с.ш., 26° и 30°–31° с.ш. указывают на мелкомасштабную изотопную неоднородность, которой характеризуется мантийный

источник базальтов в изучаемых регионах. Полученные нами данные подтверждают различия между базальтовыми и серпентинитовыми сегментами, как по изотопному отношению неодима, так и по содержанию хлора, урана, воды и РЗЭ. Обнаруженная в стеклах из серпентинитовых сегментов тенденция распределения изотопного отношения неодима и отношения La/Sm в сторону значений OIB (рис. 5б), позволяет сделать предположение о связи исследуемых стекол с расплавами, которые являются родоначальными для OIB. А значит, и о возможном участии плюмового магматизма в формировании сегментов 12°–13° с.ш. и 14°–15° с.ш. Другим объяснением геохимической обогащенности стекол из этих сегментов может быть контаминация магматического расплава вмещающим серпентинитовым субстратом. Однако, как известно, серпентиниты характеризуются повышенными изотопными отношениями стронция, что неизбежно должно было бы приводить к обогащенному изотопному составу стронция в контаминируемых ими расплавах. А это в изученных нами образцах из серпентинитовых сегментов не наблюдается. Возможно, наиболее корректным объяснением будет механизм, предложенный в работе (Костицын, 2007). Он заключается в вовлечении в процесс плавления блоков древнего мафитового материала, который может быть представлен фрагментами древней океанической коры или продуктами дифференциации внутримантийного магматизма. Фрагменты древней океанической коры имеют повышенные Rb/Sr отношения и по-



**Рис. 6.** Вариации изотопного состава стронция (а) и неодима (б) вдоль оси САХ между 10° и 40° с.ш. Черные кружки соответствуют составам MORB, заимствованным из (Костицын, 2004; Силантьев и др., 2008; Pertsev et al., 2021).

ниженные Sm/Nd. Поэтому со временем в них образуются повышенные отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и пониженные отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , являющиеся аномальными по отношению к N-MORB. При попадании такого материала в зону частичного плавления будут формироваться материнские расплавы, характеризующиеся разной степенью изотопной обогащенности и повышенными содержаниями некогерентных редкоземельных элементов и летучих компонентов. Ранее подобный

механизм образования изотопной гетерогенности был предложен для района пересечения рифтовой долины САХ с трансформным разломом Вима в (Костицын и др., 2018).

## ВЫВОДЫ

Результаты проведенного исследования позволяют сделать ряд выводов о возможных механизмах, определяющих различия базальтовых стекол,

отобранных в двух контрастных по строению сегментах САХ:

1. Совокупность полученных данных по изотопному составу Sr и Nd и содержанию летучих компонентов в изученных закалочных стеклах хорошо согласуется с существующими представлениями о геохимической сегментации САХ. В целом они подтвердили сделанный нами ранее вывод о принадлежности образцов, отобранных в базальтовых сегментах к семейству N-MORB, а образцов из серпентинитовых сегментов к E-MORB.

2. Несмотря на то, что по существующим представлениям, изотопный состав стронция является одним из индикаторов степени участия гидротермального компонента в магматических системах, продуцирующих MORB, представленные данные по изотопному составу стронция не обнаруживают признаков взаимодействия гидротермальных и магматических систем в рассмотренных сегментах САХ. Это может указывать на то, что если в каких-то из исследуемых сегментов такое взаимодействие и было, то имело весьма ограниченный характер.

3. Широкий диапазон значений  $\epsilon Nd$ , повышенные содержания летучих ( $Cl$ ,  $H_2O$ ) и U, а также повышенные величины отношений  $K_2O/TiO_2$  и  $La/Sm$  в стеклах из серпентинитовых сегментов, возможно, связаны с взаимодействием разных объемов серпентинитового и магматического резервуаров или с участием в магматизме осевой зоны САХ различных, неоднородных в геохимическом отношении, мантийных источников. Одним из них может быть источник плюмового типа. Более уверенно судить об этом позволят данные по изотопному составу благородных газов.

*Авторы благодарят рецензентов С.Г. Скублова и К.Н. Шатагина за сделанные правки и ценные замечания. Авторы признательны за консультирование и предложения по улучшению текста и графиков Ю.А. Костицыну, а также научному редактору А.В. Чугаеву за работу с текстом рукописи.*

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-27-00815.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бортников Н.С., Силантьев С.А., Беа Ф., Монтеро П., Зингер Т.Ф., Сколотнев С.Г., Шарков Е.В. (2022) Разновозрастные цирконы и их изотопный состав (Hf, O) в породах осевой зоны Срединно-Атлантического хребта: свидетельства неоднократного плавления гетерогенной мантии и эпизодической аккреции океанической коры в зоне спрединга. *Петрология*. **30**(1), 3-30.
- Костицын Ю.А. (2004) Sm-Nd и Lu-Hf изотопные системы Земли: отвечают ли они хондритам? *Петрология*. **12**(5), 451-466.
- Костицын Ю.А. (2007) Взаимосвязь между химической и изотопной (Sr, Nd, Hf, Pb) гетерогенностью мантии. *Геохимия*. (12), 1267-1291.
- Kostitsyn Yu. A. (2007) Relationships between the Chemical and Isotopic (Sr, Nd, Hf, and Pb) Heterogeneity of the Mantle. *Geochem. Int.* **45**(12), 1173
- Костицын Ю.А., Силантьев С.А., Аносова М.О., Шабыхова В.В., Сколотнев С.Г. (2018) Возраст плутонических пород разлома Вима (Центральная Атлантика) и природа их мантийных источников. *Геохимия*. (2), 1-23.
- Kostitsyn Yu.A., Silant'ev S.A., Anosova M.O., Shabykova V.V., Skolotnev S.G. (2018) Age of Plutonic Rocks from the Vema Fracture Zone (Central Atlantic) and Nature of Their Mantle Sources. *Geochem. Int.* **56**(2), 89-110.
- Крымский Р.Ш., Сушевская Н.М., Беляцкий Б.В., Мигдисова Н.А. (2009) Особенности изотопного состава осмия базальтовых стекол западного окончания юго-Западного Индийского хребта. *ДАН*. **428**(1), 87-92.
- Портнягин М.В., Симакин С.Г., Соболев А.В. (2002) Фтор в примитивных магмах офиолитового комплекса Троодос (о. Кипр): методика определения и основные результаты. *Геохимия*. **7**, 691-699.
- Portnyagin M.V., Simakin S.G., and Sobolev A.V. (2002) Fluorine in Primitive Magmas of the Troodos Ophiolite Complex, Cyprus: Analytical Methods and Main Results. *Geochem. Int.* **40**(7), 625-632.
- 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.
- Силантьев С.А. (1995) Метаморфизм в современных океанических бассейнах. *Петрология*. **1**(4), 450-473.
- Силантьев С.А. (2003) Вариации геохимических и изотопных характеристик реститовых перидотитов вдоль простирания Срединно-Атлантического хребта как отражение природы мантийных источников магматизма. *Петрология*. **11**(4), 339-362.
- Силантьев С.А., Данюшевский Л.В., Плечова А.А., Доссо Л., Базылев Б.А., Бельтенов В.Е. (2008) Геохимические и изотопные черты продуктов магматизма рифтовой долины САХ в районах  $12^{\circ}49' - 17^{\circ}23'$  с.ш. и  $29^{\circ}59' - 33^{\circ}41'$  с.ш.: свидетельство двух контрастных источников родительских расплавов. *Петрология*. **16**(1), 38-65.
- Силантьев С.А., Бортников Н.С., Шатагин К.Н., Бычкова Я.В., Краснова Е.А., Бельтенов В.Е. (2015) Перидотит-базальтовая ассоциация САХ на  $19^{\circ}42' - 19^{\circ}59'$  с.ш.: оценка условий петрогенезиса и баланса вещества при гидротермальном преобразовании океанической коры. *Петрология*. **23**(1), 1-23.
- Силантьев С.А., Буйкин А.И., Цховребова А.Р., Шабыхова В.В., Бельтенов В.Е. (2023) Вариации состава закалочных стекол MORB Срединно-Атлантического хребта,  $12^{\circ} - 31^{\circ}$  с.ш.: отражение эволюции состава родительских расплавов и влияния гидротермального компонента. *Петрология*. **31**(5), 4xx-4xx.
- Соболев А.В. (1996) Включения расплавов в минералах как источник принципиальной петрологической информации. *Петрология*. **4**(3), 228-239.
- Шарков Е.В., Бортников Н.С., Богатиков О.А., Зингер Т.Ф., Бельтенов В.Е., Чистяков А.В. (2005) Третий слой океанической коры в осевой части Срединно-Атлантического хребта (полигон Сьерра-Леоне,  $6^{\circ}$  с.ш.). *Петрология*. **13**(6), 592-625.

- Bougault H., Dmitriev L., Schilling J.G., Sobolev A., Joron J.L., Needham H.D. (1988) Mantle heterogeneity from trace elements: MAR triple junction near 14° N. *Earth Planet. Sci. Lett.* **88**, 27-36.
- Buikin A.I., Silantyev S.A., Verchovsky A.B. (2022) N–Ar–He–CO<sub>2</sub> systematics combined with H<sub>2</sub>O, Cl, K abundances in MORB glasses demonstrate interaction of magmatic and hydrothermal systems: a case for MAR at 16°07'–17°11' N. *Geochem. Int.* **60**(11), 1068-1086.
- DePaolo D.J. (1980) Crustal growth and mantle evolution: inferences from models of element transport and Nd and Sr isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **44**, 1185-1196.
- DePaolo D.J. (1983) The mean life of continents: estimates of continental recycling rates from Nd and Hf isotopic data and implications for mantle structure. *Geophys. Res. Lett.* **10**, 705-708.
- Dosso L., Hanan B.B., Bougault H., Schilling, J.G., Joron J.L. (1991) Sr-Nd-Pb geochemical morphology between 10° and 17° on MidAtlantic Ridge: a new MORB isotope signature. *Earth Planet. Sci. Lett.* **6**, 29-43.
- Fedotova A.A., Bibikova E.V., Simakin S.G. (2008) Ion-microprobe zircon geochemistry as an indicator of mineral genesis during geochronological studies. *Geochem. Int.* **46**(9), 912-927.
- Hemond C., Hofmann A.W., Vlastelic I., Nauret F. (2006) Origin of MORB enrichment and relative trace element compatibilities along the Mid-Atlantic Ridge between 10° and 24°N. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **7** (12), Q12010. <https://doi.org/10.1029/2006GC001317>
- Hofmann A.W. (2003) Sampling Mantle Heterogeneity through Oceanic Basalts: Isotopes and Trace Elements. *Treaties Geo Chem.* **2**, 61-101.
- Humphris S.E., Tivey M.K., Tivey M.A. (2015) The Trans-Atlantic Geotraverse hydrothermal field: A hydrothermal system on an active detachment fault. *Deep Sea Res., Part II.* **121**, 8-16.
- Jackson M.G., Dasgupta R. (2008) Compositions of HIMU, EM1, and EM2 from global trends between radiogenic isotopes and major elements in ocean island basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **276**, 175-186.
- Jacobsen S.B. (1988) Isotopic constraints on crustal growth and recycling. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 315-329.
- Kendrick M. A., Arculus R., Burnard P., Honda M. (2013) Quantifying brine assimilation by submarine magmas: Examples from the Galápagos Spreading Centre and Lau Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **123**, 150-165.
- Kendrick M.A., Hémond C., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L., Devey C.W., Rodemann T., Jackson M.G., Perfit M.R. (2017) Seawater cycled throughout Earth's mantle in partially serpentinized lithosphere. *Nat. Geosci.* **10**(3), 222-228.
- Kendrick M.A., Scambelluri M., Honda M., Phillips D. (2011) High abundances of noble gas and chlorine delivered to the mantle by serpentinite subduction. *Nat. Geosci.* **4**(11), 807-812.
- Kent A.J.R., Norman M.D., Hutcheon I.D. Stolper E.M. (1999) Assimilation of seawater-derived components in an oceanic volcano: evidence from matrix glasses and glass inclusions from Loihi seamount, Hawaii. *Chem. Geol.* **156**, 299-319.
- Klein E.M., Langmuir C.H. (1987) Global correlations of ocean ridge basalt chemistry with axial depth and crustal thickness. *Geophys. Res.* **92**, 8089-8115.
- Le Roex A.P., Dick H.J.B., Erlank A.J., Reid A.M., Frey F.A., Hart S.R. (1983) Geochemistry, mineralogy and petrogenesis of lavas erupted along the Southwest Indian Ridge between the Bouvet Triple Junction and 11 degrees east. *Petrology.* **24**, 267-318.
- Moorbath S. (1978) Age and isotopic evidence for the evolution of continental crust. *Philos. Trans. R. Soc. Ser.* **288**(1355), 401-413.
- Niu Y., Wilson M., Humphreys E.R., O'Hara M.J. (2011) The origin of Intra-plate Ocean Island Basalts (OIB): the lid effect and its geodynamic Implications. *Petrology.* **51**(7-8), 1443-1468.
- Nosova A.A., Sazonova L.V., Narkisova V.V., and Simakin S.G. (2002) Minor Elements in Clinopyroxene from Paleozoic Volcanics of the Tagil Island Arc in the Central Urals. *Geochem. Int.* **40**(3), 219-232.
- Pertsev A.N., Aranovich L.Ya., Prokofiev V.Y., Solovova I.P., Ageeva O.A., Borisovskiy S.E., Shatagin K.N., Zhilicheva O.M. (2021) Potassium-rich granite melt inclusions in zircon from abbo-hosted felsic stringers, Mid-Atlantic Ridge at 13°34' N: E-MORB connection. *Lithos.* 400-401, 106300.
- Rona P.A. (1980) TAG Hydrothermal Field: Mid-Atlantic Ridge crest at latitude 26° N. *J. Geol. Soc.* **137**, 385-402.
- Schilling J.G. (1973) Icelandic mantle plume: geochemical evidence along the Reykjanes Ridge. *Nature.* **242**, 565-571.
- Shilling J.C. (1986) Geochemical and isotopic variation along the Mid-Atlantic Ridge axis from 79° to 0° N. *Geol. Soc. Amer.* **M**, 137-156.
- Smirnov V.K., Sobolev A.V., Batanova V.G., Portnyagin M.V., Simakin S.G., Potapov E.V. (1995) Quantitative SIMS analysis of melt inclusions and host minerals for trace elements and H<sub>2</sub>O. *EOS Trans. AGU.* **76**(17), 270.
- Stroncik N.A., Niedermann S. (2016) Atmospheric contamination of the primary Ne and Ar signal in mid-ocean ridge basalts and its implications for ocean crust formation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **172**, 306-321.
- Sun S.-S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geol. Soc. Spec. Publ. London.* **42**, 313-345.
- Sun S.S., Nesbitt R.W., Sharaskin A.Y. (1979) Geochemical characteristics of mid-ocean ridge basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **44**(1), 119-138.
- Verma S.P. (1992) Seawater alteration effects on REE, K, Rb, Cs, Sr, U, Th, Pb and Sr-Nd-Pb isotope systematics of Mid-Ocean Ridge Basalt // *Geochemical J.* **V. 26**. P. 159-177.
- Workman R.K., Hart S.R. (2005) Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.* **231**(1-2), 53-72.
- Zindler A., Hart S. (1986) Chemical geodynamics. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **14**, 493-571.

## ПЕТРОГЕННЫЕ, ЛЕТУЧИЕ, РУДНЫЕ И РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ ГЛАВНЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК ЗЕМЛИ. I. СРЕДНИЕ СОДЕРЖАНИЯ

© 2023 г. В. Б. Наумов<sup>a</sup>, \*, В. А. Дорофеева<sup>a</sup>, А. В. Гирнис<sup>b</sup>, \*\*

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

<sup>b</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: [naumov@geokhi.ru](mailto:naumov@geokhi.ru)

\*\*e-mail: [girnis@igem.ru](mailto:girnis@igem.ru)

Поступила в редакцию 25.01.2023 г.

После доработки 31.05.2023 г.

Принята к публикации 26.06.2023 г.

На основании созданной нами базы данных, включающей более 2600000 определений по 75 элементам в расплавных включениях в минералах и в закалочных стеклах вулканических пород, проведено обобщение по средним содержаниям петрогенных, летучих, рудных и редких элементов в магматических расплавах главных геодинамических обстановок. Среди последних выделены следующие: I – зоны спрединга океанических плит (срединно-океанические хребты), II – обстановки проявления мантийных плюмов в условиях океанических плит (океанические острова и лавовые плато), III и IV – обстановки, связанные с субдукционными процессами (III – зоны островодужного магматизма, заложенные на океанической коре, IV – зоны магматизма активных континентальных окраин, вовлекающие в процессы магнообразования континентальную кору), V – обстановки внутриконтинентальных рифтов и областей континентальных горячих точек, VI – обстановки задугового спрединга. Гистограмма распределения содержаний  $\text{SiO}_2$  в природных магматических расплавах всех геодинамических обстановок свидетельствует о бимодальном типе распределения: первый максимум определений приходится на содержания  $\text{SiO}_2 = 50\text{--}52$  мас. %, а второй –  $72\text{--}76$  мас. %. Минимальную распространенность имеют расплавы, в которых значения содержаний  $\text{SiO}_2$  находятся в интервале  $62\text{--}66$  мас. %. Для каждой геодинамической обстановки подсчитаны средние температуры и давления природных магматических расплавов. Построены спайдер-диаграммы, отражающие отношения средних содержаний элементов в магматических расплавах основного, среднего и кислого составов для I–VI обстановок к содержаниям этих элементов в примитивной мантии. Оценены средние отношения некогерентных редких и летучих компонентов ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$ ,  $\text{K}_2\text{O}/\text{Cl}$ ,  $\text{Nb}/\text{U}$ ,  $\text{Ba}/\text{Rb}$ ,  $\text{Ce}/\text{Pb}$  и др.) в магматических расплавах всех выделенных обстановок. Определены вариации этих отношений и показано, что в большинстве случаев отношения некогерентных элементов значительно различаются для различных обстановок. Особенно значительные различия наблюдаются для отношения элементов с разной степенью несовместимости (например,  $\text{Nb}/\text{Yb}$ ) и некоторые отношения с участием летучих компонентов (например,  $\text{K}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ ).

**Ключевые слова:** расплавные включения, летучие компоненты, рудные и редкие элементы, геодинамические обстановки

**DOI:** 10.31857/S001675252312004X, **EDN:** MAMRBG

На основе созданной нами в 1994 г. базы данных в системе “Paradox for Windows” в 2004 г. было проведено первое обобщение по средним содержаниям петрогенных, летучих и редких элементов в магматических расплавах главных геодинамических обстановок, полученных при анализе стекол природно-закаленных и экспериментально гомогенизированных расплавных включений в минералах и закалочных стеклах вулканических пород (Наумов и др., 2004). Общее количество анализов составляло почти 14000.

Всего в базе данных было занесено 190500 определений для 60 элементов. Следующее обобщение по данным более 33000 анализов по 73 элементам было опубликовано в 2010 г. (Наумов и др., 2010). Количество определений в нашей базе превысило 480000. В дальнейшем продолжался интенсивный рост исследований природных объектов, что наглядно отражено в табл. 1.

Общее количество публикаций составило 1936, а количество анализируемых объектов превысило 145000 по 75 элементам. Всего в базе дан-

**Таблица 1.** Количество публикаций и анализов по расплавленным включениям в минералах и закалочных стеклах пород, вошедших в базу данных, для разных периодов времени

Период	Количество публикаций	%	Количество анализов	%
1970–1979	26	1.3	318	0.2
1980–1989	115	6.0	1749	1.2
1990–1999	366	18.9	9113	6.3
2000–2009	603	31.1	27593	19.0
2010–2022	814	42.7	106413	73.3
1970–2022	1936	100.0	145 186	100.0

ных занесено более 2600000 определений: 1312000 – по петрогенным элементам, 225000 – по летучим компонентам ( $H_2O$ , Cl, F, S,  $CO_2$ ), 640000 – по редким и рудным, 415 500 – по редкоземельным элементам. Кроме того, в базу данных занесено более 24500 определений температур и более 7700 определений давлений природных магматических расплавов.

Такое внимание к исследованиям включений в минералах объясняется тем, что они дают, вероятно, наиболее надежный путь к оценке состава и физико-химических параметров природных магматических расплавов. Эти исследования стали особенно эффективными после появления локальных методов количественного химического анализа (электронный, ионный и протонный микрозонды, Рамановская спектроскопия, масс-спектрометрия индуктивно связанной плазмы с лазерной абляцией, локальная инфракрасная спектроскопия и др.). В последние годы появились работы, в которых даже приводятся данные изотопного состава некоторых элементов, полученные по индивидуальным расплавленным включениям (Eiler et al., 2007; Bouvier et al., 2008; Le Voyer et al., 2008; Harlou et al., 2009; Layne et al., 2009; Wittenbrink et al., 2009; Anderson et al., 2021; Hartley et al., 2021; Li et al., 2021; Kawaguchi et al., 2022 и др.).

Целью работы является анализ сходства и различия поведения элементов в природных магматических системах и факторов, определяющих наиболее общие особенности геохимической специфики главных геодинамических обстановок на основании оценки средних содержаний элементов в расплавах основного, среднего и кислого состава.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛАВНЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК ЗЕМЛИ

Среди главных геодинамических обстановок, различающихся по условиям формирования и эволюции магматических расплавов, в настоя-

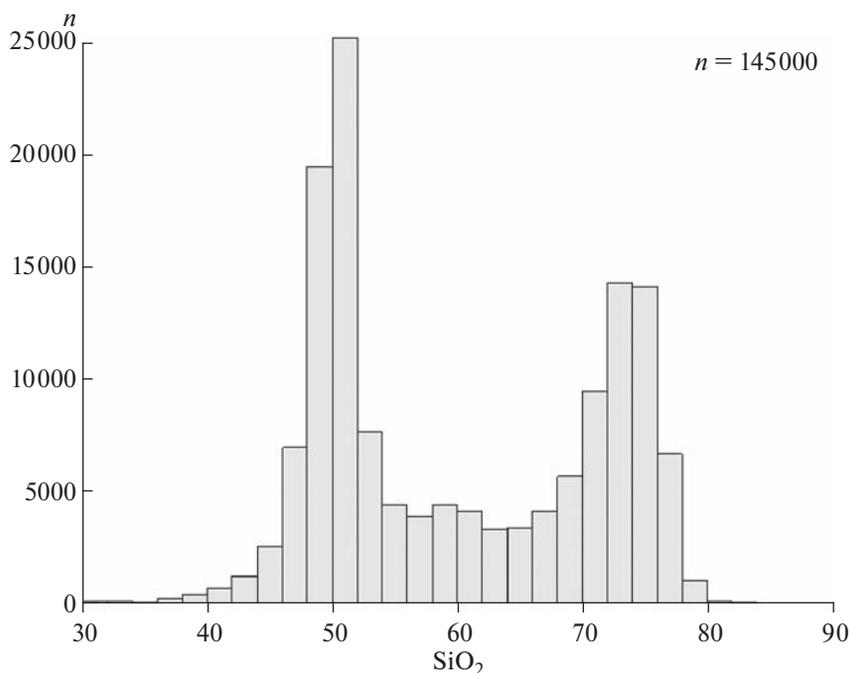
щей работе выделены следующие: I – обстановки спрединга океанических плит (срединно-океанические хребты), II – обстановки проявления мантийных плюмов в условиях океанических плит (океанические острова и лавовые плато), III и IV – обстановки, связанные с субдукционными процессами (III – зоны островодужного магматизма, заложенные на океанической коре, IV – зоны магматизма активных континентальных окраин, вовлекающие в процессы магнообразования континентальную кору), V – обстановки внутриконтинентальных рифтов и областей континентальных горячих точек, VI – обстановки задугового спрединга.

На рис. 1 представлена гистограмма распределения содержаний  $SiO_2$  в гомогенных расплавленных включениях в минералах и в закалочных стеклах вулканических пород всех геодинамических обстановок.

Отчетливо фиксируется бимодальный тип распределения по природным магматическим расплавам. Первый максимум приходится на содержания  $SiO_2 = 50–52$  мас. %, а второй – на содержания 72–74 мас. %. Минимальные содержания  $SiO_2$  соответствуют 62–64 мас. %. Бимодальность природных расплавов была нами уже отмечена ранее при количестве анализов 3465 (Наумов и др., 2004) и подтверждена при количестве анализов 33000 (Наумов и др., 2010). По-видимому, можно уверенно сделать вывод, что такой тип распределения содержаний  $SiO_2$  при дальнейших исследованиях уже не изменится.

Гистограммы на рис. 2 отражают распределение содержаний  $SiO_2$  в природных магматических расплавах конкретных геодинамических обстановок (I–VI).

В I обстановке (срединно-океанические хребты) преобладают расплавы основного состава. Во II обстановке (океанические острова) также преобладают расплавы основного. Расплавы ультраосновного состава присутствуют в весьма подчиненном количестве. Близкий тип распределения характерен для III и IV обстановок (островные дуги и активные континентальные окраины). Для внутриплитных континентальных обстановок (V) наблюдается трех-модальное распределение кремнезема. В них представлены магматические расплавы с широкими вариациями содержаний  $SiO_2$  – от 40 до 80 мас. %. Для задуговых бассейнов (VI обстановка) данных пока относительно мало (2150 определений), но видно преобладание расплавов основного состава. В целом, учитывая такое распределение содержаний  $SiO_2$  (рис. 1 и 2), средние содержания петрогенных, летучих, редких и редкоземельных элементов были подсчитаны нами для трех типов магматических расплавов: для расплавов основного и ультраосновного составов ( $SiO_2 = 40–54$  мас. %), для средних и



**Рис. 1.** Гистограмма распределения содержаний  $\text{SiO}_2$  в природных магматических расплавах всех геодинамических обстановок по данным изучения гомогенных расплавных включений в минералах и закалочных стекол пород ( $n$  – количество определений).

низкокремнистых кислых расплавов ( $\text{SiO}_2 = 54\text{--}66$  мас. %) и для расплавов кислого состава ( $\text{SiO}_2 > 66$  мас. %)

Для каждого типа расплавов расчет средних содержаний велся по конкретной геодинамической обстановке, выделение которых было указано выше. В наших предыдущих работах (Наумов и др., 2004, 2010, 2016, 2022) было показано, что при расчете средних содержаний более адекватными по сравнению со средним арифметическим являются средние геометрические значения, что обусловлено близкой к логнормальной распространенностью многих элементов. К такому же выводу о логнормальном распределении содержаний редких элементов и предпочтительном использовании средних геометрических содержаний пришли и другие исследователи (Gale et al., 2013). Средние геометрические содержания рассчитывались для 95% доверительного интервала. Определения, которые не удовлетворяли этому условию, отбрасывались, а величина среднего значения вновь пересчитывалась. Полученные данные по средним содержаниям петрогенных, летучих и редких элементов представлены в табл. 2–5.

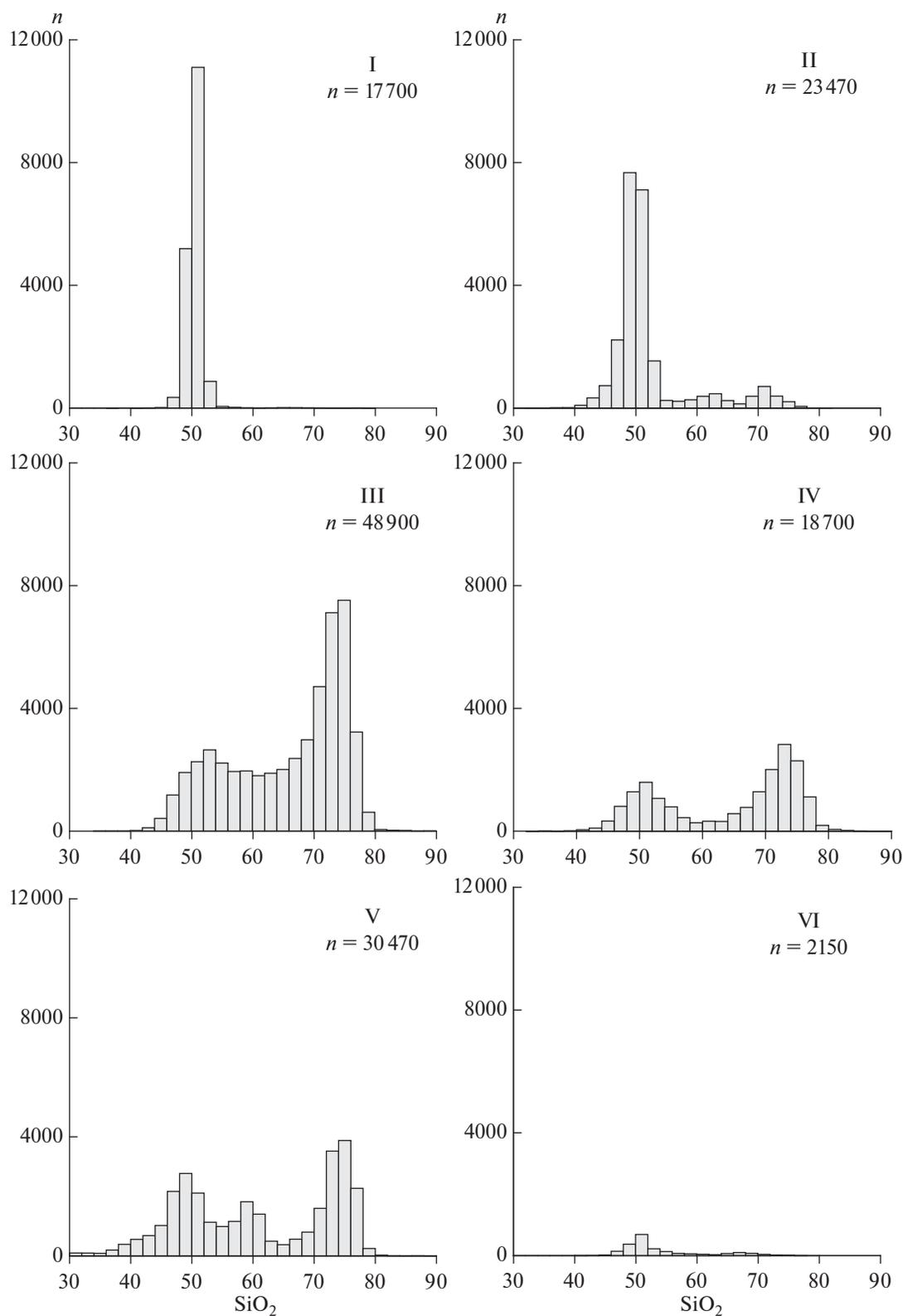
Насколько существенно изменились средние содержания элементов при исследованиях новых природных объектов и при значительном увеличении количества определений по сравнению с ранее изученными? Для этой оценки сравним

данные для расплавов основного состава всех геодинамических обстановок, приведенные в работе (Наумов и др., 2010), с данными для расплавов этих же обстановок, приведенные в табл. 2. Для петрогенных элементов разница составила 6.8 отн. %, для летучих компонентов ( $\text{H}_2\text{O}$ , Cl, F, S,  $\text{CO}_2$ ) – 19.2 отн. %, для 9 микроэлементов (Li, V, Rb, Sr, Y, Zr, Ba, Th, U) – 10.7 отн. % и для редкоземельных элементов – 9.4 отн. %.

На рис. 3, 4 представлены спайдер-диаграммы распределения средних содержаний элементов (табл. 2–4) в магматических расплавах главных геодинамических обстановок I–VI.

Подробный анализ деталей распределения элементов-примесей в расплавах разного состава и из разных геодинамических обстановок не входит в задачи настоящего сообщения. Многие вопросы обсуждались в статьях, посвященных анализу данных по отдельным обстановкам (Коваленко и др., 2006, 2007, 2009; и др.). Здесь мы хотели бы подчеркнуть некоторые общие моменты, выявляющиеся при рассмотрении всего массива данных по составам включений в минералах и стеклах пород.

1. Средние составы включений в минералах и стеклах пород подтверждают существование характерных геохимических меток для основных, средних и кислых расплавов каждой из обстановок. Это в первую очередь подчеркивается веерообразным характером семейства спектров сред-



**Рис. 2.** Гистограммы распределения содержаний SiO<sub>2</sub> в природных магматических расплавах главных геодинамических обстановок (I–VI) по данным изучения гомогенных расплавных включений в минералах и закалочных стеклах пород (*n* – количество определений). I – срединно-океанические хребты, II – океанические острова, III – островные дуги, IV – активные континентальные окраины, V – внутриконтинентальные рифты и области горячих точек, VI – задуговые бассейны.

**Таблица 2.** Среднее содержание петрогенных, летучих, рудных и редких элементов в магматических расплавах ультраосновного и основного состава ( $\text{SiO}_2 = 40\text{--}54$  мас. %) в главных геодинамических обстановках (I–VI) по данным изучения расплавных включений в минералах и закалочных стекол вулканических пород

Компонент	n	I	n	II	n	III	n	IV	n	V	n	VI
$\text{SiO}_2$ , wt %	17556	50.39 +1.02/–1.00	19701	49.79 +1.98/–1.91	8148	50.70 +3.05/–2.88	5278	50.04 +2.89/–2.74	10458	48.66 +3.26/–3.06	1464	50.35 +1.83/–1.77
$\text{TiO}_2$ , wt %	14740	1.21 +0.48/–0.34	17363	2.13 +0.99/–0.67	7828	1.00 +0.64/–0.39	5167	1.20 +0.56/–0.38	10010	1.58 +1.15/–0.67	1254	1.06 +0.51/–0.35
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , wt %	14509	15.61 +1.51/–1.37	17371	13.86 +1.57/–1.41	7772	15.45 +2.45/–2.11	5175	16.70 +2.38/–2.08	10059	14.45 +4.53/–3.45	1249	15.64 +2.01/–1.78
$\text{FeO}$ , wt %	14590	9.22 +1.59/–1.36	17447	11.22 +2.19/–1.83	7832	9.47 +2.66/–2.08	5177	9.24 +2.76/–2.13	10042	9.90 +3.74/–2.72	1249	8.63 +2.50/–1.94
$\text{MnO}$ , wt %	12632	0.16 +0.05/–0.04	15791	0.18 +0.06/–0.05	7367	0.17 +0.10/–0.06	5019	0.16 +0.09/–0.06	9439	0.16 +0.12/–0.07	1123	0.16 +0.06/–0.05
$\text{MgO}$ , wt %	12965	8.02 +1.50/–1.26	17634	7.10 +2.57/–1.89	7953	6.15 +3.57/–2.26	5168	5.90 +2.94/–1.96	10024	6.22 +5.25/–2.84	1317	7.12 +2.29/–1.73
$\text{CaO}$ , wt %	14535	11.80 +1.19/–1.08	17365	11.15 +1.84/–1.58	7800	10.34 +2.92/–2.28	5171	9.78 +2.30/–1.86	10059	10.10 +4.54/–3.13	1249	11.56 +1.71/–1.49
$\text{Na}_2\text{O}$ , wt %	14589	2.57 +0.63/–0.50	17355	2.39 +0.62/–0.49	7771	2.53 +1.06/–0.75	5170	3.15 +1.09/–0.81	10069	2.81 +2.16/–1.22	1249	2.62 +0.67/–0.53
$\text{K}_2\text{O}$ , wt %	15185	0.13 +0.19/–0.08	17305	0.48 +0.61/–0.27	7854	0.74 +0.91/–0.41	5170	0.89 +0.73/–0.40	10092	1.22 +2.34/–0.80	1310	0.55 +0.94/–0.35
$\text{P}_2\text{O}_5$ , wt %	13288	0.13 +0.16/–0.07	16310	0.27 +0.30/–0.14	6823	0.17 +0.28/–0.11	4917	0.30 +0.37/–0.16	9011	0.46 +0.67/–0.27	1147	0.18 +0.15/–0.08
$\text{H}_2\text{O}$ , wt %	3927	0.25 +0.27/–0.13	6127	0.43 +0.56/–0.24	2716	1.87 +1.67/–0.88	1887	1.82 +1.72/–0.88	1993	1.12 +2.36/–0.76	458	0.76 +0.76/–0.38
Cl, ppm	5752	90 +250/–70	8446	200 +410/–130	5396	830 +810/–410	4178	730 +830/–390	4659	1220 +3810/–920	519	630 +1420/–430
F, ppm	2625	170 +160/–80	4694	440 +630/–260	1936	370 +570/–220	1245	680 +650/–330	2221	1400 +3940/–1030	220	160 +160/–80
S, ppm	5721	1070 +390/–290	10558	750 +1170/–460	4713	900 +2450/–660	4026	1040 +1590/–630	4656	960 +1840/–630	380	990 +570/–360
$\text{CO}_2$ , ppm	2908	210 +260/–120	5504	270 +910/–210	1103	250 +1260/–210	1070	590 +1550/–430	1234	990 +2880/–740	184	180 +320/–110
Сумма	3744	99.65	2722	99.17	1395	98.83	796	99.48	632	97.14	264	98.83
Li, ppm	2815	5.52 +1.84/–1.38	676	4.41 +3.00/–1.78	555	5.78 +4.15/–2.41	94	8.34 +6.82/–3.75	325	10.21 +19.70/–6.72	242	5.65 +2.65/–1.80
Be, ppm	1270	0.52 +0.31/–0.19	1907	0.87 +0.72/–0.40	1019	0.61 +0.34/–0.22	464	0.68 +0.70/–0.34	420	2.43 +4.68/–1.60	22	0.58 +0.46/–0.26
B, ppm		1.30 +1.30/–0.45		1.28 +1.41/–0.67		12.80 +9.47/–5.44		6.79 +13.17/–4.48		10.50 +32.13/–8.03		5.29 +9.63/–3.41

Таблица 2. Продолжение

Компонент	n	I	n	II	n	III	n	IV	n	V	n	VI
Sc, ppm	5343	38.87 +6.05/-5.24	2991	31.33 +9.89/-7.52	828	37.14 +12.51/-9.36	796	30.56 +12.32/-8.78	828	30.48 +16.42/-10.67	280	40.41 +7.15/-6.07
V, ppm	5057	281 +73/-58	3253	295 +102/-76	1064	289 +103/-76	974	242 +77/-59	898	271 +163/-102	414	291 +95/-71
Cr, ppm	5486	278 +186/-111	3459	311 +427/-180	1248	120 +522/-98	495	80 +158/-53	1294	384 +1287/-296	597	301 +646/-205
Co, ppm	3852	43.4 +5.2/-4.6	1733	42.9 +12.5/-9.7	555	33.8 +11.5/-8.6	445	35.2 +19.9/-12.7	372	42.8 +34.7/-19.2	301	40.4 +14.0/-10.4
Ni, ppm	4387	97.3 +55.2/-35.2	2685	107 +118/-56	827	41.0 +86.0/-27.8	492	35.9 +87.6/-25.4	1041	233 +706/-175	301	90.9 +78.4/-42.1
Cu, ppm	4380	75.6 +20.8/-16.3	2023	93.5 +60.8/-36.8	743	92.1 +66.6/-38.7	432	125 +185/-29	464	124 +297/-87	382	100.3 +64.4/-39.2
Zn, ppm	4078	86.8 +28.7/-21.5	1745	108.9 +48.3/-33.5	683	81.5 +29.1/-21.5	313	106.9 +39.8/-29.0	332	108.5 +59.3/-38.3	267	88.5 +35.2/-25.2
Ga, ppm	3548	17.4 +3.0/-2.5	1052	21.2 +5.3/-4.2	260	16.5 +4.4/-3.5	146	23.4 +5.9/-4.5	157	20.3 +7.1/-5.3	161	16.3 +2.4/-2.1
Ge, ppm	1183	1.54 +0.11/-0.11	272	1.67 +0.34/-0.29	59	1.68 +0.27/-0.23	-	-	23	1.76 +0.94/-0.61	31	1.77 +0.12/-0.12
As, ppm	974	0.18 +0.13/-0.07	207	0.58 +0.53/-0.27	314	1.12 +1.70/-0.67	-	-	20	1.41 +1.82/-0.80	40	0.24 +0.17/-0.10
Se, ppb	783	310 +119/-86	118	230 +191/-104	41	202 +148/-85	-	-	-	-	39	368 +107/-83
Br, ppb	98	0.42 +0.91/-0.29	-	-	-	-	-	-	20	6.56 +16.60/-4.70	94	1.04 +3.61/-0.80
Rb, ppm	5749	1.55 +2.76/-0.99	5144	8.42 +12.10/-4.96	1266	7.69 +14.58/-5.03	1176	13.3 +25.7/-8.7	1413	29.5 +86.6/-22.0	579	3.00 +6.40/-2.04
Sr, ppm	6859	123 +63.7/-42.0	6469	260 +288/-137	1845	297 +369/-164	1375	488 +342/-201	2190	552 +838/-333	585	176 +115/-70
Y, ppm	6478	27.5 +10.1/-7.4	6227	24.6 +10.2/-7.2	1946	18.8 +9.1/-6.1	1327	19.3 +9.3/-6.3	1927	25.4 +12.6/-8.4	576	24.2 +12.9/-8.4
Zr, ppm	6548	85.9 +62.8/-36.3	6317	132 +145/-69	1914	57.2 +64.0/-30.2	1388	90.1 +67.3/-38.5	2099	178 +204/-95	569	68.8 +55.3/-30.6
Nb, ppm	6370	2.83 +4.90/-1.80	6697	11.54 +19.00/-7.18	1969	1.30 +1.73/-0.74	1324	4.29 +7.72/-2.76	1996	26.76 +69.80/-19.34	616	1.36 +2.19/-0.84
Mo, ppm	1994	0.56 +0.36/-0.22	791	0.95 +0.66/-0.39	308	0.46 +0.59/-0.26	158	0.58 +0.43/-0.25	106	2.31 +2.23/-1.13	154	0.39 +0.42/-0.20
Ru, ppb	69	0.054 +0.11/-0.036	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pd, ppb	89	0.51 +1.14/0.35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 2. Продолжение

Компонент	n	I	n	II	n	III	n	IV	n	V	n	VI
Ag, ppb	1060	23.3 +7.6/-5.7	108	55.0 +38.3/-22.5	75	28.6 +12.7/-8.8	125	51.2 +53.1/-26.1	-	-	40	37.6 +10.3/-8.1
Cd, ppb	1794	126 +58/-40	599	132.1 +74.7/-47.7	92	482 +1340/-355	-	-	-	-	40	138 +24/-21
In, ppb	1392	77.3 +18.8/-15.1	565	99.1 +34.3/-25.5	23	72.8 +15.6/-12.9	-	-	23	96.7 +23.9/-19.2	42	74.7 +22.4/-17.2
Sn, ppm	2150	1.00 0.53/-0.35	937	1.63 +0.82/-0.54	69	0.63 +0.61/-0.31	30	1.48 +13.8/-1.34	37	2.67 +5.89/-1.84	81	0.92 +0.90/-0.46
Sb, ppm	1368	0.03 +0.05/-0.02	580	0.05 +0.03/-0.02	124	0.06 +0.11/-0.04	20	-	-	-	36	0.02 +0.01/-0.01
Te, ppm	75	0.003 +0.03/-0.001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I, ppb	41	16.2 +77.0/-13.4	20	56.8 +43.5/-24.6	-	-	-	-	-	-	94	16.0 +80.1/-13.4
Cs, ppm	3494	0.03 0.07/-0.02	1435	0.15 +0.27/-0.10	723	0.31 +0.54/-0.19	392	1.23 +2.69/-0.84	470	1.81 +7.77/-1.47	321	0.12 +1.06/-0.11
Ba, ppm	6285	20.1 +52.7/-14.5	6658	83.7 +190.2/-58.1	2025	165 +277/-103	1392	288 +418/-170	2304	458 +1676/-360	605	47.4 +107/-32.8
La, ppm	7175	3.75 +4.15/-1.97	6482	10.06 +17.06/-6.33	1980	4.82 +7.06/-2.86	1308	10.58 +12.1/-5.64	1972	30.21 +67.00/-20.82	560	4.32 +5.04/-2.32
Ce, ppm	7275	11.0 +9.9/-5.2	6563	25.6 +42.1/-15.9	1834	13.3 +18.6/-7.8	1310	24.8 +26.5/-12.8	1950	61.65 +107.8/-39.22	513	11.68 +12.18/-5.96
Pr, ppm	5093	1.60 +0.94/-0.59	4814	3.42 +3.06/-1.61	1084	1.52 +1.82/-0.83	976	3.30 +2.65/-1.47	839	5.55 +6.73/-3.04	379	1.65 +1.16/-0.68
Nd, ppm	7138	9.48 +5.93/-3.65	6255	17.6 +20.2/-9.4	1770	9.55 +10.05/-4.90	1229	15.0 +11.9/-6.6	1805	30.4 +34.9/-16.3	582	9.41 +5.64/-5.53
Sm, ppm	7312	3.15 +1.52/-1.03	6156	4.74 +3.64/-2.06	1769	2.39 +1.82/-1.03	1197	3.68 +2.39/-1.45	1814	6.85 +5.99/-3.20	600	2.86 +1.37/-0.93
Eu, ppm	6716	1.12 +0.38/-0.28	5718	1.40 +0.80/-0.51	1672	0.98 +0.72/-0.42	1166	1.18 +0.46/-0.33	1612	1.75 +1.28/-0.74	542	1.03 +0.41/-0.29
Gd, ppm	6183	4.13 +1.59/-1.15	5294	5.18 +3.05/-1.92	1395	3.00 +2.14/-1.25	1136	3.77 +1.93/-1.28	1624	6.07 +4.88/-2.70	506	3.68 +1.81/-1.21
Tb, ppm	4125	0.75 +0.24/-0.18	4403	0.86 +0.30/-0.22	953	0.50 +0.37/-0.21	472	0.66 +0.29/-0.20	686	0.92 +0.50/-0.33	365	0.73 +0.27/-0.20
Dy, ppm	6573	4.74 +1.73/-1.27	5998	4.82 +2.15/-1.49	1578	3.18 +1.63/-1.08	1139	3.57 +1.66/-1.13	1663	5.15 +2.67/-1.76	506	4.41 +2.00/-1.38
Ho, ppm	4913	1.02 +0.32-0.24	4513	0.97 +0.32/-0.24	991	0.68 +0.39/-0.25	487	0.85 +0.25/-0.19	671	1.00 +0.50/-0.33	360	0.96 +0.40/-0.28
Er, ppm	6376	2.93 +1.02-0.76	5407	2.46 +0.99/-0.71	1545	1.84 +1.09/-0.68	1075	2.01 +0.82/-0.58	1584	2.57 +1.17/-0.81	514	2.69 +1.28/-0.87

Таблица 2. Окончание

Компонент	n	I	n	II	n	III	n	IV	n	V	n	VI
Tm, ppm	3917	0.42 0.14/-0.10	4125	0.34 +0.13/-0.10	881	0.27 +0.17/-0.10	367	0.31 +0.15/-0.10	576	0.34 +0.17/-0.11	341	0.40 +0.20/-0.13
Yb, ppm	6840	2.81 +1.04/-0.76	6161	2.11 +0.84/-0.60	1695	1.80 +0.93/-0.61	1200	1.82 +0.81/-0.56	1751	2.04 +0.92/-0.63	594	2.44 +1.36/-0.87
Lu, ppm	5783	0.43 +0.14/-0.11	4713	0.31 +0.13/-0.09	1082	0.28 +0.19/-0.11	529	0.30 +0.17/-0.11	901	0.29 +0.16/-0.10	433	0.40 +0.19/-0.13
Hf, ppm	5555	2.26 +1.12/-0.75	4236	3.26 +2.09/-1.28	1376	1.32 +0.97/-0.56	945	2.13 +1.11/-0.73	1161	4.20 +3.10/-1.78	477	1.49 +0.92/-0.57
Ta, ppm	4900	0.31 +0.48/-0.19	3248	1.00 +1.25/-0.56	864	0.09 +0.20/-0.06	827	0.34 +0.54/-0.21	846	1.47 +2.01/-0.85	437	0.11 +0.21/-0.07
W, ppm	2197	0.05 +0.14/-0.04	998	0.21 +0.18/-0.10	210	0.12 +0.24/-0.08	138	0.22 +0.23/-0.11	39	0.90 +1.11/-0.49	92	0.06 +0.06/-0.03
Re, ppb	730	0.89 +1.07/-0.48	41	0.85 +0.40/-0.27	30	1.32 +0.68/-0.45	-	-	-	-	126	1.03 +0.71/-0.42
Os, ppb	56	0.005 +0.007/-0.003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ir, ppb	87	0.022 +0.042/-0.015	-	-	-	-	-	-	21	5.20 +14.09/-3.80	-	-
Pt, ppb	272	0.67 +2.10/-0.51	32	4.30 +3.87/-2.04	-	-	61	26.3 +57.8/-18.1	-	-	24	2.75 +2.39/-1.28
Au, ppb	267	1.52 +8.57/-1.29	-	-	50	2.33 +1.75/-1.00	-	-	47	143 +250/-91	33	3.48 +2.34/-1.40
Tl, ppb	1876	12.7 +11.7/-6.1	729	28.1 +22.6/-12.5	89	44.1 +38.5/-20.6	-	-	21	73.5 +154/-49.7	56	52.2 +118.8/-36.2
Pb, ppm	5190	0.58 +0.37/-0.22	3716	1.04 +1.08/-0.53	1314	1.79 +2.04/-0.95	1155	3.94 +4.00/-1.98	858	3.33 +5.78/-2.11	504	0.96 +1.29/-0.55
Bi, ppm	1335	0.007 +0.005/-0.003	402	0.016 +0.011/-0.006	69	0.018 +0.016/-0.009	-	-	-	-	34	0.013 +0.005/0.004
Th, ppm	5798	0.34 +0.63/-0.22	3849	1.15 +2.02/-0.73	1637	0.60 +0.82/-0.35	1176	1.16 +1.10/-0.57	1208	2.61 +5.78/-1.80	523	0.49 +0.85/-0.31
U, ppm	5670	0.09 +0.15/-0.06	3981	0.42 +0.58/-0.24	1392	0.28 +0.43/-0.17	1083	0.67 +0.66/-0.33	1035	1.03 +2.43/-0.72	463	0.15 +0.29/-0.10
T, °C	2517	1240 +46/-45	3427	1200 +84/-79	1679	1175 +93/-86	1955	1190 +70/-66	4301	1220 +85/-79	34	1190 +65/-62
P, bar	1172	800 +1820/-560	1994	710 +2430/-550	588	1540 +3170/-1030	430	1740 +3510/-1160	582	1890 +4050/-1290	-	-

Примечания. В табл. 2–5 n – количество определений. Содержание элементов рассчитывалось как среднее геометрическое для 95% доверительного интервала, под средним содержанием дано отклонение (первая цифра – плюс к среднему, вторая цифра – минус от среднего).

**Таблица 3.** Среднее содержание петрогенных, летучих, рудных и редких элементов в магматических расплавах среднего состава ( $\text{SiO}_2 = 54\text{--}66$  мас. %) в главных геодинамических обстановках (II–VI) по данным изучения расплавных включений в минералах и закалочных стекол вулканических пород

Компонент	<i>n</i>	II	<i>n</i>	III	<i>n</i>	IV	<i>n</i>	V	<i>n</i>	VI
SiO <sub>2</sub> , wt %	1844	61.04	11357	60.10	2731	58.67	6228	58.96	422	57.68
		+3.79/–3.57		+4.35/–4.05		+5.23/–4.80		+2.83/–2.70		+4.23/–3.94
TiO <sub>2</sub> , wt %	1830	0.90	11239	0.99	2683	0.92	6149	0.55	392	0.85
		+0.79/–0.42		+0.72/–0.42		+0.70/–0.40		+0.35/–0.21		+0.41/–0.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wt %	1825	16.76	11213	15.20	2716	15.93	6202	18.19	393	15.41
		+3.06/–2.59		+1.80/–1.61		+2.10/–1.86		+2.80/–2.43		+3.42/–2.80
FeO, wt %	1826	4.93	11216	6.98	2702	6.12	6190	3.41	393	7.69
		+4.41/–2.33		+3.61/–2.38		+4.44/–2.57		+1.81/–1.18		+4.52/–2.85
MnO, wt %	1704	0.19	10734	0.15	2553	0.12	5782	0.14	389	0.15
		+0.15/–0.08		+0.10/–0.06		+0.12/–0.06		+0.13/–0.07		+0.09/–0.06
MgO, wt %	1834	0.82	11303	2.01	2679	2.34	6143	0.73	407	2.21
		+1.31/–0.50		+1.67/–0.91		+2.72/–1.26		+0.96/–0.41		+1.99/–1.05
CaO, wt %	1821	1.95	11299	5.44	2689	5.25	6184	2.44	393	6.44
		+2.59/–1.11		+2.74/–1.82		+4.18/–2.33		+1.85/–1.05		+2.40/–1.75
Na <sub>2</sub> O, wt %	1822	6.04	11207	3.85	2713	3.89	6196	4.26	393	2.96
		+2.84/–1.93		+1.43/–1.04		+1.11/–0.86		+1.96/–1.34		+1.57/–1.03
K <sub>2</sub> O, wt %	1826	3.45	11282	1.42	2712	1.65	6202	7.30	401	0.88
		+3.09/–1.63		+1.47/–0.72		+1.33/–0.74		+3.29/–2.27		+0.52/–0.33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , wt %	1596	0.20	9867	0.27	2424	0.27	4997	0.14	332	0.21
		+0.59/–0.15		+0.37/–0.16		+0.26/–0.13		+0.40/–0.10		+0.18/–0.10
H <sub>2</sub> O, wt %	354	1.45	1236	1.42	720	1.60	908	1.68	128	1.51
		+1.43/–0.72		+1.55/–0.74		+2.68/–1.00		+2.36/–0.98		+0.45/–0.35
Cl, ppm	987	1680	8096	980	1289	950	3151	4280	158	2080
		+1830/–880		+930/–480		+1290/–550		+7760/–2760		+1630/–910
F, ppm	714	1390	4392	480	311	920	1054	3000	95	390
		+1790/–780		+990/–320		+3710/–740		+5180/–1900		+990/–280
S, ppm	511	300	7213	110	1047	300	1098	350	80	360
		+500/–190		+530/–90		+960/–230		+560/–210		+1610/–300
CO <sub>2</sub> , ppm	134	170	403	90	170	460	209	460	26	20
		+810/–140		+320/–70		+1850/–370		+880/–300		+180/–20
Сумма		98.09		98.00		97.04		98.62		96.28
Li, ppm	425	18.62	1229	12.80	411	17.62	1359	32.20	88	8.74
		+12.56/–7.50		+16.59/–7.23		+15.55/–8.26		+23.74/–13.66		+5.77/–3.48
Be, ppm	93	3.45	335	0.71	158	1.31	90	6.88	80	0.85
		+0.99/–0.77		+0.51/–0.30		+0.79/–0.49		+11.54/–4.31		+0.52/–0.32
B, ppm	196	8.25	689	28.2	276	27.8	119	59.7	–	–
		+5.57/–3.33		+30.2/–14.6		+57.9/–18.8		+279.6/–49.2		–
Sc, ppm	420	7.36	1018	27.27	600	15.61	1405	4.69	95	30.98
		+6.58/–3.47		+15.46/–9.87		+9.83/–6.03		+2.76/–1.74		+12.27/–8.79
V, ppm	377	39.8	1251	192	590	154	1542	82.4	133	265
		+63.5/–24.5		+224/–103		+107/–63		+86.3/–42.1		+217/–119
Cr, ppm	117	19.3	941	40.6	472	44.7	210	94.7	136	16.0
		+258.6/–18.4		+387.4/–36.7		+131.3/–33.4		+1485.8/–89.0		+79.0/–13.3
Co, ppm	176	3.01	645	23.6	448	18.41	683	3.50	118	28.49
		+6.91/–2.10		+16.7/–9.8		+12.04/–7.28		+8.13/–2.45		+14.17/–9.46
Ni, ppm	82	34.5	813	17.8	458	26.8	176	81.6	115	11.9
		+565.0/–32.5		+57.7/–13.6		+47.0/–17.1		+1209/–76.4		+24.6/–8.0
Cu, ppm	83	25.0	860	99.2	406	84.6	117	30.7	159	85.8
		+82.9/–19.2		+116.0/–53.5		+320.4/–67.0		+154.7/–25.6		+167.7/–56.8
Zn, ppm	146	146.5	783	81.2	264	83.3	171	113.0	128	99.7

Таблица 3. Продолжение

Компонент	<i>n</i>	II	<i>n</i>	III	<i>n</i>	IV	<i>n</i>	V	<i>n</i>	VI
Ga, ppm	129	+85.2/–53.9 27.9	338	+27.6/–20.6 49.3	92	+49.0/–30.9 45.2	90	+70.7/–43.5 28.2	52	+45.6/–31.3 20.5
Ge, ppm	42	+9.4/–7.0 1.92	54	+227.0/–40.5 1.72	–	+70.0/–27.4	–	+10.2/–7.5	–	+7.9/–5.7
As, ppm	–	+1.47/–0.83 –	659	+0.30/–0.25 2.77	–	–	–	–	34	1.83
Se, ppb	–	–	36	+4.28/–1.68 324	–	–	–	–	–	+1.24/–0.74
Br, ppb	–	–	–	+1200/–255 –	44	5.75	–	–	26	4.16
Rb, ppm	469	84.2	1541	22.2	936	48.7	1651	313	218	14.3
Sr, ppm	513	+105.4/–46.8 215	1637	+73.7/–17.1 229	939	+124.4/–35.0 479	1844	+140/–97 516	213	+11.5/–6.4 221
Y, ppm	481	+708/–165 38.6	1465	+273/–125 23.7	913	+359/–205 19.4	1648	+818/–316 27.1	218	+238/–115 24.0
Zr, ppm	519	+26.5/–15.7 602	1503	+22.1/–11.4 104	957	+14.4/–8.3 138	1755	+14.6/–9.5 290	115	+20.9/–11.2 78.4
Nb, ppm	527	+452/–258 120	1460	+189/–67 1.88	946	+107/–60 6.41	1650	+238/–131 45.7	235	+125.8/–48.3 1.46
Mo, ppm	66	+145/–66 3.47	442	+3.91/–1.27 0.92	112	+9.30/–3.79 1.84	92	+39.1/–21.1 3.74	34	+1.76/–0.80 0.46
Pd, ppb	–	+2.23/–1.36 –	21	+1.17/–0.52 17.1	–	+2.08/–0.98	–	+4.41/–2.03	–	+0.40/–0.21
Ag, ppb	–	–	89	+5.5/–4.2 36.3	17	162	–	–	–	–
Cd, ppb	26	–	99	+55.9/–22.0 416	–	+2450/–152	–	–	–	–
In, ppb	26	+166/–89 147	–	+938/–278 –	–	–	–	–	21	93.1
Sn, ppm	39	+28/–24 5.16	187	– 1.32	36	9.80	23	27.7	35	+99.6/–48.1 0.74
Sb, ppm	29	+1.28/–1.03 0.15	241	+0.73/–0.47 0.38	–	+502.0/–9.61	–	+339.0/–25.57	–	+0.62/–0.34
I, ppb	–	+0.07/–0.05 –	–	+0.95/–0.27 –	–	–	–	–	26	104
Cs, ppm	329	– 1.07	850	– 0.69	538	– 2.49	1523	– 15.56	154	+240/–73 0.64
Ba, ppm	663	+1.16/–0.56 721	1666	+0.90/–0.39 371	968	+5.01/–1.66 739	1886	+15.91/–7.87 780	233	+0.98/–0.39 150
La, ppm	491	+1113/–438 84.20	1442	+1045/–274 6.00	823	+529/–308 17.20	1691	+2853/–612 65.44	216	+205/–87 7.15
Ce, ppm	480	+64.46/–36.32 163.88	1499	+15.64/–4.33 20.66	842	+14.66/–7.91 36.96	1705	+39.17/–24.50 126.1	215	+7.27/–3.61 16.85
Pr, ppm	373	+87.32/–56.97 17.46	1229	+50.44/–14.66 1.86	299	+33.62/–17.61 3.88	1485	+78.3/–48.3 13.30	185	+15.52/–8.08 2.34
Nd, ppm	479	+6.16/–4.55 60.16	1387	+3.34/–1.20 14.29	747	+2.90/–1.66 19.32	1616	+6.54/–4.38 47.72	217	+1.84/–1.03 11.70
Sm, ppm	447	+21.45/–15.81 10.51	1395	+27.13/–9.36 2.80	682	+11.55/–7.23 4.23	1603	+22.94/–15.49 8.63	213	+10.41/–5.51 3.38
Eu, ppm	440	+5.42/–3.57 2.87	1360	+3.42/–1.54 1.13	689	+2.20/–1.45 1.11	1589	+3.89/–2.68 1.89	207	+2.73/–1.51 1.06

Таблица 3. Окончание

Компонент	<i>n</i>	II	<i>n</i>	III	<i>n</i>	IV	<i>n</i>	V	<i>n</i>	VI
Gd, ppm	467	+2.13/-1.22 8.46	1309	+0.85/-0.49 3.89	661	+0.38/-0.28 3.81	1548	+0.84/-0.58 6.56	188	+0.65/-0.40 3.61
Tb, ppm	358	+4.88/-3.09 1.18	891	+3.44/-1.83 0.59	248	+1.75/-1.20 0.69	1425	+2.74/-1.93 0.92	168	+2.48/-1.47 0.72
Dy, ppm	473	+0.60/-0.40 7.34	1368	+0.63/-0.30 3.80	651	+0.35/-0.23 3.10	1558	+0.28/-0.21 4.99	181	+0.45/-0.28 4.16
Ho, ppm	361	+4.48/-2.78 1.30	891	+2.86/-1.63 0.84	251	+1.72/-1.11 0.87	1456	+2.09/-1.47 0.97	155	+3.24/-1.82 0.91
Er, ppm	441	+0.53/-0.37 3.90	1318	+0.68/-0.38 2.19	611	+0.41/-0.28 1.55	1528	+0.37/-0.27 2.61	185	+0.54/-0.34 2.55
Tm, ppm	352	+2.62/-1.57 0.55	821	+1.48/-0.88 0.37	168	+0.91/-0.57 0.37	1266	+1.19/-0.82 0.40	123	+1.86/-1.08 0.57
Yb, ppm	489	+0.31/-0.20 3.47	1539	+0.36/-0.18 2.48	708	+0.22/-0.14 1.52	1588	+0.19/-0.13 2.35	197	+0.50/-0.27 2.53
Lu, ppm	416	+2.34/-1.40 0.57	1135	+1.44/-0.91 0.40	285	+0.99/-0.60 0.41	1412	+0.96/-0.68 0.38	184	+2.09/-1.15 0.49
Hf, ppm	410	+0.38/-0.23 12.02	1113	+0.32/-0.18 1.63	354	+0.34/-0.18 3.40	1471	+0.20/-0.13 5.73	185	+0.40/-0.22 1.82
Ta, ppm	381	+5.92/-3.97 8.71	1137	+1.92/-0.88 0.28	346	+2.74/-1.52 0.45	1532	+2.55/-1.76 2.01	151	+1.51/-0.82 0.09
W, ppm	70	+6.89/-3.85 0.88	356	+0.78/-0.21 0.88	59	+0.54/-0.24 0.27	26	+1.72/-0.93 5.21	44	+0.11/-0.05 0.10
Re, ppb	—	+0.36/-0.26 —	—	+1.61/-0.57 —	—	+0.27/-0.14 —	—	+40.95/-4.62 —	27	+0.12/-0.05 1.43
Au, ppb	—	— —	70	3.22 +3.44/-1.66	—	— —	—	— —	27	+0.67/-0.46 3.01
Tl, ppb	36	85.9 +32.1/-23.4	200	237 +401/-149	—	— —	—	— —	45	109.4 +94.9/-50.8
Pb, ppm	412	8.70 +9.46/-4.53	1213	5.28 +11.45/-3.61	518	10.60 +12.36/-5.70	1478	48.16 +19.76/-14.01	201	3.13 +3.02/-1.54
Bi, ppm	—	— —	132	0.09 +0.26/-0.06	—	— —	—	— —	—	— —
Th, ppm	425	10.94 +11.25/-5.55	1321	0.85 +4.15/-0.70	714	3.76 +5.29/-2.20	1597	24.51 +19.37/-10.82	206	0.97 +1.41/-0.57
U, ppm	414	2.95 +2.68/-1.40	1400	0.78 +1.97/-0.56	428	1.27 +1.55/-0.70	1572	7.51 +4.34/-2.75	196	0.47 +0.47/-0.24
<i>T</i> , °C	327	850 +88/-80	762	1150 +120/-110	321	1110 +130/-115	1362	950 +175/-150	—	— —
<i>P</i> , bar	47	360 +700/-240	192	1010 +1420/-590	96	900 +2850/-690	102	1290 +6240/-1070	—	— —

них содержаний элементов-примесей в расплавах основного и среднего состава. Наибольшие различия наблюдаются между расплавами обстановок I и V.

2. В целом, распределения редких элементов в расплавах среднего и основного состава подобны и отличаются от характера распределения в кислых породах. Это может указывать на то, что в каждой из обстановок источники средних и основных магм были близкими. Можно предпола-

гать, что основным механизмом образования средних расплавов являлась дифференциация основных (мантйных) магм, в то время как источники и механизмы образования кислых магм были иными (коровые породы).

3. Замечательной особенностью диаграмм, особенно для основных расплавов, является очень небольшой интервал вариаций наименее несовместимых элементов в правой части спектров (от Tb до Lu). Такое единообразие свиде-

**Таблица 4.** Среднее содержание петрогенных, летучих, рудных и редких элементов в магматических расплавах кислого состава ( $\text{SiO}_2 > 66$  мас. %) в главных геодинамических обстановках (II–VI) по данным изучения расплавленных включений в минералах и закалочных стекол вулканических пород

Компонент	<i>n</i>	II	<i>n</i>	III	<i>n</i>	IV	<i>n</i>	V	<i>n</i>	VI
SiO <sub>2</sub> , wt %	1889	71.43	29199	73.13	10649	72.89	12927	73.99	261	68.42
		+2.10/–2.04		+3.07/–2.95		+3.19/–3.06		+2.73/–2.64		+2.48/–2.39
TiO <sub>2</sub> , wt %	1880	0.29	28029	0.26	9878	0.18	10590	0.12	228	0.60
		+0.25/–0.13		+0.43/–0.16		+0.31/–0.11		+0.21/–0.08		+0.14/–0.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wt %	1696	12.91	28272	12.88	10046	12.89	10852	12.11	228	13.59
		+1.84/–1.61		+1.55/–1.39		+1.60/–1.42		+1.54/–1.37		+1.37/–1.24
FeO, wt %	1705	3.07	28250	1.26	9969	1.12	10779	1.00	228	4.66
		+1.04/–0.78		+0.82/–0.49		+0.92/–0.51		+1.34/–0.57		+1.82/–1.31
MnO, wt %	1461	0.14	25816	0.06	8568	0.06	8776	0.05	227	0.11
		+0.13/–0.07		+0.11/–0.04		+0.10/–0.04		+0.16/–0.04		+0.10/–0.05
MgO, wt %	1643	0.13	27994	0.25	9547	0.17	9891	0.03	229	1.10
		+0.51/–0.10		+0.56/–0.17		+0.43/–0.12		+0.07/–0.02		+0.72/–0.43
CaO, wt %	1885	0.85	28300	1.12	10058	0.95	10684	0.51	228	3.48
		+1.07/–0.47		+0.75/–0.45		+0.97/–0.48		+0.38/–0.22		+1.37/–0.98
Na <sub>2</sub> O, wt %	1692	4.86	28252	4.01	9893	3.69	10818	3.59	228	3.62
		+1.18/–0.95		+0.93/–0.75		+1.16/–0.88		+1.18/–0.89		+0.99/–0.78
K <sub>2</sub> O, wt %	1696	3.74	28282	3.18	9951	3.82	10854	4.72	229	1.54
		+2.20/–1.38		+1.27/–0.91		+1.48/–1.06		+0.93/–0.77		+0.34/–0.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , wt %	1416	0.03	18061	0.05	7535	0.04	2998	0.02	209	0.22
		+0.06/–0.02		+0.13/–0.04		+0.10/–0.03		+0.05/–0.02		+0.13/–0.08
H <sub>2</sub> O, wt %	319	2.43	4055	2.36	2967	1.88	3426	2.62	56	1.35
		+2.75/–1.29		+3.18/–1.35		+2.32/–1.04		+2.55/–1.29		+0.62/–0.43
Cl, ppm	1095	1150	20017	1330	3612	1120	4392	1850	85	3760
		+1890/–720		+910/–540		+1420/–630		+2520/–1070		+4180/–1980
F, ppm	736	1480	12278	120	1622	600	3410	3160	30	630
		+3460/–1040		+1580/–110		+1990/–460		+7070/–2190		+360/–230
S, ppm	642	80	14791	60	2100	50	955	150	48	40
		+110/–50		+190/–40		+200/–40		+330/–100		+170/–30
CO <sub>2</sub> , ppm	29	50	835	100	964	30	1364	150	–	–
		+130/–30		+220/–70		+190/–30		+420/–110		–
Сумма		99.22		98.72		97.94		99.30		99.13
Li, ppm	619	23.72	2918	35.97	1911	29.01	4905	55.36	–	–
		+17.50/–10.07		+38.87/–18.67		+39.71/–16.76		+6.43/–30.60		–
Be, ppm	114	2.99	792	1.63	644	2.20	1052	9.56	–	–
		+1.64/–1.06		+4.14/–1.17		+1.81/–0.99		+13.90/–5.67		–
B, ppm	303	19.67	2342	33.60	1561	46.18	2761	27.29	–	–
		+3.25/–2.79		+44.67/–19.18		+70.28/–27.87		+44.87/–16.97		–
Sc, ppm	420	8.63	2042	8.35	1031	4.56	2285	4.26	–	–
		+1.88/–1.54		+10.40/–4.63		+3.70/–2.04		+4.43/–2.17		–
V, ppm	376	17.0	1711	6.61	722	5.81	1798	1.42	35	48.4
		+22.1/–9.6		+20.71/–5.01		+16.82/–4.32		+4.45/–1.08		+73.8/–29.2
Cr, ppm	55	3.32	764	2.40	174	4.91	856	2.93	50	4.29
		+22.83/–2.90		+4.59/–1.58		+17.16/–3.81		+5.50/–1.91		+22.58/–3.60
Co, ppm	94	0.74	649	1.61	582	1.22	515	1.08	28	7.19
		+0.57/–0.32		+3.19/–1.07		+1.81/–0.73		+4.61/–0.87		+3.70/–2.44
Ni, ppm	21	1.60	608	1.32	148	4.56	864	1.72	–	–
		+8.71/–1.35		+1.91/–0.78		+9.09/–3.03		+3.61/–1.16		–
Cu, ppm	111	17.2	1509	6.44	1394	21.13	1520	4.48	101	24.9

Таблица 4. Продолжение

Компонент	n	II	n	III	n	IV	n	V	n	VI
Zn, ppm	250	+10.8/–6.6 209.1	1478	+28.26/–5.24 36.04	1258	130.92/–18.20 40.52	3341	+16.41/–3.52 78.20	79	+53.9/–17.0 80.5
Ga, ppm	337	+79.7/–57.7 31.8	607	+39.75/–18.90 16.21	506	+35.31/–18.87 27.88	2845	+94.65/–42.82 25.38	–	+33.7/–23.7 –
Ge, ppm	21	+14.3/–9.8 4.06	73	+5.61/–4.16 2.53	38	+34.88/–15.50 1.71	104	+7.92/–6.03 2.00	–	– –
As, ppm	64	+2.45/–1.53 4.16	1248	+1.22/–0.82 6.84	428	+0.22/–0.20 130.6	392	+0.89/–0.62 6.40	46	– 3.45
Br, ppb	–	+1.58/–1.14 –	24	+11.76/–4.32 11.68	109	+2981/–125.1 2.43	–	+16.24/–4.59 –	–	+1.94/–1.24 –
Rb, ppm	648	– 102.7	3983	+3.31/–2.58 111	3044	+3.16/–1.37 131.8	6376	– 211.9	88	– 22.06
Sr, ppm	472	+34.3/–25.7 5.39	3951	+134/–61 81.8	2668	+153.0/–70.80 102.8	6101	+139.4/–84.1 4.89	87	+10.73/–7.22 264
Y, ppm	476	+42.03/–4.78 76.4	3924	+150.1/–52.9 24.58	2187	+317/–77.6 16.78	6180	+13.10/–3.56 57.60	87	+131/–88 28.45
Zr, ppm	477	+33.4/–23.2 917	3903	+21.23/–11.39 118.4	2400	+17.86/–8.65 122.9	6323	+90.32/–35.17 173.4	87	+13.77/–9.28 107.2
Nb, ppm	475	+1041/–488 139	3901	+104.9/–55.6 8.04	2271	+153.6/–68.3 10.73	6253	+292.6/–108.9 49.59	108	+63.5/–39.9 1.48
Mo, ppm	227	+184/–79 6.04	1265	+11.81/–4.78 1.88	877	+13.13/–5.91 3.00	2848	+84.76/–31.28 5.09	–	+0.78/–0.51 –
Ag, ppb	–	+1.26/–1.04 –	178	+1.94/–0.96 39.7	81	+5.67/–1.96 173.7	236	+3.47/–2.06 119.7	–	– –
Cd, ppb	–	– –	21	+40.6/–20.1 194.0	–	+1714/–157.7 –	57	+212.2/–76.5 135.5	–	– –
In, ppb	–	– –	–	+49.0/–39.1 –	–	– –	57	+30.2/–24.7 103.1	–	– –
Sn, ppm	208	– 9.27	404	– 3.06	726	– 9.83	1282	+29.1/–22.7 8.49	–	– –
Sb, ppm	74	+1.78/–1.49 0.48	396	+9.38/–2.31 3.21	388	+175.0/–9.31 29.62	295	+13.29/–5.18 0.56	–	– –
Cs, ppm	436	+0.20/–0.14 1.38	1925	+32.04/–2.92 3.91	1970	+1098/–28.84 5.40	3248	+0.47/–0.26 7.03	35	– 0.78
Ba, ppm	553	+0.57/–0.40 300	4013	+6.94/–2.50 602	2535	+14.92/–3.97 650	5784	+15.98/–4.88 78.3	109	+0.19/–0.15 330
La, ppm	452	+501/–188 95.09	3885	+687/–321 19.80	1813	+1363/–440 21.76	5226	+467.1/–67.1 64.44	88	+151/–103 10.50
Ce, ppm	465	+71.57/–40.83 201.11	3965	+14.75/–8.45 41.58	1881	+20.73/–10.62 41.03	5943	+77.49/–35.18 106.7	88	+6.64/–4.07 23.87
Pr, ppm	430	+171.1/–92.44 25.07	2579	+27.29/–16.48 4.57	892	+37.85/–19.69 4.48	4399	+154.2/–63.1 13.32	50	+14.02/–8.83 2.94
Nd, ppm	452	+15.79/–9.69 90.58	3124	+3.15/–1.87 18.17	1392	+3.39/–1.93 16.99	5088	+13.29/–6.65 46.46	88	+0.94/–0.71 15.40
Sm, ppm	635	+63.41/–37.30 19.00	3219	+14.41/–8.04 3.83	1475	+13.31/–7.46 3.38	4944	+67.53/–27.52 9.95	87	+7.78/–5.17 4.42
Eu, ppm	622	+6.78/–5.00 3.93	2702	+2.87/–1.64 0.68	1305	+2.59/–1.47 0.60	4498	+13.04/–5.64 0.65	82	+2.17/–1.45 1.14
Gd, ppm	445	+1.72/–1.20 15.11	2661	+0.75/–0.36 3.82	1184	+0.45/–0.26 3.08	4594	+1.22/–0.42 10.81	56	+0.26/–0.21 4.45
		+4.39/–3.40		+3.32/–1.78		+2.48/–1.37		+12.83/–5.87		+1.19/–0.94

Таблица 4. Окончание

Компонент	<i>n</i>	II	<i>n</i>	III	<i>n</i>	IV	<i>n</i>	V	<i>n</i>	VI
Tb, ppm	426	2.41 +0.54/–0.44	1585	0.65 +0.49/–0.28	833	0.58 +0.52/–0.27	3676	1.48 +1.17/–0.65	50	0.74 +0.21/–0.16
Dy, ppm	452	14.26 +4.39/–3.36	2890	3.84 +3.08/–1.71	1192	3.07 +2.65/–1.42	4558	11.52 +14.31/–6.38	43	4.99 +1.16/–0.94
Ho, ppm	426	2.77 +0.71/–0.57	1615	0.89 +0.73/–0.40	795	0.68 +0.41/–0.26	3647	1.83 +1.61/–0.86	48	1.06 +0.24/–0.19
Er, ppm	443	7.78 +2.28/–1.76	2872	2.44 +1.81/–1.04	1160	1.85 +1.45/–0.81	4499	7.17 +7.67/–3.71	56	3.09 +0.94/–0.72
Tm, ppm	425	1.09 +0.32/–0.25	1552	0.44 +0.42/–0.22	728	0.31 +0.22/–0.13	3525	1.06 +0.84/–0.47	34	0.48 +0.12/–0.10
Yb, ppm	460	8.96 +2.96/–2.08	2937	2.78 +2.05/–1.18	1250	2.05 +1.64/–0.91	4804	6.45 +6.59/–3.26	85	3.23 +1.45/–1.00
Lu, ppm	421	1.05 +0.33/–0.25	1926	0.53 +0.42/–0.24	875	0.37 +0.23/–0.14	3698	1.03 +0.88/–0.47	84	0.53 +0.31/–0.20
Hf, ppm	620	23.5 +12.3/–8.1	2564	4.05 +3.66/–1.92	1090	3.67 +2.28/–1.41	4246	7.17 +5.98/–3.26	87	3.11 +1.58/–1.05
Ta, ppm	437	9.71 +5.42/–3.48	2736	0.77 +1.01/–0.44	1202	0.74 +0.93/–0.41	4406	3.60 +3.81/–1.85	61	0.10 +0.04/–0.03
W, ppm	53	1.97 +1.61/–0.89	807	1.95 +4.63/–1.37	430	23.00 +98.77/–18.66	1525	3.65 +4.42/–2.00	–	–
Re, ppb	–	–	–	–	29	147.8 +113.0/–64.0	–	–	31	1.09 +0.93/–0.50
Au, ppb	–	–	–	–	38	68.43 +273.8/–54.74	42	2.20 +10.36/–1.81	29	1.32 +1.21/–0.63
Tl, ppb	–	–	97	418 +788/–273	169	648 +288/–199	269	2665 +2094/–1173	–	–
Pb, ppm	623	9.91 +3.39/–2.53	2926	15.12 +9.13/–5.69	1862	18.81 +12.94/–7.67	5248	35.99 +17.41/–11.73	109	5.58 +1.96/–1.45
Bi, ppm	–	–	324	1.90 +5.69/–1.42	368	4.48 +22.52/–3.74	608	0.70 +0.88/–0.39	–	–
Th, ppm	648	16.04 +6.38/–4.56	3304	10.73 +14.09/–6.09	1994	12.22 +14.91/–6.71	5805	25.36 +16.56/–10.02	108	1.07 +0.63/–0.39
U, ppm	636	4.68 +2.09/–1.44	3267	2.62 +2.65/–1.32	1951	4.08 +4.05/–2.03	5637	7.59 +4.05/–2.64	108	0.75 +0.33/–0.23
<i>T</i> , °C	284	850 +54/–50	1396	850 +90/–80	1192	830 +120/–105	3338	790 +80/–70	20	955 +60/–55
<i>P</i> , bar	46	475 +340/–200	892	1170 +1220/–600	727	940 +2960/–710	479	1550 +900/–570	20	2270 +3140/–1320

тельствует о том, что мантийные источники и условия образования магм были в среднем близки, поскольку содержания и отношения тяжелых РЗЭ и других умеренно некогерентных элементов в наибольшей степени зависят от условий генерации расплавов, в отличие от наиболее некогерентных элементов, концентрации которых в мантийных источниках сильно меняются в процессах переноса небольших порций расплавов и флюидов (мантийный метасоматоз). Нужно иметь в виду, что относительные содержания наименее несовместимых элементов в наимень-

шей степени подвержены влиянию процессов коровой контаминации, изменения состава источников под влиянием флюидного и расплавного массопереноса и т.п. Небольшие различия в этой части спектров также весьма показательны. Наиболее обогащенными этими компонентами оказываются расплавы срединно-океанических хребтов, что может свидетельствовать о наименьших степенях плавления и глубинах магмообразования для этой обстановки.

4. Увеличение нормализованных содержаний элементов с увеличением степени несовместимо-

**Таблица 5.** Отношения элементов в магматических расплавах основного состава ( $\text{SiO}_2 = 40\text{--}54$  мас. %) в главных геодинамических обстановках (I–VI) по данным изучения расплавных включений в минералах и закалочных стеклах вулканических пород в разные периоды времени

Дата	<i>n</i>	I	<i>n</i>	II	<i>n</i>	III	<i>n</i>	IV	<i>n</i>	V	<i>n</i>	VI
<b>H<sub>2</sub>O/Ce</b>												
2010	649	190	204	130	300	1310	124	950	152	70	63	880
		+80/–50		+130/–60		+3040/–910		+4100/–770		+520/–60		+1000/–470
2022	2522	210	3250	180	739	1460	743	820	714	70	217	550
		+90/–60		+300/–110		+3800/–1050		+1890/–570		+230/–50		+1070/–370
<b>Ce/Pb</b>												
2010	421	23.1	378	25.6	251	6.2	172	7.4	116	32.3	69	14.9
		+8.4/–6.2		+16.8/–10.1		+3.8/–2.3		+6.1/–3.3		+15.5/–7.1		+9.9/–6.0
2022	4833	24.6	3506	28.3	1284	4.8	11244	5.9	839	14.7	463	13.8
		+7.7/–5.9		+10.9/–7.9		+4.1/–2.2		+6.0/–3.0		+22.6/–8.9		+13.6/–6.8
<b>K<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O</b>												
2010	1177	0.6	1194	1.0	872	0.4	429	0.7	553	1.9	196	0.3
		+0.4/–0.2		+1.5/–0.6		+0.7/–0.2		+1.9/–0.5		+4.2/–1.3		+0.2/–0.10
2022	3756	0.6	5232	1.0	2651	0.4	1795	0.5	1921	2.0	421	0.3
		+0.4/–0.2		+2.1/–0.7		+0.8/–0.3		+0.7/–0.3		+4.9/–1.4		+0.2/–0.1
<b>K<sub>2</sub>O/Cl</b>												
2010	1288	11.7	1855	22.6	1459	7.9	1068	14.5	1219	14.7	142	3.2
		+18.4/–7.1		+26.7/–12.2		+8.3/–4.1		+13.4/–7.0		+24.0/–9.1		+2.3/–1.3
2022	5593	14.3	8364	24.2	5350	7.1	4159	12.6	4578	19.4	478	5.5
		+19.9/–8.3		+27.4/–12.9		+9.4/–4.0		+15.4/–6.9		+30.6/–11.8		+7.6/–3.2
<b>La/Yb</b>												
2010	1028	1.2	1044	2.7	526	2.4	211	6.1	236	13.9	123	1.6
		+1.1/–0.6		+5.1/–1.8		+2.4/–1.2		+10.0/–3.8		+36.0/–10.0		+1.5/–0.8
2022	6754	1.2	6148	3.6	1678	2.1	1200	5.2	1701	12.3	537	1.5
		+1.0/–0.5		+5.7/–2.2		+2.5/–1.1		+5.6/–2.7		+26.6/–8.4		+1.3/–0.7
<b>Nb/U</b>												
2010	477	42.7	446	50.7	391	5.4	164	12.8	222	25.4	76	2.3
		+10.7/–8.5		+14.0/–11.0		+3.1/–2.0		+18.0/–7.5		+49.6/–16.8		+1.4/–0.9
2022	5186	45.1	3728	45.8	1343	6.3	1068	8.0	1003	33.5	451	15.7
		+11.7/–9.3		+13.2/–10.3		+8.0/–3.5		+13.5/–5.0		+40.8/–18.4		+46.1/–11.7
<b>Nb/Yb</b>												
2010	733	1.1	835	6.0	494	0.9	208	3.7	257	11.6	78	0.4
		+2.2/–0.7		+8.8/–3.6		+0.6/–0.4		+5.2/–2.2		+36.5/–8.8		+0.2/–0.2
2022	5980	1.1	5891	4.2	1636	0.8	1186	1.9	1701	10.0	525	0.7
		+2.0/–0.7		+6.8/–2.6		+0.9/–0.4		+2.8/–1.1		+27.3/–7.3		+0.9/–0.4
<b>Zr/Nb</b>												
2010	892	24.2	897	8.8	616	38.1	235	17.9	313	6.4	132	47.1
		+38.3/–14.8		+6.6/–3.8		+20.2/–13.2		+20.3/–9.5		+8.9/–3.7		+58.4/–26.1
2022	6171	23.0	6119	9.8	1867	34.5	1314	21.7	1996	6.5	545	34.8
		+36.0/–14		+7.2/–4.1		+32.2/–16.7		+21.5/–10.8		+7.9/–3.6		+41.6/–19.0
<b>Th/Ta</b>												
2010	503	1.0	343	1.0	100	6.6	129	2.8	170	1.4	64	3.9
		+0.3/–0.2		+0.4/–0.3		+12.6/–4.3		+5.9/–1.9		+1.0/–0.6		+16.4/–3.1

Таблица 5. Окончание

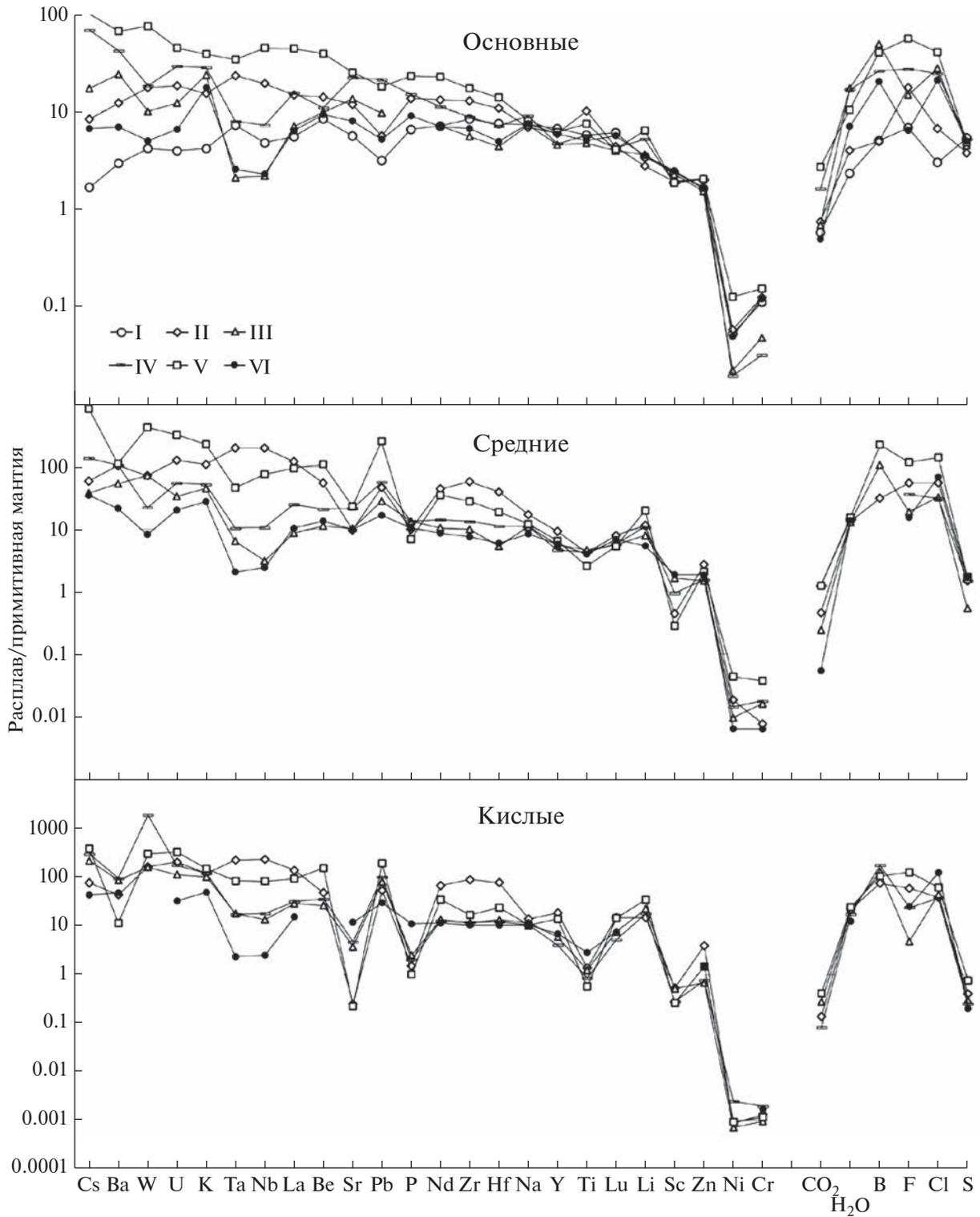
Дата	<i>n</i>	I	<i>n</i>	II	<i>n</i>	III	<i>n</i>	IV	<i>n</i>	V	<i>n</i>	VI
2022	4814	1.0 +0.3/–0.2	2606	1.1 +0.3/–0.2	861	4.8 +9.4/–3.2	801	5.3 +7.6/–3.1	786	1.8 +1.9/–0.9	407	2.1 +3.8/–1.3
<b>Th/Yb</b>												
2010	632	0.1 +0.2/–0.1	464	0.6 +0.9/–0.4	421	0.3 +0.4/–0.2	167	0.7 +1.2/–0.4	255	1.5 +4.0/–1.1	41	0.1 +0.6/–0.1
2022	5299	0.1 +0.2/–0.1	3200	0.6 +1.0/–0.4	1432	0.3 +0.6/–0.2	1097	0.7 +0.6/–0.3	1093	1.5 +2.8/–1.0	484	0.2 +0.4/–0.1
<b>Th/U</b>												
2010	578	2.7 +0.8/–0.6	463	3.5 +1.4/–1.0	343	1.7 +1.0/–0.6	171	2.5 +1.2/–0.8	248	3.4 +1.4/–1.0	48	2.6 +0.8/–0.6
2022	5546	3.0 +0.8/–0.6	3289	3.3 +0.8/–0.7	1371	2.2 +1.6/–0.9	1076	2.6 +1.2/–0.8	1023	3.8 +1.6/–1.1	433	2.9 +1.2/–0.8
<b>Ba/Rb</b>												
2010	636	11.1 +2.9/–2.3	629	11.4 +5.2/–3.6	184	13.5 +8.8/–5.3	190	28.0 +28.6/–24.2	194	11.1 +8.7/–4.9	165	10.5 +6.2/–3.9
2022	5298	11.0 +2.7/–2.2	4874	11.5 +4.5/–3.2	1247	12.8 +13.1/–6.5	1137	22.8 +21.6/–11.1	1343	12.8 +9.9/–5.6	578	9.6 +3.9/–2.8
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/F</b>												
2010	309	7.6 +5.0/–3.0	1000	5.3 +3.8/–2.2	527	4.0 +4.2/–2.0	95	4.2 +5.0/–2.3	412	2.6 +8.4/–2.0	–	–
2022	2314	7.6 +3.4/–2.3	4544	4.8 +4.2/–2.2	1713	4.9 +7.2/–2.9	1240	6.1 +6.7/–3.2	1971	3.3 +9.1/–2.4	159	9.4 +9.9/–4.8
<b>TiO<sub>2</sub>/Dy</b>												
2010	1030	2800 +840/–650	929	4100 +1900/–1300	494	2900 +750/–600	196	3400 +1000/–790	239	3300 +2700/–1500	99	2700 +490/–420
2022	6029	2800 +610/–500	5734	4190 +1850/–1280	1542	2720 +950/–700	1091	3300 +1180/–870	1387	3910 +2770/–1620	460	2720 +630/–510

сти в целом повторяет характер распределения элементов в среднем составе континентальной коры. В то же время, простая модель прямой контаминации мантийных расплавов (типа обедненных расплавов обстановки I) коровым материалом неприемлема, поскольку средние содержания некоторых несовместимых элементов в основных расплавах оказываются выше, чем в континентальной коре. Например, содержания Ta составляют 0.7 ppm, La – 20 ppm в континентальной коре (Rudnick, Gao, 2003), а в расплавах обстановки V они равны 1.47 ppm и 30.2 ppm, соответственно. Более перспективными представляются модели, включающие образование и миграцию небольших порций высокообогащенных расплавов или флюидов, модифицирующих составы мантийных источников и (или) мантийных магм.

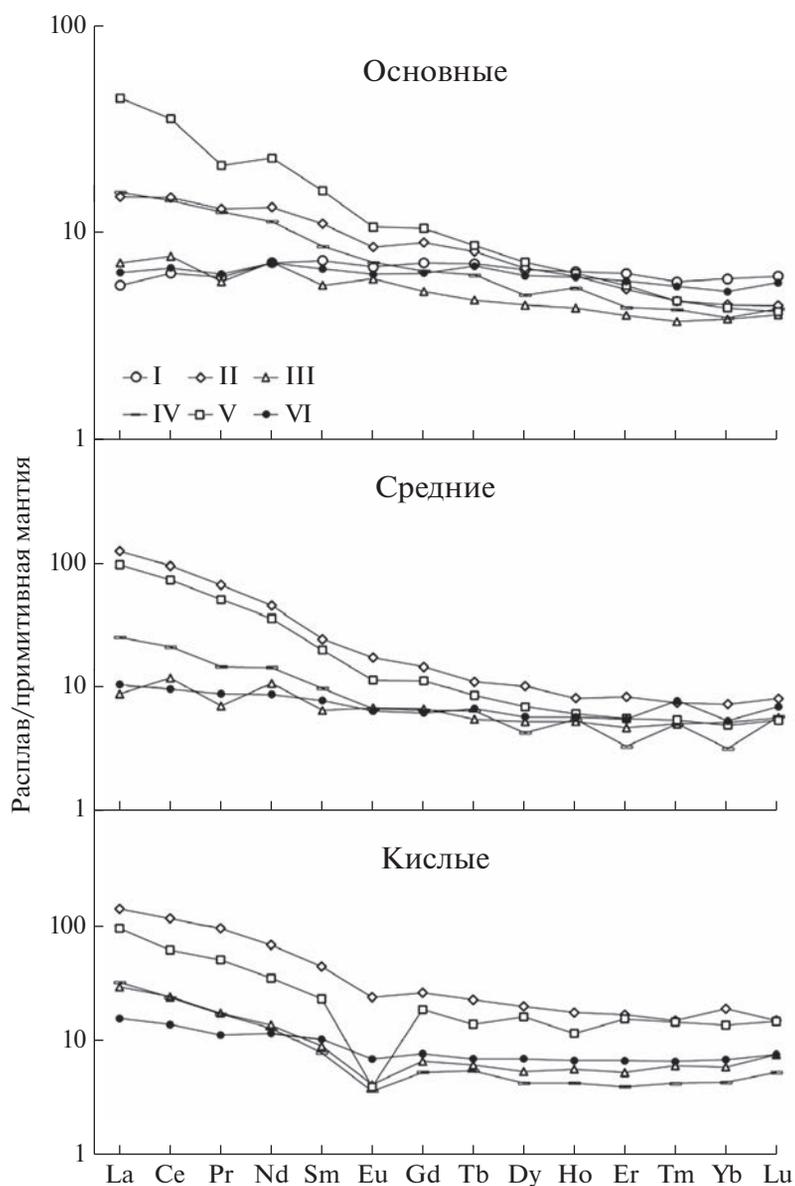
5. Расплавы, связанные с обстановками континентальных окраин (III и IV), отличаются резкими вариациями в левой части спектров, что

обычно описывается в терминах геохимических аномалий. Ярким примером таких аномалий является широко известная отрицательная Ta-Nb аномалия. При этом вопрос о ее природе до сих пор остается спорным. Существенное понижение содержаний Nb и Ta в расплавах не может быть следствием смешения магм из разных источников, поскольку уровень концентраций этих элементов очень низкий (особенно для обстановки III, где содержания Nb и Ta ниже, чем в основных магмах срединно-океанических хребтов). Вероятно, Nb и Ta удерживались в твердом рестите в ходе плавления. Эти элементы избирательно концентрируются, например, в составе рутила, однако основные расплавы, равновесные с рутилом, должны быть существенно обогащены Ti, чего в действительности не наблюдается.

6. Другой интересной особенностью основных расплавов обстановок III и IV является положительная Pb аномалия (высокое Ce/Pb отношение –



**Рис. 3.** Нормированное к составу примитивной мантии (по Sun, McDonough, 1989) распределение редких и редкоземельных элементов в расплавах основного, среднего и кислого составов срединно-океанических хребтов (I), океанических островов (II), островных дуг (III), активных континентальных окраин (IV), внутриконтинентальных рифтов и областей континентальных горячих точек (V) и задугового спрединга (VI).



**Рис. 4.** Нормированное к составу примитивной мантии (по Sun, McDonough, 1989) распределение редкоземельных элементов в расплавах основного, среднего и кислого составов срединно-океанических хребтов (I), океанических островов (II), островных дуг (III), активных континентальных окраин (IV), внутриконтинентальных рифтов, областей континентальных горячих точек (V) и задугового спрединга (VI).

7.41 и 6.29, соответственно). Происхождение этой аномалии также дискуссионное. В ходе кристаллизации силикатных минералов из расплава, оба элемента являются сильно несовместимыми. Фракционирование Ce и Pb возможно при участии сульфидной фазы, поскольку Pb является типичным халькофильным металлом (Hart, Gaetani, 2006). Однако, сульфидные выделения обычны в основных магмах всех обстановок, в то время как Pb аномалия отчетливо проявлена только в двух из них. Другим возможным механизмом обогащения магм (или их источников) Pb относительно Ce является массоперенос в водных флюидах,

отделяющихся при дегидратации пород субдуцируемой плиты (Ayers, 1998). Отметим, что Pb аномалия характерна также для средних и кислых расплавов, причем в кислых расплавах она даже более ярко выражена, чем Nb аномалия.

В табл. 5 представлены некоторые средние отношения компонентов в магмах основного состава для разных обстановок. Отчетливо видно значительное увеличение количества определений элементов за прошедшие 12 лет. Эта информация дополняет на количественном уровне те выводы, которые можно сделать из рассмотрения спайдер-диаграмм. Во многих случаях интервалы ва-

риаций значительно перекрываются и существует группа отношений, которые очень мало меняются от обстановки к обстановке. Среди них – Th/U,  $P_2O_5/F$  и  $TiO_2/Du$ . Эти отношения не чувствительны к геодинамическим обстановкам и их незначительные вариации, вероятно, связаны с локальными процессами. Остальные отношения распределяются более контрастно, но надо сказать, что не существует такого отношения, которое позволило бы достаточно надежно определить принадлежность состава к одной из шести обстановок. Более того, по многим показателям обстановки объединяются в более крупные группы, внутри которых различия незначительны. Например, обстановки, связанные с границами плит (III и IV), заметно отличаются от обстановок, связанных с мантийными плюмами, по отношениям Ce/Pb, Nb/U, Zr/Nb и Th/Ta. Обстановка I близка по некоторым показателям к плюмовым обстановкам (например, Th/Ta), по другим – к обстановкам III и IV (например, Zr/Nb). Обстановка I существенно отличается от всех остальных обстановок очень низкими отношениями La/Yb и Th/Yb (эти отношения могут выступать в качестве индикаторов обедненной мантии). Примечательно, что это обеднение не сопровождается существенными изменениями отношений сильно несовместимых элементов: так, отношения  $H_2O/Ce$  и Ce/Pb в обстановках I и II близки, но заметно отличаются от III + IV. Интерпретация этих различий на количественном уровне представляет собой сложную задачу, поскольку они могут быть связаны с перераспределением компонентов при участии расплавов и флюидов, образовавшихся при разных термодинамических условиях. Вероятно, некоторые различия могут быть унаследованными от ранних периодов эволюции геосфер. В этом плане интересно было бы проследить изменение отношений элементов в однотипных расплавах от времени, но для древних комплексов таких данных пока еще очень мало.

## ВЫВОДЫ

1. Значительно увеличилась наша база данных, включающая более 2600000 определений по 75 элементам в расплавных включениях в минералах и в закалочных стеклах вулканических пород. На основе этих данных проведено обобщение по средним содержаниям петрогенных, летучих, рудных и редких элементов в магматических расплавах главных геодинамических обстановок.

2. Подтверждено, что с точки зрения геохимической специфика все расплавы, данные о которых имеются в текущей версии базы данных, отчетливо укладываются в 6 типов, которые соответствуют выделенным ранее главным геодинамическим обстановкам. I – обстановки спрединга океаниче-

ских плит (срединно-океанические хребты), II – обстановки проявления мантийных плюмов в условиях океанических плит (океанические острова и лавовые плато), III и IV – обстановки, связанные с субдукционными процессами (III – зоны островодужного магматизма, залеженные на океанической коре, IV – зоны магматизма активных континентальных окраин, вовлекающие в процессы магнообразования континентальную кору), V – обстановки внутриконтинентальных рифтов и областей континентальных горячих точек, VI – обстановки задугового спрединга (Наумов и др., 2010).

3. Установлен бимодальный тип распределения  $SiO_2$  в природных магматических расплавах всех геодинамических обстановок: первый максимум определений приходится на содержания  $SiO_2 = 50–52$  мас. %, а второй – на содержания  $72–76$  мас. %. Минимальное количество определений приходится на содержания  $SiO_2 62–66$  мас. %.

4. Построены спайдер-диаграммы, отражающие отношения средних содержаний элементов в магматических расплавах основного, среднего и кислого составов для I–VI обстановок к содержаниям этих элементов в примитивной мантии. На графиках отражены характерные особенности составов расплавов каждой геодинамической обстановки.

5. На основании обобщения данных по составам расплавных включений в минералах и стеклах пород оценены средние отношения некогерентных редких и летучих компонентов ( $H_2O/Ce$ ,  $K_2O/Cl$ , Nb/U, Ba/Rb, Ce/Pb и др.) в магматических расплавах всех выделенных обстановок. Определены вариации этих отношений и показано, что в большинстве случаев отношения некогерентных элементов значимо различаются для различных обстановок. Особенно значительные различия наблюдаются для отношения элементов с разной степенью несовместимости (например, Nb/Yb) и некоторые отношения с участием летучих компонентов (например,  $K_2O/H_2O$ ).

*Авторы благодарны А.В. Лавренчуку, С.З. Смирнову, О.А. Луканину и анонимному рецензенту за конструктивную критику и ценные советы.*

*Работа выполнена в рамках тем Государственного задания ГЕОХИ РАН и ИГЕМ РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Коваленко В.И., Наумов В.Б., Гирнис А.В., Дорофеева В.А., Ярмольук В.В. (2006) Оценка средних содержаний  $H_2O$ , Cl, F, S в деплетированной мантии на основе составов расплавных включений и закалочных стекол срединно-океанических хребтов. *Геохимия*. (3), 243–266.

Kovalenko V.I., Naumov V.B., Girnits A.V., Dorofeeva V.A., Yarmolyuk V.V. (2006) Estimation of the average content of

- H<sub>2</sub>O, Cl, F, and S in the depleted mantle on the basis of the compositions of melt inclusions and quenched glasses of mid-ocean ridge basalts. *Geochem. Int.* **44**, 209-231.
- Коваленко В.И., Наумов В.Б., Гирнис А.В., Дорофеева В.А., Ярмолюк В.В. (2007) Средние составы магм и мантии срединно-океанических хребтов и внутриплитных океанических и континентальных обстановок по данным изучения расплавных включений и закалочных стекол базальтов. *Петрология*. **15**, 361-396.
- Коваленко В.И., Наумов В.Б., Гирнис А.В., Дорофеева В.А., Ярмолюк В.В. (2009) Кислые агпаитовые расплавы островных дуг, активных континентальных окраин и внутриплитных континентальных обстановок (по данным изучения расплавных включений в минералах и закалочных стекол пород). *Петрология*. **17**, 437-456.
- Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А., Ярмолюк В.В. (2004) Средние содержания петрогенных, летучих и редких элементов в магматических расплавах различных геодинамических обстановок. *Геохимия*. (10), 1113-1124.
- Naumov V.B., Kovalenko V.I., Dorofeeva V.A., Yarmolyuk V.V. (2004) Average concentrations of major, volatile, and trace elements in magmas of various geodynamic settings. *Geochem. Intern.* **42** (10), 977-987.
- Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А., Гирнис А.В., Ярмолюк В.В. (2010) Средний состав магматических расплавов главных геодинамических обстановок по данным изучения расплавных включений в минералах и закалочных стекол пород. *Геохимия*. (12), 1266-1288.
- Naumov V.B., Kovalenko V.I., Dorofeeva V.A., Girniss A.V., Yarmolyuk V.V. (2010) Average compositions of igneous melts from main geodynamic settings according to the investigation of melt inclusions in minerals and quenched glasses of rocks. *Geochem. Int.* **48**(12), 1185-1207.
- Наумов В.Б., Гирнис А.В., Дорофеева В.А., Коваленкер В.А. (2016) Концентрация рудных элементов в магматических расплавах и природных флюидах по данным изучения включений в минералах. *Геология рудных месторождений*. **58**, 367-384.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Гирнис А.В., Коваленкер В.А. (2022) Летучие, редкие и рудные элементы в магматических расплавах и природных флюидах по данным изучения включений в минералах. I. Средние концентрации 45 элементов в главных геодинамических обстановках Земли. *Геохимия*. (4), 318-338.
- Naumov V.B., Dorofeeva V.A., Girniss A.V., Kovalenker V.A. (2022) Volatile, trace, and ore elements in magmatic melts and natural fluids: Evidence from mineral-hosted inclusions. I. Mean concentrations of 45 elements in the main geodynamic settings of the Earth. *Geochem. Int.* **60**, 325-344.
- Anderson O.E., Jackson M.G., Rose-Koga E.F., Marske J.P., Peterson M.E., Price A.A., Byerly B.L., Reinhard A.A. (2021) Testing the recycled gabbro hypothesis for the origin of "Ghost Plagioclase" melt signatures using <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr of individual olivine-hosted melt inclusions from Hawai'i. *Geochemistry. Geophysics. Geosystems*. **22**(4), 1-21.
- Ayers J. (1998) Trace element modeling of aqueous fluid-peridotite interaction in the mantle wedge of subduction zones. *Contrib. Mineral. Petrol.* **132**, 390-404.
- Bouvier A.-S., Metrich N., Deloule E. (2008) Slab-derived fluids in the magma sources of St. Vincent (Lesser Antilles Arc): Volatile and light element imprints. *J. Petrol.* **49**(8), 1427-1448.
- Eiler J.M., Schiano P., Valley J.W., Kita N.T., Stolper E.M. (2007) Oxygen-isotope and trace element constraints on the origins of silica-rich melts in the subarc mantle. *Geochemistry. Geophysics. Geosystems*. **8**(9), 1-21.
- Gale A., Dalton C.A., Langmuir C.H., Su Y., Schilling J.-G. (2013) The mean composition of ocean ridge basalts. *Geochem. Geophys. Geosystems*. **14**, <https://doi.org/10.1029/2012GC004334>
- Harlow R., Pearson D.G., Nowell G.M., Ottley C.J., Davidson J.P. (2009) Combined Sr isotope and trace element analysis of melt inclusions at sub-ng levels using micro-milling, TIMS and ICPMS. *Chem. Geol.* **260**, 254-268.
- Hart S.R., Gaetani G.A. (2006) Mantle Pb paradoxes: the sulfide solution. *Contrib. Mineral. Petrol.* **152**, 295-308.
- Hartley M.E., de Hoog J.C.M., Shorttle O. (2021) Boron isotopic signatures of melt inclusions from North Iceland reveal recycled material in the Icelandic mantle source. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **294**, 273-294.
- Kawaguchi M., Koga K.T., Rose-Koga E.F., Shimizu K., Ushikubo T., Yoshiasa A. (2022) Sulfur isotope and trace element systematics in arc magmas: Seeing through the degassing via a melt inclusion study of Kyushu Island volcanoes, Japan. *J. Petrol.* **63**(7), 1-31.
- Layne G.D., Kent A.J.R., Bach W. (2009) <sup>δ</sup><sup>37</sup>Cl systematics of a backarc spreading system: The Lau Basin. *Geology*. **37**(5), 427-430.
- Le Voyer M., Rose-Koga E.F., Laubier M., Schiano P. (2008) Petrogenesis of arc lavas from the Rucu Pichincha and Pan de Azucar volcanoes (Ecuadorian arc): Major, trace element, and boron isotope evidences from olivine-hosted melt inclusions. *Geochemistry. Geophysics. Geosystems*. **9**(12), 1-27.
- Li X.H., Ren Z.G., Li S.Z., Zeng Z.G., Yang H.X., Zhang L. (2021) Geochemical and lead isotope compositions of olivine-hosted melt inclusions from the Yaeyama Graben in the Okinawa Trough: Implications for slab subduction and magmatic processes. *Lithos*. **398-399**, 106263.
- Rudnick R.L., Gao S. (2003) Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry* **3**, 1-64.
- Sun S.S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: A.D.Saunders and M.J.Norry, Eds. *Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society Special Publication, London*. **42**, 313-345.
- Wittenbrink J., Lehmann B., Wiedenbeck M., Wallianos A., Dietrich A., Palacios C. (2009) Boron isotope composition of melt inclusions from porphyry systems of the Central Andes: a reconnaissance study. *Terra Nova*. **21**, 111-118.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТАУМАСИТА

© 2023 г. Ю. Д. Гриценко<sup>a, b</sup>, М. Ф. Вигасина<sup>a</sup>, Л. В. Мельчакова<sup>a</sup>, Л. П. Огородова<sup>a, \*</sup>,  
Д. А. Ксенофонов<sup>a</sup>, С. К. Дедушенко<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет,  
Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

<sup>c</sup>НИТУ МИСИС, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 07.03.2023 г.

Проведено изучение природного образца таумасита  $\text{Ca}_{3,0}\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,9}(\text{SO}_4)_{1,1} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (рудник Н'Чванинг, марганцеворудное поле Калахари, ЮАР) методами порошковой рентгенографии, спектроскопии инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния, термического анализа и микрокалориметрии. Изучен процесс термического преобразования таумасита с привлечением результатов ИК и КР спектроскопии. Методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения определена энтальпия образования из элементов  $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) = -8816 \pm 30 \text{ кДж/моль}$ . Оценено значение абсолютной энтропии, рассчитаны энтальпия и энергия Гиббса образования таумасита теоретического состава  $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ :  $945.4 \pm 1.8 \text{ Дж/(моль K)}$ ,  $-8699 \pm 30 \text{ кДж/моль}$  и  $-7577 \pm 30 \text{ кДж/моль}$  соответственно.

**Ключевые слова:** таумасит, термический анализ, ИК спектроскопия, КР спектроскопия, микрокалориметрия Кальве, энтальпия образования, энергия Гиббса

**DOI:** 10.31857/S0016752523110043, **EDN:** WRJTKE

### ВВЕДЕНИЕ

Таумасит  $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (IMA list of minerals) – низкотемпературный вторичный минерал, встречающийся в метаморфических породах, в пустотах базальтовых и андезитобазальтовых лав в ассоциации с цеолитами, апофиллитом, кальцитом, гипсом, пиритом, широко развит в магнезиально-скарновых метасоматитах и известковых скарнах, в гидротермально измененных скарнах, в пустотах измененных диабазов сульфидных медно-никелевых месторождений, а также в виде прожилков и конкреций в трещинах и пустотах кимберлитовых трубок (Стрелюк и др., 1976; Степанов и др., 1981). На территории России таумасит отмечен в нескольких десятках проявлений, а также находки таумасита описаны в Центральном Казахстане и Средней Азии, США, Норвегии, Швеции, Венгрии, странах Ближнего Востока.

Таумасит кристаллизуется в гексагональной сингонии (пространственная группа  $R\bar{6}_3$ ) и относится к группе этtringита, в которую входят водосодержащие сульфаты, в том числе и стурманит. Результаты физико-химического исследования этtringита и стурманита представлены в

предшествующих работах авторов этой статьи (Огородова и др., 2021; Гриценко и др., 2022). Структура таумасита состоит из бесконечных колонок полиэдров  $\{\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}^{4+}$  параллельных оси  $c$ ; катион Ca окружен 8-ю атомами кислорода, принадлежащими четырем молекулам воды и четырем ОН-группам. Колонки кальциевых полиэдров соединены водородными связями с анионами  $(\text{SO}_4)^{2-}$  и  $(\text{CO}_3)^{2-}$ , которые упорядоченно расположены в каналах между колонками. Особенностью структуры таумасита является уникальная октаэдрическая координация кремния кислородами гидроксильных групп, находящихся в двух неэквивалентных кристаллографических позициях (Jacobsen et al., 2003; Gatta et al., 2012; Scholtzová et al., 2014).

Таумасит  $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  образует изоморфную серию с этtringитом  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  при замещении Si на Al в колонках полиэдров и  $2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CO}_3^{2-}$  на  $3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$  в каналах (Barnett et al., 2000, 2002; Macphree, Barnett, 2004). При изучении синтезированного твердого раствора таумасит – этtringит методами рентгенографии и ИК спектроскопии авторы работ (Barnett et al., 2000, 2002) обна-

ружили разрыв смесимости, обусловленный, по их мнению, различным заполнением пространства между колонками кальциевых полиэдров и, как следствие, изменением симметрии структуры. Структура таумасита может выдержать замену только 1/8 Si на Al, в то время как в структуре эттрингита половина Al может быть заменена на Si.

Изложению результатов изучения природных образцов таумасита и его синтетических аналогов посвящено большое количество работ. Структурные исследования и определение параметров элементарной ячейки выполнены в (Edge, Taylor, 1971; Стрелюк и др., 1976; Aguilera et al., 2001; Barnett et al., 2000, 2002; Jacobsen et al., 2003; Martucci, Cruciani, 2006; Gatta et al., 2012; Scholtzová et al., 2014; Matschei, Glasser, 2015). Метод инфракрасной спектроскопии был широко использован в работах (Aguilera et al., 2001; Barnett et al., 2002; Lane, 2007; Chukanov, 2014; Scholtzová et al., 2014; Kostova et al., 2021). Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния представлены в работах (Brough, Arkinson, 2001; Gatta et al., 2012).

Информация о термическом разложении таумасита присутствует в значительном количестве публикаций (Font-Altaba M., 1960; Kirov, Poulieff, 1968; Стрелюк и др., 1976; Kresten, Berggren, 1976; Grubessi et al., 1986; Drábic, Gálikova, 2003; Jacobsen et al., 2003; Drábic et al., 2006; Martucci, Cruciani, 2006; Matschei, Glasser, 2015; Kostova et al., 2021). Однако данные этих работ о продуктах разложения минерала различаются. При изучении процесса нагревания *in situ* методом порошковой рентгенографии в работе (Martucci, Cruciani, 2006) утверждается образование ангидрита и кристобалита при температурах выше 680°C, а авторы работы (Kostova et al., 2021) предполагают, что при температурах 700–800°C в продуктах разложения присутствуют тернесит  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$ , ларнит  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$   $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификации  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Также существуют расхождения в значениях температур удаления молекулярной воды из кальциевых полиэдров и конституционной воды из кремниевых октаэдров (разрушение Si–ОН связей). Применение рентгенографических исследований для этой цели не позволяет детально проследить процесс удаления различных типов воды из структуры таумасита. Работ по изучению продуктов термического разложения таумасита методами ИК и КР спектроскопии, чувствительными к наличию воды и/или гидроксильных групп в веществе, нами не встречено.

Повышенное внимание к исследованию таумасита связано с его образованием наряду с эттрингитом в пористой матрице стареющего цемента при контакте последнего с сульфатсодержащими почвами или флюидами. Как показали исследования (Штарк и др., 1998), именно образование этих гидратированных цементных фаз

приводит к постепенному снижению прочности цементного камня. Этот процесс, называемый “сульфатной атакой”, в конечном итоге и приводит к разрушению бетона (Crammond, 1985; Bensted, 1999; Hartshorn et al., 1999; Martinez-Ramirez et al., 2011; Брыков, 2014). По данным (Базанов, 2004) образование таумасита происходит при температуре  $+4 \pm 2^\circ\text{C}$ , а эттрингит образуется уже и при более высокой температуре ( $+20 \pm 2^\circ\text{C}$ ), причем авторами (Van Aardt, Visser, 1975) было обнаружено образование таумасита в цементном растворе при 5°C уже по прошествии первого года “сульфатной атаки”.

Термодинамическое моделирование в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-(\text{CO}_3)^{2-}-(\text{SO}_4)^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  позволяет надежно предсказать условия образования гидратированных цементных фаз (сульфатная коррозия) под воздействием “сульфатной атаки” окружающей среды. Однако надежные результаты, заслуживающие доверия, могут быть получены только при наличии достоверных термодинамических характеристик компонентов изучаемой системы (Lothenbach, Winnefeld, 2006; Lothenbach et al., 2019). Имеющаяся в настоящее время информация о термодинамических константах таумасита ограничивается данными, полученными с помощью компьютерного моделирования (Schmidt et al., 2008; Matschei, Glasser, 2015) по программе GEMS, использующей метод минимизации энергии Гиббса системы (Kulik, 2006).

Настоящая работа посвящена изучению процесса термического разложения таумасита методами ИК и КР спектроскопии с целью уточнения температуры и последовательности удаления летучих компонентов и экспериментальному определению энтальпии образования таумасита из элементов методом расплавной калориметрии растворения.

## ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изученный в настоящей работе таумасит отобран из небольших полостей в метаморфизованных породах марганцеворудного поля Калахари (рудник Н'Чванинг, ЮАР). Образец представлен агрегатом прозрачных кристаллов таумасита размером 2–6 мм канареечно-желтого цвета с ярким стеклянным блеском в ассоциации с тонкозернистым бесцветным кальцитом и белым ангидритом, выросшими на гематит-браунитовую породу. Для исследований были выделены мономинеральные фрагменты кристаллов таумасита размером 1–2 мм.

**Рентгенографическое изучение** проведено на порошковом дифрактометре “STOE-STADI MP” (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение ( $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$ ). Сбор дан-

ных осуществлялся в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял  $5^\circ$  по углу  $2\theta$  с шириной канала  $0.02^\circ$ .

**ИК-спектроскопическое изучение** проведено на Фурье-спектрометре “ФСМ-1201” (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до  $4000\text{ см}^{-1}$  с точностью определения частот  $\pm 2\text{ см}^{-1}$  в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе на образцах, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле.

**КР-спектроскопическое изучение** выполнено на рамановском микроскопе “EnSpectr R532” (Россия). Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, выходная мощность лазерного луча варьировалась от 7.5 до 15 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение составляло  $6\text{ см}^{-1}$ , диаметр фокального пятна составлял 15–25 мкм при 40-кратном увеличении. Спектры получены в интервале от 100 до  $4000\text{ см}^{-1}$  на неориентированных образцах в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 100 экспозициям.

**Термическое поведение** минерала изучено на дериватографе “Q – 1500D” (Венгрия) в интервале температур от комнатной до 1273 К со скоростью нагревания 10 К/мин, масса образца составляла 67.0 мг.

**Химический анализ** выполнен с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6480LV (JEOL Ltd., Japan) с W термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments Ltd., GB) при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока  $10.05 \pm 0.05\text{ нА}$ . Обработка данных была произведена в программе INCA (Oxford Instruments, v. 22).

**Микрокалориметрия Кальве.** Исследование было выполнено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве “SETARAM” (Франция) методом растворения в расплаве состава  $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ . Определение энтальпии образования основывалось на термохимическом цикле, включающем растворение изучаемого минерала и составляющих его компонентов. Эксперименты по растворению проводили сбросом образцов от комнатной температуры в расплав-растворитель, находящийся при  $T = 973\text{ К}$ . Измеряемая величина теплового эффекта состояла из приращенной энтальпии при нагревании таумасита и энтальпии его растворения [ $H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ К})$ ]. Массы образцов для растворения составляли 5–10.5 ( $\pm 2 \times 10^{-3}$ ) мг. При использовании одной порции растворителя (~30 г) и проведении 6–8 экспериментов соотношение растворенное вещество – растворитель рассматривалось как бесконечно разбавленный раствор с

энтальпией смешения, близкой к нулю. Изучаемый минерал легко растворялся в течение 30–40 мин до восстановления базовой линии. Калибровку прибора проводили с использованием эталонного вещества – платины, необходимые термохимические данные по [ $H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К})$ ] для которой были взяты в справочном издании (Robie, Hemingway, 1995).

Порошковый дифрактометр “STOE-STADI MP”, сканирующий электронный микроскоп JSM-6480LV, инфракрасный Фурье-спектрометр “ФСМ-1201”, рамановский микроскоп “EnSpectr R532”, дериватограф “Q – 1500 D” и микрокалориметр Тиана-Кальве “SETARAM” установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Характеристика образца*

**Порошковая дифрактометрия.** Рентгендифракционный спектр образца (рис. 1) показал его принадлежность к таумаситу в соответствии с базами данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-072-2148).

**Спектроскопия инфракрасного поглощения.** Полученный ИК спектр таумасита (рис. 2а) согласуется со спектрами образцов из Ахалцихинского района Грузии (Chukanov, 2014), из месторождения Н’Чваннинг 2 в ЮАР (Scholtzova et al., 2014) и из скарнового месторождения около с. Иглика в Болгарии (Kostova et al., 2021). Для описания полученного спектра мы использовали результаты расчета и экспериментальные данные работы (Scholtzová et al., 2014).

В высокочастотной области спектра зарегистрирована интенсивная многокомпонентная полоса поглощения: компоненты при 3505 и при  $3472\text{ см}^{-1}$  соответствуют антисимметричным валентным колебаниям гидроксильных групп в октаэдре  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ , а в диапазоне  $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  сосредоточены полосы поглощения, относящиеся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям ОН-групп воды. К деформационным колебаниям молекул воды относятся полосы поглощения при 1694 и  $1649\text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $1396\text{ см}^{-1}$  соответствует антисимметричным валентным колебаниям аниона  $[\text{CO}_3]^{2-}$ . Полоса при  $1100\text{ см}^{-1}$  принадлежит антисимметричным валентным колебаниям аниона  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , на низкочастотном крыле этой полосы зарегистрировано плечо при  $1070\text{ см}^{-1}$ , которое относится к симметричным валентным колебаниям аниона  $[\text{CO}_3]^{2-}$ . Полоса при  $887\text{ см}^{-1}$  приписывается деформационным колебаниям аниона  $[\text{CO}_3]^{2-}$ . Компоненты поглощения при 748 и  $674\text{ см}^{-1}$  относятся к симметрич-

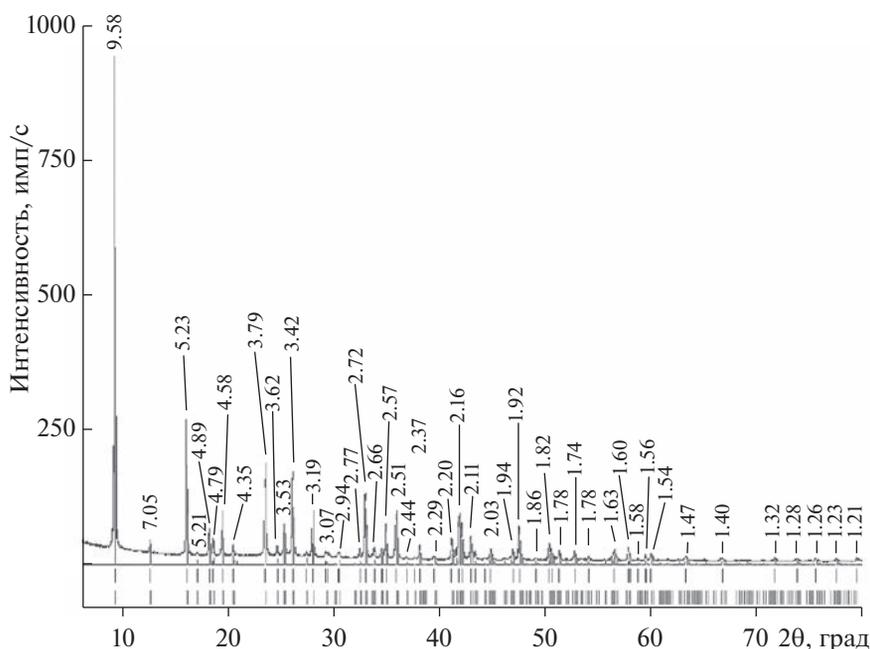


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма изученного таумасита, межплоскостные расстояния указаны в Å. Внизу приведены данные для таумасита из ICDD (карточка № 01-072-2148).

ным колебаниям Si–O в комплексе  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ . Полосы поглощения с волновыми числами 640 и  $500\text{ см}^{-1}$  связаны с деформационными колебаниями  $\text{SO}_4$ -тетраэдров, однако в работе (Kostova et al., 2021) последняя полоса приписывается деформационным колебаниям в октаэдре  $\text{Si}(\text{OH})_6$ . Компонента спектра поглощения при  $591\text{ см}^{-1}$  относится к либрационным колебаниям молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Спектроскопия комбинационного рассеяния.** Спектр изученного таумасита (рис. 3а) согласуется со спектрами, полученными для природных образцов из карьера Крестмор в США (Brough, Atkinson, 2001) и месторождения Куруман в ЮАР (Gatta et al., 2012). КР спектр может быть описан в соответствии с данными работы (Gatta et al., 2012).

Зарегистрированные линии рассеяния с частотами 1073, 989 и  $657\text{ см}^{-1}$  соответствуют симметричным валентным модам анионов  $[\text{CO}_3]^{2-}$ ,  $[\text{SO}_4]^{2-}$  и  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ . Линии с частотами 454 и  $416\text{ см}^{-1}$  относятся к симметричным деформационным колебаниям сульфат-ионов. Линия средней интенсивности с частотой  $212\text{ см}^{-1}$  относится к трансляционным колебаниям катиона кальция (так называемые решеточные моды). В высокочастотной области спектра зафиксирована широкая линия рассеяния сложной формы, состоящая из четырех компонент с частотами 3503, 3454, 3370 и  $3247\text{ см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям гидроксильных групп и OH-групп молекул воды.

**Химический анализ.** По средним (из трех измерений) результатам электроннозондового анали-

за, пересчитанным на 100% с учетом полученного методом термогравиметрии суммарного содержания воды и углекислого газа, изученный образец имеет следующий состав (мас. %): CaO 26.32;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.03;  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  0.04;  $\text{SiO}_2$  9.43;  $\text{SO}_3$  13.71;  $\text{H}_2\text{O}$  43.64. Формула, рассчитанная на 10 зарядов, имеет вид:  $\text{Ca}_{3.0}\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.9}(\text{SO}_4)_{1.1}\cdot 12.3\text{H}_2\text{O}$ . Количество аниона  $[\text{CO}_3]^{2-}$  рассчитано по стехиометрии. Полученная формула близка к теоретической  $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

#### Термическое изучение

Результаты изучения поведения таумасита при нагревании представлены на рис. 4. На ТГ и ДТГ кривых зафиксирован процесс потери массы, который начинается при  $\sim 373\text{ К}$  и заканчивается при  $\sim 1173\text{ К}$ . Суммарная потеря массы составила 50.7%. На ДТА кривой отмечены ярко выраженный эндотермический эффект с  $T_{\text{max}} \sim 453\text{ К}$  и слабый экзотермический эффект при  $\sim 1043\text{ К}$ .

Для детальной интерпретации термического преобразования таумасита процесс был изучен с применением методов ИК и КР спектроскопии к продуктам нагревания исследуемого образца до 363, 383, 393, 408, 423, 773, 973, 1073 и 1273 К. Изменение ИК и КР спектров таумасита при нагревании отражает процесс перестройки структуры и изменения состава при удалении летучих компонентов (интерпретация спектров дается в соответствии с (Gatta et al., 2012) и (Scholtzova et al., 2014)). Спектры образца, нагретого до 363 К, идентичны спектрам исходного минерала.

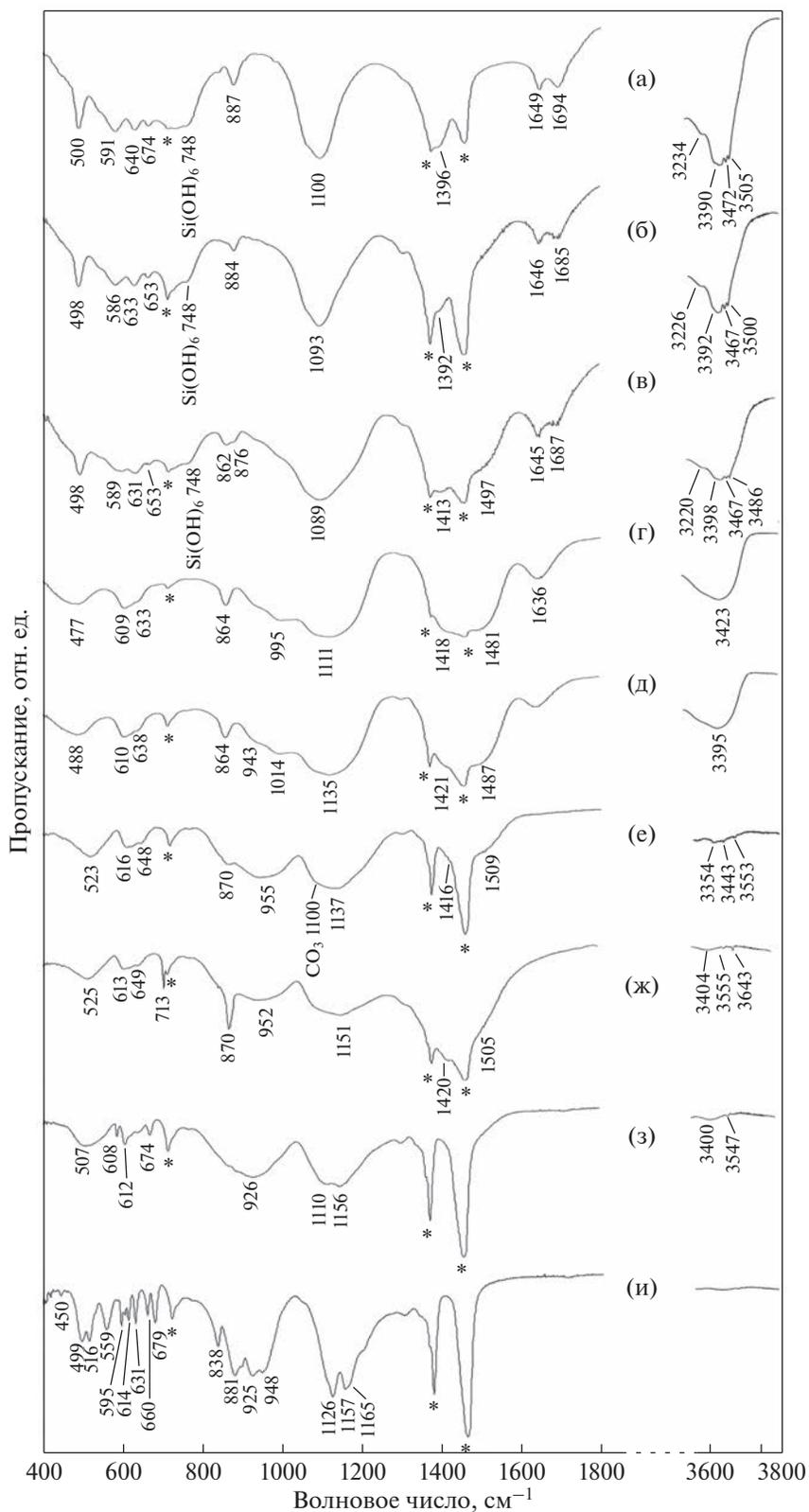
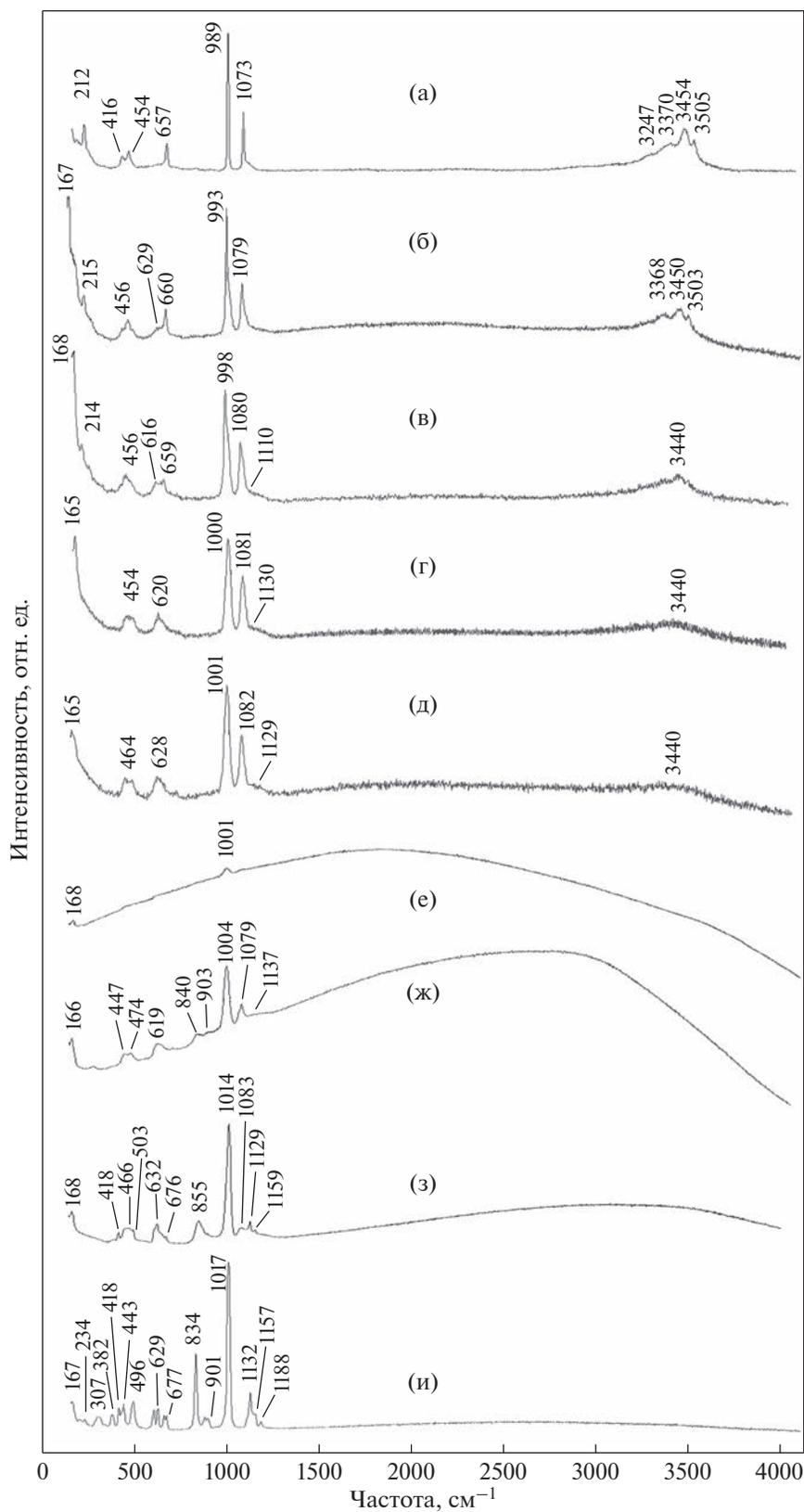


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения изученного таумасита (а) и продуктов его нагревания до  $T = 383$  К (б),  $T = 393$  К (в),  $T = 408$  К (г),  $T = 423$  К (д),  $T = 773$  К (е),  $T = 973$  К (ж),  $T = 1073$  К (з) и  $T = 1273$  К (и).



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния изученного таумасита (а) и продуктов его нагревания до  $T = 383$  К (б),  $T = 393$  К (в),  $T = 408$  К (г),  $T = 423$  К (д),  $T = 773$  К (е),  $T = 973$  К (ж),  $T = 1073$  К (з) и  $T = 1273$  К (и).

Спектры образца, нагретого до 383 К (рис. 2б, 3б), уже демонстрируют удаление части молекул воды и начало перестройки структуры. На КР спектре этот процесс сопровождается уменьшением интенсивности и изменением формы линии с частотой  $660\text{ см}^{-1}$  с образованием плеча при  $629\text{ см}^{-1}$  на низкочастотном крыле, а на ИК спектре отмечается уменьшение интенсивности полосы с волновым числом  $748\text{ см}^{-1}$  и смещение в низкочастотную область до значения  $653\text{ см}^{-1}$  компоненты, имевшей до нагревания волновое число  $674\text{ см}^{-1}$ , что указывает на разрушение части октаэдрических анионов  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ . При последующем нагревании до 393 (рис. 2в, 3в) и 408 К (рис. 2г, 3г) в спектрах отмечается дальнейшее уменьшение интенсивности и изменение формы полос в спектральной области  $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Это указывает на продолжающееся удаление гидроксильных групп и разрушение анионов  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ , о чем также свидетельствует и исчезновение полос ИК поглощения при  $748$  и  $653\text{ см}^{-1}$  и линии КР рассеяния с частотой  $659\text{ см}^{-1}$  в спектрах вещества, нагретого до 408 К. Общий вид этих спектров соответствует веществу с большой степенью аморфизации. При этом разрушение структуры таумасита происходит главным образом из-за удаления конституционной воды из  $\text{Si}(\text{OH})_6$ -октаэдров и их разрушения. Полученный результат совпадает с результатами исследования (Drabik et al., 2006), в котором первый этап разрушения структуры минерала в диапазоне  $373\text{--}403\text{ К}$  объясняется дегидратацией и дегидросилированием таумасита и “коллапсом” его структуры с образованием промежуточной водосодержащей фазы. Однако в работах (Kresten, Berggren, 1976; Martucci, Cruciani, 2006; Matschei, Glasser, 2015) разрушение кристаллической структуры таумасита и аморфизация вещества на этом этапе связывалось только с удалением молекулярной воды из кальциевых полиэдров. Изменение в структуре с разрушением  $\text{Al}(\text{OH})_6$ -октаэдров наблюдается в этом же диапазоне температур и в этрингите (Огородова и др., 2021), с которым таумасит образует изоморфную серию.

В ИК и КР спектрах образца, нагретого до  $T = 423\text{ К}$  (рис. 2д и 3д) и в ИК спектре образца, нагретого до  $773\text{ К}$  (рис. 2е), в области  $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  отмечается дальнейшее уменьшение интенсивности сигналов, что указывает на удаление воды из аморфной силикат-сульфат-карбонатной фазы.

В образце, нагретом до  $973\text{ К}$  (рис. 2ж, 3ж), вода практически отсутствует, а наряду с аморфной минеральной фазой зарегистрировано присутствие сформировавшегося кальцита, на что указывают полосы при  $713$ ,  $870$  и  $1420\text{ см}^{-1}$  в спектрах ИК поглощения (Chukanov, 2014) и линия с частотой  $1079\text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния (Chukanov, Viganina, 2020).

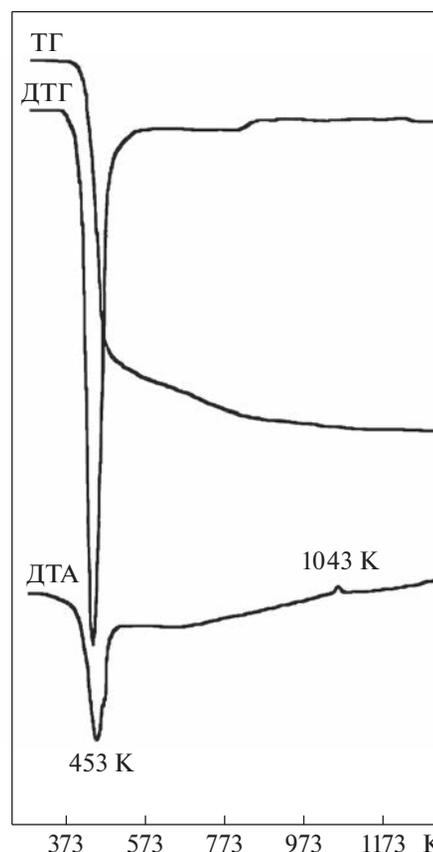


Рис. 4. Кривые нагревания изученного таумасита.

В спектрах образца, нагретого до  $1073\text{ К}$  (рис. 2з, 3з), зафиксированы сигналы, соответствующие сформировавшейся кристаллической структуре ангидрита  $\text{CaSO}_4$  (ИК —  $1156$ ,  $1110$ ,  $674$ ,  $612$ ,  $608$ ,  $507\text{ см}^{-1}$  (Chukanov, 2014) и КР —  $1160$ ,  $1129$ ,  $1017$ ,  $676$ ,  $632$ ,  $418\text{ см}^{-1}$  (Chukanov, Viganina, 2020)) и аморфной фазе карбонат-силикатного состава. Присутствие карбонат-иона в продукте диагностируется по линии рассеяния с частотой  $1083\text{ см}^{-1}$  в спектре КР. По данным работы (Kostova et al., 2021) в продукте разложения при  $1073\text{ К}$  также присутствовал уже сформировавшийся ангидрит и было зафиксировано (не зарегистрированное в нашем эксперименте) начало формирования нескольких фаз: тернесита  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$ , моноклинного ларнита  $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ ,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -полиморфных модификаций  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)$ .

Спектры образца, нагретого до  $1273\text{ К}$  (рис. 2и, 3и) демонстрируют полное отсутствие линий, отвечающих карбонат-иону, наличие ангидрита и еще одной кристаллической фазы — тернесита (ИК —  $1157$ ,  $1126$ ,  $948$ ,  $904$ ,  $881$ ,  $838$ ,  $679$ ,  $660$ ,  $631$ ,  $614$ ,  $595$ ,  $516\text{ см}^{-1}$  (Chukanov, 2014)), для дополнительного подтверждения наличия которой был использован метод порошковой рентгенографии. На рентгенодифракционном спектре (рис. 5) было зафик-

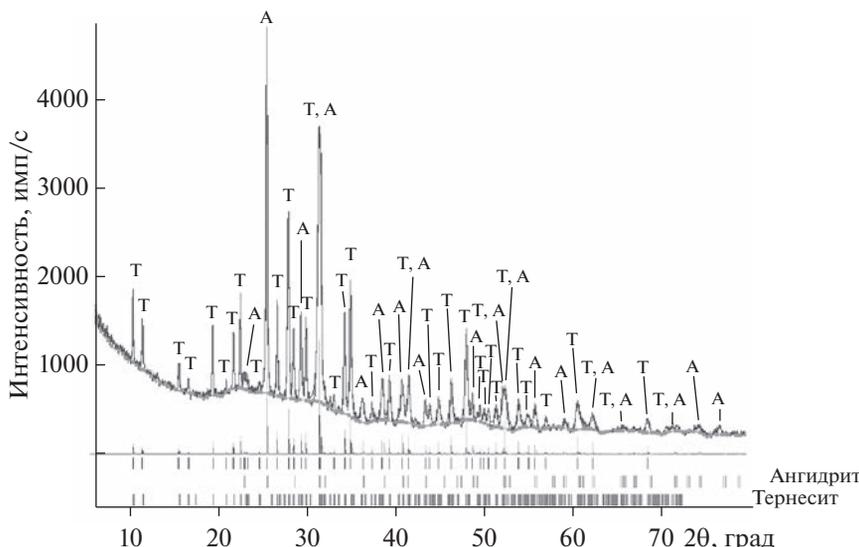
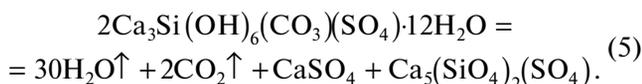


Рис. 5. Порошковая дифрактограмма продукта разложения таумасита при нагревании до  $T = 1273$  К. Внизу приведены данные: А – для ангидрита и Т – для тернесита.

сировано присутствие двух хорошо окристаллизованных фаз – ангидрита (ICDD, The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 00-037-1496) и тернесита  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$  (ICDD, The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-088-0812).

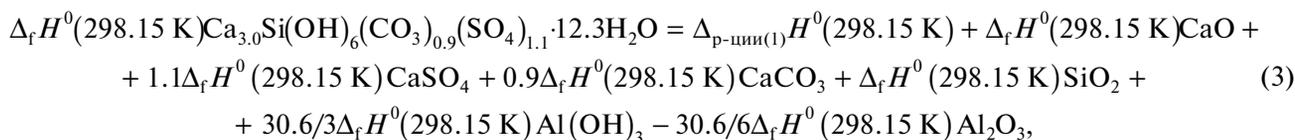
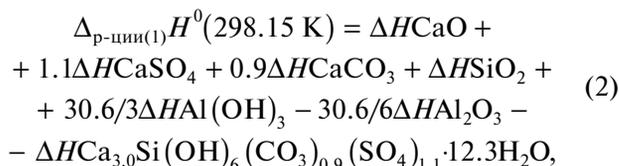
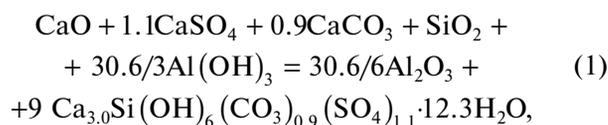
Таким образом, процесс полного разложения таумасита может быть описан реакцией (5):



#### Термохимическое изучение

**Энтальпия образования таумасита.** Среднее значение величины  $[H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ К})]$  из 7 экспериментов, проведенных на микрокалориметре Кальве на природном

образце таумасита, составило  $2382 \pm 28$  Дж/г =  $1505 \pm 18$  кДж/моль ( $M = 631.64$  г/моль), погрешности определены с вероятностью 95%. На основании полученных данных значение стандартной энтальпии образования таумасита состава  $\text{Ca}_{3,0}\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,9}(\text{SO}_4)_{1,1}\cdot 12.3\text{H}_2\text{O}$  из элементов было рассчитано по закону Гесса с использованием реакции (1) и уравнений (2) и (3).



где  $\Delta_{\text{H}} = [H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ К})]$  – термохимические данные для таумасита и оксидов кальция, кремния и алюминия, гидроксида алюминия, сульфата и карбоната кальция (табл. 1), необходимые для расчетов значения  $\Delta_{\text{f}}H^0(298.15 \text{ К})$  компонентов этой реакции также приведены в табл. 1. Получено следующее значение  $\Delta_{\text{f}}H^0(298.15 \text{ К})$

$\text{Ca}_{3,0}\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,9}(\text{SO}_4)_{1,1}\cdot 12.3\text{H}_2\text{O} = -8816 \pm \pm 30$  кДж/моль.

Калориметрические данные по растворению природного образца были использованы для расчета значения стандартной энтальпии образования таумасита теоретического состава  $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Расчет был выполнен по уравнениям, аналогичным (1), (2) и (3), с

**Таблица 1.** Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования таумасита (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298.15\text{ K})^a$
CaO(к.)	$-21.78 \pm 0.29^b$	$635.1 \pm 0.9$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	$107.38 \pm 0.59^b$	$1675.7 \pm 1.3$
SiO <sub>2</sub> (кварц)	$39.43 \pm 0.21^r$	$910.7 \pm 1.0$
CaSO <sub>4</sub> (ангидрит)	$131.3 \pm 1.6^d$	$1434.4 \pm 4.2$
Al(OH) <sub>3</sub> (гиббсит)	$172.6 \pm 1.9^e$	$1293.1 \pm 1.2$
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	$185.9 \pm 1.8^*$	$1207.4 \pm 1.3$

Примечания. <sup>a</sup> Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995). <sup>b-d</sup> Рассчитано с использованием справочных данных по  $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K})]$  (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению  $\Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ K})$ : <sup>b</sup> (Киселева и др., 1979), <sup>в</sup> (Ogorodova et al., 2003), <sup>г</sup> (Киселева и др., 1979), <sup>д</sup> (Котельников и др., 2000). <sup>e</sup> По данным (Огородова и др., 2011). <sup>\*</sup> По данным (Kiseleva et al., 1994).

**Таблица 2.** Термодинамические свойства таумасита Ca<sub>3</sub>Si(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)(SO<sub>4</sub>)·12H<sub>2</sub>O, полученные в настоящей работе<sup>a</sup>

$-\Delta_f H^0(298.15\text{ K})^b$ , кДж/моль	$S^0(298.15\text{ K})^b$ , Дж/(моль К)	$-\Delta_f S^0(298.15\text{ K})^f$ , Дж/(моль К)	$-\Delta_f G^0(298.15\text{ K})^d$ , кДж/моль
$8699 \pm 30$	$945.4 \pm 1.8$	$3764.5 \pm 1.8$	$7577 \pm 30$

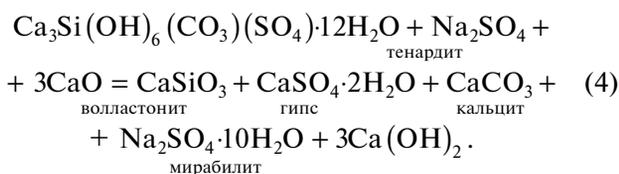
Примечания. <sup>a</sup> Погрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок. <sup>b</sup> Получено по результатам расплавной калориметрии растворения с учетом молекулярной массы таумасита теоретического состава.

<sup>в</sup> Оценено по реакции (4).

<sup>г</sup> Рассчитано с использованием данных по  $S^0(298.15\text{ K})$  элементов, входящих в состав таумасита (Robie, Hemingway, 1995).

<sup>д</sup> Рассчитано по формуле  $\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \Delta_f S^0$ .

учетом пересчитанных на теоретический состав полученных экспериментальных значений  $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ K})]$ . Также была рассчитана величина энергии Гиббса образования из элементов таумасита теоретического состава. Необходимая для расчета энергии Гиббса минерала величина абсолютной энтропии  $S^0(298.15\text{ K})$  была оценена на основании реакции (4),  $\Delta S^0(298.15\text{ K})$  которой принималось равной пренебрежимо малой величине, и справочных данных (Robie, Hemingway, 1995) по  $S^0(298.15\text{ K})$  компонентов этой реакции.



Полученные значения термодинамических констант таумасита  $\Delta_f H^0(298.15\text{ K}) = -8699 \pm 30$  и  $\Delta_f G^0(298.15\text{ K}) = -7577 \pm 30$  кДж/моль (табл. 2) согласуются с рассчитанными с использованием компьютерной программы GEMS в (Schmidt et al., 2008) величинами энтальпии и энергии Гиббса образования из элементов ( $-8686.5$  и  $-7564.23$  кДж/моль соответственно).

## ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных исследований процесса термического преобразования таумасита установлено, что начало изменения структуры минерала происходит при 383 К и связано с началом разрушения октаэдрических анионов  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ ; при нагревании до 408 К образуется водосодержащая карбонат-сульфат-силикатная аморфная фаза; из которой к 973 К окристаллизована промежуточная фаза кальцит и практически полностью удалена вода; кристаллизация ангидрита завершена к 1073 К; а при 1273 К в продукте разложения таумасита присутствуют только ангидрит и тернесит при полном отсутствии карбонатной составляющей.

2. Впервые экспериментально полученные методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения данные по энтальпии образования таумасита и рассчитанные величины энергии Гиббса могут быть использованы для термодинамического моделирования процессов образования таумасита в природе, а также при исследованиях процесса старения и разрушения бетона с целью установления условий, предотвращающих его разрушение при “сульфатной коррозии”.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией локальных методов исследования вещества к.г.-м.н. В.О. Япаскурту за проведение электроннозондовых анализов образца таумасита и

научному редактору Михаилу Викторовичу Мироненко.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Базанов С.М. (2004) Механизм разрушения бетона при воздействии сульфатов. *Строительные материалы* (9), 46-48.
- Брыков А.С. (2014) Сульфатная коррозия портландцементных бетонов. *Цемент и его применение* (6), 96-103.
- Гриценко Ю.Д., Дедушенко С.К., Вигасина М.Ф., Паутов Л.А., Голубев Я.В., Огородова Л.П., Ксенофонов Д.А., Мельчакова Л.В., Перфильев Ю.Д. (2022) Марганцевый стурманит из рудника Н'Чванинг 2 Кахлахи, ЮАР). *ЗРМО СЛІ* (2), 53-69.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>. *Геохимия* (12), 1811-1825.
- Котельников А.Р., Кабалов Ю.К., Зезюля Т.Н., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. (2000) Экспериментальное изучение твердого раствора целестин-барит. *Геохимия* (12), 1286-1293. Kotel'nikov A.R., Kabalov Yu.K., Zezyulya T.N., Mel'chakova L.V., Ogorodova L.P. (2000) Experimental study of celestine-barite solid solution. *Geochem. Int.* **38**(12), 1181-1187.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита. *ЖФХ* **85**(9), 1609-1611.
- Огородова Л.П., Гриценко Ю.Д., Косова Д.А., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Ксенофонов Д.А., Дедушенко С.К. (2021) Физико-химическое и термохимическое изучение этtringита. *Геохимия* **66**(12), 1156-1166.
- Ogorodova L.P., Gritsenko Yu.D., Kosova D.A., Vigasina M.F., Melchakova L.V., Ksenofontov D.A., Dedushenko S.K. (2021) Physicochemical and Thermochemical Study of Ettringite *Geochem. Int.* **59**(12), 1188-1198.
- Степанов В.И., Матросова Т.Н., Быкова А.Е. (1981) О генезисе таумасита из различных типов месторождений и его химический состав. *Труды Минералогического музея АН СССР* **29**, 107-110.
- Стрелюк Т.Л., Чеснокова Э.Ф., Верносллова З.С. (1976) О находке таумасита на Коршуновском железорудном месторождении (юг Сибирской платформы). *Вопросы минералогии и геохимии изверженных пород Восточной Сибири*. Иркутск, 24-27.
- Штарк Й., Больманн К., Зайфарт К. (1998) Является ли этtringит причиной разрушения бетона? *Цемент и его применение* (2), 13-22.
- Aguilera J., Valera M.T.B., Vázquez T. (2001) Procedure of synthesis of thaumasite. *Cem. Concr. Res.* **31**, 1163-1168.
- Barnett S.J., Adam C.D., Jackson A.R.W. (2000) Solid solutions between ettringite Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O, and thaumasite Ca<sub>3</sub>[Si(OH)<sub>6</sub>][SO<sub>4</sub>][CO<sub>3</sub>]·12H<sub>2</sub>O. *J. Mater. Sci.* **35**, 4109-4114.
- Barnett S.J., Macphee D.E., Lachowski E.E., Crammond N.J. (2002) XRD, EDX and IR analysis of solid solution between thaumasite and ettringite. *Cem. Concr. Res.* **32**, 719-730.
- Bensted J. (1999) Thaumasite – background and nature in deterioration of cements, mortars and concretes. *Cem. Concr. Res.* **21**, 117-121.
- Brough A.R., Atkinson A. (2001) Micro-Raman spectroscopy of thaumasite. *Cem. Concr. Res.* **31**, 421-424.
- Chukanov N.V. Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, **2014**. 1726 p.
- Chukanov N.V., Vigasina M.F. (2020) Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. Springer Nature Switzerland AG. 1376 p.
- Crammond N.J. (1985) Thaumasite in failed cement mortars and renders from exposed brickwork. *Cem. Concr. Res.* **15**, 1039-1050.
- Drábik M., Gálikova L. (2003) Method of thermal analysis in the detection of thaumasite and its presence in the sulphate-attacted concrete. *Solid State Phenom.* **90-91**, 33-38.
- Drábik M., Tunega D., Balkovic S., Fajnor V.S. (2006) Computer simulationnnnnnnns of hydrogen bonds for better understanding of the data of thermal analysis of thaumasite. *J. Therm. Anal. Calorim.* **85**(2), 469-475.
- Edge R.A., Taylor H.F.W. (1971) Crystal structure of thaumasite Ca<sub>3</sub>Si(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>). *Acta Crystal.* **B27**, 594-601.
- Font-Altaba M. (1960) A thermal study of thaumasite. *Miner. Mag.* **32**, 567-572.
- Gatta G.D., McIntyre G.J., Swanson J.G., Jacobsen S.D. (2012) Minerals in cement chemistry: A single-crystal neutron diffraction and Raman spectroscopic study of thaumasite, Ca<sub>3</sub>Si(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)·12H<sub>2</sub>O. *Am. Mineral.* **97**, 1060-1069.
- Grubessi O., Mottana A., Paris E. (1986) Thaumasite from the Tschwinning (N'Chwanning) mine, South Africa. *Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt.* **35**, 149-156.
- Hartshorn S.A., Sharp J.H., Swamy R.N. (1999) Thaumasite formation in Portland-Limestone cement pastes – A cause of deterioration of Portland cement and related substances in the presence sulphates. *Cem. Concr. Res.* **29**(8), 1331-1240.
- IMA list of minerals. [http://cnmnc.main.jp/IMA\\_Master\\_List\\_\(2021-11\).pdf](http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_(2021-11).pdf)
- Jacobsen S.D., Smyth J.R., Swope R.J. (2003) Thermal expansion of hydrated six-coordinate silicon in thaumasite, Ca<sub>3</sub>[Si(OH)<sub>6</sub>][SO<sub>4</sub>][CO<sub>3</sub>]·12H<sub>2</sub>O. *Phys. Chem. Minerals* **30**, 321-329.
- Kirov G.N., Poulieff C.N. (1968) On the infra-red spectrum and thermal decomposition products of thaumasite, Ca<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>)SiO<sub>4</sub>·13H<sub>2</sub>O. *Miner. Mag.* **36**, 1003-1011.
- Kiseleva I.A., Kotelnikov A.R., Martynov K.V., Ogorodova L.P., Kabalov Yu.K. (1994) Thermodynamic properties of strontianite-witherite solid solution (Sr,Ba)CO<sub>3</sub>. *Phys. Chem. Minerals* **21**, 392-400.
- Kostova B., Petkova V., Kostov-Kytin V., Tzvetlanova Y., Avdeev G. (2021) TG/DTG/DSC and high temperature in situ XRD analysis of natural thaumasite. *Thermochim. Acta* **697**, № 178863.
- Kresten P., Berggren G. (1976) The thermal decomposition of thaumasite from Mothae kimberlite pipe, Lesotho, South Africa. *J. Thermal Anal.* **9**, 23-28.
- Kulik D. GEMS-PSI 2.1, PSI, Villigen, Switzerland, 2006 available at <http://leswebpsi.ch/software/GEMS-PSI>
- Lane M. (2007) Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals. *Am. Mineral.* **92**, 1-18.

- Lothenbach B., Winnefeld F. (2006) Thermodynamic modeling of the hydration of Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 36(2), 209-226.
- Lothenbach B., Kulik D.A., Matschei T., Balonis M., Baquerizo L., Dilnesa B., Miron G.D., Myers R.J. (2019) Gemdata 18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials. *Cem. Concr. Res.* 115, 472-506.
- Macphee D.E., Barnett S.J. (2004) Solution properties of solids in the ettringite – thaumasite solid solution series. *Cem. Concr. Res.* 34, 1591-1598.
- Martinez-Ramirez S., Blanco-Valera M.T., Rapazote J. (2011) Thaumasite formation in sugary solutions: Effect of temperature and sucrose concentration. *Constr. Build. Mater.* 25, 21-29.
- Martucci A., Cruciani G. (2006) In situ time resolved synchrotron powder diffraction study of thaumasite. *Phys. Chem. Minerals* 33, 723-731.
- Matschei T., Glasser F.P. (2015) Thermal stability of thaumasite. *Mater. Struct.* 48, 2277-2289.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochem. Acta* 403, 251-256.
- Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> pascals) pressure and at higher temperatures.* U.S. Geol. Surv. Bull. 2131, 461 p.
- Schmidt T., Lothenbach B., Romer M., Scrivener K., Rentsch D., Figi R. (2008) A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation. *Cem. Concr. Res.* 38, 337-349.
- Scholtzová E., Kucková L., Kožišek J., Palková H., Tunega D. (2014) Experimental and computational study of thaumasite structure. *Cem. Concr. Res.* 59, 66-72.
- Van Aardt J.H.P., Visser S. (1975) Thaumasite formation: a cause of deterioration of Portland cement and related substances in the presence of sulphates. *Cem. Concr. Res.* 5(3), 225-232.

## ВЕРХНЕРИФЕЙСКИЕ И НИЖНЕПАЛЕОЗОЙСКИЕ КВАРЦИТОПЕСЧАНИКИ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА: ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ИСТОЧНИКИ СНОСА И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ

© 2023 г. Н. Ю. Никулова\*

*Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия*

*\*e-mail: Nikulova@geo.komisc.ru*

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 02.06.2023 г.

Принята к публикации 16.06.2023 г.

Приведены результаты изучения и сравнения геохимических характеристик кварцитопесчаников верхнерифейской хобеинской и нижнепалеозойской обеизской свит Приполярного Урала. Установлено, что вещественный состав кварцитопесчаников обеих свит сформирован преимущественно за счет рециклированного материала древних метатерригенных образований, при участии продуктов разрушения магматических пород кислого (обеизская свита), основного (хобеинская свита) состава и материала кор выветривания. Установлена постепенная смена источников обломочного материала и увеличение влияния гранитоидной кластики за время накопления псаммитов нижнепалеозойской обеизской свиты.

**Ключевые слова:** кварцитопесчаник, химический состав, обломочный материал, источники сноса, область образования, условия осадконакопления

**DOI:** 10.31857/S0016752523110080, **EDN:** ZWKGRM

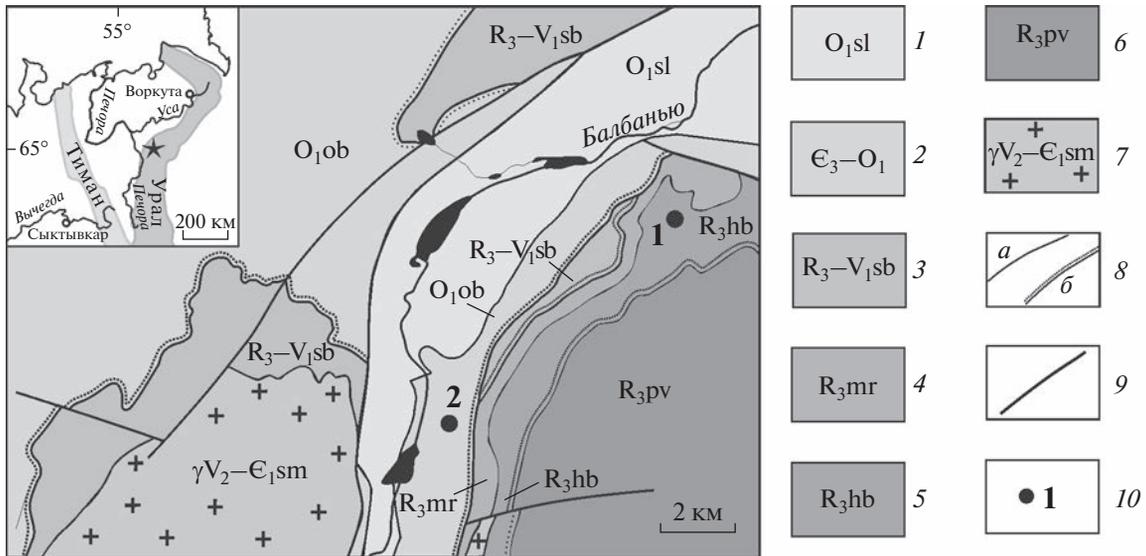
### ВВЕДЕНИЕ

В геологическом строении Приполярного Урала принимают участие сходные по литологическим характеристикам толщи кварцитопесчаников, относящиеся к различным структурным этапам, соответствующим байкальскому (доуралиды) и герцинскому (уралиды) этапам тектонического развития – к верхнерифейской хобеинской и нижнеордовикской обеизской свитам. Породы и хобеинской, и обеизской свит с разрывом залегают на подстилающих образованиях, а в основании нижнепалеозойского разреза, на участках, где были расположены палеодепрессии допалеозойского рельефа, сохранились фрагменты кембрийской коры выветривания. Кембрийская кора выветривания является источником россыпного золота в ряде рудопроявлений Приполярного и Полярного Урала, локализованных, в том числе, в кварцитопесчаниках обеизской свиты (Никулова, 2013). Хобеинская свита также залегает в основании крупного седиментационного цикла, в котором в “... предхобеинское время... (происходило) установление континентальных условий осадконакопления и, возможно, – процессов корообразования” (Государственная ..., 2013). В обоих случаях толщи кварцитопесчани-

ков сложены зрелым кварцевым обломочным материалом. Вверх по разрезу происходит их смена карбонатно-сланцевыми толщами.

Обоснование возраста хобеинской свиты, проведенное на основе анализа взаимоотношения с подстилающими и перекрывающими толщами (Львов, 1959; Белякова, 1972), в последнее время дополнено результатами U–Pb датирования зерен детритового циркона (Соболева и др., 2022; Пыстин и др., 2022). В то же время остается актуальным определение геохимических особенностей слагающих свиту пород, позволяющее охарактеризовать источники и способы поступления обломочного материала, проведение реконструкций условий и обстановок седиментации и выявление критериев, необходимых для корреляции палеонтологически немых толщ, геологического картирования и металлогенического прогнозирования.

Сопоставление геохимических характеристик, сходных по составу и строению верхнерифейских и нижнеордовикских кварцитопесчаников, вероятно, позволит установить закономерности и особенности осадконакопления и развития, обусловленные перестройкой структурно-тектонического плана региона, установить критерии диа-



**Рис. 1.** Схема геологического строения долины р. Балбанью (по: Государственная..., 2013): 1 – саледская свита: песчаники, алевролиты, сланцы; 2 – алькесвожская толща и обезиская свита: метаконгломераты, метагравелиты, метапесчаники, кварцитопесчаники, кварциты, сланцы; 3 – саблегорская свита: риолиты, туфы и лавобрекчии кислого состава; 4 – мороинская свита: сланцы, алевросланцы, метаалевролиты, линзы доломитов и мраморов; 5 – хобеинская свита: кварциты, кварцитопесчаники, метаалевролиты, сланцы; 6 – пуйвинская свита: сланцы, кристалло-сланцы, линзы доломитов, прослои кварцитов; 7 – сальнерско-маньхамбовский комплекс: лейкограниты, гранит-порфиры; 8 – геологические границы: а – согласные; б – несогласные; 9 – разрывные нарушения; 10 – место расположения изученного разреза и его номер.

гностики и разбраковки верхнедокембрийских и нижнепалеозойских метатерригенных образований Приполярного Урала.

### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ КВАРЦИТОПЕСЧАНИКОВЫХ ТОЛЩ

В геологическом строении Приполярного Урала принимают участие породы двух структурных этажей: рифей-вендского (доуралиды) и палеозойского (уралиды). Структурные этажи разделены угловым, азимутальным и стратиграфическим несогласиями, местами с сохранившимися метаморфизованными корами выветривания или продуктами их ближнего переотложения. На водоразделе реки Балбанью и ручья Пеленгичей, где расположены изученные разрезы кварцитопесчаников, образования фундамента представлены пуйвинской, хобеинской, мороинской и саблегорской свитами (рис. 1).

Пуйвинская свита (RF<sub>2</sub> pv) сложена хлорит-(серицит)-мусковит-альбит-кварцевыми, биотит-мусковит-альбит-кварцевыми сланцами с прослоями аповулканитовых сланцев альбит-эпидот-хлорит-актинолитового состава. В подчиненном количестве присутствуют слюдяно-кварцевые и известковистые слюдяно-альбит-кварцевые сланцы, линзы мраморов и мраморизованных доломитов, в том числе водорослевых, кварциты.

Хобеинская свита (RF<sub>3</sub> hb) представлена светло-серыми кварцитами и кварцитопесчаниками, слагающими пластовые и линзовидные тела мощностью до 100 м. В подчиненных количествах присутствуют сланцы мусковит-хлорит-кварцевого и мусковит-альбит-хлоритового состава, часто с примесью тонкораспыленного графитистого вещества. Кварцитопесчаники в шлифах характеризуются массивной или полосчатой текстурой, лепидогранобластовой или мозаичной структурой. Кварц составляет около 90%, полевые шпаты – 5–10%. Акцессорные минералы представлены цирконом, турмалином, апатитом, ильменитом и рутилом.

Мороинская свита (RF<sub>3</sub> mr) в основании сложена кварц-хлорит-мусковитовыми и хлорит-мусковит-кварцевыми сланцами и алевросланцами, известковыми сланцами с прослоями и линзами мраморов и мраморизованных доломитов. Верхняя часть разреза свиты представлена алевролитистыми сланцами хлорит-мусковит-альбит-кварцевого состава с прослоями метаалевролитов и известковистых слюдяно-альбит-кварцевых сланцев.

Саблегорская свита (RF<sub>3</sub>-V<sub>1</sub> sb) разделена на две подсвиты. Нижняя подсвита, мощностью до 500 м, сложена лавами, кластолавами базальтов, реже андезитов, с пачками переслаивания лавовых потоков и туфов основного состава. Верхняя подсвита (до 700 м) представлена толщей кислых эффузивов и их туфов.

Вулканогенные образования саблегорской свиты ( $RF_3-V_1 sb$ ) прорваны гранитами сальнерско-маньхамбовского ( $\gamma V_2-E_1 sm$ ) комплекса.

В основании палеозойского разреза фрагментарно распространены глиноземистые и железистые образования метаморфизованной кембрийской коры выветривания, на которых в пределах палеодепрессий допалеозойского рельефа залегает метатерригенная золотоносная алькесвожская толща. Алькесвожская толща сложена переслаиваемыми метаморфизованными песчаниками, гравелитами, конгломератами и сланцами хлорит-мусковит-кварцевого, кварц-гематит-мусковитового, гематит-пиррофиллитового состава.

Обеизская свита ( $O_1 ob$ ) согласно залегает на алькесвожской толще или, чаще, с размывом и угловым несогласием на образованиях структурного комплекса доуралид. Основание обеизской свиты слагают конгломераты, вверх по разрезу переходящие в кварцитопесчаники. Мощность базальной пачки конгломератов варьирует от 900 м на хребте Малдынырд и до 10–15 м на правом берегу долины реки Балабанью. Здесь в разрезе обеизской свиты преобладают кварцитопесчаники и кварциты с подчиненным количеством серицит-кварцевых сланцев. Кварцитопесчаники характеризуются гранобластовой структурой и массивной текстурой. Кварцевые зерна имеют зубчатые ограничения, иногда – регенерационные каймы, сложенные мельчайшими зернами кварца. Акцессорные минералы представлены цирконом, рутилом, турмалином, лейкоксеном, магнетитом, гематитом, хлоритом.

Саледская свита ( $O_1 sl$ ) представлена ритмичным чередованием серых, зеленовато-серых мелкозернистых песчаников, алевролитов и сланцев с прослоями известковистых разностей.

## ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являются кварцитопесчаники хобеинской и обеизской свит из разрезов, расположенных на склонах горного массива на правом борту долины реки Балбанью (рис. 1). Для геохимического изучения были выбраны наиболее полные разрезы с ненарушенным залеганием пород.

Петрографический состав песчаников изучен в прозрачных шлифах. Содержания породообразующих оксидов в породах определены традиционным весовым химическим методом в лаборатории химии минерального сырья. Определение содержания редких и редкоземельных элементов происходило на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700x. Для перевода пробы в раствор использован метод многокислотного разложения (смесь кислот в соотношении  $HNO_3 : HF : HCl = 1 : 5 : 2$ ) в условиях микроволно-

вого нагрева. Разложение проведено в микроволновой системе пробоподготовки Sineo MDS-10. Все аналитические работы осуществлены в ЦКП “Геонаука” Института геологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

## ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КВАРЦИТОПЕСЧАНИКОВ

Содержания главных породообразующих оксидов, литохимические модули и индикаторные соотношения, использованные для характеристики отложений и реконструкции условий образования кварцитопесчаников хобеинской и обеизской свит, приведены в табл. 1.

Кварцитопесчаники обеизской и хобеинской свит содержат незначительное количество оксидов щелочных металлов и на диаграмме  $K_2O-N_2O$  (Петтиджон, 1976) все фигуративные точки, за исключением точки обр. Е 5, попадают в поле аркозов (рис. 2а). На диаграмме  $\log(Fe_2O_{3обш}/K_2O)-\log(SiO_2/Al_2O_3)$  (Herron, 1988) точки кварцитопесчаников обеизской свиты попали в поле наиболее зрелых осадочных пород – кварцевых аренитов, а хобеинской свиты – в поле субаркозов (рис. 2б). На треугольной диаграмме  $SiO_2-(Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)-(Fe_2O_3 + FeO + MgO + MnO + TiO_2)$  (Коссовская, Тучкова, 1988) все точки обеизской свиты расположены в области кварцевых песчаников, а хобеинской – в области вулканокластических песчаников близки с границей области олигомиктовых (рис. 2в).

На диаграммах А–F и А–M (Коссовская, Тучкова, 1988), показывающих степень зрелости псаммитов и участие в их составе магматических пород, все фигуративные точки кварцитопесчаников расположены вне выделенных полей (рис. 3).

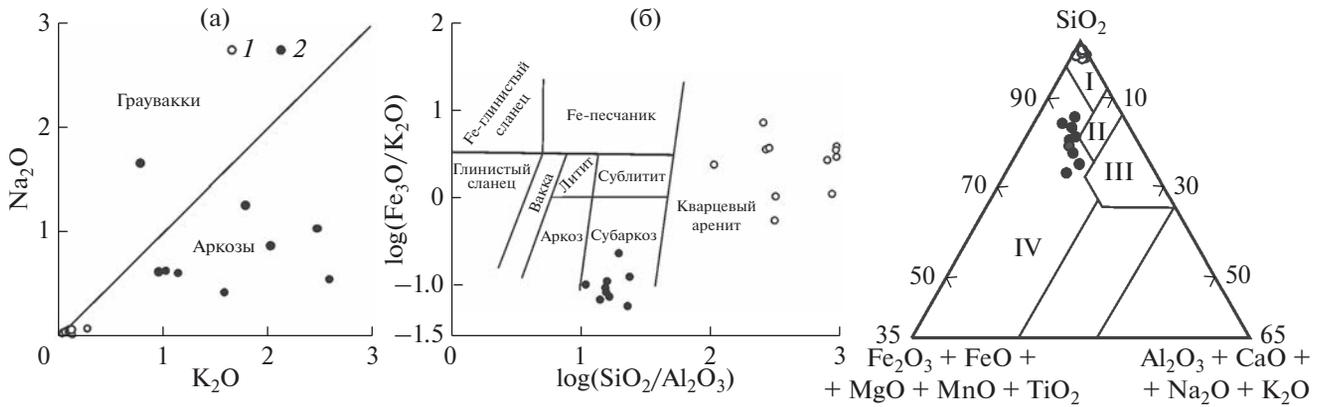
По значениям гидролизатного модуля ГМ (Юдович, Кетрис, 2000) кварцитопесчаники относятся к силитам – аквагенным существенно кварцевым породам от пониженно- до нормально-гидролизатных (табл. 1, рис. 4а), что отражает степень седиментационной зрелости пород.

Для всех кварцитопесчаников хобеинской свиты и половины образцов обеизской свиты значения нормированной щелочности НКМ превышают пороговую величину 0.3 (рис. 4б), указывающую, по мнению Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (Юдович, Кетрис, 2000), на присутствие в породе неизмененного калиевого полевого шпата. По величине титанового модуля (ТМ) кварцитопесчаники обеизской свиты относятся к гипо- и нормотитанистому типам (Юдович, Кетрис, 2000), кварцитопесчаник хобеинской свиты – к гипотитанистому, а значения ТМ для них близки к нулю, что свидетельствует о присутствии в породах кислой вулканомиктовой примеси (табл. 1). Наименее гидролизатные кварцитопесчаники обеиз-

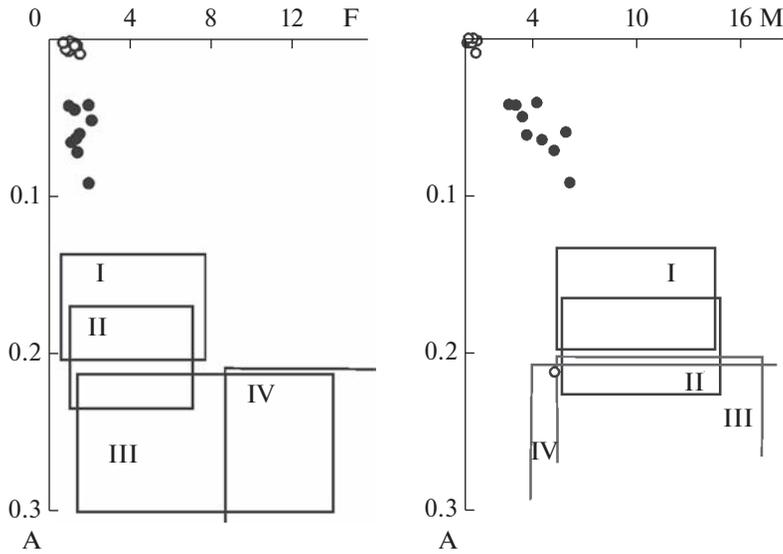
Таблица 1. Содержание породообразующих оксидов (мас. %), индикаторные соотношения, коэффициенты и модули

Компонент	Обезьянская свита										Хобейнская свита									
	524	525	526	527	529	538	539	540	541	542	543	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
SiO <sub>2</sub>	98.78	98.52	98.64	98.84	98.24	97.44	98.12	97.54	95.84	97.88	98.04	91.44	89.28	87.9	83.74	90.3	88.9	91.89	86.94	90.41
TiO <sub>2</sub>	0.06	0.06	0.04	0.05	0.04	0.06	0.06	0.05	0.19	0.07	0.10	0.04	0.01	0.13	0.18	0.03	0.02	0.06	0.04	0.024
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	0.12	0.10	0.10	0.10	0.35	0.32	0.36	0.90	0.20	0.38	3.95	5.71	6.25	7.64	5.53	3.68	3.89	5.18	4.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.18	0.16	0.13	0.20	0.30	0.32	0.27	0.71	0.30	0.47	0.07	0.21	0.19	0.3	0.1	0.16	0.14	0.15	0.42
FeO	0.48	0.59	0.60	0.56	0.74	0.41	0.41	0.51	0.47	0.33	0.49	0.65	0.6	0.72	0.75	0.85	1.01	0.73	0.68	1.22
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.05	0.01	0.06	0.02
MgO	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.06	0.32	0.31	0.31	0.71	0.32	0.69	0.04	0.61	0.39
CaO	0.01	0.08	0.03	0.02	0.02	0.15	0.12	0.17	0.15	0.13	0.17	0.56	0.45	0.34	1.43	0.22	1.34	0.34	1.34	0.45
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.05	0.05	0.05	0.08	0.03	0.03	0.63	0.87	1.05	0.55	1.67	0.62	0.63	1.26	0.44
K <sub>2</sub> O	0.12	0.06	0.04	0.04	0.06	0.08	0.08	0.07	0.27	0.08	0.06	1.02	2.02	2.47	2.59	0.78	1.14	0.96	1.77	1.58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.4	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03
плп	0.10	0.10	0.10	0.10	0.17	0.14	0.14	0.02	0.14	0.19	0.14	0.77	0.79	0.66	2.34	0.57	2.04	0.48	1.87	0.87
Сумма	99.86	99.76	99.75	99.89	99.61	99.05	99.69	99.10	98.83	99.29	99.96	99.48	100.30	100.07	100.60	100.4	99.67	99.17	99.92	100.37
Log(Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O)	-1.08	-0.78	-0.30	-0.30	-0.78	-0.20	-0.20	-0.15	-0.53	-0.43	-0.30	1.65	2.89	3.52	3.14	2.45	1.76	1.59	3.03	2.02
Log(SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2.95	2.91	2.99	2.99	2.99	2.44	2.47	2.43	2.03	2.99	2.41	0.06	0.07	0.08	0.10	0.07	0.06	0.05	0.07	0.07
Log(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ./K <sub>2</sub> O)	0.10	0.48	0.60	0.51	0.52	0.57	0.60	0.59	0.42	0.57	0.89	0.01	0.001	0.02	0.024	0.005	0.007	0.015	0.008	0.005
A	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.003	0.004	0.009	0.001	0.004	0.043	0.064	0.071	0.091	0.061	0.041	0.042	0.060	0.050
F	0.72	0.86	0.82	0.77	1.00	0.82	0.84	1.34	1.42	0.77	1.13	1.09	1.14	1.36	1.96	1.30	1.93	0.97	1.54	2.08
M	0.14	0.15	0.09	0.08	0.09	0.28	0.25	0.29	0.50	0.24	0.26	2.21	3.34	3.86	4.57	2.67	3.10	1.93	4.37	2.47
F1	-4.05	-4.02	-4.04	-4.06	-3.97	-3.96	-4.01	-4.37	-4.01	-4.02	-4.06	-2.96	-2.69	-2.60	0.17	-2.12	-2.74	-3.15	-2.27	-3.05
F2	1.07	1.03	0.98	1.01	0.91	1.52	1.25	2.20	1.57	1.66	1.15	-0.04	-1.85	-2.21	0.69	-0.19	-0.02	-0.35	-0.67	-1.82
F3	-26.15	-57.88	-80.92	-67.09	-101.38	-17.65	-19.25	16.42	-5.02	-31.99	-23.92	3.44	6.92	9.27	6.77	1.29	5.87	2.65	8.10	6.07
F4	-23.08	-40.63	-65.13	-47.69	-85.22	-12.27	-14.09	54.64	-2.54	-11.65	-11.57	-0.65	-0.32	1.12	2.72	-3.21	2.79	-2.77	1.25	0.80
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0.13	0.07	0.06	0.06	0.07	0.13	0.13	0.12	0.35	0.11	0.09	1.65	2.89	3.52	3.14	2.45	1.76	1.59	3.03	2.02
ГМ	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.05	0.07	0.08	0.11	0.07	0.06	0.05	0.07	0.07
ТМ	0.55	0.5	0.40	0.50	0.40	0.17	0.18	0.14	0.21	0.37	0.26	0.01	0.001	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
НКМ	1.18	0.58	0.60	0.60	0.70	0.37	0.39	0.33	0.39	0.55	0.24	0.42	0.51	0.56	0.41	0.44	0.48	0.41	0.58	0.45
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	12.0	6.0	2.0	2.0	6.0	1.6	1.6	1.4	3.4	2.7	2	1.6	2.3	2.4	4.7	0.5	1.8	1.5	1.4	3.6
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	898	821	986	988	982	278	297	271	106	979	258	23	16	14	11	16	24	23	17	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.003	0.004	0.009	0.001	0.004	0.043	0.064	0.071	0.091	0.061	0.041	0.0423	0.0595	0.050
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.09	0.50	0.40	0.40	0.60	0.23	0.24	0.19	0.3	0.8	0.16	0.26	0.35	0.40	0.34	0.14	0.31	0.25	0.34	0.35

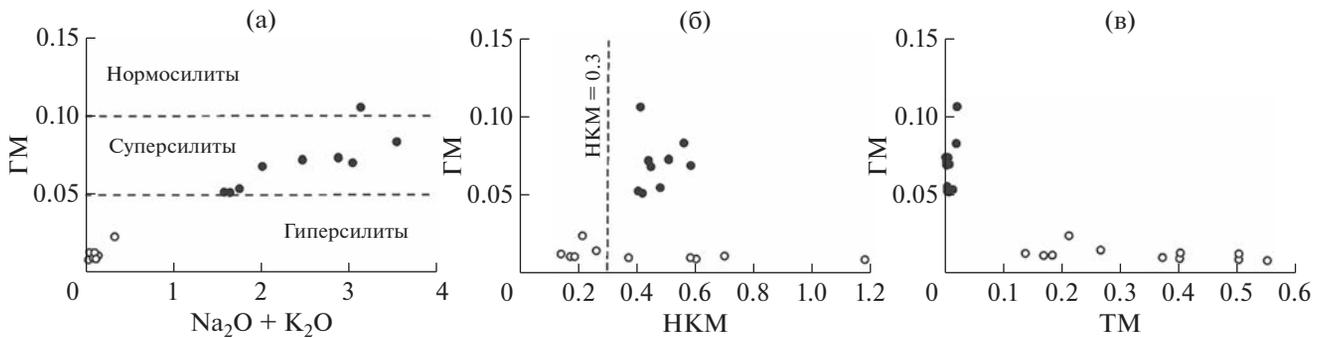
Примечания. A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>; F = TiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO + MnO + MgO; M = CaO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O (Косовская, Тучкова, 1988); F1 = 0.303-0.0447SiO<sub>2</sub>-0.972TiO<sub>2</sub> + 0.008Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.267Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0.208FeO.082MnO + 0.14MgO + 0.195CaO + 0.719Na<sub>2</sub>O-0.032K<sub>2</sub>O + 7.51P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; F2 = 43.57-0.421SiO<sub>2</sub> + 1.988TiO<sub>2</sub>-0.526Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.551Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1.61FeO + 2.72MnO + 0.881MgO-0.907CaO-0.177Na<sub>2</sub>O-1.84K<sub>2</sub>O + 7.244P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Bhatia, 1983); F3 = 30.638TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12.54Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>общ./Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 7.329MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 12.031NaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 35.402K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6.382; F4 = 56.5TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10.897Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>общ./Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 30.875MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5.404Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 11.12K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3.89 (Rozzer, Korsch, 1986); ГМ = (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO + MnO)/SiO<sub>2</sub>; НКМ = (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ТМ = TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ФМ = (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO + MnO + MgO)/SiO<sub>2</sub>; ЖМ = (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO + MnO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>) (Юдович, Кетрис, 2000).



**Рис. 2.** Положение фигуративных точек составов кварцитопесчаников на классификационных диаграммах: а –  $K_2O-N_2O$  (Петтиджон, 1976); б –  $\log(Fe_2O_{3\text{общ}}/K_2O)-\log(SiO_2/Al_2O_3)$  (Herron, 1988); в –  $SiO_2-(Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)- (Fe_2O_3 + FeO + MgO + MnO + TiO_2)$  (Коссовская, Тучкова, 1988). Условные обозначения: 1 – обесизская свита; 2 – хобейнская свита; I–IV – песчаники: I – кварцевые; II – олигомиктовые; III – полимиктовые; IV – вулканомиктовые.



**Рис. 3.** Положение фигуративных точек составов кварцитопесчаников на диаграммах: (а) – А–F; (б) – А–М (Коссовская, Тучкова, 1988), где: А =  $Al_2O_3/SiO_2$ ; F =  $TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + MnO + MgO$ ; М =  $CaO + Na_2O + K_2O$ ; I – липаритодациты; II – граниты; III – гранодиориты; IV – андезитобазальты. Условные обозначения на рис. 2.



**Рис. 4.** Модульные диаграммы: а – ГМ– $Na_2O + K_2O$ ; б – ГМ–НКМ; в – НКМ–ТМ (Юдович, Кетрис, 2000). Условные обозначения на рис. 2.

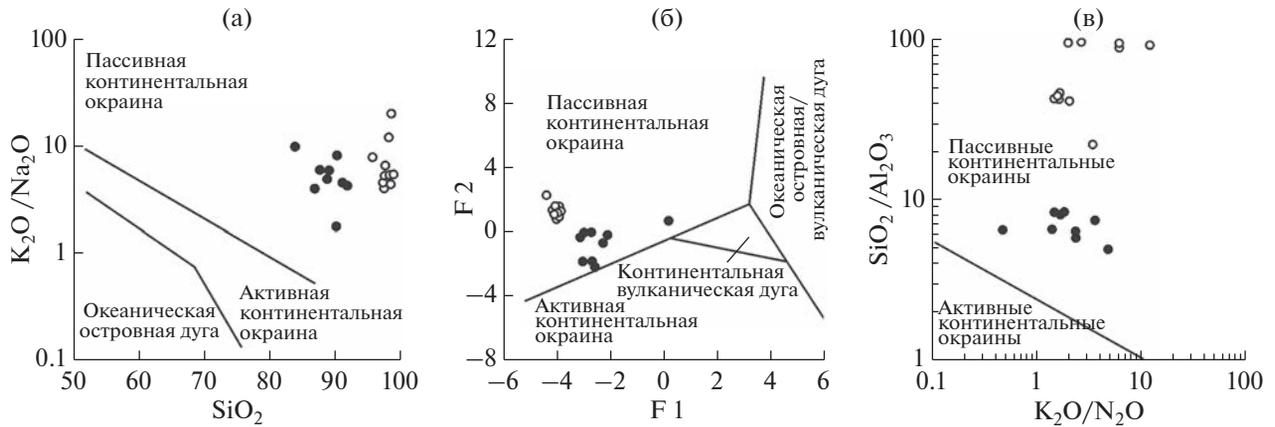


Рис. 5. Положение фигуративных точек составов кварцитопесчаников на диаграммах: а –  $\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  (Roser, Korsch, 1988); б – F1–F2 (Bhatia, 1983); в –  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O--SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Maynard et al., 1982). Условные обозначения на рис. 2.

ской свиты являются наиболее титанистыми (рис. 4в), что может быть обусловлено как особенностями петрофонда, так и концентрацией естественного шлиха. На диаграммах, используемых для реконструкции палеогеодинамических условий, фигуративные точки кварцитопесчаников хобеинской и обеизской свит попали в области пород, образованных в условиях пассивной континентальной окраины (рис. 5).

Содержания РЗЭ, малых и редких элементов, рассчитанные индикаторные соотношения, используемые при реконструкции состава материнских пород и условий формирования для метапесчаников алькесвожской толщи, приведены в табл. 2.

Для кварцитопесчаников хобеинской и обеизской свит характерны низкие значения  $\Sigma \text{REE} + \text{Y}$  от 19.4 до 48.9 г/т (табл. 2). Графики распределения REE в кварцитопесчаниках хобеинской и обеизской свит отличаются по характеру наклона кривых и значению  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ . Спектры распределения REE в кварцитопесчаниках обеизской свиты характеризуются относительно крутым наклоном в области LREE и интенсивным европиевым минимумом (рис. 6).

Для большинства кварцитопесчаников хобеинской свиты значения отношения легких лантаноидов к тяжелым –  $\Sigma \text{Ce}/\Sigma \text{Y}$  3.01–3.75 (табл. 2) соответствуют породам, образованным в семигумидно-семиаридном климате. Для кварцитопесчаников хобеинской свиты и двух образцов хобеинской свиты это отношение превышает 4, что может указывать на образование отложений в условиях гумидного климата (Шатров, 2004). Отношение  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  0.78–0.84 в кварцитопесчаниках соответствует значениям, характерным для эпиконтинентальных обстановок (Murray et al., 1991).

Для кварцитопесчаников обеизской свиты характерен ярко проявленный европиевый мини-

мум. Значения  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  для них составляют 0.51–0.57, т.е. близки к показателям осадочных пород фанерозоя (Балашов, 1976). Для кварцитопесчаников хобеинской свиты характерна положительная европиевая аномалия ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  1.0–1.4). Это является, по-видимому, отражением того, что европий может находиться в составе плагиоклаза, заменяя кальций (Weill, Drake, 1973).

На диаграмме  $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N} - \text{Eu}/\text{Eu}^*$  (Taylor, 1995) точки кварцитопесчаников хобеинской свиты попали в область архейских, а обеизской – постаршеих образований (рис. 7а). На диаграмме  $\text{La}/\text{Sc} - \text{Th}/\text{Co}$  (Cullers, 2002) фигуративные точки кварцитопесчаников обеизской свиты расположены вне выделенных полей, вблизи точек средних составов архейских и протерозойских гранитов (Condie, 1993), а точки кварцитопесчаников хобеинской свиты расположены в поле отложений, образованных за счет разрушения магматических пород кислого состава или рядом с ним (рис. 7б). На диаграмме  $\text{Zr}/\text{Sc} - \text{Th}/\text{Sc}$  (McLennan et al.,

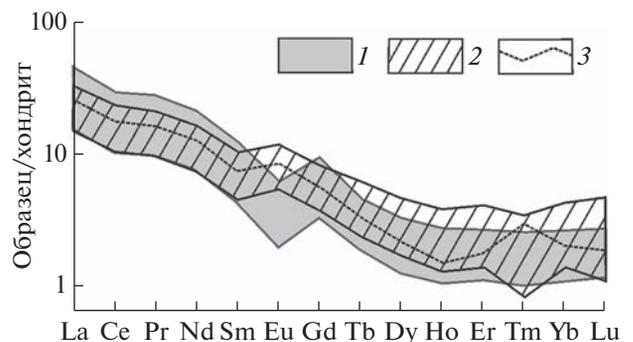


Рис. 6. Нормированные на хондрит (Sun, McDonough, 1989) спектры распределения содержаний REE в кварцитопесчаниках. Условные обозначения: 1 – обеизская свита; 2 – хобеинская свита; 3 – хобеинская свита, обр. Е 2.

Таблица 2. Содержание редкоземельных, малых и редких элементов (г/т)

Компонент	Обезьянская свита										Хобейнская свита									
	524	525	526	527	529	538	539	540	541	542	543	Е1	Е2	Е3	Е4	Е5	Е6	Е7	Е8	Е9
Sc	0.40	0.29	0.28	0.17	0.33	0.18	0.13	0.050	0.69	0.24	0.16	0.61	1.2	1.5	2.2	0.68	0.28	0.71	0.46	0.48
V	1.7	1.5	2.4	1.7	1.8	2.7	3.9	0.95	8.1	5.1	1.7	3.20	6.1	6.9	10	2.3	2.5	4.2	2.4	2.8
Cr	50	80	78	58	80	66	55	116	149	37	71	19	6.7	10	17	16	6.8	16	13	7.6
Co	0.37	0.41	0.49	0.46	0.61	0.33	0.42	0.62	0.57	0.44	0.59	1	1.7	1.2	1	0.47	0.72	1	0.5	2.5
Ni	5.1	7.8	9.0	7.0	13	6.7	6.2	12	13	4.5	8.6	3.5	3.5	4.9	2.9	2.9	3.7	3.8	2.8	7.2
Cu	3.6	3.4	4.2	4.5	8.3	2.2	2.2	26	7.9	1.8	2.5	15	4.8	3.6	2.6	3	1.9	7.3	0	9.9
Zn	1.9	5.4	1.3	1.01	1.4	0.84	0.73	11	1.8	1.1	1.2	7.3	4.7	6.3	11	4.3	6.8	4.7	4.6	4.3
Ga	0.57	0.46	0.47	0.36	0.51	0.47	0.50	0.46	1.2	0.46	0.45	3	4.4	4.7	6.8	3.5	2.4	3.1	3.3	3.1
Rb	4.1	2.4	2.4	1.8	3.3	2.9	3.3	2.7	8.0	2.7	2.1	29	44	48	72	21	24	29	32	41
Sr	2.3	2.6	2.1	2.2	2.5	2.1	2.8	1.6	22	2.6	6.4	21	12	20	39	10	36	6.1	46	15
Y	3.0	1.9	2.9	1.5	2.0	2.3	3.5	2.0	2.8	1.8	1.5	3.6	2.4	5.8	4.4	2.1	2.4	3.4	3.8	3
Zr	14	21	13	12	9.4	14	15	12	42	13	17	17	35	60	70	19	16	31	23	15
Nb	1.0	0.86	0.71	0.57	0.66	0.92	1.0	0.79	2.0	0.98	0.85	0.89	1.6	2.5	2.9	0.58	0.38	1.4	0.81	0.51
Mo	5.1	8.1	8.8	6.5	9.2	7.7	6.4	15	18	3.3	8.4	0.17	0.037	0.23	0.73	0.46	0.2	1.4	1.1	0.58
Cs	0.11	0.07	0.06	0.06	0.10	0.06	0.07	0.06	0.15	0.07	0.09	0.22	0.1	0.31	0.78	0.17	0.14	0.25	0.17	0.3
La	5.5	6.8	5.4	3.7	4.1	7.8	6.1	5.3	10	7.4	4.0	4.8	6	7.7	6.8	4.9	3.6	5.1	5.3	4.9
Ce	10	13	10	6.2	7.6	14	12	10	18	13	6.5	8	11	14	14	8.2	6.4	9	8.7	8.7
Pr	1.4	1.9	1.5	0.92	1.1	2.0	1.5	1.4	2.6	1.8	0.98	1.1	1.5	1.9	1.9	1.2	0.88	1.3	1.3	1.2
Nd	5.3	7.2	5.5	3.4	4.0	7.4	5.7	5.0	9.6	6.9	3.6	4.4	5.9	7.4	7.2	4.4	3.3	5.2	4.8	4.7
Sm	1.1	1.4	1.1	0.64	0.76	1.3	1.1	0.96	1.8	1.2	0.70	0.89	1.1	1.5	1.4	0.82	0.65	1	0.98	0.98
Eu	0.21	0.23	0.19	0.11	0.15	0.22	0.21	0.17	0.34	0.20	0.13	0.35	0.46	0.61	0.65	0.32	0.3	0.33	0.48	0.39
Gd	1.1	1.3	1.1	0.64	0.80	1.3	1.3	1.0	1.8	1.1	0.77	1	1.1	1.6	1.4	0.84	0.73	1	1.1	1
Tb	0.14	0.12	0.14	0.068	0.094	0.13	0.16	0.11	0.14	0.10	0.072	0.13	0.12	0.22	0.17	0.11	0.085	0.13	0.14	0.13
Dy	0.67	0.46	0.66	0.32	0.44	0.56	0.77	0.48	0.61	0.41	0.31	0.72	0.52	1.1	0.87	0.42	0.45	0.67	0.74	0.6
Ho	0.13	0.080	0.12	0.063	0.079	0.099	0.15	0.086	0.12	0.076	0.059	0.13	0.082	0.2	0.17	0.07	0.076	0.13	0.13	0.11
Er	0.37	0.23	0.35	0.18	0.23	0.29	0.42	0.25	0.40	0.23	0.17	0.41	0.27	0.64	0.54	0.22	0.26	0.43	0.42	0.32
Tm	0.048	0.032	0.048	0.026	0.032	0.040	0.056	0.034	0.062	0.033	0.026	0.049	0.071	0.084	0.078	0.024	0.02	0.52	0.049	0.039

Таблица 2. Окончание

Компо- нент	Обезьянская свита										Хобейнская свита									
	524	525	526	527	529	538	539	540	541	542	543	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
Yb	0.32	0.22	0.29	0.18	0.21	0.25	0.37	0.23	0.41	0.21	0.18	0.4	0.32	0.68	0.61	0.22	0.22	0.43	0.39	0.31
Lu	0.051	0.035	0.046	0.030	0.031	0.040	0.055	0.035	0.065	0.032	0.028	0.052	0.045	0.11	0.099	0.03	0.026	0.06	0.055	0.05
Hf	0.46	0.69	0.43	0.40	0.33	0.45	0.47	0.40	1.4	0.40	0.57	0.49	1	1.7	2.1	0.56	0.48	0.89	0.68	0.46
W	0.18	0.16	0.18	0.22	0.28	0.10	0.16	0.20	0.90	0.73	3.4	0.17	0.17	0.22	0.54	0.22	0.65	0.3	0.14	0.22
Pb	0.30	0.25	0.42	0.16	0.34	0.20	0.22	16	1.5	0.36	0.58	7.7	8.4	20	0.71	4	4.2	7.3	12	8.7
Th	1.7	2.8	1.7	1.4	1.3	0.94	0.49	0.41	7.8	1.4	2.5	0.61	1.2	1.6	2	0.61	0.61	0.95	0.77	0.8
U	0.26	0.48	0.22	0.20	0.20	0.27	0.27	0.22	0.52	0.27	0.26	0.12	0.27	0.46	0.42	0.16	0.16	0.2	0.23	0.26
Th/Co	4.49	6.71	3.37	3.08	2.16	2.86	1.16	0.67	13.63	3.11	4.30	0.61	0.71	1.33	2.0	1.30	0.85	0.95	1.54	0.32
La/Sc	13.52	23.56	19.17	21.78	12.24	43.36	47.55	106.30	14.65	31.22	24.44	7.87	5.0	5.13	3.09	7.21	12.86	7.18	11.52	10.21
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	11.44	20.48	12.70	14.31	13.21	21.56	11.21	15.89	16.73	23.63	14.98	8.15	12.74	7.69	7.57	15.13	11.12	8.06	9.23	10.74
Eu/Eu*	0.57	0.52	0.54	0.53	0.57	0.50	0.54	0.51	0.57	0.52	0.52	1.13	1.27	1.20	1.40	1.17	1.33	1.00	1.41	1.19
Gd <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	1.51	1.66	1.66	1.71	1.51	1.87	1.63	1.70	1.82	1.78	1.78	0.84	1.14	0.89	0.83	0.78	0.65	0.92	0.78	0.90
La/Th	3.28	2.44	3.25	2.66	3.07	8.35	12.49	12.78	1.31	5.39	1.56	7.87	5.00	4.81	3.40	8.03	5.90	5.37	6.88	6.13
Th/Sc	4.12	9.67	5.89	8.19	3.99	5.19	3.81	8.32	11.18	5.79	15.71	1.00	1.00	1.07	0.91	0.90	2.18	1.34	1.67	1.67
Zr/Sc	35.57	74.52	47.16	68.99	28.08	78.17	115.42	233.27	60.65	53.59	105.30	27.87	29.17	40.00	31.82	27.94	57.14	43.66	50.00	31.25
LREE	23.7	30.6	23.7	15.0	17.6	32.7	26.3	23.0	42.5	30.3	15.9	19.5	26.0	33.1	32.0	19.8	15.1	21.9	21.6	20.9
HREE + Y	5.8	4.3	5.7	3.0	3.9	5.0	6.8	4.3	6.4	4.0	3.1	6.5	4.9	10.4	8.4	4.0	4.3	6.3	6.8	5.6
ΣREE + Y	29.5	34.9	29.4	18.0	21.5	37.7	33.1	27.2	48.9	34.2	19.0	26.03	30.9	43.5	40.3	23.9	19.4	28.2	28.4	26.4
ΣCe/ΣY	4.1	7.1	4.2	5.0	4.5	6.5	3.8	5.4	6.7	7.6	5.2	3.0	5.3	3.2	3.8	4.9	3.6	3.5	3.2	3.8
V/(V + Ni)	0.25	0.16	0.21	0.20	0.12	0.29	0.38	0.07	0.38	0.53	0.17	0.48	0.64	0.58	0.78	0.44	0.40	0.53	0.46	0.28
Mn/Mn	0.253	0.299	0.336	0.272	0.373	0.410	0.319	0.572	0.795	0.226	0.303	0.001	0.001	0.002	0.004	0.007	0.001	0.016	0.002	0.002
Ce/Ce*	0.87	0.86	0.84	0.78	0.85	0.83	0.89	0.88	0.83	0.81	0.78	0.82	0.86	0.86	0.90	0.79	0.84	0.82	0.78	0.84

Примечания. Ce/Ce\* = (Ce<sub>N</sub>/La<sub>N</sub> + Pr<sub>N</sub>)/2, нормировано к глинам платформ (Балашов, 1976); Eu/Eu\* = Eu<sub>N</sub>/(Sm<sub>N</sub> + Gd<sub>N</sub>)/2, нормировано на хондрит (Sun, McDonough, 1989).

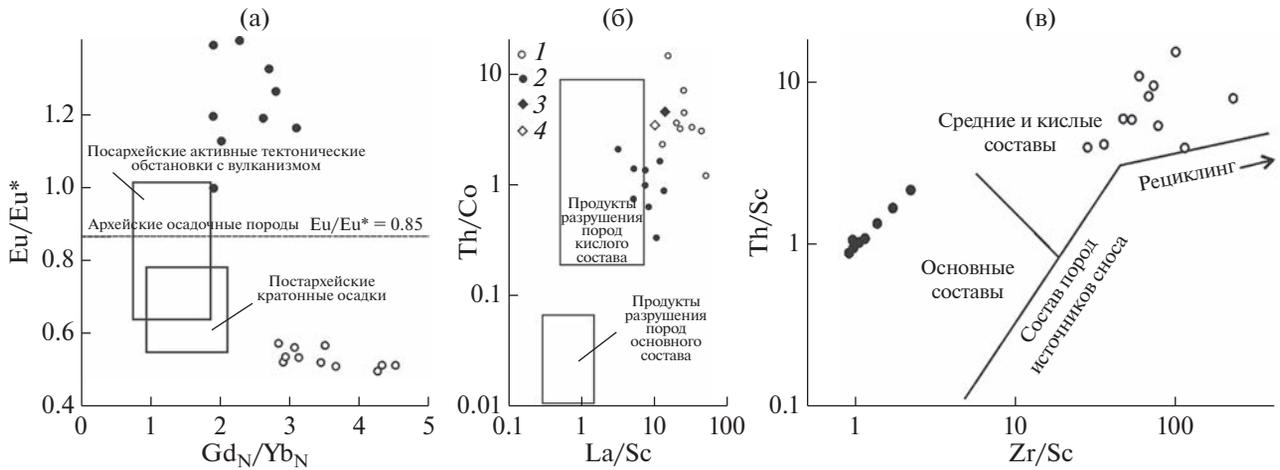


Рис. 7. Положение фигуративных точек кварцитопесчаников на диаграммах: а –  $Gd_N/Yb_N$ – $Eu/Eu^*$  (Taylor, 1995); б –  $La/Sc$ – $Th/Co$  (Cullers, 2002); в –  $Zr/Sc$ – $Th/Sc$  (McLennan et al., 1993).

Условные обозначения: 1 – обеизская свита; 2 – хобеинская свита; 3 – средний архейский гранит (Condie, 1993); 4 – средний протерозойский гранит (Condie, 1993).

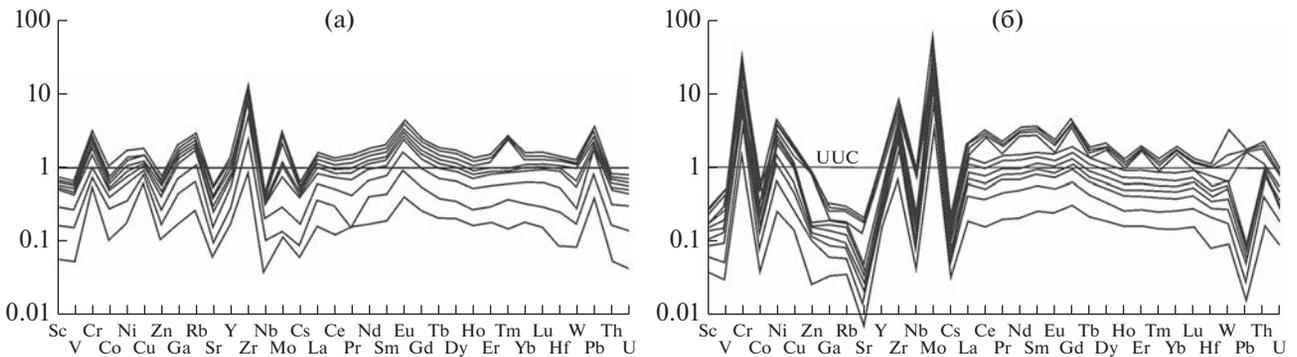


Рис. 8. Нормированное на состав верхней континентальной коры (Тейлор, МакЛеннан, 1988) содержание элементов-примесей в кварцитопесчаниках: а – хобеинская свита; б – обеизская свита.

1993) точки кварцитопесчаников хобеинской и обеизской свит разделяются на две группы, попадающие в области, выделенные для отложений, в формировании состава которых принимали участие основные и кислые магматические породы (рис. 7в).

Кварцитопесчаники хобеинской и обеизской свит различаются по форме нормированных на состав верхней континентальной коры (Тейлор, МакЛеннан, 1988) спектров распределения элементов-примесей (рис. 8).

В большинстве проанализированных образцов хобеинские кварцитопесчаники имеют близкое или пониженное, по сравнению с верхней континентальной корой (Тейлор, МакЛеннан, 1988) содержание элементов-примесей. Исключение составляют несколько образцов с повышенным содержанием  $Zr$ ,  $Cr$  и  $Pb$  (рис. 8а). Для кварцитопесчаников обеизской свиты характерны низкие,

по сравнению с верхней континентальной корой, содержания  $V$ ,  $Zn$ ,  $Sr$ ,  $Cs$ ,  $Pb$ , и повышенные  $Cr$ ,  $Zr$  и  $Mo$  (рис. 8б). Кварцитопесчаники верхней части разреза обеизской свиты отличаются повышенным содержанием REE и  $Pb$ , что может отражать изменение состава пород в области питания, выведение на уровень эрозионного среза массивов кислых магматических пород.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение петрогенных, редких и редкоземельных элементов, их соотношения, характер спектров распределения элементов-примесей, положение фигуративных точек составов на дискриминантных диаграммах демонстрируют различия, прежде всего, источников обломочного материала, принимавшего участие в формировании состава метапсаммитов. Кварцитопесчаники нижнепалеозойской обеизской свиты отличают-

ся большей степенью седиментационной зрелости, и на диаграммах, для определения состава источников обломочного материала (рис. 2), их фигуративные точки образуют обособленные группы вне выделенных полей, что обусловлено практически монокварцевым составом кварцитопесчаников, образованных рециклированным материалом с незначительной примесью обломков кремнекислых магматических пород.

Состав принимавших участие в формировании кварцитопесчаников магматических образований отражают диаграммы, при построении которых использованы отношения редкоземельных элементов. На этих диаграммах фигуративные точки кварцитопесчаников верхнерифейской хобеинской свиты тяготеют к полям отложений, образованных за счет разрушения основных, а обеизской – кислых магматических пород. Наличие европиевого максимума в спектре распределения редкоземельных элементов в кварцитопесчаниках хобеинской свиты указывает на присутствие в породе обогащенных европием кальциевых плагиоклазов, характерных для основных магматических пород. Это могут быть сабгорские долериты, габродолериты и монцогаббро-порфириты первой фазы раннепалеозойского континентального рифтогенеза, с которыми связывают (Соболева и др., 2022) наиболее молодые цирконы из хобеинской свиты.

Широкий диапазон значений калиевого модуля ( $K_2O/Al_2O_3$ ) в кварцитопесчаниках обеих свит свидетельствует о присутствии в этих кварцитопесчаниках материала различной степени выветрелости, периодическом поступлении материала слабо выветрелых (значение модуля превышает 0.3) и измененных в коре выветривания (значения модуля в интервале 0.14–0.25) пород (табл. 1).

Расположение фигуративных точек кварцитопесчаников хобеинской и обеизской свит на геодинимических диаграммах и величины  $Se/Se^*$  (Murray et al., 1990) соответствуют осадочным образованиям, сформированным в условиях пассивной континентальной окраины (рис. 4, табл. 2). Изменение с течением времени источников питания, за счет накопления продуктов размыва которых были сформированы кварцитопесчаники обеизской свиты, отражено в значениях отношений редких и редкоземельных элементов (табл. 2, рис. 6) и в различиях в спектрах распределения элементов-примесей.

## ВЫВОДЫ

Петрохимические особенности рифейских и нижнепалеозойских кварцитопесчаников при их очевидном макроскопическом сходстве, существенно кварцевом составе и близости структурно-текстурных характеристик, различаются по

соотношению породообразующих элементов, содержанию и соотношению элементов-примесей, в том числе REE. Кварцитопесчаники обеих свит сформировались за счет рециклированного материала метатерригенных пород древних континентальных блоков, при незначительном участии продуктов разрушения магматических пород кислого (нижнеордовикская обеизская свита), основного (верхнерифейская хобеинская свита) состава и материала кор выветривания. Породы основного состава, принимающие участие в сложении хобеинских кварцитопесчаников, возможно, имели мантийное происхождение. За время накопления псаммитов нижнепалеозойской обеизской свиты произошла постепенная эволюция источников поступления обломочного материала, увеличилось влияние выведенных на эрозионный уровень гранитоидов.

*Автор благодарит анонимных рецензентов и научного редактора М.А. Левитана за конструктивные замечания и полезные рекомендации, а также к.г.-м.н. О.В. Гракову и к.г.-м.н. Н.С. Носкову за помощь в проведении полевых исследований.*

*Работа выполнена в рамках Госпрограммы “Осадочные формации: вещество, седиментация, литогенез, геохимия, индикаторы литогенеза, реконструкция осадконакопления” (ЕГИСУ НИОКТР – 122040600013-9).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Балашов Ю.А. (1976) *Геохимия редкоземельных элементов*. М.: Наука, 268 с.
- Белякова Л.Т. (1972) Стратиграфическое расчленение доордовикских отложений Ляпинского антиклинория (Приполярный Урал). *Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока европейской части СССР*. 7, 21-33.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации (2013). Масштаб 1 : 200000. Серия Северо-Уральская. Лист Q-41-XXV. Объяснительная записка. М.: МФ ВСЕГЕИ. 252 с.
- Коссовская А.Г., Тучкова М.И. (1988) К проблеме минералого-петрохимической классификации и генезиса песчаных пород. *Литология и полезные ископаемые*. (2), 8-24.
- Львов К.А. (1959) Стратиграфия протерозоя и нижнего палеозоя Приполярного и Полярного Урала. *Труды НИИГА*, 105(11), 51-73.
- Никулова Н.Ю. (2013) *Базальные горизонты уралид Северо-Урала*. Екатеринбург: РИО УрО РАН. 240 с.
- Соболева А.А., Андреичев В.Л., Михайленко Ю.В., Хубанов В.Б. (2022) U-Pb (LA-ICP-MS) изотопные возрасты и вероятные источники детритовых цирконов в кварцитопесчаниках хобеинской свиты (Приполярный Урал). *Вестник геонаук*. (1), 4-20.
- Петтиджен Ф., Поттер П., Сивер Р. (1976) *Пески и песчаники*. Москва: Мир, 536 с.
- Пыстин А.М., Гракова О.В., Пыстина Ю.И., Кушманова Е.В., Попвасев К.С., Потапов И.Л., Хубанов В.Б.

- (2022) U-Pb (LA-ICP-MS) возраст и вероятные источники сноса детритовых цирконов из терригенных отложений верхнего докембрия Приполярного Урала. *Литосфера*. **22**(6), 741-760.
- Тейлор С.З., Мак-Леннон С.М. (1988) *Континентальная кора: ее состав и эволюция*. М.: Мир, 384 с.
- Шатров В.А. (2004) Редкоземельные элементы, как индикаторы метасадочных пород нижнего протерозоя. *ДАН*. **397**(3), 396-399.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2000) *Основы литохимии*. СПб.: Наука, 479 с.
- Bhatia M.R., Crook K.A.W. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *contrib. Mineral. Petrol.*, 1986. **108**(1-2), 1-16.
- Condie K.C. (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust contrasting results from surface and shales. *Chem. Geol.* **104**, 1-37.
- Cullers R.L. (2002) Implications of elements concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chem. Geol.* **191**(4), 305-327.
- Herron M.M. (1988) Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *J. Sed. Petrol.* **58**, 820-829.
- Maynard J.B., Valloni R., Yu H.-Sh. (1982) Composition of modern deep-sea sands from arc-related basins. *Geol. Soc. Spec. Publs. L.* **10**, 551-561.
- McLennan S.M., Hemming S.R., McDaniel D.K., Maynard J.B. (1993) Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. *Processes controlling the composition of clastic sediments. Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **284**, 21-40.
- Murray R.W., Buchholtz ten Brink M.R., Gerlach D.C. et al. (1991) Rare earth, major and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California Assessing REE sources to fine-grained marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 1875-1895.
- Roser B.P., Korsch R.J. (1986) Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO<sub>2</sub> content and K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ratio. *J. Geology.* **94** (5), 635-650.
- Sun S.S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications.* **42**, 313-345.
- Taylor S.R. (1995) The geochemical evolution of the continental crust. S.R. Taylor, S.M. McLennan. *Rev. Geophys.* **33**, 241-265.
- Weill D.F., Drake M.J. (1973) Europium Anomaly in Plagioclase Feldspar: Experimental Results and Semiquantitative Model. *Science.* **180** (4090), 1059-1060.

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ ОТ ХРАНИЛИЩ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМ-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД<sup>1</sup>

© 2023 г. А. М. Плюснин<sup>a</sup>, \*, Ю. С. Воронина<sup>a</sup>, А. В. Украинцев<sup>a</sup>, \*\*, М. К. Чернявский<sup>a</sup>, Е. Г. Перязева<sup>a</sup>, Е. П. Чебыкин<sup>b, c</sup>

<sup>a</sup>Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, ул. Сахьяновой, ба, Улан-Удэ, 670047 Россия

<sup>b</sup>Лимнологический институт СО РАН, ул. Улан-Баторская, 3, Иркутск, 664033 Россия

<sup>c</sup>Институт земной коры СО РАН, ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: plusnin@ginst.ru

\*\*e-mail: ukraintsev87@bk.ru

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований загрязнения приземной атмосферы отходами добычи и переработки вольфрам-молибденовых руд с использованием разработанной установки для сбора аэрозолей над поверхностью песков. Установлено, что из толщи песков к поверхности вместе с парами воды перемещаются токсичные компоненты, образующиеся при разложении остаточной сульфидной минерализации и продукты взаимодействия кислых вод с породами. В составе сконденсированной над песками влаги установлены высокие содержания алюминия, железа, кремния, марганца, цинка, фосфора. Эти элементы формируют ореол загрязнения атмосферы над техногенными песками и далее воздушными потоками рассеиваются на окружающей территории. В зимний период за счет ветряного рассеивания аэрозолей на обширной территории загрязняется снежный покров. Ореол загрязнения снега составляет десятки квадратных километров. Установлена зависимость качественного и количественного состава загрязняющих компонентов снежного покрова от времени хранения продуктов переработки руд. Показано, что часть токсичных элементов поступает в раствор при таянии снега из взвешенных веществ, которые приносятся ветром с территории, где почвенный покров нарушен горными работами.

**Ключевые слова:** конденсат, снежный покров, хвостохранилища, отходы добычи полезных ископаемых, микроэлементы

**DOI:** 10.31857/S0016752523110092, **EDN:** OCIETL

### ВВЕДЕНИЕ

Техногенное воздействие приводит к значительным изменениям состава фонового аэрозоля, особенно в увеличении доли сульфатов в нижней атмосфере. Даже в незаселенных местах северного полушария среднее количество сульфатов в столбе воздуха оценивается, как в два раза превышающее доиндустриальное количество (Аэрозоль и климат, 1991). Среди загрязнителей атмосферы особое место занимают тяжелые металлы. Канцерогенные свойства соединений никеля и шестивалентного хрома установлены многими исследователями, они вызывают рак легких. Аналогично воздействует на организм и кадмий, кроме того он провоцирует развитие опухоли предстательной железы (Сихинбаева, 2013). В районах хранения отходов, даже после прекращения деятельности горно-

добывающих предприятий, происходит загрязнение ландшафта многими токсичными химическими элементами и соединениями (Бортникова и др., 2006; Рыбникова, 2019; Дорошкевич и др., 2017). Имеются данные о влиянии пыли, образующейся на территории отходов обогащения руд Джидинского вольфрамо-молибденового комбината (ДВМК). Экспериментально доказано, что пыль вызывает легочное воспаление и сосудистую дисфункцию (Zychowski et al., 2019). Выявлена прямая корреляционная зависимость между концентрацией Pb и Cd во вдыхаемой фракции пыли и воспалением легких (Смирнова и др., 2019).

Загрязнение атмосферного воздуха в местах хранения отходов горнодобывающего производства не вызывает сомнения, так как хранящиеся породы издроблены в технологическом процессе, складированы на большой площади, не закреплены растительным покровом. Под воздействием ветра пыль может попадать в атмосферу и перено-

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752523110092 для авторизованных пользователей.

ситься на окружающую территорию. Вероятно, интенсивность миграции твердых частиц в воздушной среде от хранилищ отходов горнорудного производства определяет ветряной режим. При каких условиях формируются ореолы аэрозольного загрязнения над поверхностью отходов до сих пор не выяснено. Представленная статья направлена на выявление главных факторов, которые определяют миграцию токсичных химических элементов в воздушной среде в горнорудных районах. Исследования проведены в Джидинском районе, где длительное время велась разработка двух вольфрамовых и одного молибденового месторождения Джидинским вольфрамо-молибденовым комбинатом. Разработка велась вначале с использованием штолен, а затем с помощью двух карьеров. Руда перемещалась к обогатительной фабрике по канатной дороге. На фабрике руда измельчалась, из нее извлекался флотационно-гравитационным методом молибденовый и вольфрамовый концентрат. Все другие рудные компоненты, представленные пиритом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом, флюоритом, вместе с вмещающими породами перемещались в хранилище. Отходы переработки залегают в виде песчаных залежей мощностью 5–10 м, которые открыты для проникновения газов и влаги из атмосферы. Под воздействием кислорода, воды и других агентов выветривания они интенсивно разрушаются. За длительный период хранения поровые воды техногенных песков стали кислыми (Плюснин и др., 2020). Они не замерзают в зимний период, их минерализация возрастает за счет вымораживания воды и интенсификации окислительного выщелачивания металлов концентрированной серной кислотой (Маркович, Птицын, 1998).

Над техногенной залежью, содержащей в своем составе сульфидные минералы, продукты их окислительного разрушения, органические вещества, использовавшиеся при флотации руды, формируется ореол загрязнения воздуха, который существует круглый год. Установлено, что воздух, находящийся в порах пород, загрязняется газами, состоящими из сероуглерода, диметилсульфида, паров воды и других компонентов (Бортникова и др., 2020). Одновременно с газами в зону аэрации выносятся техногенные аэрозоли, состоящие из частиц жидких и твердых продуктов выветривания руды и вмещающих пород. Процессы, определяющие миграционную активность токсичных компонентов в воздушной среде, до конца не изучены, не определены количественные характеристики мигрирующих химических элементов. Целью представленной работы было определение круга токсичных компонентов, которые поступают в атмосферу от мест хранения отходов добычи и переработки руд, с определением их концентрации в приземном слое и ролью в загрязнении территории.

## МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились в полевых и лабораторных условиях. В полевых условиях в летний период проводились эксперименты по сбору конденсата в местах хранения отходов переработки и добычи руд с целью выявления интенсивности потоков аэрозольного загрязнения. В зимний период изучался химический состав снежного покрова, который сформировался в исследуемом районе и на окружающей территории. Как известно, снег является депонирующей средой и широко используется для характеристики техногенного влияния на состояние окружающей среды.

Схема опробования конденсата в отходах переработки руд приведена на рис. 1. Опробование проведено по трем профилям в Барун-Нарынском хвостохранилище и одному профилю в Зун-Нарынском хранилище. Первое хранилище сформировано в период деятельности Джидинского вольфрамо-молибденового комбината, здесь пески хранятся более 25 лет. Второе хвостохранилище формируется ООО «Закаменск», которое занимается вторичной переработкой песков в настоящее время, оно постоянно пополняется промытыми песками, поступающими с фабрики.

В Барун-Нарынском хвостохранилище один профиль заложен в его северо-западной части, вблизи оградительной дамбы. В этом месте складированы пески ДВМК, намывные в 1990-х гг. прошлого столетия. Два других профиля заложены в южной части хвостохранилища, где складированы пески ранее существовавшего насыпного хранилища. Они содержат в своем составе высокие содержания сульфидных минералов. В Зун-Нарынском хранилище профиль пройден в месте складирования песков после промывки на обогатительной фабрике, песчаный массив сформирован за год до проведения исследований.

Схема опробования отходов добычи руды приведена на рис. 2. Разработка месторождений велась двумя карьерами, которые расположены на вершине горы с абсолютными отметками местности 1670 м. Площадка, на которой производилась разработка карьеров, выполнена кристаллическими горными породами. Они интенсивно раздроблены при проведении взрывных работ и проницаемы для воды. Вскрышные породы складировались на склонах окружающих глубоко врезанных долин ручьев. Эти отходы представлены крупно глыбовым материалом, который хорошо проницаем для воды и газов. После закрытия комбината отходы добычи не рекультивировались. За время хранения в результате протекания физического и химического выветривания горные породы преобразованы в мелкие обломки коренных пород и осадки продуктов их выветривания. Они перемещаются в виде осыпей вниз по склону. У подножия склона



**Рис. 1.** Спутниковый снимок со схемой опробования конденсационной влаги и снежного покрова. Условные обозначения: 1 – пески хвостохранилищ, 2 – город Закаменск, 3 – фабрика вторичной переработки песков, 4 – техногенные водоемы, 5 – места отбора конденсата, 6 – места опробования снежного покрова.

накоплена толща, представленная тонкими разностями дресвы, песка, суглинков и глин (рис. 2).

При экспериментальных исследованиях отходов добычи конденсаторы аэрозолей устанавливались на осадочных породах с разной размерностью частиц и на коренных породах. Конденсационную влагу удалось собрать только из осадочных пород, представленных песчаным и супесчаным материалом. На породах, представленных крупно глыбовым материалом и трещиноватыми коренными породами, влага, поступающая из атмосферы, проникает по трещинам глубоко в недра и не участвует в формировании ореола аэрозолей. В этом случае вода удаляется подземным стоком за пределы размещения отходов.

Опробование снежного покрова проведено в пределах водосбора рек Модонкуль и Мыргеншено, которые впадают в реку Джида. На этой территории размещены основные объекты природно-техногенной системы Джидинского вольфрамо-молибденового комбината и город Закаменск, для которого комбинат был градообразующим предприятием. Схема опробования приведена на рис. 3.

Методики отбора проб, пробоподготовки и анализа снега подробно описаны (Василенко и др., 1995; Методические указания..., 1990, Назаров и др., 1978). Для отбора пробы снега на его поверхности располагалась картонная рамка размером  $50 \times 50$  см ( $S = 0.25$  м<sup>2</sup>). Снег отбирался внутри рамки на всю его мощность. Отбор производился пластиковым совком. Вся масса снега собиралась в полиэтиленовый пакет. Доставленный в лабораторию снег плавился при комнатной температуре. Вода сливалась в стеклянную посуду, фильтровалась через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм и готовилась для проведения химического анализа. Проба свежеснегавшего снега составляла от 30 до 37 л, проба снега в конце марта была от 60 до 75 л.

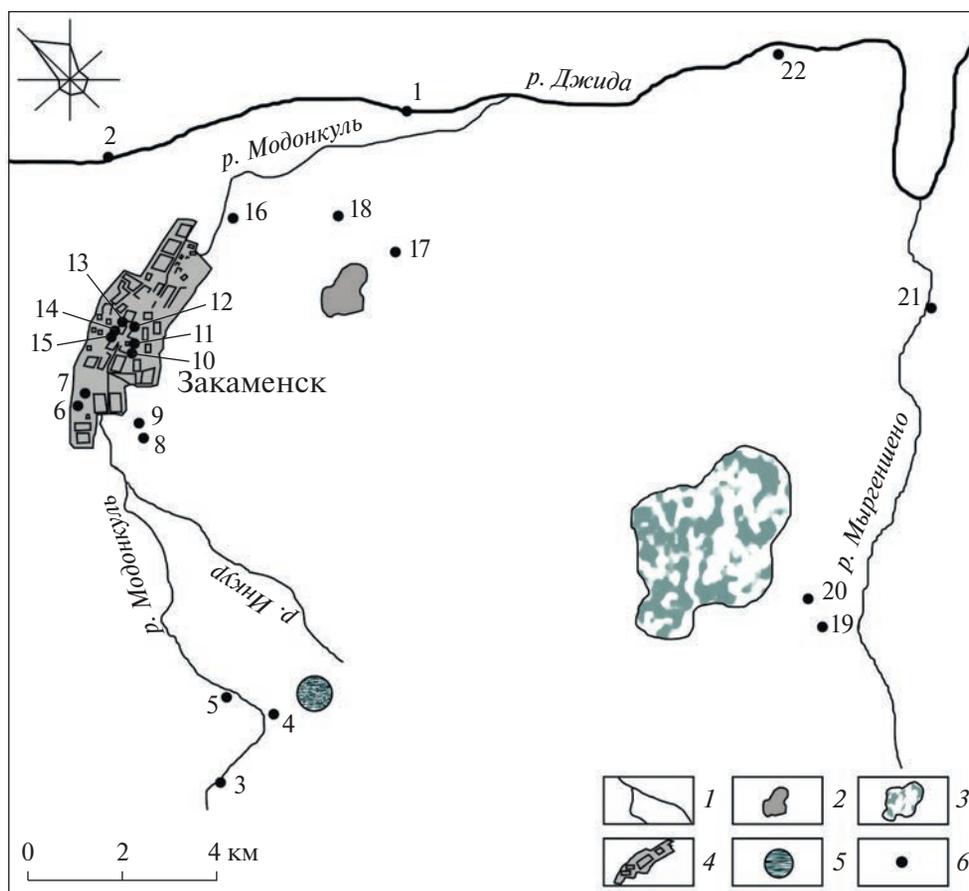
Для исследования химического состава воды, испаряющейся с поверхности хранилищ отходов, использована методика конденсирования ее паров на поверхности полиэтилена. Для этого была изготовлена специальная установка. В ее состав входит корпус, состоящий из четырех гибких пластиковых пластин, герметично соединенных между собой в замкнутый контур, посредством



**Рис. 2.** Спутниковый снимок участка складирования отходов добычи руд. Условные обозначения: 1 – карьер с водоемом, 2 – растительность у подножия склонов, 3 – осыпи вскрышных пород, 4 – места установки конденсаторов.

резьбовых соединений, из неметаллических материалов. На корпус сверху натягивается пленочный прозрачный водонепроницаемый материал и фиксируется резиновым жгутом. В центр на пленочный материал помещается груз массой 200–300 г. Под пленкой устанавливается контейнер для сбора конденсата. Контейнер находится под устанавливаемым грузом, но не касается пленочного материала. Контейнер изготовлен из пластика в виде емкости на ножках. Ножки необходимы для того, чтобы контейнер не перекрывал поверхность грунта, с которой осуществляется сбор конденсата. Площадь поверхности, с которой производится сбор конденсата составляет 1 м<sup>2</sup>. Для увеличения достоверности полученных результатов в каждом пункте наблюдения одновременно устанавливалось пять сборников конденсата. Расстояние между сборниками составляла 20 м, такой способ размещения конденсаторов позволил охарактеризовать потоки аэрозолей с большой площади и нивелировать неоднородности в строении песков, связанные с технологией складирования отходов. Сборники конденсата уста-

навливались в точке наблюдения вечером и снимались утром. Выбранный режим отбора проб был связан с тем, что в районе исследований климат характеризуется резким изменением температуры в течение суток. В летний период разница температуры достигает двадцати и более градусов. Пески за день прогреваются, заключенная в них вода начинает интенсивно испаряться, но сконденсировать ее сложно, для этого необходимо использовать холодильники. Ночью воздух над песками быстро охлаждается, поэтому испаряющаяся из песков влага хорошо конденсируется на внутренней поверхности полиэтиленовой пленки. Образующиеся капли стекают в контейнер, который расположен под пленкой. Накопившийся в контейнере конденсат сливался в пластиковую посуду и готовился для проведения анализов. В части конденсата, если позволял его объем, непосредственно на точке наблюдения измерялся рН растворов. Другая часть пробы конденсата фильтровалась через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм и готовилась для проведения химического анализа.



**Рис. 3.** Схема опробования снежного покрова г. Закаменск и его окрестностей, испытывающих воздействие отходов добычи и переработки вольфрамо-молибденовых руд. Условные обозначения: 1 – гидросеть, 2 – Барун-Нарынское и Зун-Нарынское хвостохранилища, 3 – место размещения отходов добычи руды открытым способом, 4 – территория города Закаменск, 5 – отвалы пород из штольни “Западная”, 6 – места отбора снега.

Опробование конденсата проводилось в два этапа. Первый раз опробовался конденсат на отходах переработки руд, пробы были отобраны в период с 06.08.2021 по 11.08.2021 г. Второй раз опробовался конденсат на территории размещения отходов добычи руд в период с 11.06.2022 по 13.06.2022 г.

Снежный покров опробовался дважды. Первый раз проведено опробование с 23.03.2021 по 25.03.2021 г., в этот период были отобраны пробы снега на всей территории размещения отходов добычи и переработки руд на территории г. Закаменск и окружающей территории. Второй раз опробование проведено 26.01.2022 г., пробы снега отобраны в хвостохранилищах.

Пробы конденсата и снеговой воды для определения микроэлементов отбирали одноразовыми медицинскими шприцами объемом 10 мл в количестве 2 мл, фильтровали через одноразовые полистирольные стерильные шприц-насадки Minisart 16555-K (0.45 мкм, ацетат целлюлозы, Sartorius Stedim Biotech GmbH, Германия). Филь-

трат помещали в предварительно взвешенные полипропиленовые пробирки Эппендорфа (2 мл, Axugen Scientific, Cat.-No. MCT-200-C, США), содержащие 40 мкл 70%  $\text{HNO}_3$ . Азотная кислота была дважды очищена с помощью суббуйлинговой системы перегонки кислот Savillex DST-1000 sub-boiling distillation system, Япония. Для отслеживания дрейфа прибора и степени подавления аналитических сигналов использовался индий (30 ppb), который добавлялся в исследуемые образцы весовым методом. Все необходимые взвешивания проводились на аналитических весах Mettler Toledo AG 104 (погрешность взвешивания  $\pm 0.0003$  г).

Анализ микроэлементного состава выполнен методом индуктивно-связанной плазмы на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 се в Лимнологическом институте СО РАН согласно методике, описанной в (Чебыкин и др., 2012). Система ввода проб: микропоточный полипропиленовый распылитель (200 мкл/мин, режим подачи растворов – самораспыление), полипропиленовая распылительная камера, кварцевая горелка с

**Таблица 1.** Макрокомпонентный состав конденсата воды собранного над поверхностью хвостохранилищ, мг/л

Хвостохранилище (наименование профиля опробования)	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Формула Курлова
Предел обнаружения (мг/л)	0.0004	0.0005	0.01	0.02	0.01	0.01	0.5	
Барун-Нарын (ДХ1–ДХ5)	0.18–2.3 0.75	0.1–0.55 0.25	0.03–0.4 0.32	2.5–44 2.7	0.4–30 21.4	0.02–1.3 0.7	1–69 63	0.118HCO <sub>3</sub> 69SO <sub>4</sub> 30 Ca96
Барун-Нарын (ДХ6–ДХ10)	0.62–1.1 0.83	0.74–3.0 2.18	0.3–0.62 0.51	21–27 24.4	0.2–12 8.1	0.04–2.9 1.4	1.1–84 70	0.11HCO <sub>3</sub> 84SO <sub>4</sub> 12 Ca90
Барун-Нарын (ДХ16–ДХ20)	0.72–1.3 0.93	0.68–2.1 1.41	0.23–1.2 0.73	4.1–22 15.7	0.3–34 16.2	0.06–6 2.1	0.6–60 36	0.075HCO <sub>3</sub> 60SO <sub>4</sub> 34 Ca85
Зун-Нарын (ДХ11–ДХ15)	0.81–1.4 1.17	0.76–1.3 0.96	1.4–3.7 2.34	8.6–14 10.1	0.9–64 42.8	0.03–2 1.2	0.5–34 29	0.097SO <sub>4</sub> 64HCO <sub>3</sub> 34 Ca65Mg25

системой ShieldTorch. Измерения проводили в режиме “горячей плазмы” (мощность генератора плазмы 1580 Вт). Измерения проводились в сканирующем режиме (3 канала на массу, 0.05 с на канал, общее время сканирования масс-спектра – 55 с). Промывка между пробами – 50 с, между пробами и калибровочным стандартным раствором – 200 с. Для калибровки масс-спектрометра использовали многоэлементные стандартные растворы ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B (HIGH-PURITY STANDARDS, Charleston, USA), образец байкальской бутылированной воды (для Na, Mg, Si, S, Cl, K, Ca, (Suturin et al., 2003), а также растворов катионов (Na, Mg, K, Ca, Fe, Hg) и анионов (Si, P, S, Cl, Br, I), приготовленные смешением одноэлементных ИСП-МС стандартных растворов компании Inorganic Ventures (США): Na (Cat. No. MSNA-100PPM), Mg (Cat. No. MSMG-100PPM), K (Cat. No. MSK-100PPM), Ca (Cat. No. CGCA1), Fe (Cat. No. MSFE-100ppm), Hg (Cat. No. MSHGN-10PPM), Si (Cat. No. MSS1-100PPM), P (Cat. No. MSP-100ppm), S (Cat. No. CGS1), Cl (Cat. No. CGICCL1), Br (Cat. No. CGICBR1), I (Cat. No. CGICI1). Металлы и Si в стандартных растворах присутствовали в азотнокислой среде, S и P в форме серной ортофосфорной кислот соответственно, галогениды – в водном растворе аммонийных солей. Методика анализа позволяет определять в пробах воды одновременно 72 химических элемента, включая щелочные, щелочноземельные, редкие, редкоземельные, благородные, радиоактивные и др. Результаты анализа приведены в Приложении.

Для анализа анионного состава конденсата использовался метод ионной хроматографии. Анализ выполнен на хроматографе LC-20 Prominence в центре коллективного пользования “Геоспектр” ГИИ СО РАН, диапазон определения от 0.01 мг/л. Использована методика ЛИН СО РАН (Методика выполнения..., 2008).

Средний химический состав представлен в виде формулы Курлова, которая представляет собой псевдодробь, в числителе которой записываются анионы (в процентах количества вещества эквивалента) в порядке убывания их содержания. В знаменателе в таком же порядке располагаются катионы (Курлов, 1928).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Отходы переработки руд*

В табл. 1 приведен макрокомпонентный состав конденсационных вод. Представленные значения являются средними арифметическими из пяти проанализированных проб, отобранных на каждом профиле.

Установлено, что относительно более минерализован конденсат, собранный на Барун-Нарынском хвостохранилище, среднее значение общей минерализации составляет 101 мг/л. В анионном составе преобладает гидрокарбонат-ион, в катионном составе доминирует кальций. Другой химический состав имеют конденсационные воды на Зун-Нарынском хранилище. Здесь среди анионов преобладает сульфат-ион, гидрокарбонат имеет подчиненное значение. В катионном составе преобладает кальций и в значимых количествах присутствует магний. Общая минерализация конденсата в Зун-Нарынском хвостохранилище в среднем составляет 97 мг/л. Объем конденсата составлял 10–30 мл, поэтому рН измерить не удалось, лакмусовая бумажка показывала слабокислую среду.

В табл. 2 приведены содержания халькофильных элементов. В числителе приведены минимальные и максимальные содержания, средние содержания металлов, установленные в конденсационных водах, приведены в знаменателе.

**Таблица 2.** Содержание халькофильных металлов в конденсате, собранном над поверхностью хвостохранилищ, мкг/л

Хранилище (наименование профиля опробования)	Mn	Fe	Zn	Cu	Pb	Ni	Co	Cr	Cd
Предел обнаружения, мкг/л	0.02	1	0.9	0.3	0.03	0.03	0.001	0.1	0.003
Барун-Нарын (ДХ1–ДХ5)	$\frac{1.3-6.9}{4.5}$	$\frac{36-350}{127}$	$\frac{3.7-14.9}{6.02}$	$\frac{0.51-1.71}{1.29}$	$\frac{0.7-2.8}{1.23}$	$\frac{0.55-0.97}{0.71}$	$\frac{0.05-0.57}{0.28}$	$\frac{0.75-0.87}{0.83}$	$\frac{0.03-0.14}{0.08}$
Барун-Нарын (ДХ6–ДХ10)	$\frac{6.0-10.6}{8.5}$	$\frac{55-123}{100}$	$\frac{6.9-31}{23.4}$	$\frac{3.0-47}{15.82}$	$\frac{2.9-23}{8.1}$	$\frac{1.08-1.84}{1.43}$	$\frac{0.13-0.49}{0.32}$	$\frac{1.02-1.2}{1.15}$	$\frac{0.1-0.43}{0.28}$
Барун-Нарын (ДХ16–ДХ20)	$\frac{40-530}{432}$	$\frac{59-490}{269}$	$\frac{45-680}{325}$	$\frac{12.2-210}{104}$	$\frac{2.0-16.4}{5.6}$	$\frac{3.7-10.4}{5.4}$	$\frac{0.45-10.8}{4.8}$	$\frac{0.66-1.52}{0.93}$	$\frac{0.62-12.4}{7.34}$
Зун-Нарын (ДХ11–ДХ15)	$\frac{1050-3500}{2052}$	$\frac{880-3500}{1942}$	$\frac{690-2400}{1352}$	$\frac{240-820}{476}$	$\frac{1.5-2.9}{2.1}$	$\frac{10.2-30.0}{18.4}$	$\frac{10.6-30.0}{18.3}$	$\frac{0.73-1.01}{0.79}$	$\frac{13.3-45.0}{25.2}$

Примечания. В каждой точке наблюдения отобрано и проанализировано 5 проб конденсата.

Наблюдается значительная дисперсия в распределении металлов в пробах, отобранных в разных частях Барун-Нарынского хвостохранилища, различия в содержаниях на отдельных участках достигают более двух математических порядков. В наиболее высоких концентрациях обнаружены такие химические элементы как марганец, железо, цинк и медь. На Барун-Нарыньском хранилище конденсат характеризуется наиболее высокими содержаниями железа, а на Зун-Нарыньском хранилище в конденсате доминирует марганец. На этом хранилище в конденсате присутствуют в значительно более высокой концентрации и другие металлы. Содержание марганца, железа и цинка достигает значений более 1 мг/л. Обнаружена высокая концентрация таких тяжелых металлов как никель, кобальт, свинец, кадмий. Несомненно, высокие концентрации этих химических элементов связаны с окислительным разложением остаточной сульфидной минерализации.

В конденсационной влаге в значительном количестве обнаруживаются литофильные химические элементы – алюминий, кремний, фосфор, стронций и литий. Очень высокая концентрация алюминия установлена в конденсационной влаге, собранной над Зун-Нарыньским хвостохранилищем. Здесь его содержание в среднем составляет 4320 мкг/л, изменяясь в интервале 2100–7400 мкг/л. А относительно более высокие содержания кремния и фосфора установлены в конденсационной влаге, собранной над Барун-Нарыньским хвостохранилищем (рис. 4). Их средние концентрации соответственно составляют 165 и 44 мкг/л, тогда как на Зун-Нарыньском хвостохранилище их концентрация составляет соответственно 148 и 23 мкг/л. Концентрация стронция и лития на Зун-Нарыньском хранилище составляет 19.5 и 19.2 мкг/л со-

ответственно, а на Барун-Нарыньском хранилище всего 9.5 и 1.9 мкг/л (Приложение, табл. 1).

В конденсационных водах обнаружены относительно высокие содержания редкоземельных элементов. Суммарное содержание лантаноидов в конденсационных водах Зун-Нарыньского хвостохранилища по пяти пробам составляет от 0.479 до 18.133 мкг/л, в среднем 7.634 мкг/л. В конденсационных водах Барун-Нарыньского хвостохранилища содержание меньше. По пятнадцати пробам среднее содержание составляет 0.401 мкг/л, при минимуме – 0.126 мкг/л и максимуме – 1.086 мкг/л. Для сравнения укажем, что суммарное содержание РЗЭ в Байкале, в пределах водосбора которого находится рассматриваемая территория, составляет 0.00585 мкг/л (Suturin et al., 2003).

#### Отходы добычи руд

Над отходами добычи пробы конденсата удалось собрать только в 9 случаях из 15 предпринятых попыток. Основной причиной явилась интенсивная, глубоко проникающая трещиноватость и большой размер кусков пород, на которых устанавливались конденсаторы. На породах сложенных глыбовым материалом зона аэрации составляет несколько десятков метров, пространство между отдельными кусками пород и трещины заполнено воздухом, влага присутствует в небольшом количестве. Выпадающие атмосферные осадки подземным стоком удаляются за пределы мест складирования отходов. Потоки аэрозолей формируются только там, где накопились мелкие продукты выветривания пород. В табл. 3 представлен химический состав собранных проб конденсата.

Минерализация конденсационной воды изменяется от 8 до 99 мг/л, в среднем 43 мг/л.

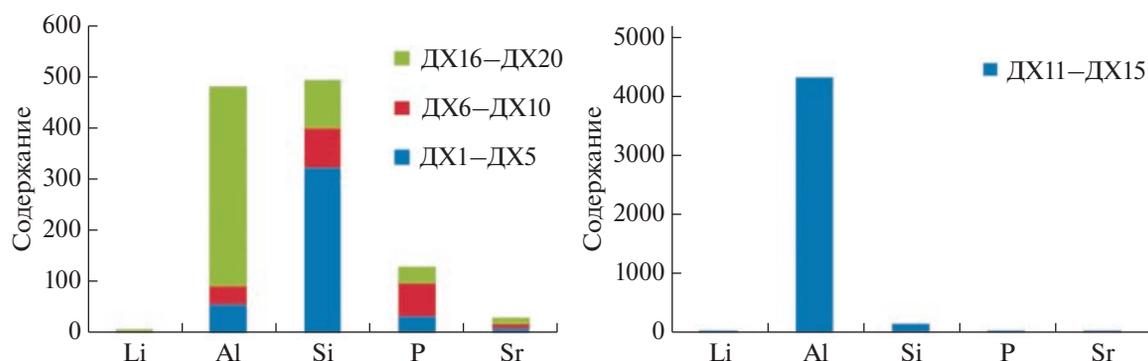


Рис. 4. Распределение содержания литофильных элементов в конденсационной влаге над хранилищами отходов переработки руд (мкг/л). Приведены средние содержания по 5 пробам.

В анионном составе обычно доминирует гидрокарбонат-ион. В отдельных пробах в относительно более высоких концентрациях обнаруживается сульфат-ион. В катионном составе чаще преобладает кальций. Вероятно, формирование химического состава этих вод, в основном, связано с выветриванием вмещающих оруденение горных пород.

Микроэлементный состав вод, в большинстве отобранных проб, формируется за счет экзогенного разрушения горных пород, содержания относительно не высокие (табл. 4; Приложение, табл. 1). Но в отдельных пробах концентрация этих элементов возрастает до значений сопоставимых с конденсатом, собранном над отходами переработки руд. В этом случае, вероятно, микроэлементы поступают в аэрозоли под воздействием разложения сульфидной минерализации.

В разных частях отходов добычи содержание тяжелых металлов изменяется в значительных пределах, что характеризует неравномерность распределения в них рудной минерализации. В целом наблюдаются относительно более высокие содержания тяжелых металлов в южной части вскрышных пород. Содержание их коррелирует с концентраци-

ей железа и серы, на основании чего можно предположить, что возрастание концентрации этих элементов связано с окислением пирита. Одновременно с увеличением концентрации указанных микроэлементов возрастает содержание алюминия, кремния, фосфора. Их концентрация в конденсате даже превышает содержания железа (рис. 5). В конденсате установлены их максимальные концентрации, достигающие соответственно 3100, 1130, 260. Содержание этих элементов в конденсате увеличивается вследствие химического выветривания пород в кислой среде. Их подвижность в газовой фазе выше, чем тяжелых металлов, миграция которых связана с разложением сульфидной минерализации.

Представленные материалы показывают, что над отходами добычи формируются аэрозоли водных растворов, в основном, малой минерализации, в которых в микроэлементном составе в большинстве случаев доминируют алюминий, фосфор, кремний, железо и цинк (рис. 5). Интенсивность поступления в атмосферу этих элементов в разных частях хранилища изменяется в значительных пределах.

Таблица 3. Макрокомпонентный состав конденсационных вод над отходами добычи, мг/л

Наименование профиля опробования, (количество проб)	pH	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Формула Курлова
ОД1–ОД5 (3)	4.6–7.6	1.06–1.68	0.24–0.63	0.42–0.69	0.75–3.4	2.91–4.14	1.24–1.89	0.8–10.5	0.015SO <sub>4</sub> 39HCO <sub>3</sub> 39Cl22
	6.2	1.47	0.42	0.58	1.71	3.55	1.57	4.5	Na46Mg23Ca 23
ОД6–ОД10 (4)	н.и.	1.1–10.3	0.9–1.7	0.68–3.5	2.1–9.2	5.2–19.5	1.9–12.5	6.4–36.3	0.053HCO <sub>3</sub> 45SO <sub>4</sub> 35Cl20
		3.9	0.83	2.0	5.7	12.0	5.1	19.7	Ca49Na30Mg12
ОД11–ОД15 (2)	н.и.	2.7–5.5	0.27–1.41	2–3.1	3.1–14.1	5.25–27.3	4.9–6.7	7.8–35.6	0.063HCO <sub>3</sub> 41SO <sub>4</sub> 39Cl19
		4.1	0.84	2.55	8.6	16.3	5.8	21.7	Ca58Na24

Примечания. Н.и. – не измерялась.

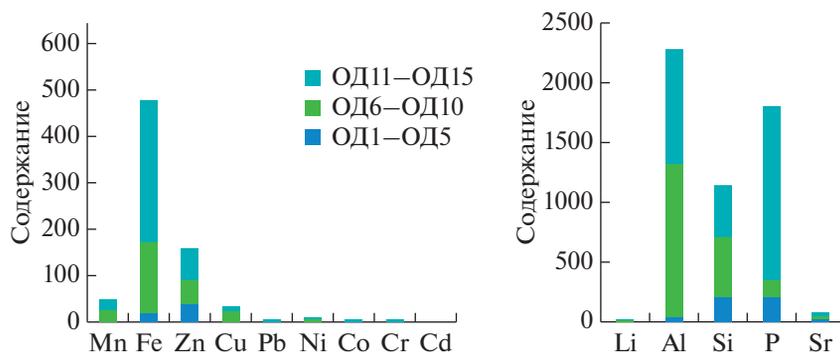


Рис. 5. Гистограмма с накоплением средних содержаний халькофильных и литофильных химических элементов в конденсационных водах над отходами добычи руд (мкг/л). Условные обозначения: ОД1–ОД5, ОД6–ОД10, ОД11–ОД15 – наименования профилей.

### Снежный покров

Химический состав снежного покрова изучался дважды. В январе 2022 г. были отобраны пробы снега выпавшего накануне опробования, схема опробования приведена на рис. 1. Снег не был загрязнен пылью. На Барун-Нарынском хвостохранилище отобрано 7 проб снега, на Зун-Нарынском хвостохранилище 5 проб. Места опробования снега располагались в районе размещения пробоотборников конденсационной влаги (см. рис. 1). В табл. 5 приведен его макрокомпонентный состав.

Общая минерализация выпавшего снега на территории хвостохранилищ изменяется в интервале 0.017–0.057 г/л. Снег в пределах Барун-Нарынского хвостохранилища относительно более минерализован, чем в Зун-Нарынском хранилище. Наиболее высокая минерализация снега отмечается в пробе с наиболее высоким содержанием сульфат-иона. В Зун-Нарынском хвостохранилище отмечается относительно более высокое содержание фторид-иона. В основном, в анионном составе преобладает гидрокарбонат-ион, в катионном – кальций. В пробах снега, отобранных с поверхности песков мощностью 8–9 м, во-

ды кислые, а в пробе, отобранной на дне хранилища, откуда пески вывезены на фабрику вторичной переработки – нейтральная (СХ-4).

Содержание тяжелых металлов в снежном покрове, опробованном в разных частях хвостохранилищ, изменяется в значительном диапазоне концентраций (табл. 6). Средние содержания могут различаться более чем на порядок. В Барун-Нарынском хранилище наблюдаются наиболее высокие концентрации железа, тогда как в Зун-Нарынском хранилище преобладает концентрация марганца, здесь в снеге фиксируется комплексный ореол тяжелых металлов. Установленные закономерности указывают на то, что химический состав свежеснега формируется за счет потока аэрозолей из подстилающей толщи песков. В разных частях хвостохранилищ микроэлементный состав аэрозолей может существенно различаться (рис. 6). Наиболее интенсивный поток химических элементов в атмосфере формируется над песками, где находятся кислые поровые воды. В этом случае снег обогащается не только тяжелыми металлами, но и алюминием, литием, кремнием, фосфором. Наибольший вклад в формирование ореола загрязнения воздуха дают части хво-

Таблица 4. Средние содержания тяжелых металлов в конденсате, собранном над отходами добычи, мкг/л

Место отбора, количество определений	Mn	Fe	Zn	Cu	Pb	Ni	Co	Cr	Cd
ОД1–ОД5, (3)	3.2–10.5 5.9	19.0–52.0 34.6	48.0–123 74.6	4.1–7.1 5.3	0.56–2.1 1.08	0.9–1.7 1.2	0.06–0.13 0.09	0.28–0.49 0.38	0.09–0.44 0.22
ОД6–ОД10, (4)	24.0–71.0 37.5	159–620 307.5	66–144 96.0	17.1–61.0 31.5	0.76–2.5 1.67	3.9–29.0 10.6	0.74–7.3 3.08	0.44–1.05 0.75	0.23–1.29 0.66
ОД11–ОД15, (2)	18.2–73.0 45.6	520–720 620	58–240 149	28.0–35.0 31.5	1.28–1.34 1.31	2.2–6.7 4.4	1.1–4.0 2.6	0.7–1.55 1.12	0.4–1.19 0.79

Примечания. В табл. приведены содержания микроэлементов в пробах по профилям, обозначенным на рис. 2.

Таблица 5. Макрокомпонентный состав снега хвостохранилищ, мг/л

Хвостохранилище	pH	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Формула Курлова
Барун-Нарын (CX1–CX3)	4.5–6.4 5.7	0.14–0.33 0.24	2.19–3.28 2.63	0.28–3.28 0.32	4.0–12.0 27.6	3.78–24.86 10.98	2.84–4.25 3.5	0.21–0.34 0.26	0.6–18.9 12.6	$\frac{0.043\text{HCO}_3.44\text{SO}_4.39\text{Cl}17}{\text{Ca}61\text{Mg}36}$
Барун-Нарын (CX4)	7.1	0.3	3.65	0.31	4.0	4.11	3.97	0.37	18.3	$\frac{0.036\text{HCO}_3.56\text{Cl}21\text{SO}_4.16}{\text{Mg}57\text{Ca}38}$
Барун-Нарын (CX5–CX7)	6.1–6.6 6.4	0.06–0.56 0.23	1.22–2.43 1.9	0.1–0.9 0.4	4.0	1.15–5.1 2.85	2.8–3.97 3.39	0.1–0.12 0.11	7.3–16.5 12	$\frac{0.025\text{HCO}_3.56\text{Cl}28\text{SO}_4.17}{\text{Ca}53\text{Mg}42}$
Зун-Нарын (CX10–CX12)	6.1–6.4 6.2	0.11–0.15 0.13	1.22–1.34 1.3	0.07–0.21 0.12	3.01–4.01 3.41	2.15–3.45 3.02	2.27–3.69 3.03	0.26–0.39 0.32	6.7	$\frac{0.018\text{HCO}_3.44\text{Cl}33\text{SO}_4.22}{\text{Ca}57\text{Mg}38}$

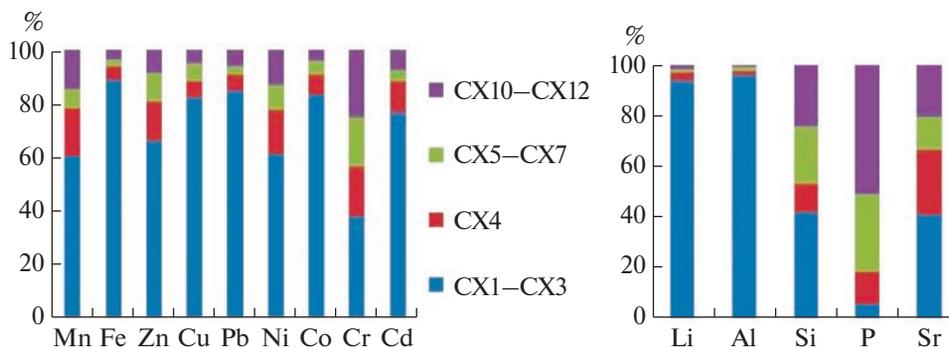


Рис. 6. Нормированное с накоплением распределение халькофильных и литофильных химических элементов в снежном покрове хранилищ переработки руд.

стохранилищ, где складированы относительно свежие порции отходов переработки руд. В этих местах в снеге обнаруживаются не только высокие содержания железа и марганца, но и свинца, меди, кобальта, кадмия, цинка (Приложение, табл. 2).

Второй раз химический состав снежного покрова изучался в конце марта. Было отобрано 22 пробы снега на площади 38 км<sup>2</sup> (рис. 3). Пробы были отобраны как вблизи хранилищ, так и на значительном удалении от них. Снежный покров в это время несет в себе интегральную нагрузку воздействия хранилищ за длительный промежуток времени.

Общая минерализация снега достигает сотен мг/л, которая коррелирует с содержанием сульфат-иона (рис. 7). Наиболее высокая минерализация снега установлена в долине реки Мыргеншено, куда стекают ручьи, дренирующие отходы добычи руд. Из-за высокой минерализации они не замерзают в холодный период года. Происходит испарение воды, с паром в атмосферу попадают растворенные вещества, которые в конечном итоге попадают в снег на окружающей террито-

рии. Второй локальный центр с высоким содержанием растворенных веществ установлен г. Закаменск. Снег, собранный в этом месте, наряду с сульфатом-ионом, содержит в своем составе значительное количество пыли. Ее количество в пробе снега достигает 23 г (рис. 8). Необходимо отметить, что городская территория ранее подвергалась заливанию при размыве насыпного хвостохранилища, располагавшегося в юго-восточной части этого поселения. Высокое содержание пыли в снеге установлено в пробах, отобранных в местах складирования отвалов штольни, отходов разработки россыпи вольфрамита, котельной и других сооружений фабрики.

Частично пыль поступает в снег в результате ветряного переноса с участков, почвенный покров которых нарушен при проведении подготовительных и горных работ. Сюда относятся многочисленные автомобильные дороги, дамбы, и прочие техногенные образования.

В основной массе проб снега установлена слабокислая и нейтральная среда (рис. 8). Значения рН меньше шести определены в снеге, отобранном в районе разгрузки рудничных вод из штоль-

Таблица 6. Содержание тяжелых металлов в снежном покрове обследованных хвостохранилищ, мкг/л

Место отбора, количество определений	Mn	Fe	Zn	Cu	Pb	Ni	Co	Cr	Cd
CX1–CX3, (3)	47–320 148	37–2700 948	23–340 134	4.7–140 51	2.6–77 28	1.4–10.3 4.6	0.28–12.3 4.54	0.48–2.5 1.2	0.19–5.2 2.0
CX4	46 ± 5%	53 ± 5%	30 ± 5%	4 ± 5%	1.9 ± 5%	1.29 ± 5%	0.39 ± 5%	0.57 ± 6.8%	0.3 ± 8.4%
CX5–CX7, (3)	12.4–21 17.2	18.4–46 31	9.5–30 21.5	0.74–9.9 3.9	0.64–1.79 1.1	0.65–0.72 0.68	0.13–0.37 0.27	0.54–0.66 0.6	0.04–0.12 0.08
CX10–CX12, (3)	27–44 36	24–54 35	8.5–27 17.6	0.84–4.7 3.2	0.53–2.9 1.94	0.92–1.21 1.03	0.096–0.38 0.22	0.57–0.88 0.8	0.05–0.34 0.19

Примечания. В точке наблюдения CX4 основная масса песка вывезена на обогатительную фабрику. В этой строке представлена концентрация химических элементов и ошибка измерения определяемых параметров.

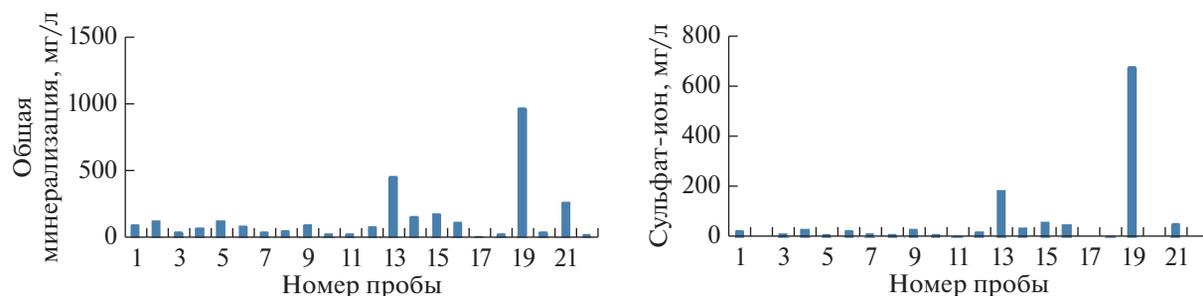


Рис. 7. Распределение общей минерализации и содержания сульфат-иона в пробах снега. Схема опробования приведена на рис. 3.

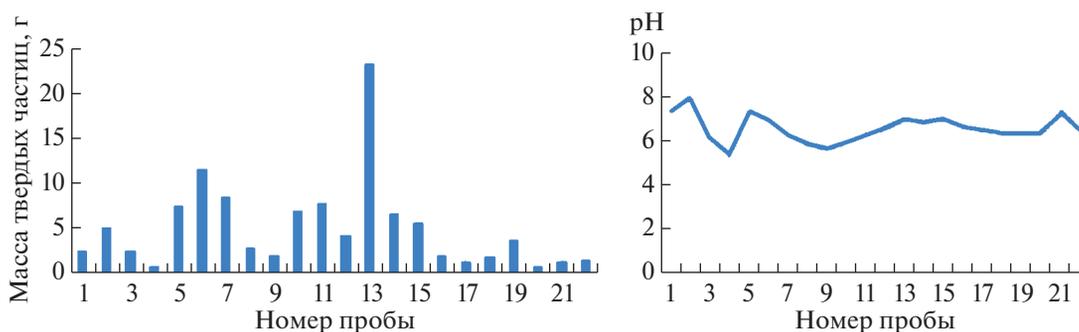


Рис. 8. Распределение содержания пыли и значений pH в снеге. Схема опробования приведена на рис. 3.

ни “Западная” и в долине ручья от обогащательной фабрики, где ранее был складирован сульфидный концентрат.

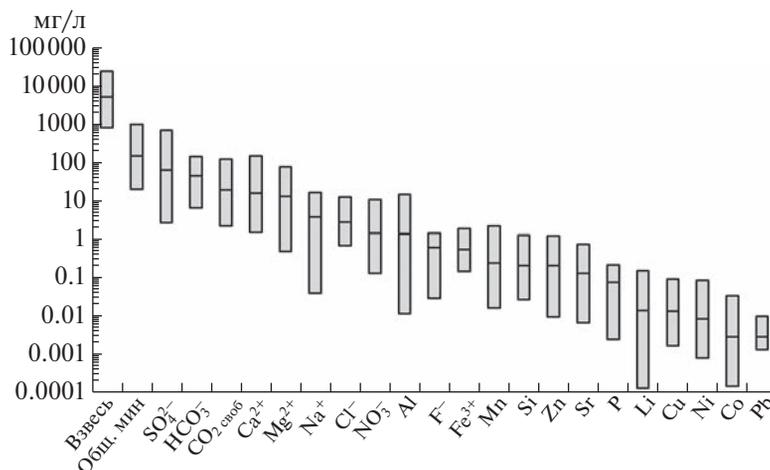
В целом, снег в обследованном районе характеризуется большим разнообразием растворенных веществ. На рис. 9 представлены диапазон изменения и средние содержания компонентов с наиболее высокими содержаниями. Данные представлены в логарифмическом масштабе. Общая минерализация снега, в среднем, составляет 148 мг/л. Среди анионов доминирует сульфат-ион, его концентрация в пробах снега, в среднем, достигает 63 мг/л. Наблюдается значительная дисперсия его концентрации, максимальное содержание превышает семь сотен мг/л, а минимальные составляют всего 2–3 мг/л. Концентрация гидрокарбонат-иона в среднем 44 мг/л. Диапазон изменения его содержания меньше, чем у сульфат-иона. Значительное количество продуктов диссоциации угольной кислоты присутствует в форме свободного углекислого газа, средняя концентрация составляет 19 мг/л, максимальная достигает 119 мг/л. Возрастание доли свободного углекислого газа обусловлено кислой средой, установившейся в снеговом покрове под воздействием переноса паров серной кислоты от хранилищ и техногенных водоемов воздушными потоками.

В снежном покрове исследуемого района обнаружены очень высокие содержания алюминия, ко-

торые в отдельных пробах достигают значений более 10 мг/л, в среднем его концентрация составляет 1 мг/л. В снеге зафиксированы также высокие содержания железа, марганца, кремния, цинка и стронция. Их средние содержания более 100 мкг/л. Концентрация фосфора, в среднем, составляет 60 мкг/л. Другие микроэлементы содержатся в снежном покрове, в среднем, в концентрации десять и менее мкг/л (Приложение, табл. 3). Диапазон изменения концентрации микроэлементов в проанализированных пробах снега составляет два-три математических порядка.

*Закономерности миграции токсичных элементов от хранилищ отходов добычи и переработки вольфрам-молибденовых руд в атмосферу*

Как показали исследования, над поверхностью хвостохранилищ формируется слой загрязненной атмосферы, в составе которого присутствуют высокие содержания растворов солей серной, угольной и других минеральных кислот. В составе конденсационной влаги установлены высокие содержания халькофильных и литофильных элементов. Высокие содержания первой группы элементов в составе потоков испаряющейся влаги вполне ожидаемы, так как в хвостах переработки вольфрам-молибденовых руд присутствуют значительные концентрации остаточной сульфид-

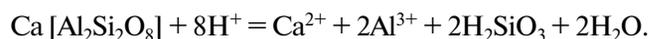


**Рис. 9.** Содержание компонентов в снежном покрове территории, подверженной воздействию хранилищ отходов добычи и переработки вольфрам-молибденовых руд. Условные обозначения: столбиками показан диапазон изменения концентрации компонента, чертой внутри столбика указаны средние содержания.

ной минерализации. Пирит является наиболее распространенным минералом среди сульфидов, его содержание в хвостах переработки руд может достигать 3.1 вес. %. Известно, что при его окислении образуется серная кислота (Плюснин, Гунин, 2001; Смирнова, Плюснин, 2013). При длительном хранении в толще песков сформировалась кислая среда (рН 1.8–3.4), в растворе накопились разнообразные продукты разложения сульфидной минерализации и горных пород. Так в водной вытяжке песков общая минерализация растворов достигает 3.5 г/л, содержание сульфат-иона – 2.1 г/л, железа – 160 мг/л, цинка – 11 мг/л (Плюснин, Дабаева, 2018). В кислой среде происходит активное разложение полевого шпата, кальцита, флюорита, апатита. В поровых водах с помощью лизиметров нами установлены аномально высокие концентрации алюминия – до 94.7 мг/л; фтора – до 21.7 мг/л; кремния – до 12.5 мг/л. Эти концентрированные растворы по капиллярам могут перемещаться к поверхности земли даже в зимнее время (Птицын, 1998). При испарении влаги часть из них высаживается на поверхности в виде разнообразных экзогенных минералов. Другая часть остается в составе пара, который постепенно рассеивается ветром, в результате чего формируется ореол загрязнения воздушной среды над хранилищами отходов и окружающей их территории.

В составе пара обнаруживается высокая концентрация алюминия. Его необычайно высокая миграционная способность в воздушной среде, по нашему мнению, связана с тем, что он накапливается до очень высоких концентраций в поровых водах. Его концентрирование происходит за счет интенсификации разложения полевых шпатов

в кислой среде. Реакцию разложения можно представить на примере анортита следующей схемой:



В процессе разложения полевых шпатов в поровых водах, совместно с алюминием, возрастает концентрация кремния и кальция, в результате содержание этих элементов в конденсационных водах увеличивается.

Высокая концентрация марганца в потоках аэрозолей, связана с тем, что для вольфрамовых месторождений характерно присутствие этого элемента в виде минерала родохрозит, который встречается в виде жил. В кислой среде хвостохранилищ происходит разложение этого минерала, и марганец переходит в раствор. По такому же механизму формируется и некоторая часть железа в поровом растворе, так как в руде изначально присутствует сидерит.

Известно, что геохимические аномалии в снежном покрове отражают состояние атмосферы, суммируя воздействие природных и техногенных факторов (Трофимов и др., 2006). Снежный покров отражает контуры аэрогенного загрязнения за период своего существования и позволяет судить о динамике происходящих процессов. Химический состав талого снега формируется в результате поступления с осадками различных химических элементов, поглощения снежным покровом газов, водорастворимых аэрозолей и взаимодействия со снеговым покровом твердых частиц, оседающих из атмосферы. При этом, если количество выпадающего со снегом твердого осадка характеризует загрязненность территории, то фильтрат талого снега отражает степень загрязнения воздушного бассейна наиболее растворимыми формами элементов (Белозерцева, 1999). Загрязняющие вещества

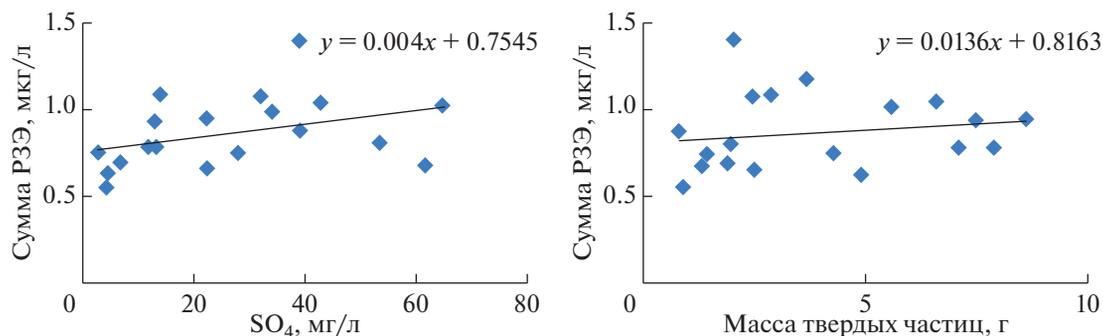


Рис. 10. Зависимость содержания РЗЭ в талой воде от количества сульфат-иона и взвешенных веществ.

до начала весеннего миграционного цикла остаются законсервированными в снежном покрове, поэтому химический анализ снега позволяет предсказать состав будущих мигрантов в составе поверхностных вод.

Вероятно, значительная часть компонентов талых вод поступает за счет десорбции компонентов сорбированных на взвеси. Как показали наши исследования, сорбция микроэлементов происходит при взаимодействии поровых растворов с вновь образующимися твердыми фазами. Это наглядно проявляется при сравнении конденсационных вод Барун-Нарынского и Зун-Нарынского хвостохранилищ. В первом хранилище за длительный период времени сформировались экзогенные твердые фазы с активной поверхностью. Конденсационные воды здесь содержат значительно меньше микроэлементов, так как они удаляются за счет сорбции твердыми продуктами выветривания, которые присутствуют в песках. Вторичная переработка вольфрам содержащих песков проводится с использованием большого количества воды. В технологическом процессе тонкие взвеси вымываются из песков, поэтому в поровых водах Зун-Нарынского хвостохранилища сорбционные процессы проявляются слабо и микроэлементы присутствуют здесь в более высоких количествах.

Повышенные содержания РЗЭ в снежном покрове могут быть связаны с потоком аэрозолей из поровых вод и воздействием на химический состав процессов десорбции. На это указывают установленные корреляционные зависимости между концентрацией редкоземельных элементов и содержанием сульфатов, взвешенных веществ (рис. 10). Вероятно, поведение других микроэлементов в снежном покрове также подчиняется воздействию этих факторов.

Установленные закономерности поведения микроэлементов при формировании загрязнения атмосферы подтверждаются результатами обработки полученной информации факторным анализом. Были сформированы выборки результатов

анализа проб конденсата и снежного покрова, отобранного в марте. В выборку конденсата было включено 29 проб, в выборку снега 22 пробы. В обоих случаях пробы были проанализированы по 72 параметрам. Для расчетов использован метод главных компонент, реализованный в пакете программ Statistica. Для определения количества выделяемых компонент применялся критерий “каменистой осыпи”. Использовался ортогональный метод вращения варимакс, значимыми признавались корреляции при нагрузках более 0.7. Результаты факторного анализа представлены в табл. 7 и 8.

В конденсационных водах выделяется три группы элементов, находящихся в корреляционной зависимости. Эти ассоциации формируются при протекании трех процессов протекающих в поровых водах, которые приводят к растворению разных химических элементов. Формирование ассоциаций элементов, вероятно, связано с неоднородностью распределения рудной минерализации, карбонатных пород, алюмосиликатных и силикатных пород, заключенных в хранилищах отходов добычи и переработки руд. В силу этого микрокомпонентный состав поровых вод в различных местах хранилищ формируется под воздействием разных процессов, соответственно образуются разнообразные ассоциации с различной концентрацией химических элементов. Сформировавшиеся ассоциации химических элементов поровых вод наследуются аэрозольными потоками, выделяющимися в атмосферу, что и зафиксировано в конденсационных водах.

В снежном покрове установившиеся ассоциации элементов нарушаются, так как система усложняется. В снег попадает пыль, начинают протекать процессы сорбции, десорбции с участием твердой фазы. Меняется газовый состав, добавляются химические элементы из других источников загрязнения. В результате вымораживания возрастает минерализация растворов и происходит кристаллизация труднорастворимых соединений. Результаты исследования поведения

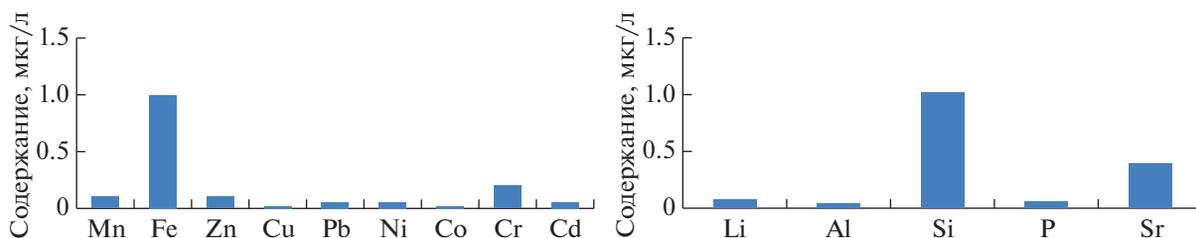


Рис. 11. Предельно допустимые концентрации микроэлементов в водоемах рыбохозяйственного назначения, мг/л (Приказ..., 2016).

микроэлементного состава снежного покрова методом факторного анализа приведены в табл. 8.

В снежном покрове в первом факторе отражается воздействие хранилищ отходов, которые в конденсационных водах проявляются в первом и втором факторах. Почти все химические элементы, которые составляли те ассоциации, проявляются здесь. Только в этом факторе нет алюминия, железа, кальция, и кремния. Эти элементы, вероятно, в снежном покрове образуют твердую фазу, первые два в виде гидроксидов, кальций кристаллизуется в виде кальцита, а кремний, вероятно, в виде глины. При таянии снега происходит частичное растворение гидроксида алюминия и десорбция некоторых лантаноидов, поэтому выделяется вторая ассоциация элементов. В третьем факторе, возможно, проявляется десорбция эле-

ментов с поверхности и частичное растворение пыли, которой в образцах снега очень много. В четвертом факторе, вероятно, проявляется антропогенное и техногенное загрязнение снежного покрова, так как пробы снега отбирались в пределах города.

Накопившиеся в снежном покрове токсичные элементы весной вместе с талыми водами попадают в реку Джиду, затем в реку Селенга и озеро Байкал, которые являются водоемами рыбохозяйственного назначения. Несомненно, эти потоки воды наносят вред биоте этих водоемов. На рис. 11 приведены предельно допустимые концентрации, установленные для вод этого типа водоемов.

Сравнение концентраций рассматриваемых элементов в талых водах с предельно допустимы-

Таблица 7. Ассоциации элементов и причина выделения факторов в конденсационных водах

№ фактора	Ассоциация элементов	Возможная причина выделения	Собственное значение фактора	Вес фактора, %
1	Li, Be, Mg, Al, S, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Y, Rh, Cd, REE, U	Поток аэрозолей из песков, где происходит окисление сульфидной минерализации, растворение кислыми водами карбонатов, алюмосиликатов.	30.2	42
2	B, Na, Si, P, Cl, Sr, I, Au	Воздействие выветривания силикатных пород	12.9	18
3	Ti, Cr, Nb, Bi, Th	Влияние кислотного разрушения устойчивых к выветриванию минералов (сфен, хромшпинелиды, торит и др.)	8.6	12

Таблица 8. Ассоциации элементов в снежном покрове

№ фактора	Ассоциация элементов	Возможная причина выделения	Собственное значение фактора	Вес фактора, %
1	Li, Be, B, Na, Mg, S, Ca, Mn, Co, Ni, Sr, Ru, Rh, Cd, I, Cs, Re, U	Воздействие хвостохранилищ, где протекают окислительные процессы	18.6	26
2	Al, La, Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu	Десорбция из взвеси гидроксида алюминия при таянии снега	13.8	19
3	Ti, V, Ga, Ge, Nb, Mo, Sb	Воздействие пыли	10.9	15
4	Cl, K, As, Au, Pb	Техногенное загрязнение снега	8.3	12

ми концентрациями в водоемах, показывают, что превышение последних может достигать 1–2 математических порядка. Таким образом, атмосферный перенос токсичных элементов оказывает негативное воздействие не только на состояние среды на окружающей территории, но и может воздействовать на рыбные ресурсы водотоков и водоемов, находящихся в регионе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что над хранилищами отходов горнодобывающих предприятий образуется постоянно существующий ореол загрязнения атмосферы. Главными факторами, определяющими миграцию различных токсичных химических элементов в воздушной среде, являются: близкое к поверхности залегание грунтовых вод, которое определяет присутствие капиллярной каймы поровых вод вблизи поверхности и соответственно выделение аэрозолей минерализованных вод в атмосферу; окислительное разрушение сульфидной минерализации; кислотное разложение пород. Экспериментальными исследованиями установлен качественный и количественный состав потоков аэрозолей. Наиболее высокими содержаниями в потоках характеризуются сульфат-ион и такие микроэлементы как алюминий, железо, марганец, цинк. Пылевое и аэрозольное загрязнение атмосферы в горнорудных районах не коррелируют друг с другом. Загрязнение атмосферы потоками аэрозолей часто происходит в результате процессов разложения в кислой среде различных минералов, накопленных на хвостохранилищах. Пылевое загрязнение атмосферы может проявляться в микроэлементном составе талых вод, так как при таянии снега происходит десорбция элементов с поверхности взвешенных частиц.

Загрязнение атмосферы отходами горнодобывающих предприятий оказывает влияние на экологическое состояние природной среды не только на окружающей территории, но и распространяется водными потоками далеко за пределы сформировавшихся ореолов загрязнения и может наносить вред рыбным ресурсам региона.

*Авторы выражают благодарность научному редактору статьи М.И. Дину и рецензентам за конструктивные замечания, которые позволили улучшить ее содержание.*

*Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту АААА-А21-121011890033-1. Геоэкологические риски и экстремальные природные явления Сибири и Дальнего Востока и проекта НОЦ “Байкал”. Частично финансирование было осуществлено из бюджета Республики Бурятия по проекту № 533.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аэрозоль и климат* (1991) Ред. К.Я. Кондратьева. Л., 541 с.
- Бортникова. С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. (2006) Геохимия техногенных систем. Новосибирск: Академическое изд-во “ГЕО”, 169 с.
- Бортникова и др. (2020) Гидрохимические и газовые аномалии на сульфидном хвостохранилище (Салаир, Кемеровская область). *Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами*. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 201–203.
- Дорошкевич С.Г., Смирнова О.К., Штарева А.В. (2017) Оценка загрязненности территории, дренируемой рудничными водами сульфидно-вольфрамового месторождения (Западное Забайкалье). *Экология и промышленность России*. 21 (6), 54–57.
- Курлов М.Г. (1928) Классификация Сибирских целебных минеральных вод. Томск: Физиотерапевтический институт в Томске, 73 с.
- Маркович Т.И., Птицын А.Б. (1998) Неконтролируемое кислотное выщелачивание тяжелых металлов из сульфидных отвалов. *Химия в интересах устойчивого развития*. 5, 349–354.
- Методика выполнения измерений массовой концентрации гидрокарбонат-, хлорид-, нитрит-, нитрат-, сульфат- и фосфат-анионов в питьевых, природных и очищенных сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, разработанная Лимнологическим институтом Сибирского отделения Российской академии наук, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96, ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Свидетельство № 10-08 от 21 февраля 2008 г., порядковый номер регистрации в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора 04416, регистрационный код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31.2008.04416.
- Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Приложение к приказу Минсельхоза России от 13 декабря 2016 г. № 552 (с изменениями на 10 марта 2020 г.). <https://docs.cntd.ru/>
- Плюснин А.М., Гунин В.И. (2001) Природные гидрогеологические системы, формирование химического состава и реакция на техногенное воздействие (на примере Забайкалья). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 137 с.
- Плюснин А.М., Дабаева В.В. (2018) Редкоземельные элементы в рудничных и поровых водах хвостохранилищ Джидинского и Бом-Горхонского ГОКов. *Подземные воды востока России (Материалы XXII Совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока)*. Иркутск: Изд-во ИЗК СО РАН, 384–388.
- Плюснин А.М., Дабаева В.В., Жамбалова Д.И., Перязева Е.Г., Ташлыков В.С. (2020) Редкие земли в поверхностных и подземных водах на территории размещения вольфрамдобывающего производства Забайкалья. *Геохимия*, 65(7), 711–728.
- Plyusnin A.M., Dabaeva V.V., Zhambalova D.I., Peryazeva E.G., Tashlykov V.S. (2020) Rare Earth Elements in Sur-

- face and Groundwaters in the Area of a Tungsten-Mining Enterprise in Transbaikalia. *Geochem. Int.*, **58**(7), 850-865.
- Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 № 552 “Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения” (Зарегистрировано в Минюсте России 13.01.2017 № 45203)
- Птицын А.Б. (1998) Особые свойства пленочных растворов и их роль в геохимических процессах. *Геохимия*. (12), 1291-1297.
- Птицын А.Б., Абрамова В.А., Маркович Т.И. (2009) Специфика криогеохимических процессов в зоне техногенеза. *Минералогия техногенеза*. **10**, 215-217.
- Сихинбаева Ж.С., Дайрабаева А.Ж. (2013) Изучение загрязнения окружающей среды аэрозолями. *Международный журнал экспериментального образования*. **11**, 241-243.
- Смирнова О.К., Плюснин А.М. (2013) Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 181 с.
- Смирнова О.К., Плюснин А.М., Хажеева З.И. (2013) Современное минералообразование в местах складирования отходов горнорудной промышленности. *Отчетственная геология*. **3**, 104-111.
- Чебыкин Е.П., Сороковикова Л.М., Томберг И.В., Воднева Е.Н., Рассказов С.В., Ходжер Т.В., Грачёв М.А. (2012). Современное состояние вод р. Селенги на территории России по главным компонентам и следовым элементам. *Химия в интересах устойчивого развития*. **20**(5), 613-631.
- Suturin A.N., Paradina L.F., Eпов V.N., Semenov A.R., Lozhkin V.I., Petrov L.L. (2003) Preparation and assessment of a candidate reference sample of lake Baikal deep water. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **58**(2), 277-288.
- Zychowski K.E., Wheeler A., Sanchez B., Harmon M., Steadman Tyler C.R., Herbert G., Lucas S.N., Ali A.-M., Avasarala S., Kunda N., Robinson P., Muttill P., Cerrato J.M., Bleske B., Smirnova O., Campen M.J. (2019) Toxic Effects of Particulate Matter Derived from Dust Samples Near the Dzhidinski Ore Processing Mill, Eastern Siberia, Russia. *Cardiovascular Toxicology*. **19**(5), 401-411.

## ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СНЕЖНОГО ПОКРОВА В РАЙОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

© 2023 г. В. А. Даувальтер<sup>a</sup>, \*, С. С. Сандимиров<sup>a</sup>, Д. Б. Денисов<sup>a</sup>,  
М. В. Даувальтер<sup>b</sup>, З. И. Слукровский<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН,  
Академгородок, 14а, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия

<sup>b</sup>Геологический институт Кольского научного центра РАН,  
ул. Ферсмана, 14, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия

\*e-mail: v.dauvalter@ksc.ru

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 27.05.2023 г.

Представлены результаты исследований химического состава снежного покрова территории промышленной разработки апатит-нефелинового месторождения, направленных на эколого-геохимическую оценку степени воздействия горнорудного предприятия на окружающую среду. Установлено, что снег исследуемой территории Хибин обогащен ионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  (в среднем 38 и 41 мкг-экв/л) и имеет характерное для атмосферных осадков приморских районов севера европейской части России соотношение главных ионов ( $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$  и  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ = \text{Mg}^{2+}$ ) и величину минерализации (от 1.7 до 6.4 мг/л). Среднее содержание общего азота и фосфора в снеге импактной зоны составляет 495 и 26 мкг/л соответственно, что в 3 и 5 раз больше, чем в фоновой зоне, что объясняется их поступлением в атмосферу в составе пылевых выбросов горнорудного предприятия. В снеге импактной зоны содержание органического вещества ( $\text{ХПК}_{\text{Mn}}$  и  $\text{C}_{\text{орг}}$  5.5 и 5.8 мг/л) примерно в 2 раза выше, чем в снеге фоновой зоны и в воде водных объектов Хибин. Вероятно, повышенное содержание органического вещества в снеге связано с поступлением из хвостохранилища органических веществ-реагентов, используемых при получении апатитового концентрата, а также интенсивным ростом одноклеточных зеленых водорослей *Chlamydomonas nivalis* (Bauer) Wille в условиях повышенного содержания соединений биогенных элементов и большой продолжительности светового дня. В снеге импактной зоны отмечены концентрации ряда тяжелых металлов (Zn, Mn, Cu, Cr, Pb, Cd), превышающие их содержание в воде водного объекта импактной зоны (13.4, 5.4, 3.8, 0.8, 0.65, 0.035 мкг/л соответственно). Эти металлы поступают в снег в составе пылевых выбросов рудника, а также загрязненных воздушных масс из промышленных регионов Евразии.

**Ключевые слова:** Арктика, Хибин, антропогенная нагрузка, качество вод, поверхностные воды

**DOI:** 10.31857/S0016752523120026, **EDN:** LYMR5B

### ВВЕДЕНИЕ

Мурманская область располагает огромнейшими запасами природных ресурсов, в том числе минеральных (Моисеенко и др., 2000). Здесь насчитывается более полусотни крупных месторождений различных видов минерального сырья. В настоящее время ведется добыча почти трех десятков полезных ископаемых, наиболее ценными из которых являются апатит-нефелиновые, медно-никелевые, железные, алюминиевые руды, а также сырье для получения редкоземельных элементов и редких металлов и многих ценных для промышленности компонентов. Имеются значи-

тельные запасы строительных материалов, облицовочного и поделочного камня.

Горнодобывающая и перерабатывающая промышленность является важнейшей отраслью экономики Мурманской области, и в то же время одним из наиболее мощных факторов антропогенного преобразования окружающей среды, в том числе природных вод (Кашулин и др., 2008). Качество окружающей среды на прилегающих территориях ухудшается в результате разработки месторождений полезных ископаемых. Последствия влияния техногенного воздействия горнодобывающих предприятий на природные воды обобщены в работах (Мироненко и др., 1988,

1989; Даувальтер, Кашулин, 2015; Кашулин и др., 2008, 2019; Jung, 2001; Lee et al., 2001; Jung, Thornton, 1996, 1997; Merrington, Alloway, 1994; Даувальтер, Даувальтер, 2019, 2020; Dauvalter et al., 2020). Ухудшение качества поверхностных вод обусловлено как поступлением загрязняющих веществ из поверхностных техногенных накопителей (пруды-отстойники, массивы отвальных пород и т.п.), так и нарушением естественного гидродинамического и гидрохимического режима поверхностных и подземных вод (Кашулин и др., 2008; Moiseenko et al., 1995). В отработанных горных пространствах происходят процессы, увеличивающие минерализацию и изменяющие химический состав природных вод. Рудничные стоки выносятся на поверхность соединения, являющиеся источниками загрязнения.

Одним из методов, позволяющих оценить степень техногенной нагрузки на окружающую среду, является мониторинг загрязнения атмосферных осадков. Для комплексной характеристики антропогенного воздействия, как правило, используется оценка загрязнения депонирующих сред, таких как донные отложения водоемов, почвы и снежный покров. Благодаря высокой сорбционной способности, снег накапливает в своем составе практически все вещества, поступающие в атмосферу. В связи с этим его можно рассматривать как репрезентативный индикатор загрязнения окружающей природной среды (Першина и др., 2021). Снежный покров отражает существующее загрязнение атмосферного воздуха, тогда как химический состав поверхностного слоя почв является суммирующим результатом геохимических особенностей материнской почвообразующей породы и биогеохимических процессов, происходящих в почве, а также многолетнее воздействие загрязнения атмосферы, колебания уровней загрязнения, связанные с изменениями технологического процесса, эффективностью пылегазоулавливания, влиянием метеорологических и других факторов. Например, ограничения, введенные в Китае вследствие пандемии, вызванной COVID-19, повлияли на уменьшение многих химических соединений в снеге Синьцзян-Уйгурского автономного округа за счет снижения интенсивности движения транспорта и промышленного производства (Wang et al., 2022). Снеговой покров слабо активен в химическом отношении, в нем практически не происходит химической трансформации веществ, следовательно, он может являться индикатором предшествовавшего загрязнения атмосферы и будущего загрязнения почвы и гидросферы.

Комплексные исследования химического состава снега и воды из озер, рек, ручьев в зоне влияния деятельности горно-обогатительного комбината “Олений ручей” были проведены впервые и затрагивают не только импактную зону пред-

приятия, но и фоновые районы, не подверженные прямому влиянию, что, несомненно, нагляднее показывает интенсивность антропогенного влияния на хрупкую арктическую горную экосистему. Ценность этих исследований заключается в том, что они фиксируют современные изменения химического состава воды в водных объектах, в разной степени подвергнутых влиянию нового горнорудного предприятия, история которого равна только десяти годам, то есть с момента начала разработки месторождения по настоящее время. Целью данных исследований является оценка степени воздействия нового горнорудного предприятия на биогеохимические процессы в снежном покрове.

Качество природных вод, подверженных влиянию деятельности ГОК “Олений ручей”, описано в ранее опубликованных статьях (Dauvalter et al., 2020; Даувальтер, Даувальтер, 2020; Даувальтер и др., 2021, 2022а). За десятилетнюю историю деятельности ГОК “Олений ручей” выявлена четкая достоверная тенденция к увеличению величины рН воды, минерализации, содержания главных ионов, нитрат-иона  $\text{NO}_3^-$  в поверхностных водах, а также увеличению содержания ряда микроэлементов (Sr, Cu, Mo, F), в несколько раз превышающие величину предельно допустимых концентраций вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов.

## РАЙОН ИССЛЕДОВАНИЯ

Подробное описание геологического строения и истории освоения апатит-нефелиновых месторождений Хибинского щелочного массива приводится в ранее опубликованных работах (Ферсман, 1968; Яковенчук и др., 1999; Барабанов и др., 1999; Даувальтер и др., 2022в; Dauvalter et al., 2022). Добыча и обогащение апатит-нефелиновых руд Хибин началось в 1929 г. с юго-западной части горного массива, когда был организован производственный трест “Апатит” (Барабанов и др., 1999). Разработка юго-восточной части Хибинского горного массива началась спустя полвека в 1978 г. рудником Восточный, который вел открытую добычу апатит-нефелиновых руд на Коашвинском и Ньоркпахкском месторождениях. Юго-западной границей месторождения Олений Ручей является разрабатываемое АО “Апатит” месторождение Ньоркпахк, в северо-восточном направлении месторождение выклинивается вместе с продуктивной толщей.

Акционерное общество “Северо-Западная Фосфорная Компания” (АО “СЗФК”) производит открытую разработку месторождения апатит-нефелиновых руд Олений Ручей с 2012 г., когда было завершено строительство первой очереди одноименного горно-обогатительного комбина-

та, выполнены пусконаладочные работы обогатительной фабрики и получены первые тонны апатитового концентрата. С 2017 г. началась добыча апатит-нефелиновой руды из подземного рудника. Сточные воды карьера и подземного рудника поступают в оз. Комариное и далее выносятся в юго-западную акваторию Умбозера. Река Тульйок в этой статье взята в качестве фонового объекта, химический состав которого сравнивается с тальми снеговыми водами импактной и фоновой зоны и оз. Комариное, более 10 лет подверженное влиянию рудничных стоков.

Абсолютные отметки рельефа местности апатит-нефелинового месторождения Олений ручей, расположенного в юго-восточной части Хибинского щелочного массива, находятся в пределах от +150 до +700 м, относительные превышения достигают 550 м. Вершины гор сглаженные, платообразные, покрыты мхами и лишайниками. Склоны гор крутые, до  $50^{\circ}$ – $60^{\circ}$ , изрезаны сетью ложин и ущелий, заросших мелким кустарником и редколесьем. Климат района субарктический, с продолжительной (октябрь–апрель) зимой и коротким (июнь–август) прохладным летом. Частые циклоны в зимнее время сопровождаются обильными снегопадами, продолжительными оттепелями, которые сменяются резким понижением температуры до  $-40^{\circ}\text{C}$ . Господствующими ветрами являются южные и юго-западные зимой и северо-западные – летом. Скорость ветра достигает 30–40 м/с, с порывами до 60 м/с. Глубина промерзания почвы составляет 0.7–1.6 м. Высота снежного покрова в долинах достигает 1–1.5 м, в ложбинах и понижениях рельефа до 3–5 м. Наибольшее количество осадков выпадает в марте, наименьшее – в июне и в августе, сумма осадков за год находится в пределах 850–1140 мм. Постоянный снежный покров устанавливается в конце октября, снег сходит в конце мая – начале июня. Для района месторождения характерны частые сходы лавин. Среднегодовая температура составляет  $+1.5$ – $2^{\circ}\text{C}$ , максимальная температура в июле  $22$ – $26^{\circ}\text{C}$ , минимальные температуры в январе–феврале  $-38$ ... $-42^{\circ}\text{C}$ . Число дней с отрицательной температурой воздуха достигает 240 (по данным архивных данных по метеостанции Зашеек, <https://rp5.ru/>).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Колонка снега по всей высоте снежного покрова дает представление о накоплении химических элементов за весь период от установления снежного покрова до момента отбора пробы. Обследуемой территории устойчивый снеговой покров сохраняется достаточно долго – в течение 6–7 месяцев. Не менее важно то, что отбор проб снега довольно прост и не требует сложного оборудования. Оценка антропогенного влияния на

качество снежного покрова в районе промышленной площадки ГОК “Олений ручей” и на территории водосбора озера Умбозера проведена в самом конце зимы 20–22 апреля 2021 г., поэтому химический анализ талого снега представляет интегральный результат всех процессов за длительную зиму, в том числе загрязнения атмосферы и выпадения загрязняющих веществ из атмосферы. Всего было проведено исследование снега на восьми станциях, четыре станции в импактной зоне и четыре на условно фоновой территории (рис. 1). Отбор снега производился с помощью снегоотборника, который представляет собой пластиковую трубу длиной 1 м и диаметром 11 см. Отбор керн проводился на всю мощность снега из ненарушенной стенки траншеи, выкапываемой от поверхности до почвенно-растительного слоя; почвенно-растительный материал удалялся из пробы. Три колонки снега отбирались с каждой станцией, которые затем объединялись в одну смешанную пробу. После таяния снега проводили фильтрование талой воды через мембранный фильтр Schleicher&Schuell с диаметром 47 мм и размером пор 0.45 мкм на фильтровальной установке Millipore с пластиковым фильтродержателем. Полученные после фильтрования пробы талой воды содержат растворенные формы микроэлементов, включая истинные растворы и коллоидные частицы минерального и биологического происхождения, проходящие через фильтр.

Все 8 станций отбора проб снега были условно разделены на импактную зону и фоновую территорию по 4 станции в каждой группе (рис. 1). Станции импактной зоны находятся вблизи горного предприятия, поэтому подвержены влиянию атмосферных выбросов его производств – поступлению в атмосферу пыли при производстве буровзрывных работ и операций по разгрузке-погрузке руды и пустой породы и с поверхности хвостохранилища. Горные породы Хибинского щелочного массива, в том числе и апатит-нефелиновая руда, содержат в своем составе минералы щелочных и щелочно-земельных металлов, а также других макро- и микроэлементов (Яковенчук и др., 1999), что сказывается на химическом составе снега в импактной зоне. Станции фоновой территории располагаются на некотором удалении от горнорудного предприятия в северном направлении, и влияние пылевых выбросов на них значительно меньше.

Химический состав талых снеговых вод анализировали в центре коллективного пользования (ЦКП) ИППЭС КНЦ РАН по единым методикам (Standard method..., 1999). В пробах определяли значения pH, электропроводности, содержание главных ионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), соединений биогенных элементов ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_{\text{общ}}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_{\text{общ}}$ , Si), показателей содержания ор-

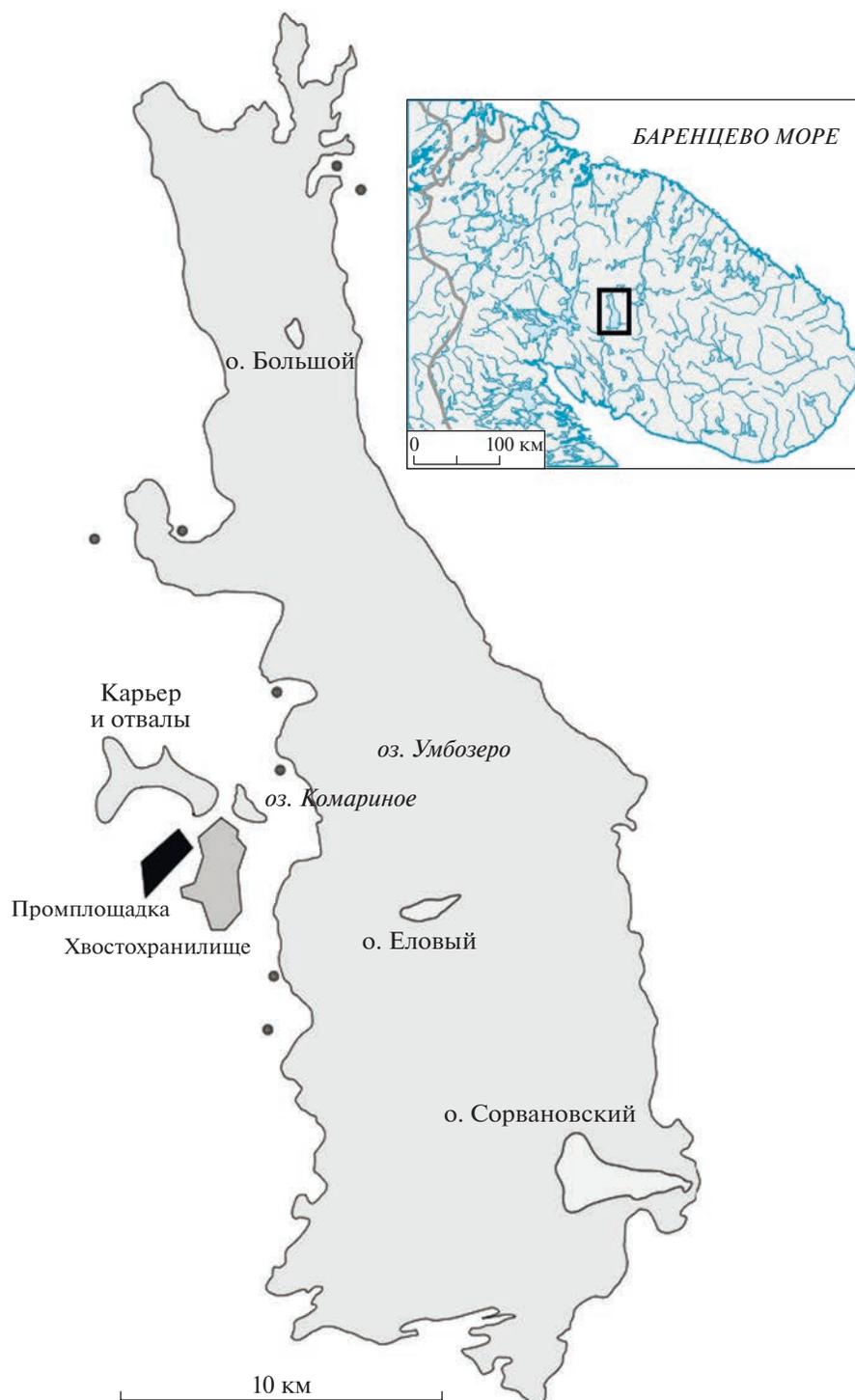


Рис. 1. Схема отбора проб снега в районе промышленной площадки ГОК "Олений ручей".

ганического вещества (цветность, перманганатная окисляемость, органический углерод  $C_{\text{орг}}$ ), концентрации микроэлементов (Al, Fe, Mn, Sr, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Cd, Pb). Концентрации микроэлементов определялись атомно-абсорбционным методом при аналитических условиях, рекомендованных фирмой-изготовителем (Perkin-Elmer):

Al, Fe, Ni, Cu, Zn, Mn, Sr на AAS Perkin-Elmer-5000 с графитовым атомизатором HGA-400; Co, Pb, Cr, Cd на AAS AAAnalyst-800 с зеemanовским корректором фона.

Для определения региональных особенностей химического состава снежного покрова было проведено сопоставление полученных результа-

тов со средневзвешенными концентрациями основных ионов и других гидрохимических показателей в атмосферных осадках фоновых участков Арктики, в том числе: станции фонового мониторинга Тикси (Обзор..., 2022), Ледовой базы ЛБ-35 (Семенец и др., 2017), расположенной на дрейфующей льдине (траектория дрейфа проходила от точки 81°27' N 115°19' E до точки 81°15' N 29°15' E), и Атлантического сектора Российского Заполярья (Семенец и др., 2017).

Для контроля качества измерений pH и главных ионов использовался специализированный компьютерный пакет ALPEFORM, включающий оценку баланса ионов, измеренной и расчетной электропроводности. Качество химико-аналитических работ ЦКП ИППЭС КНЦ РАН подтверждено хорошими результатами ежегодных международных верификаций (Intercomparison, 2016). Для лучшего представления полученного материала результаты химического анализа снега из импактной зоны и фоновой территории усреднялись.

Для классификации исследованных станций по химическому составу снежного покрова, а также для выявления связей между показателями был использован иерархический кластерный анализ (Romesburg, 1984), традиционно применяемый для интерпретации результатов геохимических исследований (Vanda et al., 2023). Кластеризация была произведена по принципу полной связи (метод “дальних соседей”) после выполнения стандартизации данных ( $\bar{x} = 0$ ;  $\sigma = 0$ ); мерой сходства послужили евклидовы расстояния. Для анализа были использованы все полученные данные о химическом составе талых вод (30 показателей) по 8 станциям. Верификация выделенных кластеров была осуществлена посредством итеративной процедуры к-средних Маккуина, локализирующей сгущения в многомерном пространстве из анализируемых признаков (MacQueen, 1965). Значимость различий между полученными кластерами определяли с помощью однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA), при этом для каждого кластера были вычислены основные описательные статистики (Lloyd, 1982).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения pH в атмосферных осадках зависят от содержания диоксидов углерода, серы и азота в атмосфере, и соответственно различных форм угольной, серной и азотной кислот в водном растворе. Диоксид углерода является постоянно присутствующим в атмосфере природным кислотообразующим веществом. При среднем содержании  $\text{CO}_2$  в атмосфере, равном 0.033%, концентрация  $\text{H}^+$  в равновесном водном растворе при 20°C составляет  $2.5 \times 10^{-6}$  моль/л, а pH соответственно будет равен 5.6 (Израэль и др., 1989). Это значе-

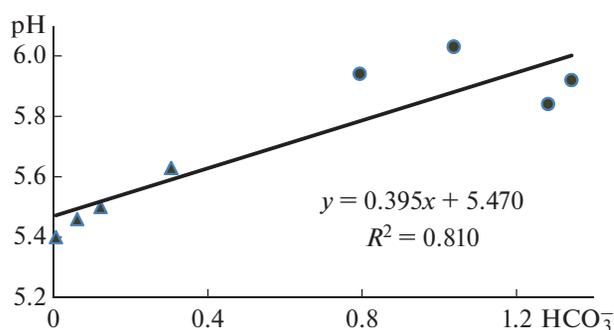


Рис. 2. Зависимость значений pH от концентраций  $\text{HCO}_3^-$  (мг/л) в воде после таяния снега импактной зоны (круги) и фоновой территории (треугольники).

ние pH должны иметь незагрязненные атмосферные осадки в отсутствие других примесей. Значение pH талой воды фоновой территории находится в диапазоне 5.40–5.63, т.е. близко к указанному значению для незагрязненной атмосферы. В импактной зоне величина pH талой воды увеличивается до 5.84–6.03, что является следствием влияния пылевых выбросов ГОК, содержащих минералы щелочных и щелочноземельных металлов. В природной воде ионы  $\text{HCO}_3^-$ , помимо растворения  $\text{CO}_2$ , образуются также в результате диссоциации гидрокарбонатов щелочных и щелочноземельных металлов, которые, увеличивая концентрацию  $\text{HCO}_3^-$ , ведут к уменьшению концентрации  $\text{H}^+$ , увеличению pH в сторону щелочной реакции, т.е. появлению ионов  $\text{OH}^-$  (Никаноров, 2001). С увеличением содержания гидрокарбонат-иона происходит рост значений pH (рис. 2). Подобная картина отмечена и для атмосферных осадков Мончегорского полигона в зоне влияния медно-никелевого комбината “Североникель”, г. Мончегорск, Мурманская область (Даувальтер и др., 2008). В воде водоема, принимающего стоки от рудников и хвостохранилища (оз. Комариное), происходит существенное увеличение величины pH до пограничного между нейтральным и слабощелочным (табл. 1).

Источником ионов угольной кислоты в природных водах, помимо растворения  $\text{CO}_2$ , являются карбонатные породы (известняки, доломиты), а также карбонатный цемент многих осадочных пород (Никаноров, 2001). Дополнительным источником поступления  $\text{HCO}_3^-$  в атмосферные осадки исследуемой территории являются пылевые выбросы горнорудного производства, например, встречаются разновидности рудного минерала апатита – карбонат-фторапатит  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4\text{CO}_3(\text{OH})]_3\text{F}$ , широко распространенного в апатито-нефелиновых породах, а также многочисленные залежи карбонатитов в Хибинах на западном берегу озера

**Таблица 1.** Средние значения pH, электропроводности ( $\chi$ , мкСм/см), содержания главных ионов и минерализации ( $\Sigma_{\text{ион}}$ , мг/л) в талой снеговой воде импактной зоны (1) и фоновой территории (2), в воде р. Тульйок (3) и оз. Комариное (4) и Хибинских озер (ХО) и озер восточной части Мурманской области (МО), средневзвешенные концентрации основных ионов в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья (АС), станции фоновый мониторинга Тикси (Ти) и Ледовой базы (ЛБ-35)

№№	pH	$\chi$	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	$\Sigma_{\text{ион}}$
1	5.93	10	0.54	0.11	0.95	0.36	1.11	0.83	1.34	5.3
2	5.50	5	0.26	0.05	0.37	0.17	0.12	0.42	0.82	2.3
3	6.90	32	0.72	0.08	6.32	1.31	17.0	1.74	0.83	28
4	7.44	219	17.8	1.6	23.3	8.4	53.6	35.6	3.9	153
ХО <sup>1</sup>	6.86	16	0.4	0.04	2.8	0.6	6.3	1.6	0.6	12
МО <sup>2</sup>	6.42	28	1.4	0.71	2.5	0.33	4.8	1.7	2.3	17
АС <sup>3</sup>	5.8	25	1.2	0.3	0.9	0.6	2.1	2.8	1.8	10.8
Ти <sup>4</sup>	5.8	31	0.6	0.34	2.6	0.64	2.44	2.69	5.17	16.3
ЛБ-35 <sup>3</sup>	5.87	7	0.46	0.08	0.32	0.06	0.96	0.17	0.66	3.1

Примечания. Источники: <sup>1</sup>– Даувальтер и др., 2022б; <sup>2</sup>– Кашулин и др., 2010; <sup>3</sup>– Семенец и др., 2017; <sup>4</sup>– Обзор..., 2022.

Умобозеро, т.е. в районе исследований (Яковенчук и др., 1999). Эта пыль с высоким содержанием карбонатов и может являться источником HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в атмосферных осадках. Содержание HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в снеге импактной зоны на порядок превышает содержание этого аниона в снеге фоновой территории (табл. 1, рис. 3). В воде водных объектов исследуемой территории HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> является преобладающим анионом, особенно для фоновой территории, и содержание этого аниона в воде увеличивается на порядок (табл. 1), в первую очередь, за счет поступления с водосборной территории из горных пород при их выветривании.

Как правило, атмосферные осадки обогащены ионами SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, которые в атмосфере находятся в виде аэрозольной серной кислоты (Никаноров, 2001). Атмосферные осадки, отобранные на исследуемой территории, не являются исключением. Концентрации SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в снеге (диапазон значений по всем станциям 0.29–1.09 мг/л) на фоновых площадках превышают концентрации HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, а в импактной зоне содержания этих двух анионов примерно равны, при этом среднее содержание сульфатов в импактной зоне увеличивается в 2 раза по сравнению с фоновой (табл. 1). Среднее содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в снеге исследуемой территории значительно меньше, чем в атмосферных осадках Мончегорского полигона и среднего значения SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, характерного для северных районов Европейской части страны (3.6 мг/л) (Никаноров, 2001; Даувальтер и др., 2008). Содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в снеге высокогорного альпийского ледника (Колле Гнифетти, Швейцарские Альпы, 4450 м над ур. м.)

начиная со второй половины 20-го века доходило до 1 мг/л (а также NO<sub>3</sub><sup>-</sup> до 0.5 мг/л), что в 4–5 раз выше, чем в начале века (Wagenbach et al., 1988), что говорит о глобальном увеличении содержания оксидов серы в атмосфере Северного полушария в течение 20-го века. В атлантическом секторе Российского Заполярья сульфаты являются преобладающим анионом (Семенец и др., 2017). Подобные содержания этого аниона выявлено на станции фоновый мониторинга Тикси (Обзор..., 2022), а в снеге ледовой базы (ЛБ-35), содержания на порядок меньше (Семенец и др., 2017), и они меньше, чем в снеге исследуемой фоновой территории (табл. 1).

Дополнительным источником поступления ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в атмосферные осадки на исследуемой территории являются многочисленные сульфидные минералы, содержащиеся в горных породах Хибин, например, сфалерит ZnS, халькопирит CuFeS<sub>2</sub>, халькозин Cu<sub>2</sub>S, и многие другие (Яковенчук и др., 1999). Содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в воде водных объектов увеличивается на один–два порядка за счет выветривания горных пород, содержащих сульфидные минералы (табл. 1), а в воде оз. Комариное содержание этого аниона приближается к преобладающему гидрокарбонат-иону (рис. 3). Согласно исследованиям (Раткин, 2002) концентрации SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в снежном покрове в импактной зоне комбината “Североникель” находятся в диапазоне от 0.6 до 10.7 мг/л, т.е. значительно больше, чем зафиксировано нашими исследованиями.

Формирование химического состава атмосферных осадков и снежного покрова в прибрежной зоне западного сектора Российской Арктики

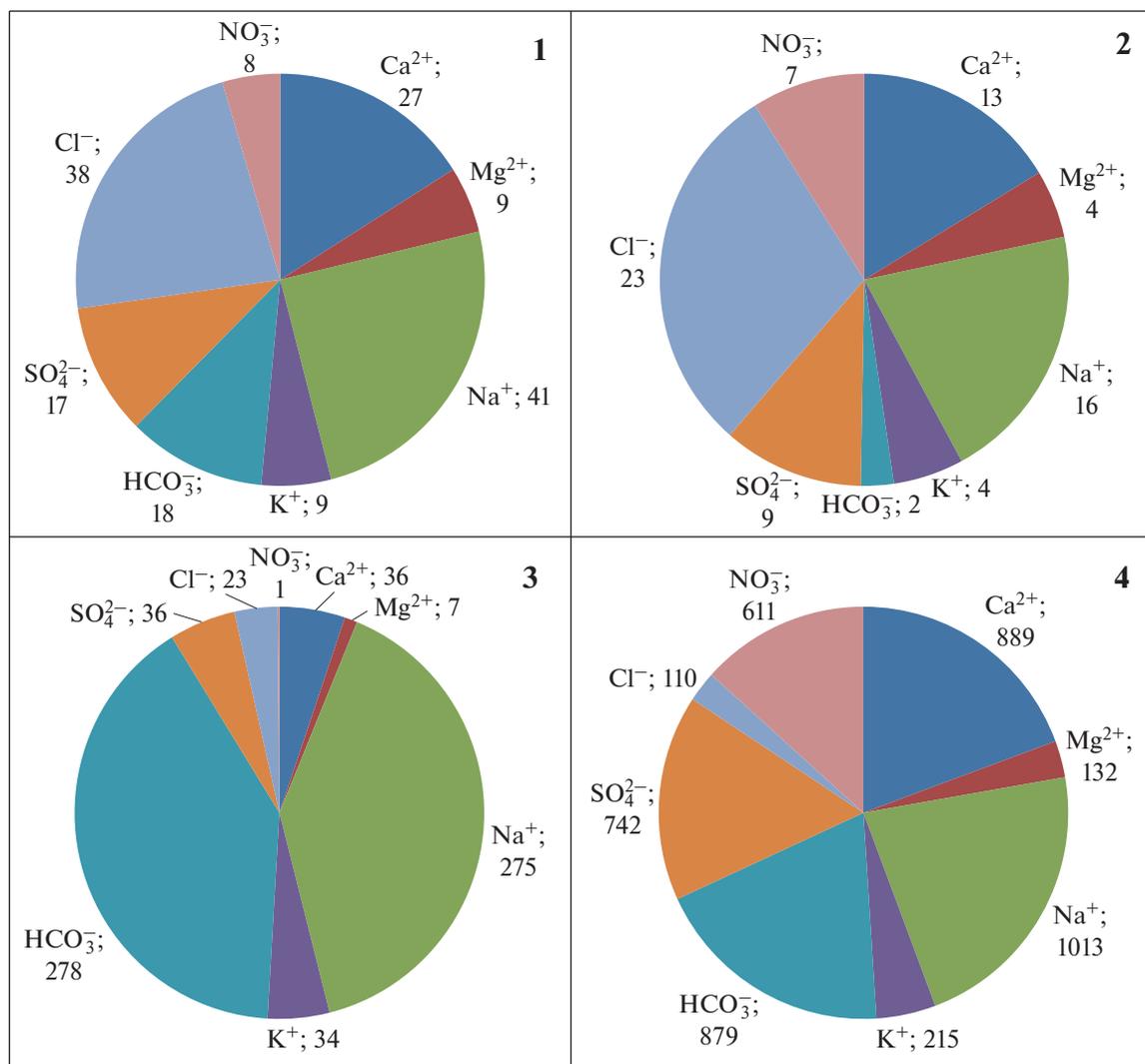


Рис. 3. Эквивалентные концентрации (мкг-экв/л) главных ионов в талой снеговой воде импактной зоны (1) и фоновой территории (2), в воде р. Тульйок (3) и оз. Комариное (4).

проходит под воздействием интенсивного западного переноса воздушных масс из расположенных южнее территорий, в том числе из промышленно развитых регионов Европы, Азии и Северной Америки (Котова, Шевченко, 2014). Поэтому было бы разумно сравнить химический состав Арктического региона с результатами исследований химического состава снежного покрова Антарктиды, в значительно меньшей степени подверженной влиянию антропогенной деятельности (Bertler et al., 2005). Пространственная изменчивость  $\text{SO}_4^{2-}$  в снеге Антарктиды находится в диапазоне значений от 0.001 до 3.8 мг/л (среднее значение 0.083 мг/л) (Bertler et al., 2005). Увеличение концентрации сульфат-иона связывают с вулканическими извержениями на близлежащих к Антарктиде территориях.

Хлоридные ионы обладают высокой миграционной способностью. Одним из основных источников поступления ионов  $\text{Cl}^-$  в природные воды являются атмосферные осадки, куда они попадают главным образом в составе морских аэрозолей. Дополнительным источником поступления ионов  $\text{Cl}^-$  в атмосферные осадки исследуемой территории являются минералы, содержащиеся в горных породах, в первую очередь разновидность апатита – хлорапатит  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$ , а также галит  $\text{NaCl}$ , встречаемый в виде прожилков в рихсориитах, например, в долине реки Вуоннемйок (Яковенчук и др., 1999). Концентрации  $\text{Cl}^-$  в снеге (диапазон значений 17–45 мг-экв/л) больше концентраций вместе взятых  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , особенно в снеге фоновой территории (рис. 3). Среднее содержание  $\text{Cl}^-$  в снеге исследуемого района подоб-

**Таблица 2.** Среднее содержание соединений N и P (мкг/л), цветность (Цветн., °Pt), химическое потребление кислорода (ХПК<sub>Мп</sub>, мгО/л), общий органический углерод (C<sub>орг</sub>, мгС/л) и Si (мг/л) в талой снеговой воде импактной зоны (1) и фоновой территории (2), в воде р. Тульйок (3) и оз. Комариное (4) и Хибинских озер (ХО) и озер Восточной Мурманской области (МО), в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья (АС), станции фонового мониторинга Тикси (Ти) и Ледовой базы (ЛБ-35)

№№	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N <sub>общ</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>общ</sub>	Цветн.	ХПК <sub>Мп</sub>	C <sub>орг</sub>	Si
1	81	107	495	5	26	7	5.51	5.76	0.03
2	23	98	196	1	9	4	2.56	3.51	0.04
3	2	14	64	1	4	8	2.21	3.24	3.28
4	430	8565	9435	2	19	3	1.31	2.55	2.95
ХО <sup>1</sup>	10	87	175	1	4	5	0.55	1.97	1.45
МО <sup>2</sup>	12	46	248	1	8	64	8.47	8.02	1.49
АС <sup>3</sup>	200	900	—	—	—	—	—	—	—
Ти <sup>4</sup>	410	500	—	—	—	—	—	—	—
ЛБ-35 <sup>5</sup>	31	197	—	—	—	—	—	—	—

Примечания. Источники: <sup>1</sup> – Даувальтер и др., 2022; <sup>2</sup> – Кашулин и др., 2010; <sup>3</sup> – Семенец и др., 2017; <sup>4</sup> – Обзор..., 2022; <sup>5</sup> – Семенец и др., 2017.

но средним значениям Cl<sup>-</sup> для атмосферных осадков континентальной части северных районов Европейской части России и больше, чем в Мончегорском районе (0.61 мг/л) (Никаноров, 2001; Даувальтер и др., 2008). Среднее содержание хлоридов в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья немного больше, а в снеге ЛБ-35 меньше, чем в снеге исследуемой территории (Семенец и др., 2017). Высокое содержание Cl<sup>-</sup> в снеге станции фонового мониторинга Тикси связано со значительным влиянием морских аэрозолей, поступающих из моря Лаптевых и других районов Северного Ледовитого океана (Обзор..., 2022). В воде р. Тульйок, водосбор которой отнесен к фоновой территории, содержание Cl<sup>-</sup> подобно для фоновых снеговых вод, а в оз. Комариное происходит значительное увеличение хлорид-иона за счет поступления из горных пород (табл. 1). Изменчивость концентраций Cl<sup>-</sup> в снеге Антарктиды находится в диапазоне от 0.001 до 27.74 мг/л (среднее значение 0.27 мг/л) с увеличением содержания по мере уменьшения абсолютных отметок и приближения к побережью (Bertler et al., 2005).

Большой удельный вес в атмосферных осадках имеют компоненты биогенного происхождения, такие как ионы азотной группы – NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, концентрации которых могут иногда достигать 20–25% количества вещества эквивалентов (Никаноров, 2001). При добыче апатит-нефелиновых руд на ГОК “Олений ручей” используют азотсодержащие взрывчатые вещества, которые значительно увеличивают содержание азотных соединений в природных водах, в том числе и в атмосферных осадках. При проведении взрывных работ в атмо-

сферу попадают составные части взрывчатых веществ (например, аммонита), состоящих из азотных соединений: аммоний-, нитрит- и нитрат-ионов. Содержание NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в талых снеговых водах увеличиваются до 186 мкгN/л в импактной зоне. В среднем содержание нитрат-иона примерно равное в снеге импактной и фоновой зон (рис. 3), но значительное различие наблюдается в других соединениях азотной группы – содержание NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и N<sub>tot</sub> в снеге импактной зоны больше в 4 и 2.5 раза, чем в фоновой (табл. 2). Содержание соединений азота в воде р. Тульйок значительно меньше, чем в снеговой воде, в воде оз. Комариное происходит увеличение их концентраций на два–три порядка вследствие поступления рудничных стоков (табл. 2).

Концентрации NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в атмосферных осадках исследуемой территории меньше концентраций основных анионов Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в пересчете на количество вещества эквивалентов (рис. 3), но довольно значительное, что позволяет причислить нитрат-ион к числу основных ионов, формирующих качественный состав атмосферных осадков. Среднее содержание NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в талых снеговых водах исследуемой территории значительно меньше, чем в атмосферных осадках Мончегорского полигона (0.35 и 1.17 мг/л, соответственно) и средних значений этих ионов, характерных для континентальной части северных районов Европейской части страны (Никаноров, 2001; Даувальтер и др., 2008). Содержание соединений азота в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья и станции фонового мониторинга Тикси больше, чем в ис-

следуемой талой воде (табл. 2). Концентрации аммоний-иона в талой воде фоновой территории сопоставимы с содержанием в снеге Ледовой базы, но в снеге импактной зоны содержание  $\text{NH}_4^+$  в 2.6 раза больше чем в снеговой воде Ледовой базы, а концентрации нитрат-иона на Ледовой базе в 2 раза больше, чем в снеге исследуемой территории (табл. 2). Концентрации  $\text{NO}_3^-$  в снеге Антарктиды находится в пределах от 0.004 до 0.8 мг/л (среднее значение 0.106 мг/л) (Bertler et al., 2005).

Полагают, что  $\text{NO}_3^-$  представляет собой преимущественно вторичный аэрозоль, образующийся в страто- и ионосфере. Процессами, ведущими к образованию нитратов в верхних слоях атмосферы, являются стратосферное окисление  $\text{N}_2\text{O}$ , ионосферная диссоциация  $\text{N}_2$  и полярные стратосферные облака, в которых образуется  $\text{HNO}_3$ . Кроме того, молнии в средних широтах образуют первичный аэрозоль  $\text{NO}_3^-$  в тропосфере (Wagenbach et al., 1998; Palmer et al., 2001).

Ионы  $\text{Na}^+$  обладают высокой миграционной способностью вследствие их растворимости. Одним из основных источников поступления ионов  $\text{Na}^+$  в атмосферные осадки являются морские аэрозоли. Дополнительным источником поступления  $\text{Na}^+$  в атмосферных водах исследуемой территории является также пыль продуктов выветривания щелочных горных пород (например, нефелиновых сиенитов), слагающих Хибинский щелочной массив, а также пыль после проведения взрывов на руднике. Концентрации  $\text{Na}^+$  в атмосферных осадках (диапазон значений 0.24–1.12 мг/л) больше концентраций других главных катионов (рис. 3, табл. 1). Среднее содержание  $\text{Na}^+$  в снеге исследуемой территории подобно содержанию этого катиона в атмосферных осадках Мончегорского полигона (0.63 мг/л) и немного меньше среднего значения  $\text{Na}^+$ , характерного для континентальной части северных районов Европейской части страны (Никаноров, 2001; Даувальтер и др., 2008). Содержание  $\text{Na}^+$  в снеге исследуемой фоновой территории и Ледовой базы сопоставимы, также как и в снеге исследуемой импактной зоны и Атлантического сектора Российского Заполярья (табл. 1). Наибольшее содержание  $\text{Na}^+$  отмечено в снеге станции фонового мониторинга Тикси, что, также, как и содержанием  $\text{Cl}^-$ , связано со значительным влиянием морских аэрозолей. Пространственная изменчивость концентрации  $\text{Na}^+$  в снеге Антарктиды демонстрирует ту же картину, что и  $\text{Cl}^-$  (что говорит о совместном источнике их поступления — морских аэрозолей), и находится в пределах от 0.002 до 14.68 мг/л (среднее значение 0.15 мг/л) с увеличением содержания по мере уменьшения абсолютных отметок и приближения к побережью (Bertler et al., 2005). Отношение

$\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  в снеге Антарктиды находится в пределах 0.2–19.3. В снеге исследуемой территории это соотношение находится в диапазоне от 0.75 до 2.04, минимальные значения характерны для импактной зоны (среднее значение 0.93), максимальные — фоновой (1.5), что говорит о том, что влияние выбросов ГОК “Олений Ручей” сказывается в первую очередь в увеличении содержания ионов  $\text{Na}^+$  как основного макроэлемента в составе горных пород (рис. 3). В пользу этого утверждения говорит также значительное увеличение (на один–два порядка) содержания  $\text{Na}^+$  в поверхностных водах, особенно в оз. Комариное (табл. 1).

Считается общепризнанным, что источником ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в природных водах служат различные карбонатные породы (известняки, доломиты и другие кальцийсодержащие карбонаты), а также карбонатный цемент многих осадочных пород. Дополнительным источником поступления  $\text{Ca}^{2+}$  в атмосферные осадки исследуемой территории могут являться пылевые выбросы комбината ГОК “Олений Ручей” при производстве взрывных работ и погрузочных работ, т. к. основным минералом, добываемым на руднике, является апатит. Здесь также находятся скопления упомянутых ранее карбонатитов. Содержание  $\text{Ca}^{2+}$  значительно увеличивается в воде оз. Комариное по сравнению с водой р. Тульйок (табл. 1), что является доказательством высказанного предположения. Концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в атмосферных осадках (диапазон значений 10–32 мкг-экв/л) меньше концентраций  $\text{Na}^+$  и находятся на втором месте среди главных катионов (рис. 3). Среднее содержание  $\text{Ca}^{2+}$  в снеге исследуемой территории подобно содержанию в атмосферных осадках Мончегорского полигона (0.35 мг/л) и немного меньше среднего значения  $\text{Ca}^{2+}$ , характерного для континентальной части северных районов Европейской части страны (Никаноров, 2001; Даувальтер и др., 2008). Содержание  $\text{Ca}^{2+}$  в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья больше, чем в снеге исследуемой территории (табл. 1). Значения концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в снеге Антарктиды варьируют от 0.001 до 0.74 мг/л (среднее значение 0.016 мг/л) (Bertler et al., 2005).

Концентрации  $\text{Mg}^{2+}$  в снеге (диапазон значений 3–11 мкг-экв/л) на всех площадках меньше концентраций  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Среднее содержание  $\text{Mg}^{2+}$  (0.08 мг/л) в снеге исследуемой территории сопоставимо с содержанием в снеге Ледовой базы, в 4 раза меньше, чем в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья и станции фонового мониторинга Тикси (Семенов и др., 2017; Обзор..., 2022), а также в 6 раз меньше чем в атмосферных осадках Мончегорского полигона (0.46 мг/л) и в 3 раза больше среднего значения  $\text{Mg}^{2+}$ , характерного для северных

континентальных районов Европейской части страны (Никаноров, 2001; Даувальтер и др., 2008). Ионы  $Mg^{2+}$  поступают в природные воды преимущественно при растворении доломитов, мергелей и выветривании щелочных и ультраосновных магматических пород, поэтому вполне разумно предположить, что дополнительным источником поступления ионов  $Mg^{2+}$  в атмосферные осадки на исследуемой территории являются атмосферные выбросы предприятий ГОК “Олений Ручей”. В воде оз. Комариное содержание  $Mg^{2+}$  на два порядка больше, чем в снеге исследуемой территории и в воде р. Тульйок (табл. 1). Содержание  $Mg^{2+}$  в снеге Антарктиды находится в пределах от 0.002 до 1.93 мг/л (среднее значение 0.019 мг/л) (Bertler et al., 2005).

Концентрации  $K^+$  в снеге (диапазон значений 3–15 мкг-экв/л) меньше концентраций  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ . Эквивалентные содержания  $K^+$  и  $Mg^{2+}$  равны как в снеге импактной зоны, так и фоновой (рис. 3). Среднее содержание  $K^+$  в снеге исследуемой территории в 2 раза меньше, чем в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья и станции фоновой мониторинга Тикси (табл. 1) и средних значений для  $K^+$ , характерных для континентальной части северных районов Европейской части страны (Никаноров, 2001), а также сопоставимо с содержанием в атмосферных осадках Мончегорского полигона (Даувальтер и др., 2008). Дополнительным источником поступления ионов  $K^+$  в снег исследуемой территории являются атмосферные выбросы ГОК “Олений Ручей”, о чем свидетельствуют более высокие содержания  $K^+$  (как и всех основных ионов) в снеге импактной зоны, по сравнению с фоновой, а также значительное увеличение содержания этого катиона в воде оз. Комариное (табл. 1). Концентрации  $K^+$  в снеге Антарктиды находятся в диапазоне 0.001–0.6 мг/л (среднее значение 0.016 мг/л) (Bertler et al., 2005).

Таким образом, исследуемые атмосферные осадки, как импактной зоны, так и фоновой территории, обогащены ионами  $Cl^-$  и  $Na^+$  и имеют характерное для атмосферных осадков приморских районов севера европейской части России (Никаноров, 2001) соотношение (в пересчете на эквиваленты) главных анионов  $Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$  и катионов  $Na^+ > Ca^{2+} > K^+ = Mg^{2+}$  (рис. 3). Химический состав снежного покрова фоновой территории, Арктической Ледовой базы и Антарктиды по многим показателям сопоставимы. Снежный покров территории зоны, подверженной влиянию пылевых выбросов рудника Олений ручей, значительно загрязнен, что сказалось в увеличении значений pH и содержания всех главных ионов (гидрокарбонат-иона – на порядок). В то же время, минерализация и содержание главных ионов

в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья и станции фоновой мониторинга Тикси выше (Семенец и др., 2017; Обзор..., 2022), чем в импактной зоне рудника Олений ручей, что может указывать на не столь значительное влияние пылевых выбросов на формировании химического состава снежного покрова промышленной площадки апатит-нефелинового рудника. Превалирующими ионами в атмосферных осадках станции фоновой мониторинга Тикси, как и в исследуемом снежном покрове, являются  $Cl^-$  и  $Na^+$ , что свидетельствует о подобном влиянии морских аэрозолей на формировании химического состава осадков. Величина минерализации во всех слоях снежного покрова с Ледника Мушкетова (Центральный Тянь-Шань, Киргизия) близка к дистиллированной воде (1.7 мг/л) (Першина и др., 2021). Такой уровень минерализации соответствует “глобальному фону”. Как правило, такие минимальные содержания обусловлены малым содержанием в воздухе газов и аэрозолей, которые создают минерализацию в атмосферных осадках не более 3 мг/л. В пробах снежного покрова здесь также преобладают  $Cl^-$  и  $Na^+$  (около 80% от общего содержания главных ионов).

В отличие от химического состава снежного покрова, водоемы фоновой территории имеют характерный для водоемов Хибин гидрокарбонатно-кальциевый состав, а в водоемах импактной зоны, помимо гидрокарбонат-иона, увеличивается содержание сульфатов и нитратов (рис. 3). Минерализация р. Тульйок равна 28 мг/л, что соответствует фоновым значениям для водоемов Хибин и Мурманской области, а в оз. Комариное она увеличивается до 153 мг/л, что говорит о существенном антропогенном влиянии (табл. 1).

Содержания  $PO_4^{3-}$  и  $P_{общ}$  в снеге импактной зоны значительно больше, чем в снеге и воде водоемов фоновой зоны (табл. 2), что объясняется поступлением соединений фосфора в атмосферу в составе пылевых выбросов ГОК “Олений Ручей”, так как основным добываемым минералом на предприятии является апатит, представляющий собой фосфат кальция. Содержание кремния в снеге незначительное, на два порядка меньше, чем в воде водоемов, потому что кремний в снеге находится в основном в составе пылевых частиц алюмосиликатов в нерастворимой кристаллической форме (табл. 2).

В снеге импактной зоны показатели содержания органического вещества (цветность,  $XPK_{Mn}$ ,  $C_{орг}$ ) примерно в 2 раза выше, чем в снеге фоновой зоны, и больше, чем в воде исследуемых водных объектов (табл. 2). Высокое содержание органического вещества в снеге может быть связано с поступлением органических веществ-реагентов, используемых при получении апатитового кон-

**Таблица 3.** Среднее содержание микроэлементов (мкг/л) в талой снеговой воде импактной зоны (1) и фоновой территории (2), в воде р. Тульйок (3) и оз. Комариное (4) и Хибинских озер (ХО) и озер восточной части Мурманской области (МО), а также в снежном покрове территории вблизи Кировского (КР), Юкспорского (ЮР) рудников ПО “Апатит” и Ледовой базы (ЛБ-35)

№№	Al	Fe	Cu	Ni	Co	Zn	Mn	Sr	Pb	Cr	Cd
1	32	16	3.8	1.31	0.07	13.4	5.4	4	0.65	0.80	0.035
2	11	6	1.1	0.43	0.08	1.8	2.5	2	0.08	0.13	0.013
3	94	33	1.5	2.07	0.16	4.5	2.2	34	0.04	0.07	0.011
4	137	68	1.2	0.45	0.13	1.1	4.9	464	0.03	0.28	0.017
ХО <sup>1</sup>	41	8.9	0.6	0.51	0.17	1.9	1.1	43	0.20	0.28	0.05
МО <sup>2</sup>	62	105	0.7	0.6	0.2	1.7	6.4	14	0.34	0.2	0.05
КР <sup>3</sup>	–	–	6.8	10.2	0.34	10.4	14.3	15	2.08	7.8	–
ЮР <sup>3</sup>	–	–	6.7	11.9	0.37	8.3	20	23	1.93	6.4	–
ЛБ-35 <sup>4</sup>	–	33	6.0	119	–	18.8	–	–	0.74	0.11	0.011

Примечания. Источники: <sup>1</sup> – Даувальтер и др., 2022; <sup>2</sup> – Кашулин и др., 2010; <sup>3</sup> – Кашулин и др., 2008; <sup>4</sup> – Семенец и др., 2017.

центрата, из хвостохранилища ГОК “Олений ручей” (особенно при сильном ветре), а также с интенсивным ростом водорослей. При обогащении апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения применяют реагенты, состоящие в основном из органических веществ (гидролизованное и дистиллированное талловое масло, алкилбензолсульфокислоты и эфиры фосфорной кислоты) (Шаповалов и др., 2015).

Биогенные элементы, в большом количестве поступающие с пылевыми выбросами ГОК “Олений Ручей”, обеспечивают рост водорослей. На поверхности снежников в Хибинах весной и летом активно развиваются колонии *Chlamydomonas nivalis* (Bauer) Wille (Chlorophyta) (Денисов и др., 2018). Они придают снегу красноватую окраску за счет высокого содержания каротиноидов (Remias et al., 2005). Колонии представлены сравнительно крупными сферическими клетками (Terashima et al., 2017). Установлено, что массовое развитие этих водорослей может происходить только в весенне-летние месяцы в условиях достаточной освещенности (Mosser et al., 1977). Жизненный цикл снежных водорослей в основном состоит из двух периодов с различной формой клеток (Hoham, Blinn, 1979). Зимой красные шаровидные споры цист выживают под снегом. В конце весны и в начале лета снежные водоросли процветают в виде зеленых подвижных вегетативных клеток в тающем снегу (Remias et al., 2005). При этом они способны формировать значительную биомассу. Так, в некоторых участках Ледовитого океана в снеге содержалось до  $1.6 \times 10^5$  клеток *C. nivalis* в мл талого снега (Gradinger, Nürnberg, 1996). Дополнительным фактором интенсивного роста водорослей является увеличивающаяся продолжительность дня, которая в конце апреля в этом месте Хибин достигает 16 ч. В снегу Хибин

встречались также единичные экземпляры диатомовых водорослей. Лимитирующим фактором развития диатомей является очень малое содержание кремния в снеге (табл. 2).

В снеге импактной зоны, отобранном около промышленной площадки ГОК “Олений Ручей”, обнаружены повышенные содержания Zn, Mn, Cu, Cr, Pb и Cd (больше чем в воде водного объекта импактной зоны), а также Al, Fe и Ni (табл. 3).

Довольно высокие содержания микроэлементов можно объяснить тем, что в составе горных пород апатит-нефелиновых месторождений Хибин встречается большое количество сульфидных минералов (например, сфалерит ZnS, борнит  $Cu_5FeS_4$ , халькозин  $Cu_2S$ , халькопирит  $CuFeS_2$ , галенит PbS (Яковенчук и др., 1999)), содержащих многие микроэлементы, в том числе и тяжелые металлы. Микроэлементы входят в состав автомобильного топлива и присадок для используемых горюче-смазочных материалов. Поэтому атмосферные выбросы ГОК “Олений Ручей” могут содержать большое количество микроэлементов. Содержание микроэлементов в снежном покрове территории вблизи других горнодобывающих предприятий, Кировского и Юкспорского рудников ПО “Апатит”, больше, чем в снежном покрове исследуемой импактной зоны, за исключением Zn (табл. 3). Возможно, это связано с большим объемом добычи апатит-нефелиновых руд на ПО “Апатит” по сравнению с ГОК “Олений Ручей”.

Повышенные содержания микроэлементов в снеге исследуемой территории могут также формироваться за счет особой циркуляции арктических воздушных масс. Например, в атмосферных осадках на Ледовой станции ЛБ-35 зафиксирована сверхвысокая концентрация Ni – в среднем до 119 мкг/л (Семенец и др., 2017), которая сопоста-

вима с содержанием этого тяжелого металла в воде оз. Куэтсъярви, принимающего стоки горно-металлургического комбината “Печенганикель” (Zubova et al., 2020). На ЛБ-35 отмечены также высокие содержания Fe, Zn и Cu (табл. 3). Эти высокие содержания микроэлементов в атмосферных осадках ЛБ-35 объясняются поступлением воздушных масс из Норильского комбината с более холодной суши на море в северо-западном и западном направлениях. Часто возникающее в Арктике явление инверсии приводит к формированию арктической дымки, которая практически постоянно присутствует в атмосфере полярных широт и является слоем, задерживающим выпадение загрязненных аэрозолей. Высота инверсий зимой находится в пределах 500–1000 м, летом система циркуляции воздуха перестраивается, и высота инверсионного слоя увеличивается до 2000 м (Семенец и др., 2017). Загрязненные воздушные массы при инверсиях, опускаясь в одних местах, поднимаются в других до тех пор, пока их плавучесть и инерция вертикального движения не исчерпаются, и аэрозоли осаждаются на земную поверхность.

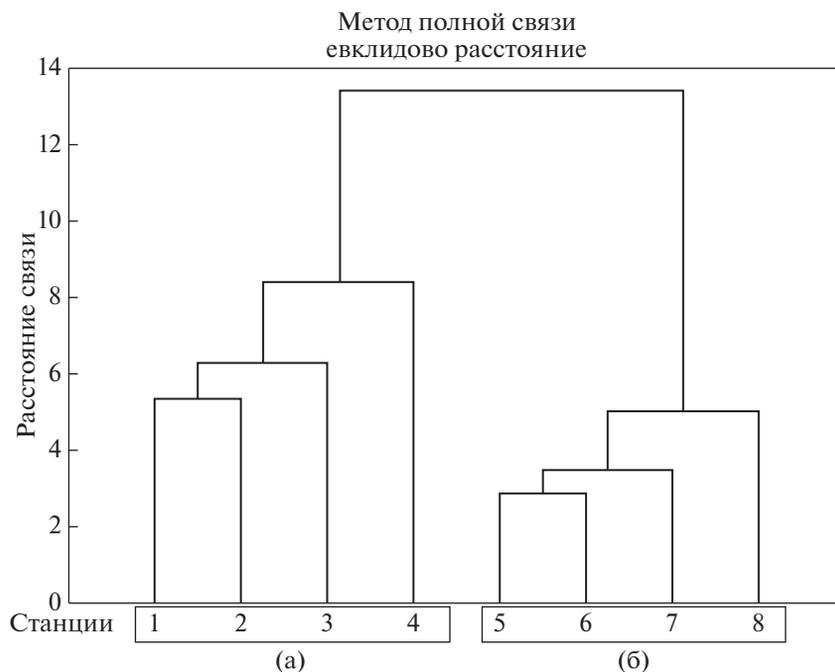
В глобальном переносе микроэлементов в Арктической зоне, находящихся в газовой фазе и в составе аэрозолей, важнейшую роль играет циркуляция атмосферы (Морецкий, 1976). Арктический фронт является зоной эффективного перемешивания и выпадения аэрозоля. Из Северной Атлантики циклоны перемещаются в арктическую зону преимущественно на северо-восток. В глобальном масштабе главным источником выбросов микроэлементов продолжает оставаться сжигание ископаемого топлива, горнодобывающая и металлургическая промышленность (Расуна, Расуна, 2001; АМАР, 2005). Почти половина всех выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в Арктике может быть связана с промышленной деятельностью в Евразии, что обусловлено асимметрией арктического воздушного купола вокруг Северного полюса, который в зимние месяцы может опускаться до 40° северной широты в южную часть Евразии. В эти холодные месяцы евразийские выбросы могут свободно перемещаться через нижнюю тропосферу и достигать Арктики в течение нескольких дней, где они оседают и накапливаются в снежном покрове и затем ремобилизуются в водные системы во время весеннего таяния снега (Gauthier et al., 2021). Поэтому высокие содержания микроэлементов в атмосферных осадках Арктической зоны могут отмечаться далеко от источников их поступления.

Результаты иерархического кластерного анализа иллюстрируют различия в геохимических условиях формирования снежного покрова для станций, расположенных в зоне влияния промышленной площадки ГОК “Олений Ручей” по сравнению с условно фоновыми. Были выделены

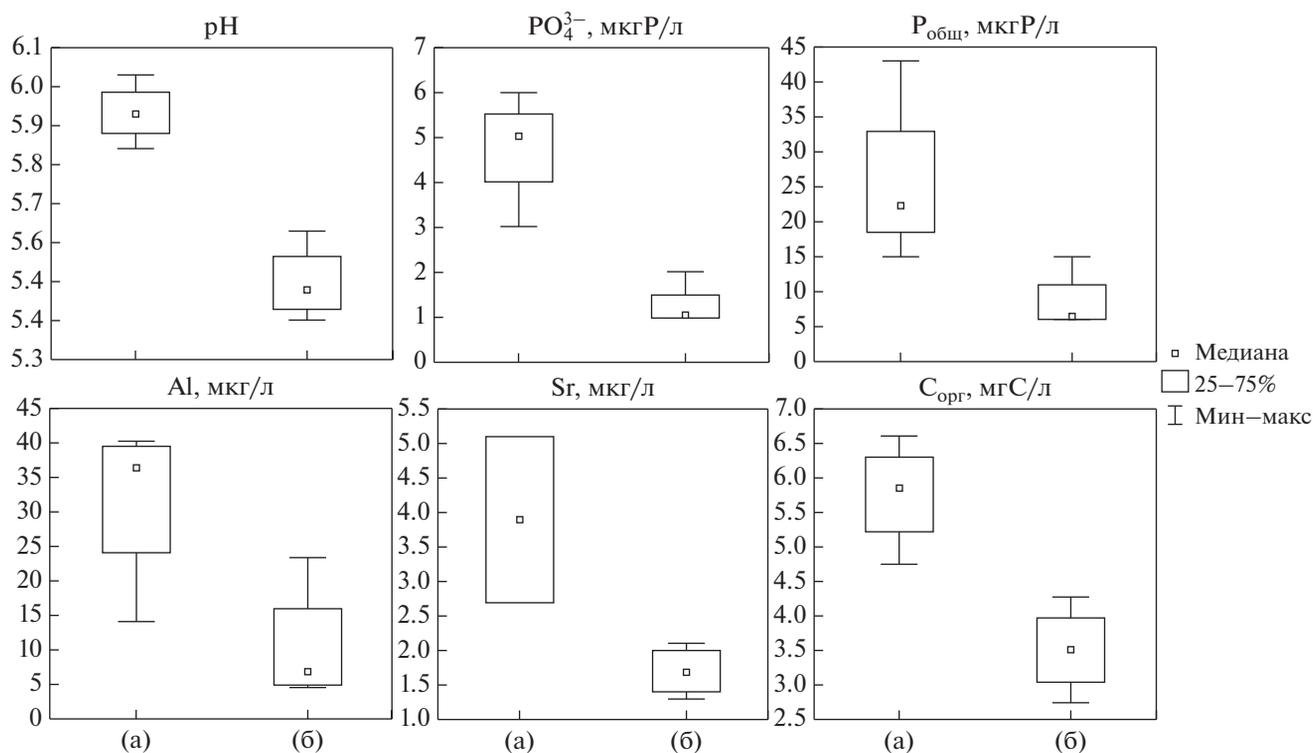
2 группы по 4 станции: первую составили станции, расположенные в импактной зоне (рис. 4а), вторую – в условно-фоновых районах (рис. 4б).

Достоверность выделенных кластеров подтверждается методом *k*-средних. Так, вычисленные для каждого кластера средние по каждому измерению достоверно отличаются ( $p < 0.05$ ) для большинства контролируемых показателей, в первую очередь связанных с воздействием апатитовой промышленности – соединения фосфора ( $P_{\text{общ}}$  и  $PO_4^{3-}$ ), Al, Sr, а также  $C_{\text{орг}}$  и величины pH (рис. 5). По результатам дисперсионного анализа, недостоверные отличия между кластерами были характерны только для нитратов, цветности, Si и Co. Очевидно, это объясняется схожим уровнем аэротехногенной нагрузки на всю изученную территорию.

Дендрограмма сходства гидрохимического состава снеговой воды исследуемой территории позволила выделить пять групп с однородными значениями показателей (рис. 6). В первую группу вошли составные части главного рудного минерала – апатита ( $Ca^{2+}$  и  $PO_4^{3-}$ ), а также щелочноземельный металл магний, сопутствующий кальцию, и цинк, входящий в состав сфалерита ( $ZnS$ ) – одного из наиболее широко распространенных сульфидов в составе апатит-нефелиновой руды (Яковенчук и др., 1999). К этой группе примкнул водородный показатель, имеющий значительно меньшее сходство по сравнению с перечисленными показателями. Вторая группа объединила гидрокарбонаты, органические соединения ( $C_{\text{орг}}$ ), а также железо, алюминий и свинец. Перечисленные металлы обладают повышенной способностью к комплексообразованию с органическими соединениями в природных водах Кольского полуострова (Дину, Баранов, 2022), а гидрокарбонаты являются продуктом разложения органических веществ в окислительной обстановке. В третью группу входят электропроводность и определяющая ее минерализация, преобладающие основные ионы ( $Cl^-$ ,  $Na^+$  и), а также  $SO_4^{2-}$  и Sr, поступающие из рудообразующих пород разрабатываемого месторождения. Две подгруппы – соединения биогенных элементов (азот, фосфор и калий), необходимых для образования органического вещества (в том числе клеток водорослей), и тяжелые металлы, стимулирующие увеличение хлорофилла (Mu et al., 2018), образуют четвертую группу. Гидрохимические показатели ( $NO_3^-$ , цветность, Si и Co), характеризующие по результатам дисперсионного анализа недостоверными отличиями между двумя кластерами (талыми снеговыми водами импактной зоны и условно фоновыми районами), вошли в пятую группу.



**Рис. 4.** Результаты иерархического кластерного анализа на основе химического состава снега исследованных станций. (а) – импактная зона; (б) – условно фоновый район.



**Рис. 5.** Различия в химическом составе снежного покрова исследованной территории по некоторым основным показателям: (а) – импактная зона; (б) – условно фоновый район.

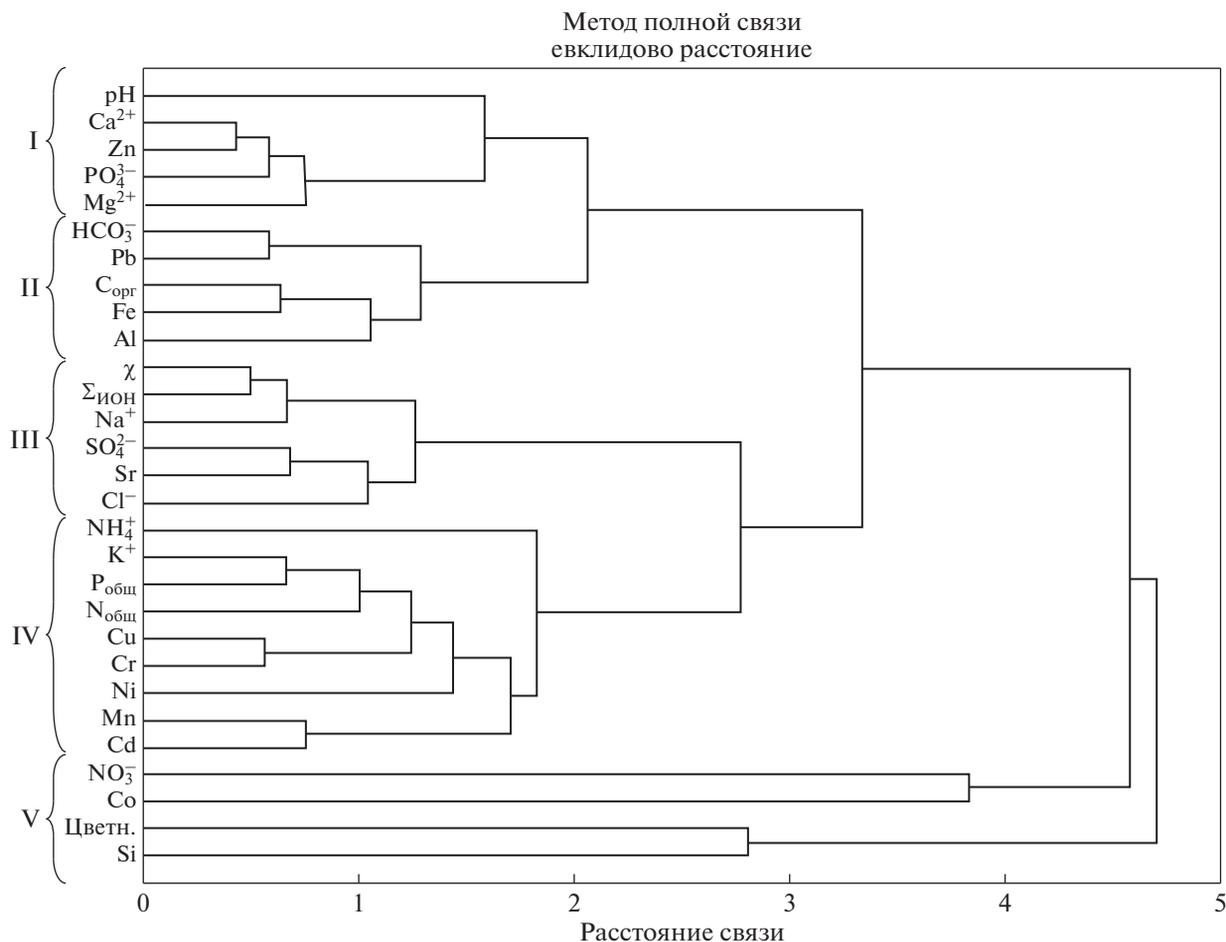


Рис. 6. Дендрограмма сходства между показателями химического состава снега исследованных станций.  $\chi$  – электропроводность (мкСм/см);  $\Sigma_{\text{ион}}$  – минерализация (мг/л); Цветн. – цветность ( $^{\circ}\text{Pt}$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Горнодобывающая и перерабатывающая промышленность Мурманской области является одним из наиболее мощных факторов антропогенного преобразования окружающей среды. Проведенные исследования химического состава снежного покрова промышленной площадки ГОК “Олений Ручей” показали, что пылевые выбросы рудника и хвостохранилища оказывают довольно существенное влияние, сказывающееся в увеличении величины pH (до значения 6.04), содержания ряда макро- и микроэлементов и минерализации талой снежной воды (до 6.4 мг/л), соединений биогенных элементов и органических веществ. Снежный покров как импактной зоны, так и фоновой территории, обогащен ионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  (в среднем 38 и 41 мкг-экв/л) и имеет характерное для атмосферных осадков приморских районов севера европейской части России соотношение главных анионов  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$  и катионов  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ = \text{Mg}^{2+}$ . В снеге импактной зоны

зафиксировано существенное увеличение  $\text{HCO}_3^-$  (до 22 мкг-экв/л, что на порядок больше, чем в снеге фоновой территории) и остальных главных ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  до 23, 32, 15 и 11 мкг-экв/л соответственно, что в 2–3 раза больше, чем в снеге фоновой территории), а также соединений биогенных элементов азота (содержание  $\text{N}_{\text{общ}}$  до 850 мкг/л, что в 3–6 раз больше, чем в снеге фоновой территории) и фосфора (содержание  $\text{P}_{\text{общ}}$  до 43 мкг/л, что в 3–7 раз больше, чем в снеге фоновой территории). Увеличение содержания органического вещества в снеге импактной зоны ( $\text{ХПК}_{\text{Mn}}$  и  $\text{C}_{\text{орг}}$  5.5 и 5.8 мг/л соответственно, что в 2–4 раза больше чем в водных объектах) может быть связано с поступлением из хвостохранилища ГОК “Олений ручей” органических веществ-реагентов, используемых при получении апатитового концентрата, а также с интенсивным ростом водорослей в условиях высоких содержаний соединений биогенных элементов и увеличивающейся до 16 ч продолжительности светового дня.

На поверхности снежников в Хибинах весной и летом активно развиваются колонии зеленых водорослей *Chlamydomonas nivalis* (Bauer) Wille (Chlorophyta), которые придают снегу красноватую окраску. По результатам иерархического кластерного анализа установлено, что определенную стимулирующую биохимическую роль в развитии водорослей помимо соединений биогенных элементов могут оказывать микроэлементы (Cu, Cr, Ni, Mn, Cd). Снег импактной зоны содержит повышенные концентрации Zn, Mn, Cu, Cr, Pb, Cd (среднее содержание 13.4, 5.4, 3.8, 0.8, 0.65, 0.035 мкг/л соответственно, что больше чем в воде водного объекта импактной зоны), что связано с поступлением пыли рудника, содержащей сульфидные минералы этих тяжелых металлов. Загрязнение атмосферных осадков исследуемой территории может происходить за счет специфических особенностей циркуляции арктических воздушных масс, поставляющих загрязняющие вещества от местных предприятий Мурманской области и расположенных южнее промышленных районов Евразии. Исследования показали, что влияние пылевых выбросов горно-обогатительного комбината на снежный покров локальное и ограничено несколькими км, в отличие от горно-металлургических предприятий, загрязнение которых распространяется на десятки и сотни км.

*Авторы благодарят сотрудников ИППЭС КНЦ РАН за выполнение полевых работ и химических анализов, а также научного редактора М.И. Дину.*

*Работа выполнена в рамках тем НИР ИППЭС КНЦ РАН №№ FMEZ-2021-0043 и FMEZ-2022-0008.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Барабанов А.В., Калинина Т.А., Киселев А.А., Краснобаев А.И. (1999) Гигант в Хибинах. М.: Руда и металлы, 288 с.

Даувальтер В.А., Даувальтер М.В., Салтан Н.В., Семенов Е.Н. (2008) Химический состав атмосферных выпадений в зоне влияния комбината “Североникель”. *Геохимия*. (10), 1131-1136.

Dauvalter V.A., Dauvalter M.V., Saltan N.V., Semenov E.N. (2008) Chemical Composition of Atmospheric Precipitates within the Influence Zone of the Severonikel Smelter. *Geochem. Int.* **46**(10), 1064-1069.

Даувальтер В.А., Даувальтер М.В. (2019) Экологическое состояние подземных вод Восточного рудника АО “Апатит”. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. (16), 131-135.

Даувальтер В.А., Даувальтер М.В. (2020) Гидрохимический режим озера Комариное, Хибинский щелочной массив, Мурманская область. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. (17), 158-162.

Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. (2015) Влияние деятельности горно-металлургических предприятий на

химический состав донных отложений озера Имандра, Мурманская область. *Биосфера*. **7**(3), 295-314.

Даувальтер М.В., Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Слуковский З.И. (2021) Загрязнение горного озера стоками апатит-нефелинового производства. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. (18), 150-154.

Даувальтер М.В., Даувальтер В.А., Сандимиров С.С., Денисов Д.Б., Слуковский З.И. (2022а) Гидрохимический мониторинг поверхностных вод в зоне влияния деятельности ГОК “Олений Ручей”. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. (19), 80-85.

Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Дину М.И., Слуковский З.И. (2022б) Биогеохимические особенности функционирования малых арктических озер Хибинского горного массива в условиях изменения климата и окружающей среды. *Геохимия*. **67**(6), 559-575.

Dauvalter V.A., Denisov D.B., Dinu M.I., Slukovskii Z.I. (2022b) Biogeochemical Features of Functioning of Small Arctic Lakes of the Khibiny Mountains under Climatic and Environmental Changes. *Geochem. Int.* **60**(6), 560-574.

Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Слуковский З.И. (2022в) Влияние стоков апатит-нефелинового производства на биогеохимические процессы в арктическом горном озере. *Геохимия*. **67**(10), 1013-1028.

Dauvalter V.A., Denisov D.B., Slukovskii Z.I. (2022c) Impact of Wastewaters from Apatite–Nepheline Production on the Biogeochemical Processes in an Arctic Mountain Lake. *Geochem. Int.* **60**(10), 1014-1028.

Денисов Д.Б., Валькова С.А., Кашулин Н.А. (2018) Водорослевые сообщества и макрозообентоса водных экосистем Хибинского горного массива (Кольский полуостров). *Вестник Кольского научного центра РАН*. **10**(1), 23-35.

Дину М.И., Баранов Д.Ю. (2022) Роль органических веществ гумусовой природы в формировании равновесных форм элементов в водах озер Кольского полуострова: экспериментальные исследования и расчетные результаты. *Геохимия*. **67**(1), 57-68.

Dinu M.I., Baranov D.Y. (2022) Role of humic organic compounds in controlling equilibrium speciation of elements in lakes in the Kola Peninsula: experimental and computation results. *Geochem. Int.* **60**(1), 67-77.

Кашулин Н.А., Денисов Д.Б., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кашулина Т.Г., Малиновский Д.Н., Вандыш О.И., Ильяшук Б.П., Кудрявцева Л.П. (2008) Антропогенные изменения водных систем Хибинского горного массива (Мурманская область). Апатиты: Кольский научный центр РАН. Т. 1. 250 с. Т. 2. 282 с.

Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Валькова С.А. (2010) Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области (Восточная часть. Бассейн Баренцева моря). В 2 ч. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. Ч. 1. 249 с. Ч. 2. 128 с.

Кашулин Н.А., Беккелунд А., Даувальтер В.А., Петрова О.В. (2019) Апатитовое горно-обогатительное производство и эвтрофирование Арктического озера Имандра. *Арктика: экология и экономика*. **35**(3), 16-34.

- Котова Е.И., Шевченко В.П. (2014) Влияние дальнего атмосферного переноса на формирование ионного состава атмосферных осадков и снежного покрова прибрежной зоны западного сектора Российской Арктики. *Фундаментальные исследования. Географические науки*. (12), 2378-2382.
- Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я. и др. (1989) *Кислотные дожди*. Л.: Гидрометеиздат, 269 с.
- Мироненко В.А., Мольский Е.В., Румынин В.Г. (1988) *Изучение загрязнения подземных вод в горнодобывающих районах*. Л.: Недра, 279 с.
- Мироненко В.А., Мольский Е.В., Румынин В.Г. (1989) *Горнопромышленная гидрогеология*. М.: Недра, 287 с.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Е.А., Сандимиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шаров А.Н., Шарова Ю.Н., Королева И.М. (2002) *Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра*. М.: Наука, 487 с.
- Морецкий В.Н. (1976) О некоторых характеристиках долгопериодного крупномасштабного взаимодействия океана с атмосферой северного полушария. *Труды ААНИИ*. **319**, 4-23.
- Никаноров А.М. (2001) *Гидрохимия*. СПб.: Гидрометеиздат, 444 с.
- Обзор фоновое состояние окружающей природной среды на территории стран СНГ за 2021 г. (2022) / Под ред. Г.М. Черногаевой. М.: Росгидромет, 115 с.
- Першина Н.А., Семенец Е.С., Павлова М.Т., Свистов П.Ф. (2021) Влияние погодных условий на химический состав снежного покрова. *Климат и природа*. **41**(4), 26-34.
- Раткин Н.Е. (2002) О возможностях применения метода расчета содержания сульфатов, никеля и меди в снежном покрове в геоэкологических исследованиях. *Геохимия*. (2), 208-219.
- Ratkin N.E. (2002) Applicability of the Method of Calculation of Sulfate, Nickel, and Copper Contents in Snow Cover to Geoecological Studies. *Geochem. Int.* **40**(2), 177-188.
- Семенец Е.С., Свистов П.Ф., Талаш А.С. (2017) Химический состав атмосферных осадков Российского Заполярья. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. **328**(3), 27-36.
- Ферсман А.Е. (1968) *Наш апатит*. М.: Наука, 136 с.
- Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А., Городов А.И., Крайний А.А., Винцовская И.Л., Рядинский М.М. (2015) Отечественные фосфорсодержащие пав-активные собиратели комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд. *Фундаментальные исследования*. (2-8), 1689-1693.
- Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. (1999) *Минералы Хибинского массива*. М.: Земля, 326 с.
- AMAP, 2005 (2005) *AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic*. Oslo, Norway: AMAP, 265 p.
- Banda K., Mulema M., Chomba I., Chomba M., Levy J, Nyambe I. (2023) Investigating groundwater and surface water interactions using remote sensing, hydrochemistry, and stable isotopes in the Barotse Floodplain, Zambia. *Geology, Ecology, and Landscapes*. <https://doi.org/10.1080/24749508.2023.2202450>
- Bertler N., Mayewski P.A., Arístarain A. et al. (2005) Snow chemistry across Antarctica. *Annals of Glaciology*. **41**, 167-179.
- Dauvalter V.A., Dauvalter M.V., Slukovskii Z.I. (2020) The dynamics of the chemical composition of surface water in the zone of influence of North-West Phosphorous Company JSC. *IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci.* **539**, 012026.
- Dauvalter V., Slukovskii Z., Denisov D., Guzeva A. (2022) A Paleolimnological Perspective on Arctic Mountain Lake Pollution. *Water*. **14**(24), 4044.
- Hoham R.W., Blinn D.W. (1979). Distribution of cryophilic algae in an arid region, the American Southwest. *Phycologia*. (18), 133-145.
- Intercomparison—2016 (2016) 1630: pH, Conductivity, Alkalinity, NO<sub>3</sub>-N, Cl, SO<sub>4</sub>, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni and Zn. ICP Waters report 129/2016. Oslo: Norwegian Institute for Water Research, Report No. 7081, 72 p.
- Jung M.C. (2001) Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au–Ag mine, Korea. *App. Geochem.* **16**(11–12), 1369-1375.
- Jung M.C., Thornton I. (1996) Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. *App. Geochem.* **11**(1–2), 53-59.
- Jung M.C., Thornton I. (1997) Environmental contamination and seasonal variation of metals in soils, plants and waters in the paddy fields around a Pb–Zn mine in Korea. *Sci. Tot. Environ.* **198**(2), 105-121.
- Gauthier P.T., Blewett T.A., Garman E.R., Schlekot Ch.E., Middleton E.T., Suominen E., Crémazy A. (2021) Environmental risk of nickel in aquatic Arctic ecosystems. *Sci. Tot. Environ.* **797**, 148921.
- Gradinger R., Nürnberg D. (1996) Snow algal communities on Arctic pack ice floes dominated by *Chlamydomonas nivalis* (Bauer) Wille. *Proc. NIPR Symp. Polar Biol.* **9**, 35-43.
- Lloyd S.P. (1982) Least squares quantization in PCM. *IEEE Transactions on Information Theory*, **28**(2), 129-137.
- MacQueen J. (1965) Some methods for classification and analysis of multivariate observations. In *Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability* (Eds. Le Cam L.M., Neyman J.). Berkeley: University of California, 281-297.
- Merrington G., Alloway B. (1994). The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the UK. *App. Geochem.* **9**(6), 677-687.
- Moiseenko T.I., Kudryavtseva L.P., Rodyushkin I.V., Dauvalter V.A., Lukin A.A., Kashulin N.A. (1995) Airborne contaminants by heavy metals and aluminium in the freshwater ecosystems of the Kola subarctic region (Russia). *Sci. Tot. Environ.* **160/161**, 715-727.
- Mosser J.L., Mosser A.G., Brock T.D. (1977) Photosynthesis in the snow: the alga *Chlamydomonas nivalis* (Chlorophyceae). *J. Phycology*. **13**(1), 22-27.
- Mu W., Chen Y., Liu Y., Pan X., Fan Y. (2018) Toxicological effects of cadmium and lead on two freshwater diatoms. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **59**, 152-162.

- Palmer A.S., van Ommen T.D., Curran M.A.J., Morgan V. (2001) Ice-core evidence for a small solar-source of atmospheric nitrate. *Geophys. Res. Lett.*, **28**(10), 1953-1956.
- Pacyna J.M., Pacyna E.G. (2001) An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, **4**, 269-298.
- Remias, D., Lutz-Meindl, U., Lutz, C. (2005). Photosynthesis, pigments and ultrastructure of the alpine snow alga *Chlamydomonas nivalis*. *Eur. J. Phycol.* **40**, 259-268.
- Romesburg C.H. (1984) *Cluster Analysis for Researchers*. Belmont, CA: Lifetime Learning Publications, 334 p.
- Standard method for examination for water and wastewater* (1999) 20-th Edition (Eds. Clescerl L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.). Washington: American Public Health Association USA, 2671 p.
- Terashima M., Umezawa K., Mori S., Kojima H., Fukui M. (2017) Microbial Community Analysis of Colored Snow from an Alpine Snowfield in Northern Japan Reveals the Prevalence of Betaproteobacteria with Snow Algae. *Front. Microbiol.* (8), 1481.
- Wagenbach D., Münnich K.O., Schotterer U., Oeschger H. (1988) The anthropogenic impact on snow chemistry at Colle Gnifetti, Swiss Alps. *Ann. Glaciol.* (10), 183-187.
- Wagenbach D., Legrand M., Fischer H., Pichlermayer F., Wolff E. 1998. Atmospheric near-surface nitrate at coastal Antarctic sites. *J. Geophys. Res.* **103** (D9), 11 007-11 020.
- Wang F., Zhang X., Wang F., Song M., Li Z., Ming J. (2022) Urban air quality in Xinjiang and snow chemistry of Urumqi Glacier No. 1 during COVID-19's restrictions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **29**, 76 026-76 035.
- Zubova E.M., Kashulin N.A., Dauvalter V.A., Denisov D.B., Valkova S.A., Vandysh O.I., Slukovskii Z.I., Terentyev P.M., Cherepanov A.A. (2020) Long-Term Environmental Monitoring In An Arctic Lake Polluted By Metals Under Climate Change. *Environments*. **7**(5), 34.