

Том 69, Номер 1

ISSN 0016-7525

Январь 2024



ГЕОХИМИЯ



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



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 1, 2024

Формирование океанической коры в пределах района разломной зоны Эндрю Бейн Юго-Западного Индийского хребта (по данным петролого-геохимического изучения)

*Н. М. Суцевская, В. Д. Щербаков, А. А. Пейве, Е. П. Дубинин,
Б. В. Беляцкий, А. В. Жилкина*

3

Петрогенные, летучие, рудные и редкие элементы в магматических расплавах главных геодинамических обстановок земли. II. Сходства и различия

В. Б. Наумов, А. В. Гирнис, В. А. Дорофеева

21

Перитектическая реакция оливина в алмазообразующей системе карбонат-силикат-(С-О-Н) при 6 ГПа

А. В. Кузюра, А. В. Спивак, Ю. А. Литвин

36

Высокоточный анализ изотопного состава и концентрации растворенного неорганического углерода (DIC) в морских водах

Е. О. Дубинина, С. А. Коссова, Ю. Н. Чижова

51

Изменение источников сноса голоценовых отложений заливов Ога и Цивольки (архипелаг Новая Земля) по данным изотопного анализа SR, ND, PB

И. А. Вишневская, Ю. А. Костицын, Т. Г. Окунева, Н. Г. Солошенко

63

Роль биогеохимических процессов в формировании вод и донных отложений в период снижения антропогенного загрязнения

Т. И. Моисеенко, Е. О. Льюмменс

77

Геохимические особенности делювиально-озерного седиментогенеза в бассейне озера Чистое, Северное Приохотье

П. С. Минюк, Д. К. Пожидаева, О. Т. Соцкая, С. С. Бурнатный

91

УДК 550.41

ФОРМИРОВАНИЕ ОКЕАНИЧЕСКОЙ КОРЫ В ПРЕДЕЛАХ РАЙОНА РАЗЛОМНОЙ ЗОНЫ ЭНДРЮ БЕЙН ЮГО-ЗАПАДНОГО ИНДИЙСКОГО ХРЕБТА (ПО ДАННЫМ ПЕТРОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ)

© 2024 г. Н. М. Сущевская^{a, *}, В. Д. Щербаков^b, А. А. Пейве^{c, **}, Е. П. Дубинин^{b, ***},
Б. В. Беляцкий^{d, ****}, А. В. Жилкина^a

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

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Музей земледования,
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

^cГеологический институт РАН, Пыжжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

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

*e-mail: nadyas@geokhi.ru

**e-mail: apeyve@yandex.ru

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

****e-mail: edubin08@rambler.ru

Поступило 29.03.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принято к публикации 27.06.2023 г.

Петро-геохимическое изучение базальтов (содержания литофильных элементов, изотопный состав Sr, Nd, Pb, составы ликвидусных оливинов, шпинелей) района переходной, граничной области района Юго-Западного Индийского хребта (ЮЗИХ) вблизи разломов Дю-Туа и Эндрю Бейн выявило существенные различия в их составах. В пределах рифтовой долины, прилегающей к разломам, характерно развитие толеитов, обогащенных Na и обедненных Fe (генетический тип Na-TOP). В западном борту разлома Эндрю Бейн присутствуют базальты глубинного типа (TOP-1). Излияние магм этих типов отражает возможное изменение геодинамической обстановки в процессе формирования этой зоны, когда условия выплавления первичных магм сменились с более глубинных и высоко температурных на менее глубинные.

Различия в первичных расплавах толеитов рифтовой долины и трансформного разлома Эндрю Бейн прослеживаются и в составах ликвидусных оливинов. Оливины рифтовой долины близки к типичным оливинам типа Na-TOP с магнезиальностью Fo 88–87 и с низкими содержаниями в них Ni и повышенными Mn. Оливины толеитов разломной зоны Эндрю Бейн, наоборот, обогащены Ni и обеднены Mn, что может свидетельствовать о включении в процесс плавления пироксенитового вещества при образовании первичных расплавов. Этот компонент представляет собой либо рециклированную через глубокую мантию океаническую литосферу, либо фрагменты ранее образованной обогащенной океанической коры, либо фрагменты континентальной литосферы, впоследствии вовлекающиеся в плавление при перескоке осей спрединга. Подобный процесс типичен для района тройного сочленения Буве, где выявлена по составам оливинов существенная неоднородность в содержании примесных элементов. Изотопные характеристики толеитов разлома Эндрю Бейн отличаются радиогенными изотопными составами Pb и Sr и близки к обогащенным магмам поднятий Индийского океана – Крозе, Марион, Буве, но отличаются от поднятий Конрад и Афанасия Никитина. Источник этих базальтов сопоставим с модельным источником типа NIMU (с высокими первичными отношениями U/Th), возможно, с примесью вещества источника с характеристиками ЕМП (мантия с повышенным отношением Rb/Sr).

Ключевые слова: Юго-Западный Индийский хребет, толеитовый магматизм, изотопы Nd, Sr, Pb, состав оливина, шпинели, мантийный источник

DOI: 10.31857/S0016752524010016, EDN: MWIPZC

ВВЕДЕНИЕ

Образование и эволюция Юго-Западного Индийского хребта (ЮЗИХ), протягивающегося с юго-запада на северо-восток на расстояние около 7700 км от тройного сочленения Буве (ТСБ) на западе до тройного сочленения Родригос на востоке, включало несколько этапов. Что отражается в морфоструктуре, глубинном строении и характере магматизма в рифтовых зонах (Hamelin, Allegre, 1985; Mahoney et al., 1992; Сущевская и др., 1996; Кохан и др., 2019; и многие др.). Хребет классифицируется как ультрамедленный. Скорость спрединга на хребте убывает с запада на восток от 1.6 до 1.27 см/год (Dick et al., 2003; Bernard et al., 2005). В пределах хребта выделяются два мегасегмента: западный (в русской литературе его называют Африкано-Антарктическим хребтом), простирающийся от тройного сочленения Буве до 24° в.д., и восточный — от 33° в.д. до тройного сочленения Родригос (Кохан и др., 2019). Данные сегменты разделены системой крупных демаркационных трансформных разломов: Дю Туа, Эндрю Бейн (рис. 1), которые смещают осевые зоны спрединговых хребтов на расстояние до 1000 км и, видимо, служат мощными структурными барьерами, разделяющими разные геодинамические провинции ЮЗИХ. Эти провинции ЮЗИХ характеризуются различным типом аккреции коры, особенностями магматизма и морфоструктурной сегментацией, обусловленными разной прогреетостью мантии, интенсивностью поступления расплавов и латерального перемещения астеносферных потоков (Marks, Tikku, 2001).

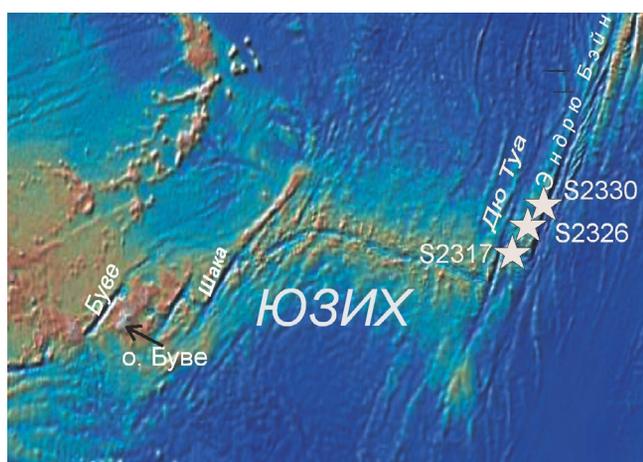


Рис. 1. Расположение станций драгирования (звездочки) 23 рейса НИС “Академик Николай Страхов” в пределах Юго-Западного Индийского хребта, из которых были исследованы слабо измененные базальты и долериты.

Развитие западной части ЮЗИХ началось около 160 млн лет назад в связи с расколом Гондваны (Лейченков, 2014). Данный участок является самым древним на всем ЮЗИХ. К востоку от трансформного разлома Эндрю Бейн формирование спрединговой зоны началось позднее, около 130–135 млн лет назад (Лейченков, 2014).

Проведенный геолого-геофизический анализ особенностей развития ЮЗИХ показал, что вдоль западной части ЮЗИХ выделяются четыре сектора с различным строением литосферы, историей развития и кинематикой спрединга. Границы между секторами проходят по трансформным разломам Дю Туа (25° в.д.), Шака (9° в.д.), изгибу хребта вблизи 16° в.д. и их внеосевым следам. Во фланговых частях хребта отмечается наличие отдельных блоков литосферы, фиксируемых по изменению характера осевой сегментации и древних следов трансформных разломов и нетрансформных смещений (Дубинин и др., 2013; Кохан и др., 2019), что отражает кинематические вариации и изменение условий формирования океанической коры.

К особенностям геологического строения ЮЗИХ относится присутствие толеитов со свойствами изотопной геохимической аномалии DUPAL (Hamelin, Allegre, 1985; Mahoney et al., 1992), связываемой с плюмовым воздействием (le Roex et al., 1983, 1992), либо с гетерогенностью глубинного источника (Mahoney et al., 1992; Сущевская и др., 2003). Необходимо также отметить находку в районе 11° в.д. ЮЗИХ перидотитов с возрастом отделения базальтовой составляющей 2.8 млрд лет, о чем свидетельствуют нерадиогенные соотношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (до 0.1095) в перидотитах, представляющих собой глубинную мантию архейских кратонов (Liu et al., 2023). Все это подчеркивает неординарный характер формирования ЮЗИХ, который продолжает оставаться не до конца раскрытым.

Особое значение имеет магматизм района переходной, граничной области района рифта вблизи разломов Дю Туа и Эндрю Бейн. Его особенности помогут не только установить происхождение толеитового магматизма в условиях протяженной зоны разломов, но и прояснить историю развития всей западной части Индийского океана.

Задача данной статьи — на основании петролого-геохимического изучения толеитового магматизма района трансформного разлома Эндрю Бейн выявить главные причины геохимической специфики рифтового магматизма, сопровождавшегося отмиранием старых, перескоками и возникновением новых спрединговых хребтов (Дубинин и др., 1999).

МЕСТО ОТБОРА ОБРАЗЦОВ
И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Демаркационные разломные зоны Дю Туа–Эндрю-Бейн – Принц-Эдуард являются зонами, ограничивающими на востоке крупный сектор океанического дна на стыке Индийского и Атлантического океанов. Опробование данных разломов проводилось в ходе совместной геолого-геофизической экспедиции Геологического института РАН и Института морских наук (Болонья, Италия) на НИС «Академик Николай Страхов» (23 рейс) (Пейве и др., 2017). Для изучения были выбраны образцы слабоизмененных базальтов и долеритов с содержанием MgO от 7 до 10 мас. %. В данном районе при опробовании дна наряду с глубинными породами (ультрабазитами, габбро) были подняты породы, характеризующие верхние части океанической коры – базальты. Базальты находились в двух различных структурах: в пределах южного склона рифтовой долины, западнее южного пересечения с разломом Эндрю Бейн (станции драгирования S2317, 18) и на северо-западном борту разломной долины. Станции на борту разлома Эндрю Бейн располагались в 60 км от его южного пересечения с рифтовой долиной на глубине около 6000 м (ст. S2326) и в 150 км на глубине 5400 м (ст. S2330) (рис. 1).

Содержание литофильных элементов определялось в Центральной Аналитической Лаборатории ГЕОХИ РАН (Москва) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) по разработанной оригинальной методике (Колотов и др., 2020). Система разложения представляет собой блок нагрева и стаканы с полусферическим дном, устанавливаемые в отверстия блока нагрева. Рабочие градуировочные растворы для МС-ИСП готовились последовательным разбавлением исходных растворов многоэлементных ICP-MS-68 стандартных растворов до концентраций 10 мкг/л для раствора А, 10 и 5 мкг/л для раствора В. Многоэлементный стандартный раствор на группу РЗЭ с концентрацией каждого элемента 10 мкг/л готовили смешиванием растворов стандартов индивидуальных элементов. Для определения содержания элементов использовался квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой XSeries II (Thermo Scientific, Германия), снабженный концентрическим распылителем и кварцевой циклонной распылительной камерой, охлаждаемой элементом Пельтье (2°C). Аналитические параметры процедуры: выходная мощность генератора 1400 Вт, расход плазмообразующего газа (Ar) 13 л/мин, вспомогательного 0.95 л/мин, поток Ar через распылитель 0.87 л/мин, расход образца 0.8 мл/мин. Масс-спектры измерялись с использованием двух режимов сканирования: обзорный (Survey Scan) с 5 прохо-

дами от 5 до 240 m/z и по точкам (Peak Jumping) с 1 каналом на массу и временем интегрирования 20 мс и 25 проходами. Все измерения выполнялись с PlasmaScreen. При соблюдении всех настроек прибора уровень оксидных ионов CeO^+/Ce^+ составлял не более 2%, а уровень двухзарядных ионов ($\text{Ba}^{++}/\text{Ba}^+$) не более 3%. Обработка полученных данных МС-ИСП производилась с помощью программы iPlasmaProQuad (Thermo Scientific). Для тестирования процедуры анализа использовались стандартные образцы базальтов (BCR-2 http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query_pref.asp) Результаты измеренных значений и рекомендованные значения стандарта (в скобках) следующие: Ba-655.47 (683.9), Ce-49.94 (53.12), Co-32.57 (37.33), Cr-12.09 (15.85), Cs-1.03 (1.16), Cu-20.69 (19.66), Dy-6.08 (6.424), Eu-1.893 (1.989), Gd-6.709 (6.811), Hf-5.000 (4.972), Ho-1.17 (1.13), La-24.13(25.08), Li-7.78 (9.13), Lu-0.47097, (0.5049) Mo-248.8 (250.6), Nb-11.18 (12.44), Nd-26.9 (28.26), Ni-10.52 (12.57), Pb-10.96 (10.59), Pr-6.574 (6.827), Rb-41.98 (46.02), Sc-27.21 (33.53), Sm-6.131 (6.547), Sr-315.8 (337.4), Ta-0.778 Tb-(0.785), 1.026 (1.077), Th-5.463 (5.828), Tl-0.231 (0.267), Tm-0.495 (0.5341), U-1.658 (1.683), V-377.9 (417.6), W-0.465 (0.465), Y-34.88 (36.07), Yb-3.273 (3.392), Zn-139.9 (129.5), Zr-177.2 (186.5). Долговременная воспроизводимость анализа для большинства элементов – 2–5%, для тугоплавких металлов (Mo, W, Ta), Cd и Cs 5–7%, РЗЭ 5–10%. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Анализ состава оливинов, шпинелей (табл. 2) и закалочного стекла обр. S2317/7-G1 (табл. 1) проведен в лаборатории локальных методов исследования геологического факультета МГУ на микроанализаторе Jeol JXA-8230 по разработанной методике (Nosova et al., 2018) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 300 нА. В качестве стандартов при анализе оливина использовались – оливин Сан-Карлос (Mg, Fe, Si), синтетические оксиды (Al, Ni, Cr), синтетический MnTiO_3 (Ti, Mn), волластонит (Ca), апатит (P). Воспроизводимость анализа контролировалась регулярным измерением вторичного стандарта. Случайная ошибка, определенная как две величины стандартного отклонения повторяющихся измерений вторичного стандарта, составила: 0.18 для MgO, 0.002 для Al_2O_3 , 0.26 для SiO_2 , 0.002 для CaO, 0.002 для Cr_2O_3 , 0.01 для MnO, 0.11 для FeO и 0.013 для NiO мас. %. Результаты приведены в табл. 2. Для определения концентраций Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni (табл. 2) при анализе состава шпинели были использованы следующие стандарты: синтетические оксиды (Al, Mg), чистые элементы (Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni), волластонит (Ca). Погрешность определения содержания составила не более 0.05 для MgO, 0.06 для Al_2O_3 , 0.02 для SiO_2 , 0.03 для CaO, 0.09 для Cr_2O_3 , 0.05 для MnO, 0.07 для FeO и 0.04 для NiO (мас. %).

Таблица 1. Содержания главных и примесных элементов в толеитах зоны разлома Эндрю Бейн

Образец	Точка измерения	Компоненты в оливинах										
		Mg#	Cr ₂ O ₃	NiO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MnO	SiO ₂	MgO	FeO	сумма
S2326/38	точка1_ol04	80.47	0.006	0.136	0.03	0.02	0.295	0.277	38.8	41.26	18.03	98.85
S2326/38	точка_1_ol07	81.86	0.034	0.163	0.048	0.019	0.246	0.237	38.87	42.18	16.83	98.63
S2326/38	точка1_ol10	82.84	0.037	0.186	0.047	0.015	0.224	0.216	39.19	42.95	16.02	98.89
S2326/38	точка1_ol11	84.75	0.054	0.24	0.054	0.016	0.222	0.188	39.7	44.3	14.35	99.12
S2326/35	точка1_ol68	83.06	0.053	0.213	0.051	0.017	0.229	0.219	39.46	43.28	15.89	99.41
S2326/35	точка1_ol71	84.64	0.04	0.236	0.076	0.012	0.226	0.192	39.95	44.43	14.51	99.67
S2326/35	точка1_ol71a	84.81	0.036	0.241	0.031	0.009	0.218	0.189	39.81	44.59	14.38	99.5
S2326/35	точка1_ol72	84.04	0.043	0.234	0.051	0.015	0.22	0.198	39.6	43.95	15.02	99.33
S2326/35	точка1_ol73	82.82	0.042	0.189	0.053	0.017	0.23	0.215	39.34	43.21	16.13	99.43
S2326/35	точка1_ol73a	81.82	0.033	0.159	0.044	0.019	0.25	0.241	39.12	42.38	16.95	99.2
S2326/35	точка1_ol74	84.3	0.049	0.23	0.055	0.02	0.223	0.198	39.69	44.21	14.82	99.49
S2326/35	точка1_ol76	83.49	0.04	0.205	0.054	0.017	0.231	0.21	39.52	43.57	15.51	99.36
S2326/35	точка1_ol77	84.79	0.045	0.24	0.056	0.014	0.218	0.188	39.67	44.56	14.39	99.38
S2326/35	точка1_ol77a	84.01	0.055	0.227	0.051	0.015	0.227	0.202	39.7	44	15.08	99.56
S2326/35	точка1_ol78	82.56	0.031	0.173	0.047	0.016	0.246	0.225	39.31	42.93	16.32	99.3
S2317/7	точка2_ol71a	86.91	0.055	0.244	0.046	0.011	0.251	0.205	40.53	46.57	12.62	100.53

Изотопный состав Sr, Nd и Pb в породах определялся в Центре изотопных исследований ФГБУ «Институт Карпинского» (С.-Петербург, табл. 3). Химическая сепарация элементов осуществлялась хроматографическим методом на ионообменных колонках. Бланки (холостой опыт) при проведении анализов не превышали 0.01 и 0.1 нг для Rb и Sr, и 0.02 нг для Sm, Nd, и 0.01 нг для Pb. Содержания элементов определялись методом изотопного разбавления с добавлением калиброванного изотопного трассера. Измерения изотопного состава элементов проводились на многоколлекторном твердофазном масс-спектрометре TRITON (Thermo Scientific) в статическом режиме регистрации масс-спектров. Для нормализации измеренных изотопных отношений использовались природные значения отношений $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.375209$ и $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Изотопный состав международных стандартов в процессе аналитических сессий соответствовал: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512109 \pm 0.000006$ (JNdi-1), $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710225 \pm 12$ (NBS-987), $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.913 \pm 0.001$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.451 \pm 0.001$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.594 \pm 0.001$ (NIST-981). Погрешность соответствующего изо-

топного отношения в таблице приведена при 95% уровне значимости в абсолютных величинах (2 σ , abs) или процентах (2 δ %).

ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Ранее изученные базальты и долериты 23 рейса НИС «Академик Николай Страхов» выявили существенную неоднородность составов (Пейве и др., 2017). Отсутствие четких трендов дифференциации свидетельствовало о наличии, различающихся по многим компонентам первичных, расплавов (Пейве и др., 2017). На рис. 2 представлены полученные нами новые данные методом рентгенфлуоресцентного анализа и состав закалочного стекла (табл. 1) станций S2317 (рифтовая долина) и S2326, S2330 (борт разлома Эндрю Бейн). В целом, хорошо видно совпадение наших данных, опубликованных в работе с (Пейве и др., 2017), что позволяет рассматривать далее все данные в совокупности. Содержание MgO в большинстве образцов базальтов находится в интервале значений от 3.5 до 10.5 мас. %. Последние – оливин порфиновые базальты др. S2326, S2330.

Таблица 2. Составы оливинов и включений шпинелей в них, а также определенные *T* кристаллизации

оливин	точка измерения	КОМПОНЕНТЫ В ШПИНЕЛЯХ											<i>T</i> °C	
		FeO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	NiO	MnO	V ₂ O ₅	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	сумма	Wan 2008	Coogan 2014
точка1_ol04	Sp 1	49.19	17.62	3.49	0.13	0.31	0.35	0	8.53	16.49	0.16	96.27	1251.7	1255.2
точка_1_ol07	Sp 2	28.54	20.7	1.65	0.17	0.28	0.16	0.15	12.96	33.07	0.38	98.06	1225.6	1229.9
точка1_ol10	Sp 3	25.88	23.22	1.19	0.21	0.19	0.19	0.03	13.65	33.28	0.17	98.01	1217.7	1222
точка1_ol11	Sp 4	24.61	22.24	1.21	0.2	0.31	0.24	0.03	14.23	34.44	0.16	97.67	1239.6	1243.8
точка1_ol68	Sp 5	29.17	22.38	2.43	0.12	0.35	0.2	0.06	12.82	30.01	0.2	97.74	1249.5	1253.5
точка1_ol71	Sp 6	30.79	20.73	1.91	0.19	0.25	0.22	0	12.09	31.46	0.25	97.89	1335.9	1339.1
точка1_ol71a	Sp 7	25.23	22.31	1.18	0.07	0.24	0.18	0	13.91	34.29	0.18	97.59	1131.7	1136.7
точка1_ol72	Sp 8	24.25	22.39	1.05	0.18	0.24	0.17	0	14.26	34.45	0.2	97.19	1227	1231.3
точка1_ol73	Sp 9	33.79	21.41	2.95	0.14	0.3	0.33	0.03	10.83	27.47	0.16	97.41	1276.6	1280.3
точка1_ol73a	Sp 10	33.73	23.61	3.48	0.15	0.33	0.35	0	11.6	23.83	0.33	97.41	1254.9	1258.5
точка1_ol74	Sp 11	34.3	21.94	3.65	0.14	0.42	0.31	0.07	10.27	27.14	0.13	98.37	1287.1	1290.6
точка1_ol76	Sp 12	26.81	22.58	1.58	0.18	0.31	0.13	0.03	13.82	33.18	0.14	98.76	1246.5	1250.6
точка1_ol77	Sp 13	22.1	22.18	0.99	0.25	0.17	0.12	0.07	15.34	37.4	0.13	98.75	1232.4	1236.8
точка1_ol77a	Sp 14	24.98	22.77	1.24	0.16	0.21	0.15	0	14.09	34.6	0.16	98.36	1225.7	1230
точка1_ol78	Sp 15	32.52	21.14	4.75	0	0.49	0.4	0.95	8.64	21.41	6.81	97.11	1292.9	1296.1
точка2_ol71a	Sp 28	20.96	37.79	1.22	0.19	0.28	0.33	0	14.34	23.46	0.17	98.74	1244.7	1247.8

Приведенный на рис. 2 состав закалочного стекла (обр. S2317/7, табл. 1) идентичен слабо дифференцированному составу типичного толеита с содержанием MgO около 8 мас. % (табл. 1). Составы базальтов варьируют по содержанию калия (рис. 2б) от деплетированных (0.1) до обогащенных (более 1 мас. % K₂O), отражая присутствие разных по обогащенности первичных расплавов. Пересчитанные концентрации Fe, Na ($Fe_8 = FeO + 1.664 * MgO - 13.313$; $Na_8 = NaO + 0.373 * MgO - 2.98$) в базальтах на 8 мас. % MgO (рис. 2д) соответствуют уровню их содержания в первичных расплавах (Klein, Langmuir, 1987). Этот состав отражает этап до начала кристаллизации клинопироксена (на уровне 8 мас. % MgO), следующего за оливин-плагноклазовой ассоциацией. При этом различный уровень концентраций Na в первичных расплавах сохраняется, образуя параллельные тренды при малоуглубинной кристаллизации.

На рис. 2д видно, что существует как минимум две области первичных толеитовых расплавов, различающихся концентрациями Fe, Na. Это составы базальтов драг S2317, S2318 и толеиты других станций, в которых преимущественно присутствуют базальты с пониженным содержанием натрия. Показано, что значения Na₈ и Fe₈, в свою очередь, зависят от глубины и степени плавления лерцолитовой, океанической мантии и коррелируют с мощностью сформированной коры (Klein, Langmuir, 1987, 1989; Gale et al., 2014). Первая группа – это толеиты с повышенными значениями Na₈ (больше 3) и пониженными Fe₈, которые идентифицируются как расплавы – дифференциаты первичных вылавок типа Na – TOP (Толеиты Океанических Рифтов), развитые в “холодных областях” медленно-спрединговых СОХ (Bonatti et al., 1993; Сушевская и др., 2002, 2003). Преимущественно магмы этого типа, типичные для драг 17, 18, изливались в рифтовой долине.

В общем случае процесс плавления мантии в спрединговых областях близок к фракционному полибарическому, когда поступающие вверх порции расплава смешиваются между собой. Эта смесь поступающих на поверхность расплавов будет соответствовать равновесию, отвечающему средней глубине поднимающейся колонны (Klein, Langmuir, 1989). Оцененный нами основной уровень генерации толеитовых расплавов Мирового океана отражает различия в исходных составах, которые обусловлены в первую очередь глубиной и степенью плавления (F). Выявлено три главных типа магм, существенно отличающихся исходными составами. Это: TOP-1, генерация которого под спрединговыми зонами происходит в интервале давлений 20–10 кбар, средняя $T = 1300^\circ\text{C}$, $F > 15\%$, TOP-2 – плавление которого происходит в интер-

вале $P = 15–7$ кбар, средняя $T = 1270^\circ\text{C}$, $F > 10\%$ и Na-TOP – образование расплавов происходит в интервале $P = 15–4$ кбар, $T = 1250^\circ\text{C}$, $F \approx 10\%$ (Сушевская и др., 1983, 2003; Sushchevskaya et al., 1996). Возможен процесс неполного отделения расплава, что приведет к колебаниям состава исходных расплавов по содержанию литофильных элементов. Расплавы в центральной части колонны непосредственно под спрединговой зоной просачиваются вверх, но в ее апикальных частях они могут не достигать поверхности и, реагируя с мантийной матрицей, приводят к образованию метасоматизированной мантии. Состав первичного расплава Na-TOP получен путем численного моделирования процесса полибарического динамического плавления примитивной мантии с присутствием в мантийном каркасе 1% остаточного расплава в интервале давлений от 20–4 кбар (Kinzler, Grove, 1992). Этот состав близок к составу закалочного стекла с обр. S2317/7.

Базальты драг S2326, S2330 с борта разлома Эндрю Бейн, составляющие другую группу с повышенными значениями Fe₈ и пониженными Na₈, соответствуют более глубинному типу исходных толеитов TOP-1 (Сушевская и др., 1983). Часть из них может представлять смесь расплавов типов TOP-2 и Na-TOP. Поскольку толеиты, драгированные с нижних частей западного борта разлома Эндрю Бейн, возможно, относятся к более раннему, предшествующему этапу развития спрединговой зоны в данной области, мы можем полагать, что процесс выплавления магм менялся с течением времени с более горячего и глубинного поступления расплавов на более холодный, малоуглубинный в современное время.

СОСТАВЫ ЛИКВИДУСНЫХ ОЛИВИНОВ, ШПИНЕЛЕЙ И УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАГМ

Порядок кристаллизации толеитовых магм хорошо известен. Это последовательная кристаллизация оливин (\pm шпинель)-плагноклаз-клинопироксен (Klein, Langmuir, 1987; Gale et al., 2014), что типично и для изученных образцов. Кристаллизация большинства океанических магм происходит в интервале температур 1350–1010°C (Дмитриев и др., 1984). Она может меняться в зависимости от состава и P - T условий генерации и степени фракционирования первичных магм.

Исследованные вкрапленники оливинов ст. S2326 и S2317 отличаются по диапазону магнезиальности (рис. 3, табл. 2). Более магнезиальные (Fo₈₉) типичны для толеитов ст. S2317 (рис. 3). Вариации проанализированных оливинов ст. S2326 варьируют от (Fo₈₅) до (Fo₈₀). Если оливины рифтовой до-

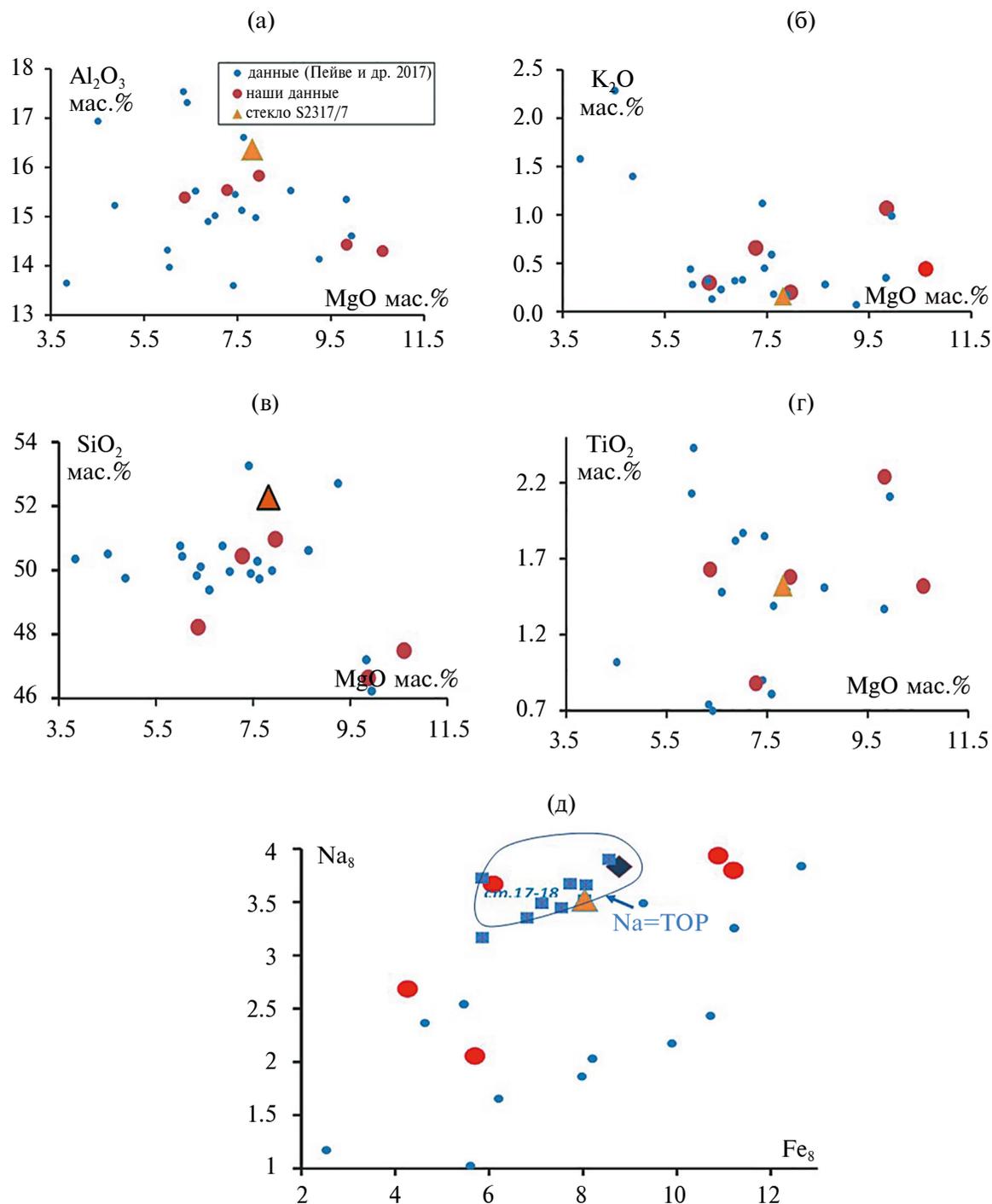


Рис. 2. Содержание главных элементов в базальтах и долеритах района разломной зоны Эндрю Бейн.

(а-г) – Корреляционные зависимости Al, K, Si, Ti от MgO; (д) – Параметры Na₈-Fe₈, показывающие различия этих элементов в исходных расплавах, зависящие от глубины и степени плавления океанической мантии (Klein, Langmuir, 1987, 1989). Полем выделены составы базальтов др. S2317, 18 (квадратики), четко относящиеся к малоглубинному типу толеитов Na-TOP (Сушевская и др., 2002). Ромбом отмечен состав первичного расплава Na-TOP по (Сушевская и др., 2002).

Использованы данные табл. 1 и работы (Пейве и др., 2017).

лины ст. S2317 близки к ликвидусным оливинам толеитовых расплавов Na-TOP, то оливины более глубинного по происхождению типа (TOP-1) кристаллизовались из более фракционированных расплавов. По содержанию Cr, Mn и Ni в оливинах (рис. 3 а–в), можно отметить, что по мере фракционирования расплавов выделяются две группы составов оливинов, лежащих на параллельных трендах, различающихся исходными содержаниями. Оливины ст. S2317 четко попадают в тренды типичных оливинов океанических толеитов (Мигдисова и др., 2017), тогда как менее магнезиальные оливины ст. S2326 лежат на продолжении тренда с повышенными концентрациями Ni, Cr и пониженными Mn. Подобные оливины встречены среди толеитов района ТСБ (рис. 3 а–в), где помимо типично толеитовых составов обнаружены оливины специфического состава с повышенными содержаниями Ni (Мигдисова и др., 2017). На рис. 3в видно, что Mn имеет отчетливо выраженную отрицательную корреляцию с магнезиальностью оливина, тогда как изменение содержания Ni показывает положи-

тельную закономерность. Надо отметить, что и по содержанию хрома можно также отметить различие в его содержании для оливинов спрединговой и разломной зоны (рис. 3б).

А. В. Соболевым с коллегами (Sobolev et al., 2007) было показано, что отношения Mn/Fe и Ni относительно Mg/Fe (рис. 3г) слабо меняются по мере фракционирования оливина. Большинство фенокристов оливина из TOP и многие из коматитов имеют содержания Mn, Ni, аналогичные содержаниям в перидотитовых выплавках в отличие от оливинов из внутриплитных магм, которые значительно обеднены Mn и обогащены Ni. Их концентрации трудно объяснить кристаллизацией из расплавов, образовавшихся путем плавления обычных перидотитов. На графике в координатах $100 \times \text{Mn/Fe} - \text{Ni}/(\text{Mg/Fe})/1000$ (рис. 3г), показывающем составы оливинов в равновесии с перидотитовой и пироксенитовой мантией (очерченные полями) (Sobolev et al., 2007), видно, если оливины ст. S2317 попадают в поле оливинов MORB, то

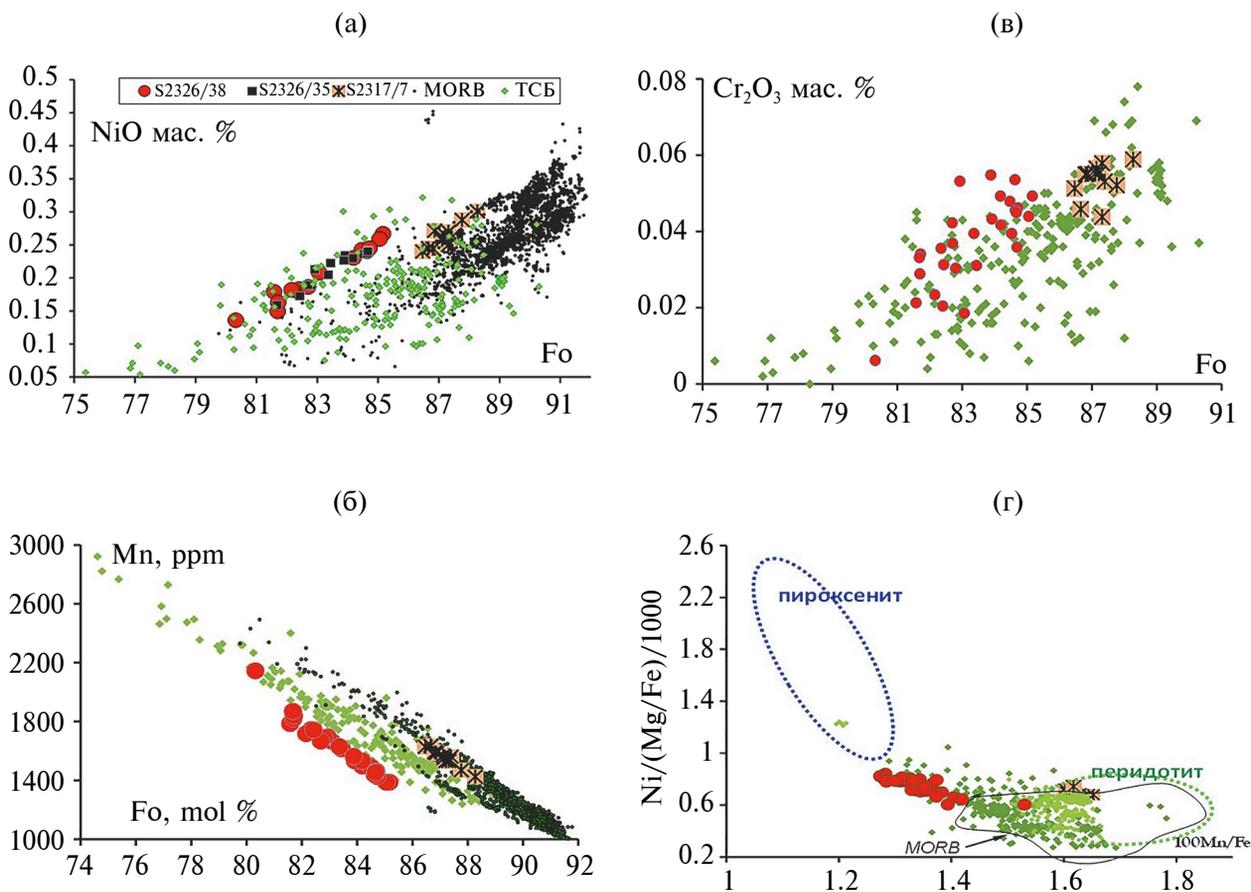


Рис. 3. Изменение содержания Ni, Cr и Mn во вкрапленниках оливинов зоны разлома Эндру Бейн.

Корреляционные зависимости концентраций Ni, Cr и Mn и магнезиальности оливина (Fo) в различных океанических провинциях (а, б, в). (г) – Изменение значений $100 \times \text{Mn/Fe} - \text{Ni}/(\text{Mg/Fe})/1000$, показывающих составы оливинов в равновесии с перидотитовой и пироксенитовой мантией (Sobolev et al., 2007).

оливины толеитов разлома Эндрю Бейн, подобно части оливинов ТСБ, образованы смешением расплавов, образованных при плавлении перидотитового и пироксенитового источников. Установленная дисперсия составов вкрапленников оливина может отражать возможное проявление процесса смешения отдельных выплавов или потоков магм в области генерации или при излиянии в пределах рифтовой долины.

Шпинели представлены микровключениями в оливинах либо в сростках с ними. К сожалению, большинство включений принадлежит обр. ст. S2326 и лишь одна шпинель выявлена в оливине Fo₈₇ из обр. S2317/7 (табл. 2). Последний отличается от основного тренда на всех графиках и имеет более низкие значения глинозема и повышенную хромистость (рис. 4а, б). Интервал по хромистости шпинелей ст. S2326 соответствует диапазону от 0.24 до 0.35 (рис. 4а), что в целом ниже, чем для типичных шпинелей толеитовых магм (Sigurdsson, Schilling, 1976), для которых интервал Al₂O₃ составляет 25–30 мас. %.

Оценка температур кристаллизации по термометрам (Coogan et al., 2014; Wan et al., 2008) дает близкие результаты, но меньше дисперсия по расчетам (Coogan et al., 2014) (табл. 2). Расчеты показывают (рис. 4а), что кристаллизация (в интервале по оливину Fo_{85–80}) происходила в широком диапазоне температур 1300–1210°C, что соответствует температурам гомогенизации (около 1280°C) расплавных включений в магнезиальных оливинах толеитов глубинного типа TOP-1 (Sobolev, Dmitriev, 1989). Температура кристаллизации обр. S2317/7 составляет 1240°C, что близко к температурам отделения первичных магм Na-типа (Сушевская и др., 2002). Наиболее магнезиальные оливины из расплавов этого типа достигали Fo_{88–89} (Сушевская и др., 2002). По петрологическим моделям расплавы подобного типа могут являться самыми малоглубинными выплавками при подъеме мантийной колонны (Klein, Langmuir, 1989).

Необходимо отметить, что для состава исследованных шпинелей характерно большее содержание Fe³⁺, чем для шпинелей калибровочной выборки использованных термометров, что может приводить к погрешности определения приведенной оценки температуры равновесия оливин-шпинель. Температура кристаллизации ликвидусного оливина, по валовому составу пород, составила 1170–1280°C, а его состав Fo_{82–89} (оценка проведена с помощью программы PETROLOG3, при содержании воды и фугитивности кислорода, соответствующей буферу QFM). Близкие значения оценок температуры, полученные двумя независимыми методами, дают основания полагать, что определенный интервал отражает природные условия кристаллизации магм.

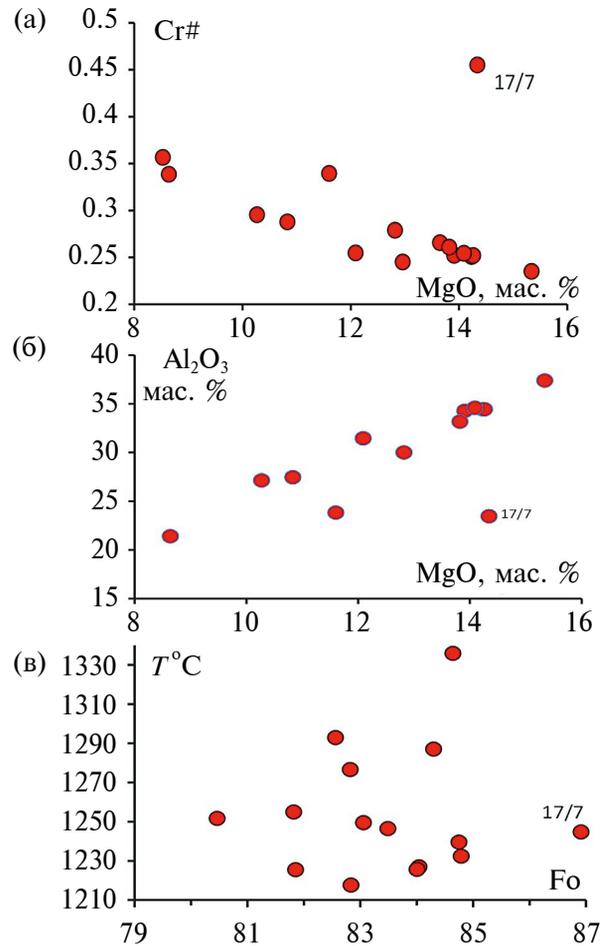


Рис. 4. Вариации Al, Cr (а, б) во вкрапленниках шпинелей и рассчитанных T°C кристаллизации по (Coogan et al., 2014) – (в).

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТОЛЕИТОВ

Геохимические особенности изученных ранее (Пейве и др., 2017) и в настоящем исследовании (табл. 1) базальтов и долеритов показали, что в пределах данной области существуют как деплетированные, так и обогащенные литофильными элементами базальты. Причем последнее особенно характерно для базальтов, поднятых с борта разлома Эндрю Бейн, где развиты преимущественно более глубинные толеиты типа TOP-1. На рис. 5а показано распределение нормированных к составу примитивной мантии (Sun., McDonough, 1989) содержания литофильных элементов в изученных базальтах (табл. 1). Хорошо видно, что базальты ст. S2326 обогащены наиболее несовместимыми элементами по сравнению с деплетированными базальтами ст. S2317, 18, типичными для деплетированного источника TOP. В спектрах базальтов S2326 драги отмечается положительная Pb аномалия и отрицательная

Nb, Ta, Th. Ранее подобные толеиты среди преобладающих деплетированных и слабообогащенных толеитов 12°–26° в.д. ЮЗИХ спорадически встречались в различных районах западного окончания ЮЗИХ. Слабообогащенные толеиты этой области, вероятно, представляют собой смесь в разных пропорциях деплетированных и обогащенных магм

(рис. 6б, Janney et al., 2005). Последние характеризуются спектрами распределения, типичными для островодужных базальтов с устойчивой отрицательной аномалией Nb и Th и положительной аномалией Pb (Janney et al., 2005). Базальт с подобными характеристиками драгирован в кальдере хребта Шписс в районе ТСБ (Сушевская и др., 2013).

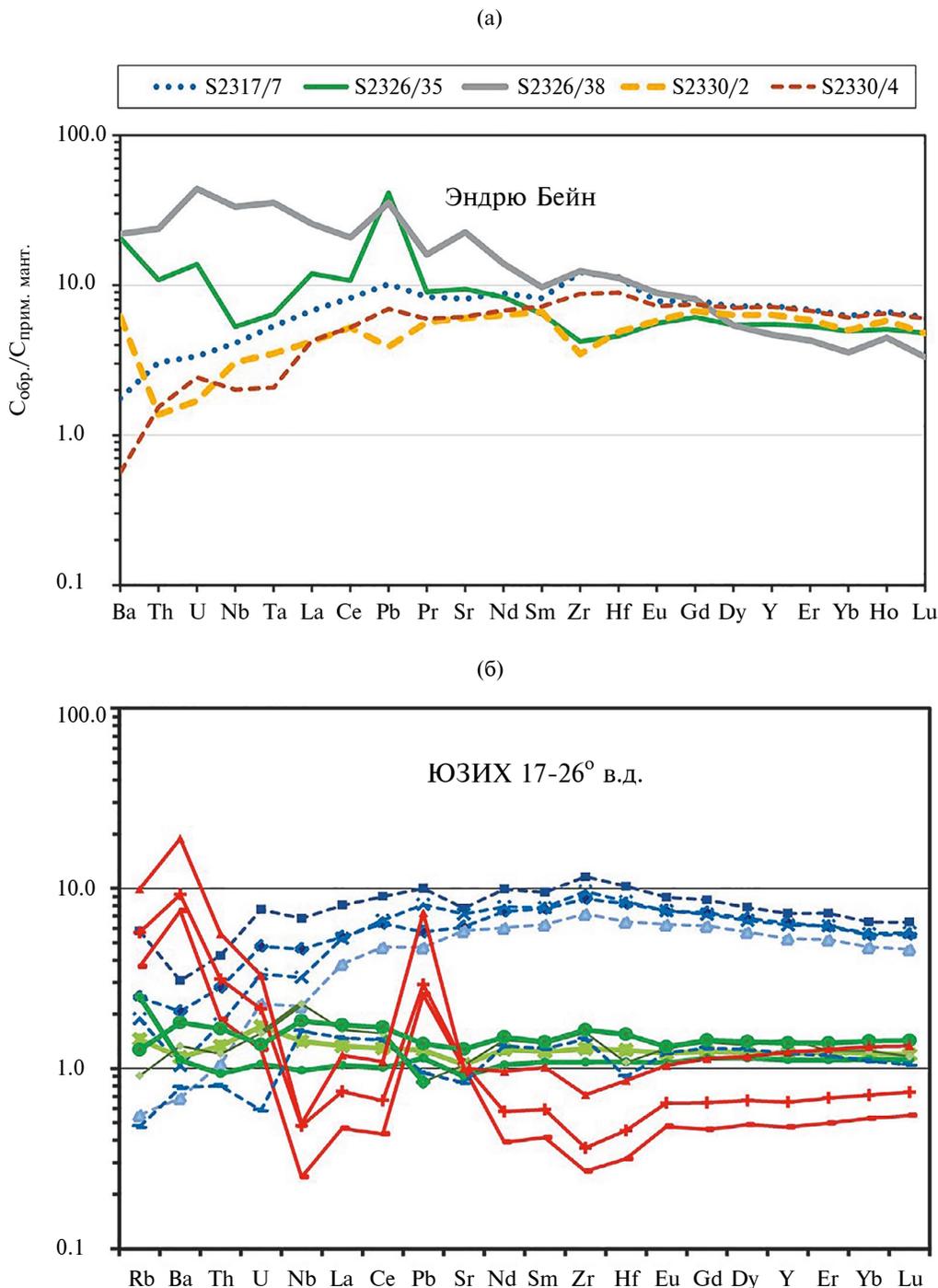


Рис. 5. Характер вариаций нормированных к примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989) содержаний литофильных элементов в базальтах района Эндрю Бейн (а) и прилегающего района ЮЗИХ (б).

Построено по данным табл. 1 и работы (Janney et al., 2005).

На графике La/Sm – Gd/Yb (рис. 6), построенном с учетом данных статьи (Пейве и др., 2017), видно, что большинство изученных образцов имеют низкие значения Gd/Yb, типичные для современных деплетированных толеитов ЮЗИХ, отражающих условия их выплавления в пределах Sp-фашии перидотитовой мантии (Schilling, 1991). Но в то же время для нескольких образцов (рис. 6а) отмечаются повышенные значения Gd/Yb, характерные для магм района ТСБ (Мигдисова и др., 2017). Gd/Yb отношение, как и отношение Sm/Yb, отражает присутствие граната в плавящемся источнике (Humphreys, Niu, 2009; Kamenetsky, Maas, 2002). Подобные магмы, с меткой присутствия граната при выплавлении, встречаются спорадически в различных сегментах западной части ЮЗИХ (Мигдисова и др., 2017; Janney et al., 2005). Наиболее типичны для ТСБ, в меньшей степени они присутствуют в пределах сегмента 14–15° в.д. (рис. 6б).

ИЗОТОПНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТОЛЕИТОВ ЗОНЫ РАЗЛОМА ЭНДРЮ БЕЙН

Особое значение для характеристики источника обогащения толеитовых магм имеют изотопные вариации. Нами были определены изотопные отношения Sr, Nd, Pb, приведенные в табл. 3 и представленные на рис. 7. Хорошо видно, что типично деплетированные толеиты со значениями ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb (18.37), ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb (38.2), ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb (15.56), ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0.7025) ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (0.5130) развиты на станции S2317, а слабо обогащенные, образованные в процессах смешения обогащенных и деплетированных магм, подняты на станции S2330. Обогащенные типичны для ст. S2326, расположенной в нижней части склона разлома Эндрю Бейн. Их составы с повышенными значениями изотопных отношений Pb и Sr: ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb (38.62), ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb (15.67) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0.7054) ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (0.5127), попадают в поле обогащенных магм поднятий западной части Индийского океана – Крозе, Марион, Буве, но отличаются от поднятий Конрад, Аф. Никитина (рис. 7). Повышенное значение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0.7074) и пониженное ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (0.5124) для образца S2326/38 с отклонением от общего тренда от деплетированных (ст. S2317) до обогащенных составов отражает процесс подводного изменения с увеличением содержания Sr, U (рис. 5) и Rb.

Плато Крозе протягивается в широтном направлении между 40–53° в.д., составы базальтов поднятия Крозе образуют обособленное поле с базальтами, формирующими острова Буве и Марион. Наиболее обогащенными оказываются магмы о. Буве, представляющего собой горячую точку в пределах Южной Атлантики, сформировавшую плато и существенно повлиявшую на образование обога-

щенных толеитов в пределах тройного сочленения Буве (Дубинин и др., 1999; Сушевская и др., 1999). Этот источник близок по своим характеристикам к HIMU источнику, обогащенному радиогенными изотопами свинца (Hofmann, 2003). Базальты острова Марион, расположенного вблизи ЮЗИХ, менее обогащены подобным компонентом. Подобный источник HIMU (с высокими первичными отношениями U/Th) и, возможно, с примесью источника с характеристиками EMII (мантия с повышенным отношением Rb/Sr) типичен для многих океанических островов (Hofmann, 2003).

За время раскола Гондваны и раскрытия Атлантического и Индийского океанов вокруг Африки могла образоваться обогащенная, контаминированная плюмовыми расплавами мантия, плавление которой привело к появлению магм, формирующих современные вулканы в зоне перехода океан – континент. Изотопные характеристики базальтов ст. S2326 из разломной зоны Эндрю Бейн свидетельствуют, что в их генерацию помимо деплети-

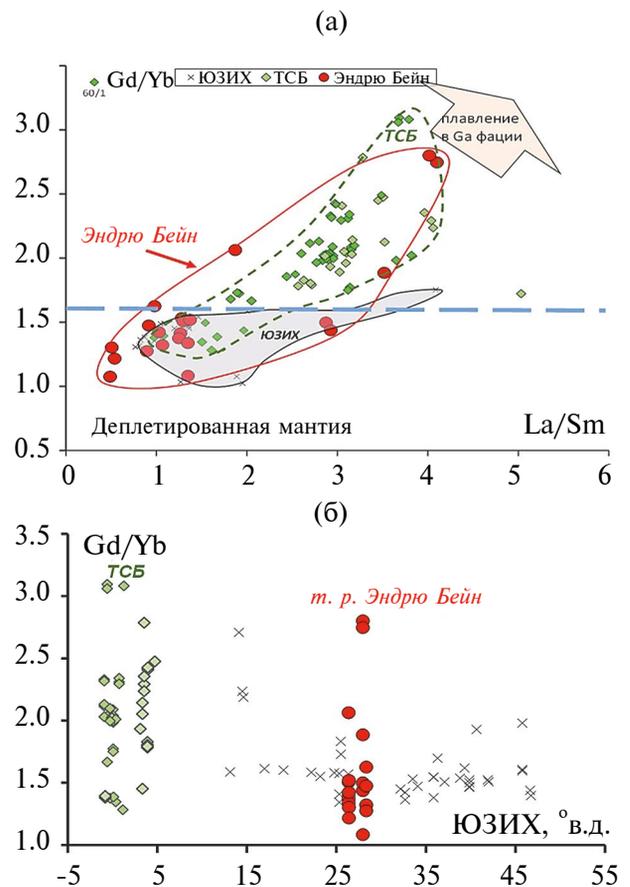


Рис. 6. Вариации Gd/Yb отношения в толеитах зоны Эндрю Бейн (а) и ЮЗИХ от района ТСБ до 50° в.д. (б). Использованы данные табл. 1 и работ (Janney et al., 2005; Мигдисова и др., 2017).

рованного астеносферного источника был вовлечен и обогащенный (континентальный) источник, типичный для древней литосферы Африканского континента.

РОЛЬ МАГМАТИЗМА В ИСТОРИИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ ЗАПАДНОЙ И ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ЮЗИХ

Выявленные особенности толеитового магматизма района развития разломных зон, расположенных в западной части Индийского океана, показывают существенную неоднородность первичных магм, возникающую в первую очередь, при вариациях *P-T* условий генерации (Klein, Langmuir, 1989; Gale et al., 2014; Сущевская и др., 1983, 2003; и многие др.). При этом подразумевается, что

мантийный источник – деплетированная мантия лерцолитового состава, достаточно однороден. Но изливающиеся на поверхности магмы бывают существенно неоднородны по геохимическим характеристикам, приводя к образованию деплетированных (NMORB), обогащенных (EMORB) и промежуточных (TMORB) типов толеитов, что свидетельствует о вовлечении в процесс плавления обогащенных мантийных источников. Их обогащение могло происходить в силу разных причин. Предлагаемые гипотезы обогащения мантийных источников в пределах спрединговых зон сводятся к трем основным: 1 – поступление в зону генерации обогащенных магм из горячих точек, подстилающей недифференцированной, обогащенной мантии (Shilling, 1991), 2 – вовлечение в астеносферную мантию фрагментов древней рециклированной

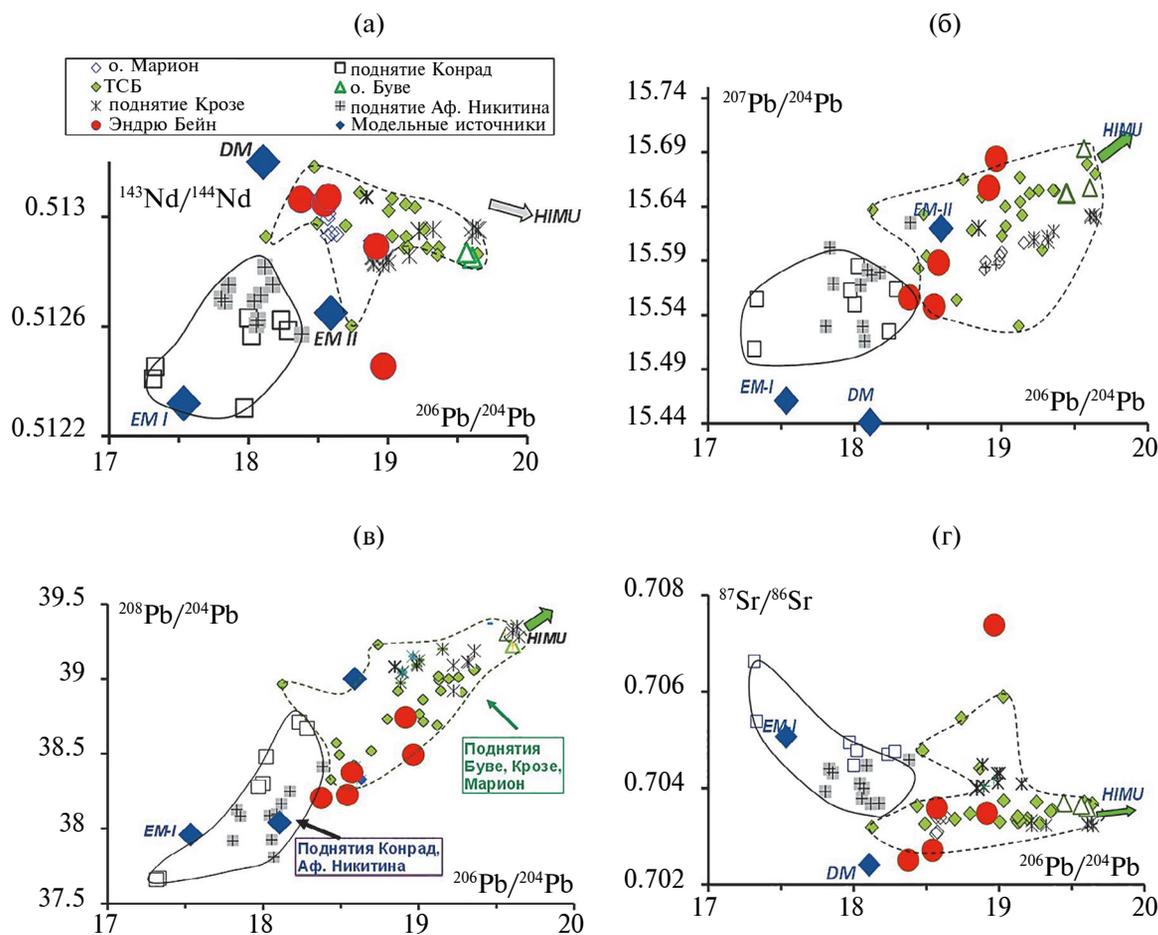


Рис. 7. Сравнительная характеристика изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ магм района Эндрю Бейн, подводных поднятий и островов Индийского океана – Буве, Афанасия Никитина, Конрад, Крозе, Марион.

Использованы данные, опубликованные в работах (Борисова и др. 1996; Borisova et al., 2001; Breton et al., 2013; Сущевская и др., 2013). Данные приведены к исходным значениям по возрасту излияния. Обогащенные модельные (EM I, EM II, HIMU) и (DM) деплетированные источники по (Armienti, Longo, 2011).

Построено с использованием данных табл. 3 и работ (Sobolev et al., 2007; Мигдисова и др., 2017).

мантии (Hofmann., 1988), 3 – деляминация метасоматизированной сублитосферной мантии на начальных стадиях раскрытия океанов (Schwindrofska et al., 2016; Kamenetsky et al., 2001; Сушевская и др., 2002, 2013). При этом немалую роль в процессе образования обогащенных толеитов играет специфика геодинамического развития отдельных регионов Мирового океана (Дубинин и др., 1999). Все эти процессы отражаются в геохимическом характере формирующихся магм, что делает их одним из главных источников получения важнейшей информации при изучении истории развития данного региона.

Обнаружение в районе зоны демаркационных разломов Эндрю Бейн–Дю Туа толеитов малоглубинного типа, обогащенных Na, свидетельствует, что их генерация происходила в условиях более холодной океанической литосферы (Bonatti et al., 1993). Подобные зоны генерации в пределах медленносрединговых хребтов характерны для приэкваториальной зоны разломов САХ, хребта Книповича в Атлантике (Сушевская и др., 2002). В Индийском океане они фиксировались в восточном окончании ЮЗИХ при приближении к зоне тройного сочленения Родригос (Сушевская и др., 2013; Кохан и др., 2017; Sauter et al., 2009) и в районе Австрало-Антарктического Дискорданта на Юго-Восточном Индийском хребте (Дубинин и др., 2017).

В то же время толеиты, поднятые с глубины более 5000 м с подножья западного борта разлома Эндрю Бейн, имеют более глубокий уровень выплавления. Развитие подобных магм, производных типа TOP-1, в Атлантике приурочено преимущественно к областям, расположенным вблизи горячих точек (хребет Рейкьянес, район САХ вблизи Азорских островов 34–37° с.ш., ТСБ) (Сушевская и др., 1999, 2021) или связано с ранним этапом раскрытия океана, что отмечалось для Центральной Атлантики (Меланхолина, Сушевская, 2015). Установленная нами смена режима генерации толеитов с более глубинных в районе разлома Эндрю Бейн на менее глубинные в пределах рифтовой долины указывает на смену геодинамического режима.

Вполне возможно, что появление толеитов глубинного типа в разломе Эндрю Бейн на ранних этапах развития спрединговой зоны отражает влияние горячей точки Буве. В свою очередь широкое развитие в западной части Индийского океана и восточной Атлантике многочисленных поднятий и островов, окружающих южную Африку, может свидетельствовать о продолжающемся воздействии Африканского супер-плюма (Фозо), фиксируемого в настоящее время под Африкой по пониженным скоростям поперечных волн “Крупная провинция низких скоростей поперечных волн – LLSVP” (Burke et al., 2008; Torsvik et al., 2016; Davaille, Romanowicz,

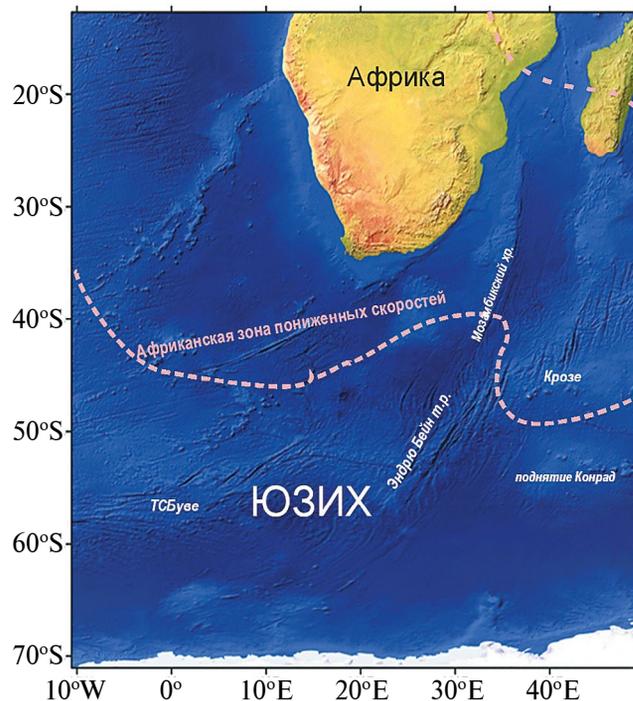


Рис. 8. Область распространения Африканского плюма в пределах Южного Океана по данным скоростей поперечных волн (Jacques et al., 2019).

2020; Меланхолина, 2021). На рис. 8 показано современное положение Африканского плюма, распространяющегося в пределах Южного океана и южной части Африки по (Jacques et al., 2019). Существование длительно живущей области LLSVP под Африкой может являться главным фактором термальной, магматической и структурной эволюции этой части Гондваны и последующего образования океанических областей (Меланхолина, 2021). Плюм Кару-Мод, активизировавшийся около 184–172 млн лет назад (Jourdan et al., 2007), можно рассматривать как производный (сателлитный) от Африканского, затронувший южное окончание Африки и западной Антарктиды и инициировавший раскол Гондваны (Сушевская и др., 2022). Образование горячей точки Буве (рис. 1) приурочено к району спрединговой зоны, сформированной на месте раскола Африки и Антарктиды под воздействием плюма Кару-Мод (Мигдисова и др., 2017).

Эволюция ЮЗИХ привела к формированию двух разнородных участков – более древней западной части к западу от 42° в.д. и более молодой – к востоку от 42° в.д. (Лейченков и др., 2014). Участок к западу от трансформного разлома Эндрю-Бейн формировался начиная с периода 130–135 млн лет назад. При этом происходили неоднократные кинематические перестройки границ плит и ТСБ, связанные с ак-

тивностью плюмового магматизма (Дубинин и др., 1999). Отмечено три временных интервала, когда спрединговые хребты, соединяясь, формировали тройное соединение Буве: 119–122 млн лет назад – ТСБ 1, 93–105 млн лет назад – ТСБ 2 и от 30 млн лет назад до настоящего времени, современное – ТСБ 3. Вполне вероятно, что с последним этапом связано усиленное влияние горячей точки Буве на толеитовый магматизм района вблизи разломной зоны Эндрю Бейн, ослабевшее к настоящему времени. Изменения в относительном движении Антарктической, Африканской и Южно-Американской литосферных плит приводили к нарушению геологической структуры спрединговых хребтов и сопровождались продвижением и перескоком рифтовых трещин, а также деструкцией и отмиранием спрединговых хребтов, что не могло не сказаться на характере спредингового магматизма в районе (Дубинин и др., 1999).

Полученные результаты изучения магматизма в районе трансформного разлома Эндрю Бейн показали, что в его пределах генерировались обогащенные базальты с изотопными характеристиками, близкими магмам, развитым в районе ТСБ, вблизи горячей точки Буве, и обогащенным магмам поднятий Индийского океана – Крозе, Марион. В то же время они отличаются по изотопным характеристикам от базальтовых расплавов поднятий Конрад, Аф. Никитина, сформированных горячей точкой Конрад вблизи спредингового Индо-Антарктического хребта 80–90 млн лет назад, в которых проявлен примесный компонент *EMI* (Сушевская и др., 2022). По утверждению (Nomrighausen et al., 2020), Африканский плюм имеет пространственную зональность, где более древние горячие точки (Тристан) происходят из окраинных частей плюма, а более молодые, сателлитные горячие точки – (Шона, Св. Елена) – из центральных частей плюма. Хотя трудно представить хорошую сохранность гетерогенности плюма с начала его проявления около 130 млн лет до настоящего времени, но установленный факт нельзя не принять к сведению. Обогащенный источник типа НИМУ, типичный для магм разломной зоны Эндрю Бейн, отражает, главным образом, состав древней континентальной мантии, что характерно для Гондванской мантии. Помимо того, что материал этого источника проявляется во многих базальтах океанических островов западной части Антарктиды, это вещество прослеживается и в обогащенных толеитах экваториальной зоны Атлантики (Сушевская и др., 1999, 2002). Близость состава обогащенного компонента экваториальной зоны Срединно-Атлантического хребта (ЭСАХ) к таковому для вулканов Камерунской линии может свидетельствовать о том, что в пределах зоны разломов Эндрю Бейн, как и в зоне ЭСАХ, в процесс плавления вовлекались мантийные по-

роды, обогащенные сходным образом. Подобное обогащение мантийного источника могло происходить за счет метасоматоза субконтинентальной Африканской мантии в процессе миграции сквозь ее толщу обогащенных щелочных, а возможно, и карбонатитовых расплавов, широко распространенных в Западно-Африканском рифте (Kalt et al., 1977). По мнению авторов, происхождение таких карбонатитовых расплавов непосредственно связано с Африканской литосферой. Подобные карбонатитовые расплавы могут отражать характеристики обогащенной древней литосферы Африки. Миграция расплавов к поверхности собственно под континентом, либо под его окраиной, будет приводить к образованию метасоматизированной мантии и, при последующем ее плавлении, к появлению расплавов с обогащенными характеристиками. Обогащенные толеиты ТСБ (Сушевская и др., 1999) имеют характеристики мантийного источника НИМУ, которые установлены и для обогащенных толеитов разлома Эндрю Бейн. Это может служить подтверждением того факта, что горячая точка Буве повлияла на развитие рифтового магматизма, как вблизи спрединговой зоны, так и в относительном отдалении от нее.

Современная зона сочленения спрединговых хребтов Атлантического и Индийского океанов была образована в ходе многостадийной кинематической перестройки рифтовых зон, при которой в результате перескока спрединговых хребтов в процесс генерации коры могла быть вовлечена ранее сформированная кора (Дубинин и др., 1999). Но, можно предполагать и присутствие фрагментов континентальной литосферы вблизи рифтовой зоны, которые могли быть включены в процесс плавления (Дубинин, 2018). Последний процесс типичен для южного окончания Атлантики и западной части Индийского океана. Так в пределах 54° ю.ш. САХ было обнаружено стекло андезитового состава с признаками плавления древнего вещества литосферы Гондваны (Kamenetsky et al., 2001), а также установлено, что в процесс выплавления магм хребта Китовый в южной Атлантике были включены фрагменты древней литосферы Гондваны (Schwindrofska et al., 2016).

Фиксируемые различия в составе примесных компонентов оливинов свидетельствуют о неоднородности состава источника с возможным включением в процесс плавления пироксенитовой мантии. Наличие фрагментов пироксенитов можно объяснить их более ранней субдукцией в поднимающейся астеносферной мантии в рифтовых зонах (Brunelli et al., 2018), либо при плюмовом воздействии на глубинные части континентальной литосферы в начальные этапы раскрытия океанических бассейнов (Sobolev et al., 2007). Это, видимо, близко к процес-

су выплавления толеитов в районе разломных зон Эндрю Бейн–Дю Туа. Подтверждением вовлечения в процесс плавления гранатовых пироксенитов при образовании толеитов разломной зоны Эндрю Бейн является излияние базальтов с повышенными значениями Gd/Yb, отражающее присутствие граната в плавящемся источнике (Humphreys, Niu, 2009; Kamenetsky, Maas, 2002). При перескоках осей спрединга, либо при возникновении трещин разрыва, такая субокеаническая обогащенная мантия могла вовлекаться в процесс плавления. Подобный источник проявляется и в магмах ТСБ, где отношения Gd/Yb достигают 3.

Таким образом, при образовании обогащенных толеитовых магм в районе зоны демаркационных разломов Эндрю Бейн–Дю Туа надо учитывать влияние основных факторов, таких как: 1) существование мощной долгоживущей зоны пониженных скоростей под Африкой, 2) образование последующего мезозойского плюма Кару-Мод, приведшего к расколу Гондваны, 3) формирование горячей точки Буве и спрединговых зон южной Атлантики и западной части Индийского океана, при взаимодействии с горячей точкой Буве подверженных неоднократным кинематическим перестройкам. В настоящее время из-за недостатка данных мы не можем достоверно сказать, как эти процессы отразятся на магматизме, но определенно можно указать, что формирование океанической коры в переходной зоне ЮЗИХ зависит от сочетания этих факторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Петролого-геохимическое изучение базальтов района разломной зоны Эндрю Бейн и прилегающего к разлому рифтовой долины выявило существенные различия в их составе. Если для рифтовой долины характерно развитие толеитов, обогащенных Na и обедненных Fe (генетический тип Na-TOP), то в западном борту разлома Эндрю Бейн присутствуют базальты глубинного типа TOP-1. Излияние магм этих типов отражает изменение геодинамического режима, в ходе которого произошла смена условий выплавления с более глубинных и высоко температурных (в интервале давлений 20–10 кбар, при средней $T = 1300^\circ\text{C}$, $F > 15\%$) на менее глубинные ($P = 15\text{--}4$ кбар, $T = 1250^\circ\text{C}$, $F \approx 10\%$).

Если толеиты TOP-1 развиты преимущественно вблизи горячих точек, то малоглубинные характерны для холодных областей Индийского и Атлантического океанов, таких как область экваториальных разломов, хребет Книпович, восточное окончание ЮЗИХ.

Различия в первичных расплавах толеитов рифтовой долины и трансформного разлома Эндрю Бейн прослеживаются и в составе ликвидусных оливинов. Если оливины ст. S2317 близки к типичным оливинам типа Na-TOP с магнезиальностью Fo_{89-87} и с низким содержанием Ni и повышенным Mn, то толеиты разломной зоны Эндрю Бейн обогащены Ni и обеднены Mn, что может свидетельствовать о вовлечении в процесс плавления пироксенитового вещества. Этот компонент представляет собой рециклированную через глубокую мантию океаническую литосферу (Hoffmann, 2003), либо фрагменты ранее образованной океанической коры, впоследствии вовлеченные в плавление при перескоке осей спрединга (Sushchevskaya et al., 2003; Мигдисова и др., 2017). Подобный процесс типичен для района ТСБ, где выявлена по составам оливинов существенная неоднородность примесных элементов.

Обогащенные характеристики толеитов разлома Эндрю Бейн с повышенными значениями изотопных отношений Pb и Sr близки обогащенным магмам поднятий Индийского океана – Крозе, Марион, Буве, но отличаются от поднятий Конрад, Аф. Никитина. Этот источник сопоставим с модельным источником типа HIMU (с высокими первичными отношениями U/Th), возможно, с примесью вещества источника с характеристиками ЕМII (мантия с повышенным отношением Rb/Sr).

Авторы выражают большую благодарность рецензентам: анонимному и Мартынову Ю.А. за доброжелательные рецензии и ценные конструктивные замечания, а также научному редактору А.В. Гирнису, что помогло существенно доработать и улучшить статью.

Работа выполнена при поддержке темы Государственного задания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисова А.Ю., Никулин В.В., Беляцкий Б.В., Овчинникова Г.В., Левский Л.К., Сушевская Н.М. (1996) Геохимия поздних щелочных серий подводных гор Обь и Лена, поднятия Конрад (Индийский океан) и особенности составов их мантийных источников. *Геохимия*. (6), 559–574.
- Дмитриев Л.В., Соболев А.В., Сушевская Н.М. (1984) Эволюция толеитового магматизма рифтовых зон Мирового океана. 27-й МК. Геология Мирового океана. М.: Наука. Т. 6. Ч. 1. 147–149.
- Дубинин Е.П. (2018) Геодинамические обстановки образования микроконтинентов, погруженных плато и невул-

- канических островов в пределах континентальных окраин. *Океанология*. **58**(3), 463–475.
- Дубинин Е.П., Кохан А.В., Сушевская Н.М. (2013) Тектоника и магматизм ультрамедленных спрединговых хребтов. *Геотектоника*. (3), 3–30.
- Дубинин Е.П., Сушевская Н.М., Грохольский А.Л. (1999) История развития спрединговых хребтов Южной Атлантики и пространственно-временное положение тройного сочленения Буве. *Российский журнал наук о земле*. **1** (5), 423–435.
- Дубинин Е.П., Галушкин Ю.И., Грохольский А.Л., Кохан А.В., Сушевская Н.М. (2017) Горячие и холодные зоны Юго-Восточного Индийского хребта и их влияние на особенности его строения и магматизма (численное и физическое моделирование) *Геотектоника*. (3). 3–27.
- Кохан А.В., Дубинин Е.П., Сушевская Н.М. (2019) Строение и эволюция восточной части Юго-Западного срединно-океанического Индийского хребта. *Геотектоника*. (4), 3–24.
- Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Догадкин Н.Н., Громьяк И.Н., Догадкин Д.Н., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А. (2020) Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками. *Журнал Аналитической Химии*. **75** (5), 394.
- Лейченков Г.Л., Гусева Ю.Б., Гандюхин В.В., Иванов С.В., Сафонова Л.В. (2014) Строение земной коры и история тектонического развития индоокеанской акватории Антарктики. *Геотектоника*. (1), 8–28.
- Меланхолина Е.Н. (2021) Соотношение поверхностной и глубинной тектоники в пределах Африканского региона (по геолого-геофизическим данным). *Геотектоника*. (6), 98–108.
- Меланхолина Е.Н., Сушевская Н.М. (2015) Развитие пассивных вулканических окраин Центральной Атлантики и начальное раскрытие океана. *Геотектоника*. (1), 86–106.
- Мигдисова Н.А., Соболев А.В., Сушевская Н.М., Дубинин Е.П., Кузьмин Д.В. (2017) Мантийная гетерогенность в районе тройного сочленения Буве по составам оливиновых вкрапленников. *Геология и геофизика*. **58**(11), 1633–1648.
- Пейве А.А., Сколотнев С.Г. (2017) Особенности составов базальтов западной части разлома Эндрю Бейн Юго-Западно-Индийского хребта. *ДАН*. **477**(4), 441–447.
- Сушевская Н.М., Дмитриев Л.В., Соболев А.В. (1983) Петрохимический критерий классификации закалочных стекол океанических толеитов. *ДАН СССР*. **268**(6), 953–961.
- Сушевская Н.М., Цехоня Т.И., Дубинин Е.П., Мирлин Е.Г., Кононкова Н.Н. (1996). Формирование океанской коры в системе срединно-океанических хребтов Индийского океана. *Геохимия*. (10), 963–975.
- Сушевская Н.М., Бонатти Э., Пейве А.А., Каменецкий В.С., Беляцкий Б.В., Цехоня Т.И., Кононкова Н.Н. (2002) Гетерогенность рифтового магматизма приэкваториальной провинции Срединно-Атлантического хребта (15° с.ш.–3° ю.ш.). *Геохимия*. (1), 30–55.
- Sushchevskaya N.M., Bonatti E., A.A. Peive, Kamenetskii V.S., Belyatskii B.V., Tsekhnonya T.I., and Kononkova N.N. (2002) Heterogeneity of Rift Magmatism in the Equatorial Province of the Mid-Atlantic Ridge (15° N to 3° S) *Geochem. Int.* **40**(1), 26–50.
- Сушевская Н.М., Беляцкий Б.В., Дубинин Е.П., Цехоня Т.И., Михальский Е.В., Лейченков Г.Л. (2003) Геохимические неоднородности толеитового магматизма рифтовых зон, обрамляющих Антарктиду. *Геохимия*. (8), 803–816.
- Sushchevskaya N.M., Tsekhnonya T.I., Belyatskii B.V., Dubinin E.P., Mikhail'skii E.M., Leichenkov G.L. (2003) Gtochemical heterogeneity of theoleiitic magmatism in Circum Antarctic Rift Zone. *Geochem. Int.* **41**(8), 727–740.
- Сушевская Н.М., Мигдисова Н.А., Беляцкий Б.В., Пейве А.А. (2003) Образование обогащенных толеитовых магм в пределах западной части Африкано-Антарктического хребта (Южная Атлантика). *Геохимия*. (1), 3–24.
- Sushchevskaya N.M., Migdisova N.A., Belyatskii B.V., Peyve A.A. (2003) Genesis of Enriched Tholeiitic Magmas in the Western Segment of the Southwest Indian Ridge, South Atlantic Ocean (2003), *Geochem. Int.* **41**(1), 1–20.
- Сушевская Н.М., Каменецкий В.С., Беляцкий Б.В., Артамонов А.В. (2013) Геохимическая эволюция магматизма Индийского океана. *Геохимия*. (8). 663–689.
- Sushchevskaya N.M., Kamenetsky V.S., Belyatsky B.V., and Artamonov A.V. (2013). Geochemical Evolution of Indian Ocean Basaltic Magmatism, *Geochem. Int.* **51**(8), 509–622.
- Сушевская Н.М., Коптев-Дворников Е.В., Пейве А.А., Хворов Д.М., Беляцкий Б.В., Каменецкий В.С., Мигдисова Н.А., Сколотнев С.Г. (1999) Особенности процесса кристаллизации и геохимии толеитовых магм западного окончания Африкано-Антарктического хребта (хребет Шписс) в районе тройного сочленения Буве. *Российский журнал наук о Земле*. **1**(3). 221–250.
- Сушевская Н.М., Дубинин Е.П., Щербаков В.Д., Беляцкий Б.В., Жилкина А.В. (2021) Особенности образования толеитовых магм в районах взаимодействия развивающегося спредингового хребта, трансформной зоны и плюма (на примере базальтов скв. 332В, 37 рейс DSDP Северная Атлантика). *Геохимия*. **66**(10), 867–886.
- Sushchevskaya N.M., Dubinin E.P., Shcherbakov V.D., Belyatsky B.V. and Zhilkina A.V. (2021) Generation of Tholeiitic Magmas in the Interaction Zone of Evolving Ridge, Fracture Zone, and Plume: Evidence from Basalts in 332B Hole, DSDP Leg 37, North Atlantic. *Geochem. Int.* **59**(10), 903–921.
- Сушевская Н.М., Лейченков Г.Л., Беляцкий Б.В., Жилкина А.В. (2022) Эволюция плюма Кару-Мод и его влияние на формирование мезозойских магматических провинций в Антарктиде. *Геохимия*. **67**(6), 1–22.
- Sushchevskaya N.M., Leichenkov G.L., Belyatsky B.V., Zhilkina A.V. (2022) Evolution of the Karoo-Maud plume and formation of Mesozoic igneous provinces in Antarctica. *Geochem. Int.* **60**(6), 509–529.
- Russian Text © The Author(s), 2022, published in *Geokhimiya*, 2022, Vol. 6.
- Armienti P., Longo P. (2011) Three-dimensional representation of geochemical data from a multidimensional compositional space. *Intern. J. Geosci.* **2**, 231–239.
- Bernard A., Munshy M., Rotstein Y., Sauter D. (2005) Refined spreading history at the Southwest Indian Ridge for the

- last 96 Ma, with the aid of satellite gravity data. *Geophys. J. Int.* **162**, (3), 765–778.
- Bonatti E., Seyler M., Sushevskaya N.A. (1993) Cold suboceanic mantle belt at the Earth's Equator. *Science*. **261**, 315–320.
- Borisova A.Yu., Belyatsky B.V., Portnyagin M.V. and Sushevskaya N.M. (2001) Petrogenesis of an olivine-phyric basalts from the Aphanasey Nikitin Rise: evidence for contamination by cratonic lower continental crust. *J. Petrology*. **42** (2), 277–319.
- Breton T., François N., Sylvainichat, Moinea B., Moreirad M., Rose-Kogaa E.F., Auclaira D., Bosqa Ch., Wavranta L-M. (2013) Geochemical heterogeneities within the Crozet hotspot. *Earth Planet. Sci. Lett.* **376**, 126–136.
- Brunelli D., Ciprani A., Bonatti E. (2018) Thermal effects of pyroxenites on mantle melting below Mid-Ocean Ridges. *Nature Geoscience*. **11**, 520–525.
- Burke K., Steinberger B., Torsvik T.H., Smethurst M.A. (2008) Plume generation zones at the margins of large low shear velocity provinces on the core-mantle boundary. *Earth Planet. Sci. Lett.* **265**, 49–60.
- Chuan-Zhou L., Henry J.B. Dick, Ross N. Mitchell1, Wu W., Zhen-Yu Zh., Albrecht W. Hofmann, Jian-Feng Y., Yang L. (2022) Archean cratonic mantle recycled at a mid-ocean ridge. <https://www.researchgate.net/publication/361039576>. Liu et al., *Sci. Adv.* **8**, eabn6749.
- Coogan L.A., Saunders A.D., Wilson R.N. (2014) Aluminium-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces. *Chemical Geology*. **368**, 1–10.
- Davaille A., Romanowicz B. (2020) Deflating the LLSVPs: bundles of mantle thermochemical plumes rather than thick stagnant “piles”. *Tectonics*. **39**, e2020TC006265. doi:10.1029/2020TC006265.
- Dick H.J.B., Lin J., Schouten H. (2003). An ultraslow-spreading class of ocean ridge. *Nature*. **426**, 405–412.
- Gale A., Langmuir Ch. H. and Coolleen A., Dalton C.A. (2014) The Global Systematics of Ocean Ridge Basalts and their Origin. *J. Petrol.* **55** (6), 1051–1082. doi:10.1093/petrology/egu017
- Hamelin B. & Alle'gre C.J. (1985). Large-scale regional units in the depleted upper mantle revealed by an isotope study of the South-West Indian Ridge. *Nature*. **315**, 196–199.
- Hofmann A.W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: The relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**. 297–314.
- Hofmann A.W. (2003) Sampling Mantle Heterogeneity through Oceanic Basalts: Isotopes and Trace Elements; Treatise on geochemistry. Elsevier Ltd. **2**, 61–101.
- Homrighausen S., Hoernle K., Zhou H., Geldmacher J., Wartho J-A., Hauff F., Werner R., Jung S., Morgan J. P. (2020) Paired EMI-HIMU hotspots in the South Atlantic-Starting plume heads trigger compositionally distinct secondary plumes. *Sci. Adv.*; **6**: eaba0282.
- Humphreys E.R., Niu Y. (2009) On the composition of ocean island basalts (OIB): The effects of lithospheric thickness variation and mantle metasomatism. *Lithos*. **112**, 118–136.
- Janney P.E., Le Roex A.P. and Carson R.W. (2005) Hafnium isotope and trace element constrains on the nature of mantle heterogeneity beneath the Central Southwest Indian Ridge (13° E to 47° E). *J. Petrol.* **46** (12), 2427–2464.
- Jourdan F., Féraud G., Bertrand H., Watkeys M.K. (2007) From flood basalts to the inception of oceanization: example from the 40Ar/39Ar high-resolution picture of the Karoo large igneous province. *Geochem. Geophys. Geosyst.* (8), 1–20. <https://doi.org/10.1029/2006GC001392>
- Kalt A., Hegner E., Satir M. (1977) Nd, Sr, and Pb isotopic evidence for diverse lithospheric mantle source of East African Rift carbonatites. *Tectonophysics*. **278**, 31–45.
- Kamenetsky V.S. and Maas R. (2002). Mantle-melt evolution (dynamic source) in the origin of a single MORB suite: a perspective from magnesian glasses of Macquarie Island, *J. Petrol.* **43** (10), 1909–1922.
- Kamenetsky V.S., Maas R., Sushchevskaya N.M., Norman M.D., Cartwright I., Peyve A.A. (2001) Remnants of Gondwan continental lithosphere in oceanic upper mantle: Evidence from the South Atlantic Ridge. *Geology* **29** (3), 243–246.
- Kinzler R.L., Grove T.L. (1992). Primary magmas of mid-ocean ridge basalts, 2. Applications. *J. Geophys. Res.* **97** (B5), 6907–6926.
- Klein E.M., Langmuir C.H. (1987) Global correlations of ocean ridge basalt chemistry with axial depth and crustal thickness. **92** (B4), 8089–8115.
- Klein E.M. & Langmuir C.H. (1989) Local versus global variations in ocean ridge basalt composition: A reply. *J. Geophys. Res.* **94**, 4241–4252.
- Le Roex A.P., Dick H.J.B., Watkins R.T. (1992) Petrogenesis of anomalous K-enriched MORB from the Southwest Indian Ridge: 11.53°E to 14.38°E. *Contrib. Mineral. Petrol.* **110**, 253–268.
- Le Roex A.P., Dick H.J.B., Erlank A.J., Reid A.M., Frey F.A. and 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. *J. Petrol.* **24**, 267–318.
- Mahoney J. J., le Roex A.P., Peng Z., Fisher R.L. & Natland J.H. (1992) Southwestern limits of Indian Ocean Ridge mantle and the origin of low 206Pb/204Pb mid-ocean ridge basalts: isotope systematics of the Southwest Indian Ridge (17°–50°E). *J. Geophys. Res.* **97**, 19771–19790.
- Marks K. and Tikku A.A. (2001) Cretaceous reconstruction of East Antarctica, Africa and Madagascar. *Earth Planet. Sci. Lett.* **186**, 479–395.
- Nosova A.A., Sazonova L.V., Kargin A.V., Smirnova M.D., Lapin A.V., Shcherbakov V.D. (2018) Olivine in ultramafic lamprophyres: chemistry, crystallisation, and melt sources of Siberian Pre- and post-trap aillikites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **173**(7), 55.
- Sauter S., Cannat M., Meyzen C., Bezos A., Patriat P., Humler E. and Debayle E. (2009) Propagation of a melting anomaly along the ultraslow Southwest Indian Ridge between 46°E and 52.20°E: interaction with the Crozet hotspot. *Geophys. J. Int.* **179**, 687–699.
- Schilling J.-G. (1991) Fluxes and excess temperatures of mantle plumes inferred from their interaction with migrating mid-ocean ridges, *Nature*, **352**, 397–403.
- Schwindrofska A., Hoernle K., Hauff F., van den Bogaard P., Werner R., Garbe-Schonberg D. (2016) Origin of enriched components in the South Atlantic: Evidence from 40Ma geo-

- chemical zonation of the Discovery Seamounts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **441**, 167–177.
- Sigurdsson H. & Schilling J.-C. (1976) Spinels in Mid-Atlantic Ridge basalts: Chemistry and occurrence. *Earth Planet. Sci. Lett.* **29**, 7–20.
- Sobolev A.V., Dmitriev L.V. (1989) Primary melts of tholeiites of oceanic rifts (TOR): Evidence from studies of primitive glasses and melt inclusions in minerals. Abstracts IGC. Washington D.C., 147.
- Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Chung S., Danyushevsky L.V., Elliott T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutsкая N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson I.A., Sushchevskaya N.M., Teklay M. (2007) The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science*. **316**, 412.
- Sun S.-S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Magmatism in the ocean basins. Eds. Saunders A.D., Norry M.J., *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **42**, 313–345.
- Sushchevskaya N.M., Tsekhonya T.I., Mirlin E.G. (1996) Comparison of the mechanisms of generation and fractionation of tholeiitic melts in Indian-Atlantic and Pacific rifting zones. *Experiment in Geosciences*. **5** (1), 7–9.
- Torsvik T.H., Smethurst M.A., Burke K., Steinberger B. (2006) Large igneous provinces generated from the margins of the large low-velocity provinces in the deep mantle. *Geophys. J. Int.* **167**, 1447–1460.
- Wan Z., Coogan L.A., Canil D. (2008) Experimental calibration of aluminum partitioning between olivine and spinel as a geothermometer. *Am. Mineral.* **93**, 1142–1147.

FORMATION OF OCEANIC CRUST WITHIN THE ANDREW BAIN FAULT ZONE OF THE SOUTHWEST INDIAN RIDGE (PETROLOGICAL AND GEOCHEMICAL DATA)

N. M. Sushchevskaya^{a,*}, V. D. Scherbakov^b, A. A. Peive^{c,}, E. P. Dubinin^{b,***},
B. V. Belyatsky^{d,****}, A. V. Zhilkina^a**

^a Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI), Russian Academy of Sciences, Kosigina, 19, Moscow, 119991 Russia

^b Museum of Natural History, Moscow State University, Leninskie gori, 1, Moscow, 119991 Russia

^c Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Pizhevski, 7, Moscow, 119991 Russia

^d Karpinsky All-Russia Research Geological Institute (VSEGEI), Sredniy pr. 74, St. Petersburg, 199106 Russia

*e-mail: nadyas@geokhi.ru

**e-mail: apeyve@yandex.ru

***e-mail: edubinin08@rambler.ru

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

A petrogeochemical study of basalts (lithophile elements and Sr-Nd-Pb isotopes, compositions of liquidus olivine and spinel) from the transition zone of the Southwest Indian Ridge in the area of the Du Toit and Andrew Bain faults revealed significant differences in their composition. Within the rift valley adjacent to the faults, tholeiites enriched in Na and depleted in Fe (Na-TOR genetic type) are typical. Deep-type basalts (TOR-1) are present in the western side of the Andrew Bain Fault. The outpouring of these types of magmas reflects a possible change in geodynamic regime during this zone formation: from deeper and higher temperature melting to shallower ones (Sushchevskaya et al., 2022).

Differences in the primary melts of tholeiites from the rift valley and the Andrew Bain Transform Fault are also traced in the liquidus olivine compositions. The rift valley olivines are similar to typical Na-TOR olivines with a Mg content of Fo_{88–87}, low Ni and elevated Mn. On the contrary, tholeiite olivines of the Andrew Bain Fault are enriched in Ni and depleted in Mn, which may indicate pyroxenite included in the primary melt formation. This component is either oceanic lithosphere recycled through the deep mantle or fragments of previously formed oceanic crust, which are subsequently involved in melting during the spreading axes jumping. A similar process is typical for the region of the Bouvet Triple Junction, where a significant heterogeneity of the olivine composition in terms of trace-element contents was revealed.

The isotope characteristics of the Andrew Bain Fault tholeiites differ in Pb and Sr radiogenic composition and are similar to those of enriched magmas from such Indian Ocean rises as Crozet, Marion and Bouvet, but not from the Konrad and Af. Nikitin Rises. The source of such tholeiite melts is close in composition to the model HIMU type (with high U/Pb), possibly with an admixture of mantle material with EMII characteristics (with elevated Rb/Sr).

Keywords: Southwest Indian Range, tholeiitic magmatism, Nd, Sr, Pb isotope signatures, olivine and spinel compositions, mantle source

УДК 548.4

ПЕТРОГЕННЫЕ, ЛЕТУЧИЕ, РУДНЫЕ И РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ ГЛАВНЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК ЗЕМЛИ. II. СХОДСТВА И РАЗЛИЧИЯ

© 2024 г. В. Б. Наумов^{a, *}, А. В. Гирнис^{b, **}, В. А. Дорофеева^a

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

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

*e-mail: naumov@geokhi.ru

**e-mail: girnis@igem.ru

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.

После доработки 18.05.2023 г.

Принята к публикации 26.06.2023 г.

На основании средних и стандартных отклонений содержаний элементов, оцененных в первой части (Наумов и др., 2023), проводится детальное сопоставление выделенных геохимических обстановок. Для сравнения основных расплавов введена поправка на изменение составов при фракционировании основных минералов. Используя численные критерии, определена последовательность элементов по степени когерентности при выплавлении и кристаллизации основных магматических расплавов. В рамках этой последовательности установлено закономерное изменение содержаний элементов, нормированных на средний состав расплавов океанических островов. Расплавы срединно-океанических хребтов демонстрируют монотонное увеличение нормативных содержаний от наиболее некогерентных (Cs, Ba, U, La и др.) к когерентным элементам (Sc, Ni, Cr). Обстановки конвергентных границ плит характеризуются относительным обогащением наиболее некогерентными элементами и заметной отрицательной Ta-Nb аномалией относительно элементов с близкой степенью когерентности. Магмы континентальных рифтов в наибольшей степени обогащены наиболее некогерентными элементами, а также Pb, Li и некоторыми другими элементами. Выделены индикаторные отношения элементов в основных расплавах, характеризующиеся значительными различиями между обстановками. Ряд отношений в основных расплавах идентичны (с учетом разброса значений) в разных обстановках. Сравнение средних отношений элементов в основных, средних и кислых магмах выявило три типа их поведения. Ряд отношений в средних и кислых магмах наследуется от составов основных расплавов. В эту группу попадают, в частности, «канонические» отношения, например, Nb/Ta и Zr/Hf. Некоторые отношения испытывают незакономерные вариации при переходе от основных к кислым расплавам (Sr/Cr, F/Th и др.). Кроме того, есть отношения, монотонно и существенно меняющиеся в ряду основные–кислые расплавы (Ni/Yb, Lu/P и др.). Вариации отношений связаны с кристаллизационной дифференциацией расплавов и образованием первичных магм за счет смешения расплавов, полученных при плавлении контрастных геохимических резервуаров.

Ключевые слова: редкие элементы, кристаллизационная дифференциация, степень когерентности, индикаторное отношение, источник магм

DOI: 10.31857/S0016752524010026, EDN: MVSCRI

В первой части (Наумов и др., далее Часть 1) мы оценили средние составы магматических расплавов на основании наиболее полной базы данных, включающей анализы расплавных включений в минералах и стеклах магматических пород. Все анализы разделены на 6 геохимических обстановок. Для каждой из обстановок определены средние содержания главных, редких и летучих элементов и по-

казано, что между составами расплавов существуют значимые различия. Во второй части мы более детально рассмотрим средние составы и попытаемся определить главные причины сходств и различий расплавов близкого состава из разных геохимических обстановок и расплавов разного состава из одной геохимической обстановки. Поскольку мы рассматриваем только средние значения большо-

го количества анализов, многие процессы, а также вещество, участвующее в образовании и эволюции магматических комплексов, останутся за рамками данной статьи. Мы рассмотрим только наиболее общие особенности составов расплавов, влияющие на глобальные средние значения. Многочисленные примеры детального анализа конкретных магматических комплексов с определением роли различных процессов и источников вещества можно найти в использованных источниках (Часть 1).

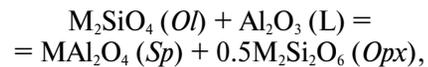
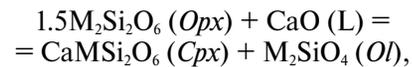
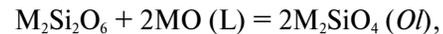
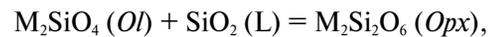
СОСТАВЫ ОСНОВНЫХ МАГМ

Влияние кристаллизационной дифференциации – одна из очевидных проблем, возникающих при сравнении средних составов расплавов из разных геодинамических обстановок. Атомное отношение $Mg\# = Mg/(Mg+Fe)$ в средних мафических составах варьирует от ~ 0.6 в обстановках I и VI (Часть 1) до ~ 0.53 в остальных обстановках. Первичные расплавы в равновесии с остаточной мантийной ассоциацией должны иметь более высокие значения $Mg\# \sim 0.7$ (Frey et al., 1978). При этом высокомагнезиальные составы характеризуются относительно низкими содержаниями наиболее некогерентных элементов. До какой степени такое относительное обеднение могло быть связано с меньшей степенью дифференциации магм срединно-океанических хребтов? В предыдущих работах мы не рассматривали этот вопрос, полагая, что это влияние значительно меньше, чем различие между составами расплава, обусловленное разнообразием мантийных источников (Niu et al., 1996; Hofmann, 1997; Storch et al., 2022; Tilhac et al., 2022; и др.). Кроме того, кристаллизация небольшого количества главных минералов (оливина, плагиоклаза, пироксена) слабо влияет на отношения концентраций большинства некогерентных элементов. Тем не менее оценка этого эффекта является, безусловно, интересной и важной.

С этой целью мы рассчитали составы «псевдопервичных» расплавов, используя средние составы стекол из Части I и данные экспериментальных исследований. Поскольку мы оперируем средними составами большого количества расплавов, которые могли образоваться из разных источников при разных температурах и давлениях, мы можем провести только самые приблизительные оценки. Поэтому полученные составы мы называем псевдопервичными, и целью данных расчетов является приведение средних составов к некоторому единому уровню. Предполагается, что в первом приближении можно считать, что первичные магмы образуются путем плавления лерцолитовой мантии, а при эволюции первичных расплавов возможно удаление оливина, плагиоклаза и клинопироксена

как наиболее распространенных минералов-вкрапленников в основных магматических породах.

Составы мантийных источников могут различаться, особенно в отношении второстепенных элементов (Ti, щелочи и др.). Но присутствие в респите оливина, пироксенов и глиноземистой фазы (шпинели или граната) накладывает ограничения на активности ряда главных элементов, вследствие буферирующего влияния следующих реакций ($M = Mg+Fe$; *Ol* – оливин, *Opx* – ромбический пироксен, *Cpx* – моноклинный пироксен, *Sp* – шпинель, *Grt* – гранат, *L* – расплав):



Принимая во внимание эти реакции, мы рассматриваем плавление мантийного перидотита в упрощенной системе $SiO_2-Al_2O_3-MgO-FeO-CaO$. В этой проекции определялись приблизительные составы частичных расплавов вблизи солидуса мантийного перидотита в поле гранатового и шпинелевого перидотита. Для этого были выбраны экспериментальные данные по составу расплавов в равновесии с ассоциацией оливин-ортопироксен-клинопироксен-гранат при 2.5–3.5 ГПа и $T < 1450^\circ C$ (Elthon, Scarfe, 1984; Yaxley, Green, 1998; Mallmann, O'Neill, 2007; Davis et al., 2011, 2013; Mallik, Dasgupta, 2012; Barr, Grove, 2013; Davis, Hirschmann, 2013) и оливин-ортопироксен-клинопироксен-шпинель при 0.5–1.5 ГПа и $T < 1280^\circ C$ (Meen, 1990; Takahashi, Kushiro, 1983; Draper, Johnston, 1992; Baker et al., 1995; Sen, 1982; Schwab, Johnston, 2001; Pickering-Witter, Johnston, 2000; Bulatov et al., 2000, 2002; Laporte et al., 2004, 2014; Lambart et al., 2009; Chalot-Prat et al., 2010, 2013; Collinet et al., 2015). Предполагалось, что родоначальные мантийные выплавки базальтовых расплавов могут быть аппроксимированы линейной комбинацией расплавов из источников, содержащих гранат и шпинель. Очевидно, составы первичных расплавов могли быть модифицированы за счет кристаллизации минералов-вкрапленников. Таким образом, средний состав расплавов может быть аппроксимирован следующей линейной комбинацией:

$$C_i^L = a_1 C_i^{GM} + a_2 C_i^{SM} - a_3 C_i^{Ol} - a_4 C_i^{Pl} - a_5 C_i^{Cpx},$$

где C_i^j – содержание элемента i в фазе j (GM – выплавка из гранатового лерцолита, SM – выплавка из шпинелевого лерцолита), а коэффициенты $a_1 \dots a_5$ – массовые доли фаз. Состав первичного расплава определяется как сумма мантийных выпла-

вок, $a_1C_1^{GM} + a_2C_1^{SM}$, нормализованная к общей массовой доле расплава:

$$C_i^{PM} = (C_i^L + a_3C_i^{OI} + a_4C_i^{PI} + a_5C_i^{CPX}) / (a_1 + a_2).$$

Количество кристаллизующегося клинопироксена всегда оказывалось небольшим и сильно менялось при небольших изменениях составов минералов. Поэтому было принято $a_5 = 0$ и учитывалась только кристаллизация оливина и плагиоклаза. Такое упрощение связано с тем, что в данной работе мы рассматриваем только средние величины концентраций, полученные на основании обобщения данных для множества комплексов, характеризующихся уникальными составами своих первичных расплавов. При рассмотрении конкретных комплексов, для которых возможно определение состава единой первичной магмы, необходим учет влияния не только пироксенов, но и других возможных фаз, например, шпинелей и сульфидов, но в данной статье мы такую задачу не ставили. Коэффициенты a_1 - a_4 определялись методом наименьших квадратов. В результате оказывается, что для перехода к псевдопервичным расплавам необходимо добавить к средним составам 15–27% оливина и 4–14% плагиоклаза. С учетом этих оценок корректировались также содержания редких элементов, используя экспериментально определенные коэффициенты распределения элементов между минералами и расплавом (Наумов и др., 2022). Надо сказать, что, учитывая большую неопределенность в средних составах расплавов, основной эффект для редких элементов был связан с «разбавлением» рассчитанного состава оливином и плагиоклазом, поскольку

содержания большей части редких элементов в оливине и плагиоклазе очень низкие. Исключение составляет Ni и Co в оливине и Sr в плагиоклазе. Полученные оценки составов псевдопервичных расплавов приведены в табл. 1.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

На рис. 1 представлены отношения концентраций элементов к показателям примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014). На этом рисунке элементы расположены приблизительно в порядке увеличения степени когерентности с мантийными минералами. Отдельно выделены летучие компоненты и редкие металлы. В целом концентрации падают с увеличением степени когерентности. Достаточно четко выделяется группа элементов с большими различиями между геодинамическими обстановками (от Cs до Pb), умеренными различиями (от P до Sn) и элементы, концентрации которых в средних составах расплавов практически идентичны для всех обстановок (от Na до Co). Летучие компоненты существенно варьируют в зависимости от геодинамической обстановки, а редкие металлы (кроме Au и Ag) характеризуются очень низкими нормированными концентрациями.

На рис. 1 хорошо видно, что отношения многих элементов также сильно варьируют в зависимости от обстановки. Анализ этих вариаций представляет большой интерес, поскольку отношения элементов значительно меньше меняются при изменении

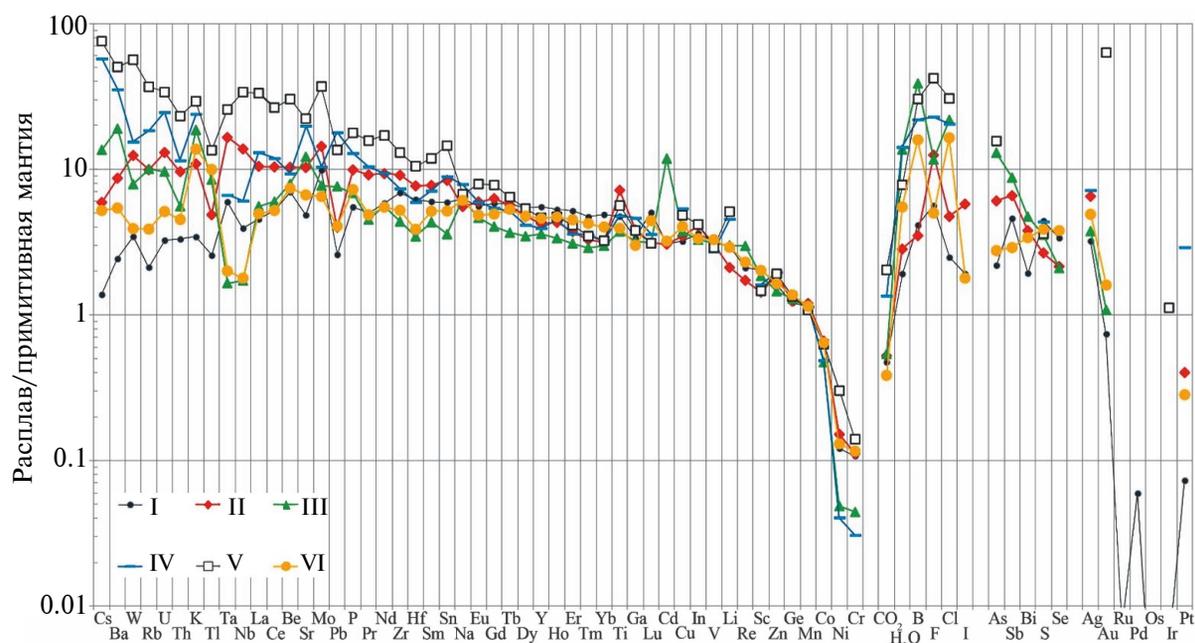


Рис. 1. Средние содержания редких компонентов в псевдопервичных мафических расплавах различных геодинамических обстановок (I–VI), нормализованные к составу примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014).

Таблица 1. Средние содержания элементов в псевдопервичных основных расплавах разных геодинамических обстановок, рассчитанные с учетом удаления оливина и плагиоклаза при кристаллизации первичных магм – I II III IV V VI

Компонент	I	II	III	IV	V	VI
SiO ₂ , wt %	48.8	47.4	48.8	48.7	46.9	48.3
TiO ₂	1.0	1.51	0.79	1.01	1.19	0.83
Al ₂ O ₃	13.8	13.5	14.8	15.3	13.9	13.4
FeO	9.07	9.83	8.84	9.0	9.06	8.57
MnO	0.16	0.16	0.16	0.15	0.15	0.16
MgO	14.0	14.5	11.8	11.2	12.8	14.8
CaO	10.25	9.91	9.57	8.90	9.26	9.66
Na ₂ O	2.19	1.93	2.17	2.75	2.35	2.13
K ₂ O	0.11	0.34	0.58	0.75	0.92	0.43
P ₂ O ₅	0.11	0.20	0.14	0.26	0.35	0.14
H ₂ O	0.21	0.30	1.47	1.53	0.84	0.59
Cl, ppm	74.4	142	654	613	917	492
F	140	312	291	571	1053	125
S	884	532	709	874	722	773
CO ₂	174	191	197	496	744	141
Li	4.7	3.4	4.8	7.3	8.2	4.7
Be	0.43	0.64	0.49	0.58	1.88	0.46
B	1.07	0.91	10.1	5.7	7.9	4.13
Sc	33.3	23.5	30.3	26.4	24.0	33.0
V	274	266	269	234	249	282
Cr	271	280	111	77.3	352	292
Co	64.9	67.4	48.2	49.5	64.0	65.7
Ni	225	281	90.4	75.4	561	241
Cu	63.9	69.2	74.6	107	96.5	80.7
Zn	86.2	101	77.5	105	102	87.7
Ga	14.8	16.8	14.0	20.4	16.7	13.2
Ge	1.45	1.49	1.55	–	1.60	1.64
As	0.15	0.41	0.89	–	1.06	0.19
Se	256	163	159	–	–	288
Br	0.35	–	–	–	4.9	0.81
Rb	1.28	5.99	6.07	11.2	22.2	2.35
Sr	107	226	268	436	488	146
Y	22.7	17.5	14.8	16.2	19.1	18.9
Zr	71.0	93.6	45.0	75.7	134	53.8
Nb	2.34	8.18	1.02	3.61	20.1	1.06
Mo	0.46	0.67	0.36	0.49	1.74	0.30
Ru	0.053	–	–	–	–	–
Pd	0.42	–	–	–	–	–
Ag	19.3	39.0	22.5	43.0	–	29.4
Cd	107	107	414	–	–	112
In	65.3	73.2	58.9	–	75.1	60.1
Sn	0.83	1.17	0.50	1.25	2.03	0.72
Sb	0.025	0.035	0.047	–	–	0.016

Компонент	I	II	III	IV	V	VI
Te	0.0025	—	—	—	—	—
I	13.4	40.3	—	—	—	12.5
Cs	0.025	0.11	0.24	1.03	1.36	0.09
Ba	16.6	59.4	130	242	344	37.0
La	3.10	7.13	3.80	8.89	22.7	3.38
Ce	9.1	18.2	10.5	20.8	46.4	9.13
Pr	1.32	2.43	1.20	2.77	4.17	1.29
Nd	7.83	12.5	7.52	12.6	22.9	7.35
Sm	2.60	3.36	1.88	3.09	5.15	2.23
Eu	0.93	0.99	0.77	0.99	1.32	0.80
Gd	3.41	3.67	2.36	3.17	4.56	2.88
Tb	0.62	0.61	0.39	0.55	0.69	0.57
Dy	3.92	3.42	2.50	3.00	3.87	3.45
Ho	0.84	0.69	0.54	0.71	0.75	0.75
Er	2.42	1.74	1.45	1.69	1.93	2.10
Tm	0.35	0.24	0.21	0.26	0.26	0.31
Yb	2.33	1.50	1.42	1.53	1.54	1.91
Lu	0.36	0.22	0.22	0.25	0.22	0.31
Hf	1.87	2.31	1.04	1.79	3.16	1.16
Ta	0.26	0.71	0.071	0.29	1.11	0.086
W	0.041	0.15	0.094	0.18	0.68	0.047
Re	0.74	0.60	1.04	—	—	0.80
Os	0.0041	—	—	—	—	—
Ir	0.018	—	—	—	3.91	—
Pt	0.55	3.05	—	22.1	—	2.15
Au	1.26	—	1.83	—	108	2.72
Tl	10.5	19.9	34.7	—	55.3	40.8
Pb	0.48	0.74	1.41	3.31	2.50	0.75
Bi	0.0058	0.011	0.014	—	—	0.010
Th	0.28	0.82	0.47	0.97	1.96	0.38
U	0.074	0.30	0.22	0.56	0.77	0.12

степени плавления источника и дифференциации магм по сравнению с содержаниями отдельных элементов. В качестве количественной характеристики степени вариативности отношений двух элементов (E_1 и E_2) будем использовать следующий параметр:

$$Q(E_1/E_2) = (\max(E_1/E_2) - \min(E_1/E_2)) / (\bar{E}_1/\bar{E}_2),$$

где \bar{E}_1 и \bar{E}_2 – средние значения концентраций элементов в мафических расплавах всех геодинамических обстановок.

Значения Q обнаруживают любопытные закономерные вариации. Рассмотрим диаграмму для редкоземельных элементов (РЗЭ), к которой добавим Cs, как один из самых некогерентных эле-

ментов при плавлении мантии и кристаллизации ультраосновных и основных расплавов. Диаграммы значений Q , построенные для отношений РЗЭ к разным элементам, показаны на рис. 2 (в качестве примера приведены компоненты с сильно различающейся степенью некогерентности – Rb, H_2O , Hf и Y). Для $Q(REE/Hf)$ наблюдается отчетливый минимум между Nd и Sm. Это означает, что отношение Nd/Hf и Sm/Hf варьирует незначительно при переходе от одной геодинамической обстановки к другой, и Hf можно считать геохимическим «родственником» Nd и Sm. Сходные минимумы наблюдаются и для отношений REE к другим элементам, но положение минимума сдвигается вправо для более когерентных элементов (Y) и влево для

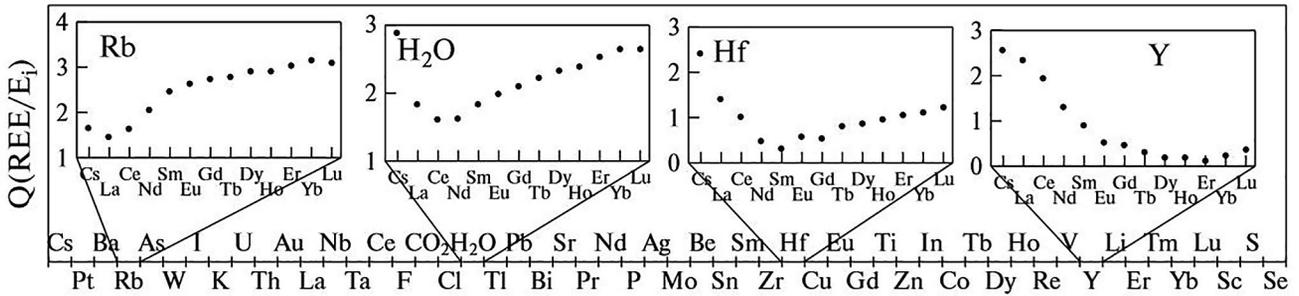


Рис. 2. Оценка геохимического сходства элементов в процессах образования и эволюции основных магм различных геохимических обстановок на основании отношения $Q(PЗЭ/E_i) = \frac{\max(PЗЭ/E_i) - \min(PЗЭ/E_i)}{(PЗЭ/E_i)}$, где $PЗЭ/E_i$ – отношение содержаний ПЗЭ к рассматриваемому элементу в каждой обстановке, $PЗЭ/E_i$ – отношение средних значений во всех обстановках. Положение элемента в ряду определяется минимумом функции Q .

менее когерентных (H_2O , Rb) вплоть до выхода за пределы интервала ПЗЭ (рис. 2). Рассматривая последовательно все элементы, можно расположить их в порядке геохимического сходства от наиболее некогерентных в левой части диаграммы к наиболее когерентным – в правой части (рис. 3). В этой последовательности находят свое место и летучие компоненты. Парадоксально, S и Se оказываются наиболее близкими к максимально когерентным элементам, т.е. отношения Sc/S и Sc/Se оказываются наиболее постоянными среди отношений элементов к S и Se в рассмотренных геодинамических обстановках. В некоторых случаях не наблюдаются выраженные минимумы Q , но таких элементов очень немного – В, Cr, Ni, Ga, Ge, Cd, Sb и Na. В общих чертах установленная последовательность элементов оказывается сходной с теми последовательностями, которые обычно принимаются при построении многоэлементных спайдер-диаграмм (Hofmann, 1988; Sun, McDonough, 1989), но в нашем случае порядок элементов определяется на количественной основе. Интересно, что сидерофильные и халькофильные элементы (Pt, Au, Bi, Ag, Cu, Zn, Se) оказались разбросанными по всей шкале. Это свидетельствует о том, что сульфидный контроль не является основным в формировании средних содержаний этих элементов и главную роль, вероятно, играла степень некогерентности в силикатных фазах. С другой стороны, для многих из этих элементов данных пока немного, и содержания их часто очень низкие, что предполагает невысокую точность анализов. Вполне вероятно, что порядок элементов в дальнейшем может измениться.

СРАВНЕНИЕ СРЕДНИХ СОСТАВОВ ОСНОВНЫХ МАГМ

Перейдем теперь к сравнению средних составов псевдопервичных расплавов из разных геодинамических обстановок. Используем для этого полученную последовательность элементов и составы расплавов разных обстановок нормализуем к среднему

составу расплавов океанических островов (OIB, обстановка II). Нормализация к этому составу удобна, поскольку отношения элементов в нем наиболее близки к значениям в примитивной мантии, что позволяет наглядно выделять обедненные и обогащенные расплавы. Рассмотрим вначале составы геохимических резервуаров и сред, которые могут оказать влияние на составы магм.

На рис. 3 приведены нормализованные средние составы континентальной коры (Rudnick, Gao, 2014), осадков в зонах субдукции (GLOSS II по Plank, 2014), водного флюида в равновесии с эклогитом при 4 ГПа (Kessel et al., 2005) и океанических карбонатитов (Hoernle et al., 2002). Континентальная кора характеризуется почти недифференцированными спектрами умеренно-некогерентных элементов (от Sr до Se) и быстрым нарастанием концентраций наиболее некогерентных элементов (возрастание от Ce до Cs почти на порядок). Характерными метками континентальной коры являются высокие концентрации Tl, Pb и Bi, в меньшей степени – Li и Be и низкие – Nb и Ta. Почти такими же характеристиками обладает состав GLOSS II (Plank, 2014) при немного более высоких содержаниях редких элементов. Карбонатитовые расплавы очень сильно обогащены всеми REE, но относительно обеднены Ti, Zr, Hf, K и Rb. Таким образом, участие карбонатного метасоматоза в образовании первичных магм должно отражаться в повышенных отношениях REE к высокозарядным элементам. Водные флюиды способны транспортировать наиболее некогерентные элементы (Cs, Ba, U, La), но стерильны в отношении более когерентных элементов (начиная с Sm, Zr и Hf).

Рассмотрим теперь средние составы псевдопервичных расплавов разных геохимических обстановок. На рис. 3 состав обстановки II совпадает с линией $y = 1$. Состав магмы срединно-океанических хребтов образует почти монотонно убывающую последовательность от значений ~ 1.5 для наиболее когерентных элементов (Lu, Sc, S, Se) до ~ 0.2

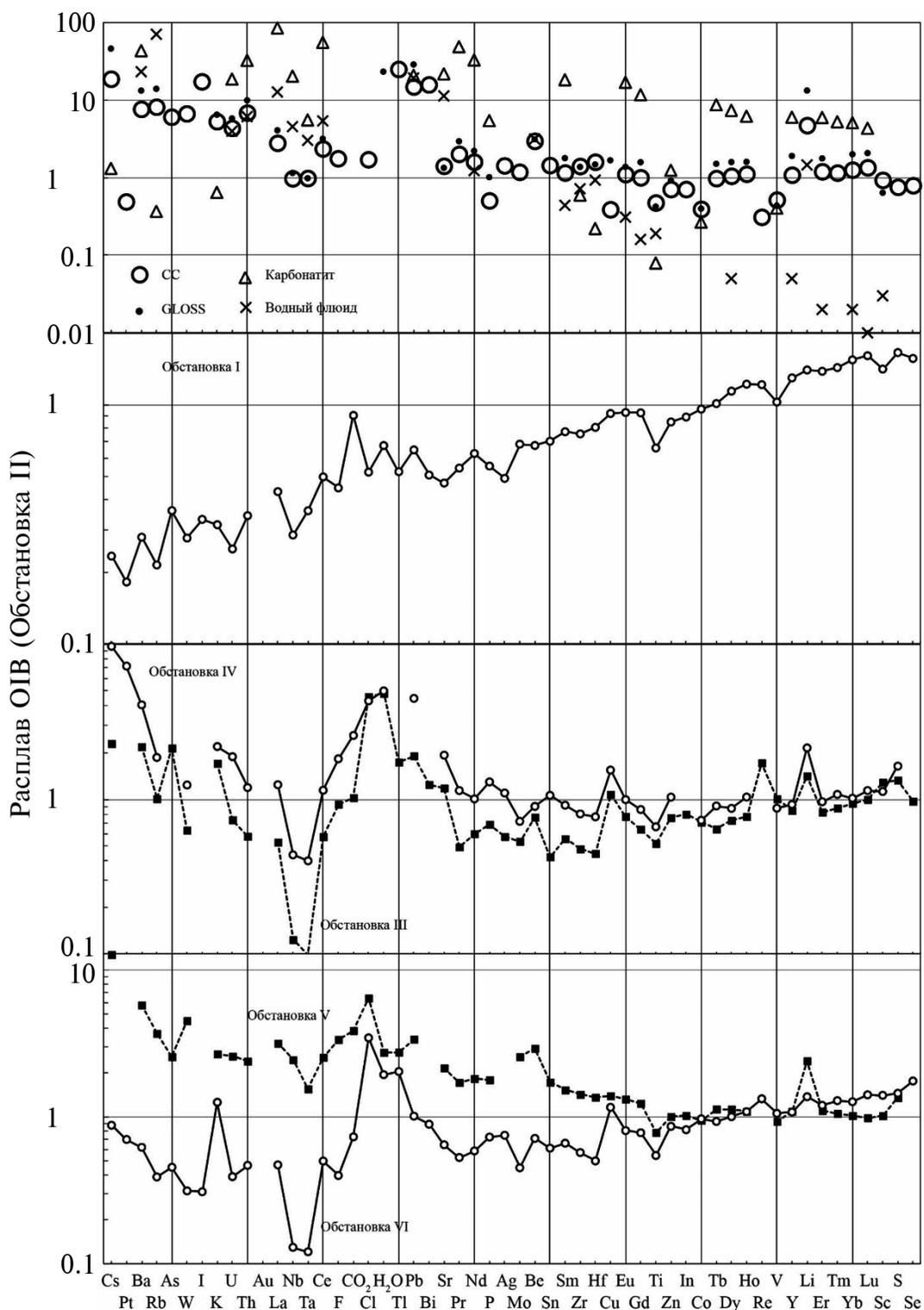


Рис. 3. Содержания элементов в различных геохимических резервуарах и средах и средних составах псевдопервичных мафических расплавов из разных геодинамических обстановок, нормализованные к среднему составу расплавов океанических островов (обстановка II). CC – средний состав континентальной коры (Rudnick, Gao, 2014), GLOSS – состав субдукционных осадков (Plank, 2014), карбонатит – средний состав океанических карбонатитов (Hoernle et al., 2002), как оценка состава карбонатитового расплава – агента мантийного метасоматоза, водный флюид – состав водного флюида в равновесии с эклогитом при 4 ГПа (Kessel et al., 2005), как оценка состава флюида, отделяющегося от океанической коры в зонах субдукции и модифицирующего породы мантийного клина.

для Cs, Ba, Rb. Никаких существенных аномалий на этом графике не наблюдается, что предполагает отсутствие заметного вклада обогащенных резервуаров и метасоматических процессов в формирование средних составов псевдопервичных магм обстановок I и II. Кроме того, очевидно, что процессы частичного плавления и кристаллизации не могут обеспечить закономерного увеличения степени обеднения расплавов срединно-океанических хребтов. Ни один из этих процессов не может привести к увеличению таких отношений, как La/Cs, в два раза. Таким образом, мы приходим к предположению о существовании не менее двух геохимически различных мантийных резервуаров. Один из резервуаров характеризуется отношениями наиболее некогерентных элементов практически такими же, как в примитивной мантии, а второй существенно обеднен, причем степень обеднения прямо коррелирует со степенью некогерентности. Надо отметить, что гетерогенность источников океанических базальтов установлена на основании многочисленных геохимических данных (Zinler, Hart, 1986; Hofmann, White, 1972; и др.).

Расплавы, связанные с обстановками континентальных окраин, резко отличаются от составов обстановок I и II (рис. 3). Для обстановки островных дуг (III) характерно постепенное снижение концентраций в правой части спектра, что указывает на ее сходство с расплавами из обедненного мантийного резервуара. Но это постепенно нарастающее обеднение не продолжается в левой части спектра, более того, отмечается умеренное обогащение наиболее некогерентными элементами (Cs, Ba, K). Отчетливо выражены другие коровые метки, например, относительное обогащение Li, Pb, Ti (Rudnick, Gao, 2014). Хорошо выражена отрицательная Ta–Nb аномалия – одна из наиболее ярких геохимических особенностей окраинных обстановок (Pearce, 1982). Таким образом, в образовании расплавов обстановки III, вероятно, участвовала обедненная мантия и континентальная кора.

Расплавы активных окраин (обстановка IV) сходны с расплавами островных дуг, но есть и определенные отличия (рис. 3). Так, в правой части спектра нет признаков обеднения – все элементы располагаются вблизи 1, т.е. идентичны расплавам океанических островов. Признаки корового резервуара также присутствуют, причем даже в несколько большей степени по сравнению с обстановкой III (например, обогащение Cs и Ba значительно более выражено). Присутствует также отрицательная Ta–Nb аномалия. Таким образом, расплавы этой обстановки могли образоваться при участии необедненного или слабо обедненного мантийного резервуара с добавлением коровых компонентов.

Расплавы континентальных рифтов (V) характеризуются плоским распределением в правой части спектра (от Ti до Sc) и умеренным обогащением более некогерентными элементами. При этом признаки влияния континентальной коры проявлены слабо. Также слабо выражена или отсутствует Ta–Nb аномалия, хотя такая аномалия часто устанавливается в континентальных породах (Hofmann, 1988). Обогащенная часть тренда (влево от Gd) примерно совпадает с интервалом элементов, которые могут эффективно переноситься водными флюидами (Kerpler, 1996; Kessel et al., 2005). Таким образом, в качестве источника расплавов можно предположить метасоматически измененную исходно необедненную мантию.

Расплавы задуговых бассейнов (обстановка VI) сходны с составами магм островных дуг (рис. 3). Для них также можно предположить обедненный мантийный источник и влияние корового материала. Вклад коровых компонентов, связанных с субдукцией, устанавливается для многих основных пород задуговых бассейнов (Stern, 2002).

Отметим, что ни для одной из обстановок нет признаков участия карбонатитовых расплавов (высокие концентрации REE при умеренных Ti, Zr). Это, конечно, не означает, что метасоматоз при участии карбонатных расплавов в мантии отсутствует. Но этот процесс, по-видимому, играет второстепенную роль и практически не сказывается на средних составах мафических магм.

ОТНОШЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Отношения редких элементов с успехом используются для определения характеристик источников расплавов (Weaver, 1991; Willbold, Stracke, 2006; Arevalo, McDonough, 2010; Turner, Langmuir, 2015). Для выбора индикаторных отношений целесообразно применять следующий критерий: отношение должно характеризоваться низкими вариациями в пределах каждой из геодинамических обстановок и значительной разницей между геодинамическими обстановками. Для количественной оценки эффективности отношений мы использовали следующий параметр:

$$\Psi = (\max(R_i) - \min(R_i)) / \sigma_M,$$

где R_i – рассматриваемое отношение, а σ_M – среднее стандартное отклонение R_i , вычисляемое по формуле:

$$\sigma_M = [(\sum \sigma(R_i)^2 (n_i - 1)) / (\sum n_i - 6)]^{1/2},$$

где суммирование производится по всем геодинамическим обстановкам, $\sigma(R_i)$ – стандартное отклонение отношения i в отдельной обстановке, а n_i – соответствующее число измерений. В каче-

стве потенциально информативных выбирались отношения, для которых значение параметра Ψ значительно превышало 1 (в большинстве случаев в интервале 2–3).

Некоторые информативные отношения элементов приведены в табл. 2. Значительные различия средних значений отношений между отдельными обстановками и группами обстановок отражают специфику первичных расплавов и источников.

Обстановка I характеризуется наиболее высокими отношениями Lu/P, Y/K и Yb/Wa. Отношения Cl/Ta, Cu/Ni, H₂O/Hf, Ni/V и Sr/Ta в обстановках I и II практически идентичны, но по некоторым параметрам обстановки I и II четко различаются (Hf/Yb, Li/Ta, Sc/Nb и др.). Обстановки, связанные с границами плит (III и IV), отчетливо выделяются по многим отношениям. Наблюдается отчетливый Ta–Nb минимум в обстановке III и низкие содержания Ta и Nb относительно соседних элементов (La, Ce) в обстановке IV. Характерны высокие отношения Cl/Ta, Cu/Ta, Li/Ta, Pb/Ta, Sr/Ta, Cu/Ni, H₂O/Hf, Pb/Lu и Sr/Cr. Напротив, значения Ni/V и Ni/Yb относительно низкие. По большинству отношений обстановки III и IV различаются незначительно, но есть исключения, например, относительно высокие отношения Cl/Ta и Sc/Nb в обстановке III. Континентальные магмы (обстановка V) выделяются отчетливым обогащением Mo и W (высокие отношения Mo/Lu, W/Hf, W/Lu), а также высокими отношениями Hf/Yb, Ni/V, Ni/Yb и низкими Cu/Ta, Lu/P, Sc/Nb. Обстановка VI занимает промежуточное положение. Некоторые отношения аналогичны значениям, характерным для океанических обстановок (I и II): Cu/Ni, Lu/P, Ni/V, Ni/Yb, Pb/Lu, Sr/Cr, Sr/Yb. По другим параметрам обстановка VI ближе к субдукционным магмам (III, IV): Cl/Ta, Cu/Ta, Li/Ta, Sc/Nb, что очевидно отражает наличие отрицательной Nb–Ta аномалии.

Используя значения Ψ , можно также выделить отношения с минимальными вариациями между обстановками (например, $\Psi < 0.25$). Такие постоянные отношения выделяются иногда в качестве «канонических» (Workman, Hart, 2005). Некоторые из таких отношений показаны в табл. 2. Мы не включили наиболее очевидные случаи отношений геохимически подобных элементов (например, многочисленные отношения соседних REE). Большинство из этих отношений близко к уровню примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014), что указывает на то что (1) космохимические оценки состава примитивной мантии достаточно достоверно отражают состав силикатной Земли в отношении многих элементов и (2) процессы дифференциации, приведшие к образованию глобальных геохимических резервуаров, не повлияли на отношения ряда элементов. К числу последних относятся отношения, значения которых

в континентальной коре (Rudnick, Gao, 2014) практически не отличаются от значений в средних составах расплавов и примитивной мантии: Zr/Sn, Nb/Ta, Y/No. В некоторых случаях средние значения в мафических расплавах попадают между значениями примитивной мантии и континентальной коры: K/Cl, Na/S, Co/Dy, Ce/La, Yb/Lu, Zr/Sm. Интересны отношения, заметно выходящие за интервал между примитивной мантией и континентальной корой. Среди них – F/Th, S/Sc, La/Th, Rb/U. Очевидно, образование континентальной коры не может обеспечивать наблюдаемые различия этих отношений. Интересно, что значения Zr/Hf почти идентичны в примитивной мантии (34) и континентальной коре (35.7), но более высокие в мафических расплавах всех геодинамических обстановок (38–46). Это указывает на то, что магматические процессы, вероятно, приводили к образованию остаточного резервуара с высоким Zr/Hf отношением.

СРЕДНИЕ И КИСЛЫЕ РАСПЛАВЫ

В отличие от основных расплавов, мы не можем выделить один основной процесс и набор минералов, которые могли бы описать вариации концентраций и отношений элементов в средних и кислых расплавах. Помимо кристаллизационной дифференциации основных расплавов, ведущую роль может играть частичное плавление коровых пород, ассимиляция, смешение магм, флюидный массоперенос и пр. Поэтому для этих расплавов мы проводим сравнение средних составов из разных обстановок с соответствующими характеристиками псевдопервичных основных расплавов. Один из важных вопросов – существует ли унаследование геохимических характеристик мафических расплавов и их источников в составах средних и кислых расплавов.

К сожалению, данные для кислых и средних расплавов срединно-океанических хребтов ограничены, поэтому дальше мы рассматриваем только обстановки II–VI. Сравнение спайдер-диаграмм (рис. 1) указывает на то, что некоторые закономерности определенно сохраняются. В частности, в кислых и средних расплавах наблюдаются отчетливые Ta–Nb аномалии в крайних обстановках (III, IV). Но есть и явные отличия от основных магм, например, отрицательные аномалии по Sr, P, Sc. Интересны также сравнительно небольшие различия в содержаниях летучих компонентов. Для более детального сравнения проследим вариации характерных отношений элементов (табл. 2) в ряду от основных расплавов к кислым.

На рис. 4 показаны вариации средних отношений элементов. В первом приближении можно выделить три типа вариаций. Некоторые отношения почти не меняются при переходе от основных рас-

плавов к кислым. Такие отношения используются для выявления особенностей источников и механизмов образования и преобразования магм. Типичным примером является отношение Nb/Ta, которое находится на уровне примитивной мантии во

всех типах расплавов из всех геодинамических обстановок. Другие подобные стабильные отношения геохимически близких элементов – Zr/Hf, Y/Ho, Ce/La, Rb/U. При этом небольшие закономерные вариации прослеживаются и для некоторых из этих

Таблица 2. Средние отношения элементов в мафических расплавах разных геодинамических обстановок, примитивной мантии (PM, Palme, O'Neill, 2014) и континентальной коре (CC, Rudnick, Gao, 2014)

Отношение	I	II	III	IV	V	VI	PM	CC
Отношения с значимыми различиями между обстановками								
10^{-3}Cl/Ta	0.29	0.2	9.2	2.15	0.83	5.7	0.7	0.35
Cu/Ni	0.28	0.25	0.83	1.4	0.17	0.33	0.01	0.46
10^{-3}Cu/Ta	0.25	0.1	1.1	0.38	0.09	0.94	0.47	0.039
$10^{-3}\text{H}_2\text{O/Dy}$	0.53	0.89	5.9	5.1	2.2	1.7	1.5	–
$10^{-3}\text{H}_2\text{O/Hf}$	1.1	1.3	14.2	8.5	2.7	5.1	3.6	–
Hf/Yb	0.8	1.5	0.7	1.2	2.1	0.6	0.6	1.95
Li/Ta	18.5	4.8	67.6	25.4	7.4	54.1	37.2	22.9
10^3Lu/P	0.75	0.26	0.37	0.23	0.14	0.5	0.8	0.69
Mo/Lu	1.3	3	1.6	1.9	7.9	0.97	0.66	2.7
Ni/V	0.8	1.1	0.34	0.32	2.25	0.86	21.6	0.43
10^{-2}Ni/Yb	0.97	1.9	0.64	0.49	3.6	1.3	39	0.31
Pb/Lu	1.3	3.3	6.4	13.1	11.4	2.4	2.6	37
Pb/Ta	1.9	1	19.9	11.6	2.3	8.7	4.3	15.7
Sc/Nb	14.2	2.9	29.6	7.3	1.2	31.1	27.5	2.7
Sr/Cr	0.4	0.8	2.4	5.6	1.4	0.5	0.009	2.4
10^{-3}Sr/Ta	0.42	0.32	3.8	1.5	0.44	1.7	0.51	0.46
10^{-2}Sr/Yb	0.5	1.5	1.9	2.8	3.2	0.8	0.46	1.7
W/Hf	0.02	0.06	0.09	0.1	0.21	0.04	0.04	0.27
W/Lu	0.12	0.7	0.43	0.7	3.1	0.15	0.17	3.3
10^2Y/K	2.6	0.62	0.31	0.26	0.25	0.53	1.6	0.13
10^2Yb/Ba	14	2.5	1.1	0.6	0.45	5.2	7	0.42
Отношения с незначительными различиями между обстановками								
K/Cl	12	20	7.4	10	8.3	7.2	8.7	61
10^{-2}F/Th	5	3.8	6.2	5.9	5.4	3.3	2.9	1
Na/S	18.4	27	23	23	24	20	13	57
S/Sc	26.6	22.7	23.4	33	30	23	12.2	18
10^{-2}S/Yb	3.8	3.5	5.0	5.7	4.7	4.0	4.2	2.1
Co/Dy	16.6	19.7	19.2	16.5	16.5	19	141	7.4
Zr/Sn	86	80	90	61	66	74	74	78
Zr/Hf	38	40	43	42	42	46	34	35.7
Nb/Ta	9.1	11.5	14.4	12.6	18.2	12.4	13.8	11.4
Ce/La	2.9	2.5	2.8	2.3	2	2.7	2.6	2.2
Yb/Lu	6.5	6.8	6.4	6.1	7	6.1	6.7	6.3
Zr/Sm	27	28	24	24.5	26	24	23.7	34
Y/Ho	27	25	28	23	25	25	26	25
La/Th	11	8.7	8	9.1	11.5	8.8	8	3.6
Rb/U	17.2	20	27.5	20	28.7	20	26	38

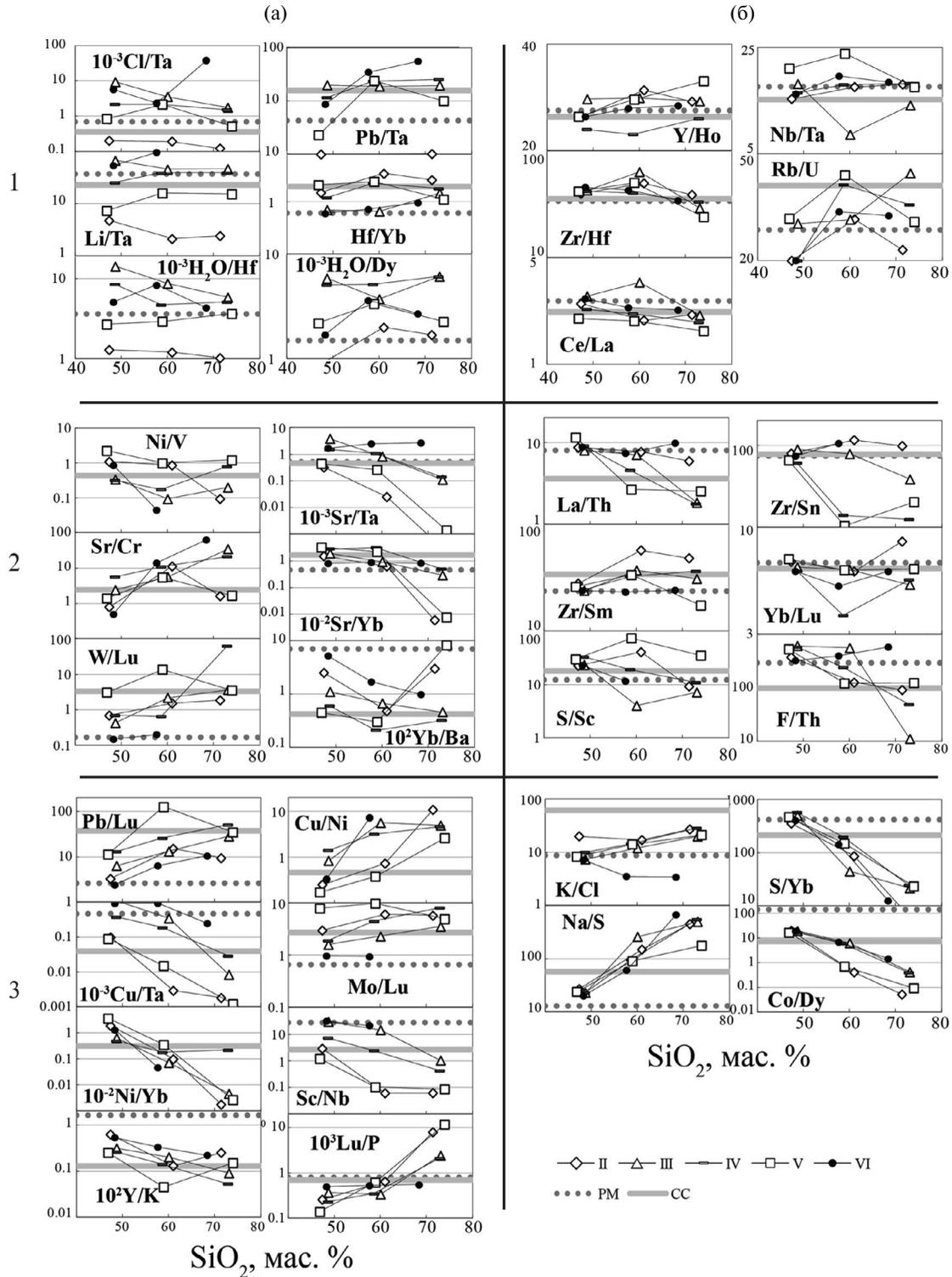


Рис. 4. Вариации отношений содержаний элементов в средних составах основных, средних и кислых расплавах из геодинамических обстановок II–VI. Отношения разбиты на группы следующим образом. Колонки выделяются по сходству или различию средних составов мафических расплавах из разных геодинамических обстановок: а – индикаторные отношения со значимыми различиями между обстановками; б – отношения, практически идентичные для всех обстановок. Ряды объединяют разные типы изменения отношений от основных расплавах к кислым: 1 – значения в средних и кислых расплавах идентичны таковым в основных расплавах; 2 – незакономерные знакопеременные вариации; 3 – систематические параллельные изменения, иногда на несколько порядков. Приведены также средние значения отношений в примитивной мантии (PM; Palme, O’Neill, 2014) и континентальной коре (CC; Rudnick, Gao, 2014).

отношений. В частности, средние отношения Zr/Hf и Ce/La несколько ниже во всех обстановках в кислых расплавах по сравнению с основными. Эти различия находятся на уровне стандартных отклонений, но одинаковое поведение во всех обстановках позволяет предполагать, что эти вариации отражают реальные процессы.

Очень слабые вариации при переходе от основных расплавов к кислым наблюдаются и для некоторых отношений, значимо различающихся в разных обстановках. Так, значение Li/Ta (рис. 4) остается минимальным в обстановке II, максимальным в обстановках III, IV и промежуточным в обстановке V, т.е. наследуется в кислых составах от мафических магм и их источников. Таким же образом ведут себя и некоторые другие отношения: Cl/Ta, Pb/Ta, Hf/Yb, H₂O/Hf и H₂O/Dy.

Существует большое количество отношений, для которых характерны незакономерные изменения при переходе от основных расплавов к средним и кислым. Интервал вариаций отношений при этом может быть небольшим, но в результате такого поведения разброс отношений в кислых расплавах становится намного больше по сравнению с мафическими расплавами (например, Zr/Sm на рис. 4). Для индикаторных отношений, характеризующихся значительными отклонениями отдельных обстановок в мафических расплавах, такие вариации могут приводить к изменению относительного положения средних содержаний. Например, наибольшее значение W/Lu в мафических расплавах характерно для континентальной обстановки (рис. 4). В кислых расплавах максимальное значение наблюдается уже в обстановке IV, а разница обстановок V, III и VI нивелируется. Такое поведение характерно для многих отношений: Ni/V, Sr/Ta, Sr/Cr, Sr/Yb, W/Lu, Yb/Ba, La/Th, Zr/Sn, Zr/Sm, Yb/Lu, S/Sc и F/Th (рис. 4).

Существуют отношения, демонстрирующие монотонное и значительное изменение от основных расплавов к кислым, причем примерно параллельное для всех обстановок, например, Sc/Nb и S/Yb. В первом случае сохраняется заметно более высокое отношение в обстановках III и IV, а отношения S/Yb остаются примерно одинаковыми для всех обстановок, но по крайней мере на порядок меньше, чем в основных расплавах. К числу таких закономерно меняющихся отношений относятся Pb/Lu, Cu/Ni, Cu/Ta, Mo/Lu, Ni/Yb, Sc/Nb, Y/K, Lu/P, K/Cl, S/Yb, Na/S и Co/Dy.

Изменения направлены от мантийных значений к составу континентальной коры, но в некоторых случаях отношения в кислых расплавах оказываются намного больше или меньше коровых. С другой стороны, отношение Lu/P, например, значительно увеличивается при переходе от ос-

новных к кислым, а его значения в мантии и коре практически идентичны.

Рассматривая вариации отношений элементов, нетрудно заметить определенную корреляцию с коэффициентами распределения элементов между минералами и расплавами (Наумов и др., 2022), что предполагает важный вклад перераспределения элементов при частичном плавлении и кристаллизации. Очевидно также, что это не единственный фактор. Достаточно четко проявлено снижение отношений халькофильных элементов и серы к литофильным (Ni/Yb, Co/Dy, S/Yb и др.), что может быть следствием удаления сульфидов. Но, с другой стороны, отношение Pb/Lu заметно возрастает, а Ni/V почти не меняется. Кроме того, простое удаление сульфидов вряд ли может обеспечить увеличение Cu/Ni отношения почти на порядок, поскольку оба металла являются примерно в одинаковой степени халькофильными. Вероятно, большое значение имеет также удаление Ni с силикатами. Значительное увеличение значения Lu/P в кислых расплавах можно приписать влиянию апатита. Этот же минерал может отвечать за небольшое снижение отношения Ce/La в кислых расплавах.

Постоянство отношений содержания H₂O к литофильным элементам (Hf, Dy), а также отношения Cl/Ta свидетельствует о том, что дегазация не входит в число главных процессов, контролирующих средние составы расплавов. При этом мы ни в коей мере не ставим под сомнение важную роль дегазации в эволюции конкретных магматических комплексов. Поведение Nb и Ta заслуживает особого внимания, поскольку это один из главных индикаторов участия субдукционных процессов. Проявление Nb-Ta минимума в расплавах любых составов обстановок III и IV можно связать с кристаллизацией рутила или сохранением этого минерала в рестите (Green, Pearson, 1987; Xiong et al., 2005, 2011). Интересно при этом, что отношение Nb/Ta является постоянным и не зависит от состава расплава и геодинамической обстановки. Средние значения этого отношения очень близки также к значениям для примитивной мантии и континентальной коры. Но при этом коэффициенты распределения Nb и Ta между рутилом и расплавом заметно различаются и удаление даже небольшого количества рутила должно влиять на отношение Nb/Ta. Поэтому надо рассматривать и альтернативные причины появления Nb-Ta аномалий, включая влияние флюидного переноса (Baier et al., 2008; Rustioni et al., 2021) и вклад компонентов осадочного материала (Elliott et al., 1997).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы показали, что между средними составами основных расплавов разных геодинамических

обстановок существуют принципиальные различия. Наиболее очевидное объяснение этих различий предполагает существование нескольких контрастных геохимических резервуаров. При этом есть много геохимических характеристик расплавов, которые практически не зависят от геодинамической обстановки, что предполагает близкое сходство мантийных резервуаров в отношении большого количества элементов. В этом результате нет ничего принципиально нового, но важно, что такой вывод получен на основании анализа практически всех имеющихся к настоящему времени данных по составам включений в минералах и стеклах пород.

Что касается ответа на вопрос о унаследовании характеристик составов основных магм в средних и кислых расплавах, то ответ здесь будет положительным. Это определяется наличием большого количества отношений элементов, не меняющихся при переходе от основных составов к кислым, а также отношений, закономерно уменьшающихся или увеличивающихся в этом направлении. При этом некоторые отношения элементов говорят о том, что связь основных и кислых расплавов не может определяться одним процессом (кристаллизационная дифференциация или частичное плавление). В пользу этого говорят незакономерные вариации некоторых характеристических отношений, а также очень большие интервалы вариаций ряда отношений, которые трудно описать одностадийным процессом. Так, отношения Ni/Yb, Cu/Ta и Co/Du меняются более, чем на два порядка при переходе от основных расплавов к кислым, в то время как удаление примерно 1% сульфида (фаза, наиболее сильно влияющая на отношения элементов) может изменить эти отношения менее чем на один порядок. Некоторые отношения литофильных элементов также демонстрируют очень высокие вариации: например, значения Sr/Ta в некоторых обстановках падают более, чем на два порядка. Таким образом, в образовании средних и кислых расплавов необходимо присутствие дополнительных контрастных по составу источников, имеющих глобальное распространение.

Созданная нами база данных по составам стекол из включений в минералах и основной массы пород позволяет ставить и решать разные вопросы, связанные с наиболее общими закономерностями магматизма Земли и их связей с геодинамическими процессами. По мере накопления опубликованных данных повышается точность определения средних содержаний элементов, что дает возможность использовать эти параметры для выявления черт сходства и различия геодинамических обстановок. Мы установили, что существуют значимые различия между основными расплавами разных геодинамических обстановок, причем эти различия в первом

приближении коррелируют со степенью когерентности элементов при плавлении мантии и кристаллизации основных расплавов. Достаточно четко выявляется участие обедненных и обогащенных источников расплавов. Кроме того, для обстановок, связанных с субдукционными зонами и континентальными областями характерны аномалии в отношении отдельных элементов (Ta, Nb, Pb и др.). На основании количественных критериев выделены отношения редких и летучих элементов, которые могут быть использованы для уточнения геодинамической позиции расплавов. В первую очередь, это касается основных расплавов. Средние и кислые расплавы наследуют часть геохимических индикаторов основных магм, но некоторые показатели меняются, что ставит задачу выявления геохимических индикаторов специально для таких расплавов. В заключение следует отметить, что многие выводы, к которым мы пришли при анализе средних составов, повторяют заключения геохимиков, исследовавших отдельные магматические комплексы или их группы. Однако наше исследование представляет интерес, поскольку оно определяет геохимический фон в пределах наиболее крупного геодинамического расчленения Земли, на котором развивается все многообразие магматических проявлений.

Авторы благодарны Н.Л. Миронову, 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

- Наумов В.Б., Гирнис А.В., Дорофеева В.А., Коваленкер В.А. (2022) Летучие, редкие и рудные элементы в магматических расплавах и природных флюидах по данным изучения включений в минералах II. Влияние кристаллизационной дифференциации на концентрации элементов. *Геохимия*. **67**(6), 534–548.
- Naumov V.B., Girnis A.V., Dorofeeva V.A. and Kovalenker V.A. (2022) Volatile, Trace, and Ore Elements in Magmatic Melts and Natural Fluids: Evidence from Mineral-Hosted Inclusions. II. Effect of Crystallization Differentiation on the Concentrations of Ore Elements. *Geochem. Int.* **67**(6), 537–550.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Гирнис А.В. (2023) Петрогенные, летучие, рудные и редкие элементы в магматических расплавах главных геодинамических обстановок Земли. I. Средние содержания. *Геохимия*. **68**(12), 1253–1272.
- Arevalo Jr. R., McDonough W.F. (2010) Chemical variations and regional diversity observed in MORB. *Chem. Geol.* **271**, 70–85.
- Baier J., Audetat A., Keppler H. (2008) The origin of the negative niobium tantalum anomaly in subduction zone magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **267**, 290–300.
- Baker M.B., Hirschmann M.M., Ghiorso M.S., Stolper E.M. (1995) Compositions of near-solidus peridotite melts from

- experiments and thermodynamic calculations. *Nature*. **375**, 308–311.
- Barr J.A., Grove T.L. (2013) Experimental petrology of the Apollo 15 group A green glasses: Melting primordial lunar mantle and magma ocean cumulate assimilation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **106**, 216–230.
- Bulatov V.K., Girnits A.V., Brey G.P. (2000) Primary magmas of mid-ocean ridges: Analysis of experimental modeling. *Geochem. Int.* **38**, Suppl. 1, S108–S122.
- Bulatov V.K., Girnits A.V., Brey G.P. (2002) Experimental melting of a modally heterogeneous mantle. *Mineral. Petrol.* **75**, 131–152.
- Chalot-Prat F., Falloon T.J., Green D.H., Hibberson W.O. (2010) An experimental study of liquid compositions in equilibrium with plagioclase spinel lherzolite at low pressures (0.75 GPa). *J. Petrol.* **51**, 2349–2376.
- Chalot-Prat F., Falloon T.J., Green D.H., Hibberson W.O. (2013) Melting of plagioclase + spinel lherzolite at low pressures (0.5 GPa): An experimental approach to the evolution of basaltic melt during mantle refertilisation at shallow depths. *Lithos*. **172–173**, 61–80.
- Collinet M., Medard E., Charlier B., Vander Auwera J., Grove T.L. (2015) Melting of the primitive martian mantle at 0.5–2.2 GPa and the origin of basalts and alkaline rocks on Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **427**, 83–94.
- Davis F.A., Hirschmann M.M. (2013) The effects of K₂O on the compositions of near-solidus melts of garnet peridotite at 3 GPa and the origin of basalts from enriched mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **166**, 1029–1046.
- Davis F.A., Hirschmann M.M., Humayun M. (2011) The composition of the incipient partial melt of garnet peridotite at 3 GPa and the origin of OIB. *Earth Planet. Sci. Lett.* **308**, 380–390.
- Davis F.A., Humayun M., Hirschmann M.M., Cooper R.S. (2013) Experimentally determined mineral/melt partitioning of first-row transition elements (FRTE) during partial melting of peridotite at 3 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **104**, 232–260.
- Draper D.S., Johnston A.D. (1992) Anhydrous PT phase relations of an Aleutian high-MgO basalt: an investigation of the role of olivine-liquid reaction in the generation of arc high-alumina basalts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**, 501–519.
- Elliott T., Plank T., Zindler A., White W., Bourdon B. (1997) Element transport from slab to volcanic front at the Mariana arc. *J. Geophys. Res.* **102** (B7), 14991–15019.
- Elthon D., Scarfe C.M. (1984) High-pressure phase equilibria of a high-magnesia basalt and the genesis of primary oceanic basalts. *Am. Mineral.* **69**, 1–15.
- Frey F.A., Green D.H., Roy S.D. (1978) Integrated model of basalt petrogenesis: a study of quartz tholeiites to olivine melilitites from southeast Australia utilizing geochemical and experimental petrologic data. *J. Petrol.* **19**, 463–513.
- Green T.H., Pearson N.J. (1987) An experimental study of Nb and Ta partitioning between Ti-rich minerals and silicate liquids at high pressure and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **51**, 55–62.
- Hoernle K., Tilton G., Le Bas M.J., Duggen S., Garbe-Schonberg D. (2002) Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle recycling of oceanic crustal carbonate. *Contrib. Mineral. Petrol.* **142**, 520–542.
- Hofmann A., White W. (1982) Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **57**(2), 421–436.
- Hofmann A.W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 297–314.
- Hofmann A.W. (1997) Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. *Nature*. **385**, 219–229.
- Keppler H. (1996) Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. *Nature*. **380**, 237–240.
- Kessel R., Schmidt M. W., Ulmer P. and Pettke T. (2005) Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth. *Nature*. **437**, 724–727.
- Lambart S., Laporte D., Schiano P. (2009) An experimental study of focused magma transport and basalt–peridotite interactions beneath mid-ocean ridges: implications for the generation of primitive MORB compositions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **157**, 429–451.
- Laporte D., Toplis M.J., Seyler M., Devidal J.-L. (2004) A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low degrees of melting: application to partial melting of depleted peridotite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **146**, 463–484.
- Laporte D., Lambart S., Schiano P., Ottolini L. (2014) Experimental derivation of nepheline syenite and phonolite liquids by partial melting of upper mantle peridotites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **404**, 319–331.
- Mallik A., Dasgupta R. (2012) Reaction between MORB-eclogite derived melts and fertile peridotite and generation of ocean island basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **329–330**, 97–108.
- Mallmann G., O'Neill H.St.C. (2007) The effect of oxygen fugacity on the partitioning of Re between crystals and silicate melt during mantle melting. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **71**, 2837–2857.
- Meen J.K. (1990) Elevation of potassium content of basaltic magma by fractional crystallization: The effect of pressure. *Contrib. Mineral. Petrol.* **104**, 309–331.
- Niu Y., Waggoner D.G., Sinton J.M., Mahoney J.J. (1996) Mantle source heterogeneity and melting processes beneath seafloor spreading centers: The East Pacific Rise, 18°–19° S. *J. Geophys. Res.* **101**, 27711–27733.
- Palme H., O'Neill H.St.S. (2014) Cosmochemical estimates of mantle composition. In *Treatise on Geochemistry*. 2nd Ed. **3**, 1–39.
- Pearce J.A. (1982) Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In: Thorpe R.S. (Ed.) *Andesites: Orogenic Andesites and Related Rocks*. Wiley, Chichester. 526–547.
- Pickering-Witter J., Johnston A.D. (2000) The effect of variable bulk composition on the melting systematics of fertile peridotitic assemblages. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 190–211.
- Plank T. (2014) The chemical composition of subducting sediments. In *Treatise on Geochemistry* 2nd Ed. **4**, 607–629.
- Rudnick R.L., Gao S. (2014) Composition of the continental crust. In *Treatise on Geochemistry*. 2nd Ed. **4**, 1–51.
- Rustioni G., Audetat A., Keppler H. (2021) The composition of subduction zone fluids and the origin of the trace element enrichment in arc magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* **176**, 51.
- Schwab B.E., Johnston A.D. (2001) Melting systematics of modally variable, compositionally intermediate peridotites and the effect of mineral fertility. *J. Petrol.* **42**, 1789–1811.

- Sen G. (1982) Composition of basaltic liquids generated from a partially depleted lherzolite at 9 kbar pressure. *Nature*. **299**, 336–338.
- Stern R.J. (2002) Subduction zones. *Rev. Geophys.* **40**, 1012. doi:10.1029/2001RG000108.
- Storch B., Regelous M., Noebel K.M., Haase K.M., Bauer J. (2022) Extreme geochemical heterogeneity beneath the North Tonga Arc: Interaction of a subduction zone with intraplate seamount chains. *Chem. Geol.* **603**, 120903. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120903
- Sun S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. In Saunders A.D. and Norry M.J. (Eds.) *Magmatism in the Ocean Basins*. Geological Society of London, Special Publication. **42**, 313–345.
- Takahashi E., Kushiro I. (1983) Melting of a dry peridotite at high pressure and basalt magma genesis. *Am. Mineral.* **68**, 859–879.
- Tilhac R., Begg G.C., O'Reilly S.Y., Griffin W.L. (2022) A global review of Hf-Nd isotopes: New perspectives on the chicken-and-egg problem of ancient mantle signatures. *Chem. Geol.* **609**, 121039 https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121039
- Turner S.J., Langmuir C.H. (2015) The global chemical systematics of arc front stratovolcanoes: Evaluating the role of crustal processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **422**, 182–193.
- Weaver B.L. (1991) Trace element evidence for the origin of ocean-island basalts. *Geology*. **19**, 123–126.
- Willbold M., Stracke A. (2006) Trace element composition of mantle end-members: Implications for recycling of oceanic and upper and lower continental crust. *Geochim. Geophys. Geosyst.* **7** (4), Q04004, doi:10.1029/2005GC001005
- Workman R.K., Hart S.R. (2005) Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.* **231**, 53–72.
- Xiong, X.L., Adam J., Green T.H. (2005) Rutile stability and rutile/melt HFSE partitioning during partial melting of hydrous basalt: implications for TTG genesis. *Chem. Geol.* **218**, 339–359.
- Xiong X., Keppler H., Audétat A., Ni H., Sun W., Li Y. (2011) Partitioning of Nb and Ta between rutile and felsic melt and the fractionation of Nb/Ta during partial melting of hydrous metabasalt. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **75**, 1673–1692.
- Yaxley G.M., Green D.H. (1998) Reactions between eclogite and peridotite: mantle refertilization by subduction of oceanic crust. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **78**, 243–255.
- Zindler A., Hart S. (1986) Chemical geodynamics. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **14**, 493–571.

MAJOR, VOLATILE, ORE, AND TRACE ELEMENTS IN MAGMATIC MELTS FROM MAIN GEODYNAMIC SETTINGS.

II. SIMILARITY AND DIFFERENCES

V. B. Naumov^{a,*}, A. V. Girnits^{b,**}, V. A. Dorofeeva^a

^a Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Kosygina, 19, Moscow, 119991 Russia

^b Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Starominetny, 35, Moscow, 119017 Russia

*e-mail: naumov@geokhi.ru

**e-mail: girnits@igem.ru

Based on the mean contents of elements and their standard deviations estimated in the first part of this research project (Naumov et al, 2022), we compared in detail the distinguished geodynamic settings. In order to compare the compositions of mafic melts, a correction to take into account changes related to the fractionation of main minerals was introduced. The use of numerical criteria made it possible to determine the sequence of elements by the degree of coherence during melting and crystallization of the main magmatic melts. Within this sequence, a regular variation in elemental contents normalized to the average composition of oceanic island melts was established. The melts of mid-ocean ridges show a monotonous increase in normalized contents from the most incompatible (Cs, Ba, U, La, etc.) to compatible elements (Sc, Ni, Cr). The settings of convergent plate boundaries show relative enrichment in the most incompatible elements and significant negative Ta-Nb anomalies relative to neighboring elements. The magmas of continental rifts show the highest enrichment in the most incompatible elements, as well as Pb, Li, and some other elements. Indicator element ratios showing significant variations between the settings were distinguished for mafic melts. Some element ratios are almost identical (within observed variations) in mafic melts from all the settings. The mean element ratios in mafic, intermediate, and silicic magmas show three types of behavior. Some ratios (including the canonic ratios Nb/Ta, Zr/Hf, etc.) in intermediate and silicic magmas are inherited from the composition of mafic melts. Some ratios show irregular changes from mafic to silicic melts (Sr/Cr, F/Th, etc.). There are ratios that changes monotonously and significantly in the sequence from mafic to silicic melts (Ni/Yb, Lu/P, etc.). The variations of element ratios are related to the crystallization differentiation of melts and contributions of geochemically contrasting reservoirs.

Keywords: trace elements, crystallization differentiation, degree of compatibility, indicator ratio, magma source

УДК 550.4

ПЕРИТЕКТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОЛИВИНА В АЛМАЗООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ КАРБОНАТ-СИЛИКАТ-(С-О-Н) ПРИ 6 ГПа

©2024 г. А. В. Кузюра^{а, *}, А. В. Спивак^а, Ю. А. Литвин^а

^аИнститут экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: shushkanova@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После обработки 30.06.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

Экспериментально при 6 ГПа и 700–1200°C (условия верхней мантии) исследовано влияние компонентов сверхкритического С-О-Н-флюида (при содержании 7.5 мас. %) на фазовые отношения при плавлении многокомпонентной алмазообразующей системы оливин-жадеит-диопсид-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты)-(С-О-Н). Установлена перитектическая реакция оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната как ключевой механизм ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих расплавов. CO₂-компонент С-О-Н-флюида реагирует с силикатными компонентами с образованием карбонатов. H₂O-компонент совместно с карбонатными соединениями алмазообразующей системы существенно понижает температуру ее ликвидусной и солидусной границ. После завершения кристаллизации полностью смешанного силикат-карбонат-(С-О-Н-флюидного) расплава в субсолидусе алмазообразующей системы появляются фаза сверхкритического водного флюида и водосодержащий карбонат несквегонит MgCO₃·3H₂O, идентифицированный методом КР-спектроскопии.

Ключевые слова: алмазообразующая система силикат-карбонат-(С-О-Н-флюид), перитектическая реакция оливина, ультрабазит-базитовая эволюция алмазообразующего расплава, флюидная CO₂-карбонатизация силикатов, роль H₂O, несквегонит MgCO₃·3H₂O, эксперимент

DOI: 10.31857/S0016752524010034, EDN: MVGHZF

ВВЕДЕНИЕ

Сосуществующие ксенолиты алмазоносных перидотитов и эклогитов в кимберлитах (Литвин и др., 2020), а также парагенные включения перидотитовых и эклогитовых минералов в алмазах кимберлитовых месторождений (Соболев, 1974) свидетельствуют об ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих расплавов на глубинах верхней мантии. Алмазоносные породы и алмазы с включениями были транспортированы из верхней мантии кимберлитовыми магмами в земную кору вместе с ксенолитами перидотитовых и эклогитовых пород, вмещающих для мантийных алмазообразующих очагов (Dawson, 1980; Маракушев, 1984). Генезис алмазоносных ассоциаций связан с ультрабазит-базитовой эволюцией верхне-мантийного магматизма.

Экспериментально установлено, что эволюция ультрабазитовых магм верхней мантии контролировалась перитектической реакцией ортопирок-

сена и ультрабазитового силикатного расплава с образованием клинопироксена (Литвин, 1991; Литвин и др., 2016). При этом критически важное пограничное изменение составов расплавов верхней мантии от ультрабазитовых к базитовым обеспечивается перитектической реакцией оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната в эксперименте без участия флюидных компонентов (Литвин и др., 2019). Экспериментально при 6 ГПа исследована роль сверхкритического С-О-Н-флюида (при его содержании 5.0 мас.%) во фракционной ультрабазит-базитовой эволюции расплавов верхне-мантийной системы оливин-жадеит-диопсид-(С-О-Н) (Литвин, Кузюра, 2021). Обнаружено, что при воздействии CO₂ на силикатные минералы образуются примесные карбонаты, которые ассимилируются в полностью смешанных силикат-карбонатных расплавах, таким образом CO₂-компонент флюида практически полностью расходуется на метасоматическую карбонатизацию минералов верхней мантии. В результате среди про-

дуктов экспериментов идентифицировано множество мелких зерен карбонатов Mg, Fe, Ca и Na. При этом H₂O-компонент растворяется в полностью смесимых силикат-карбонатных расплавах. На солидусе исследуемой системы карбонаты кристаллизуются как самостоятельные фазы субсолидусной ассоциации. Сверхкритический H₂O-флюид растворяется в образовавшихся силикат-карбонатных расплавах, тем самым понижая температуры ликвидусных и солидусных равновесий минеральных систем верхней мантии.

Показательно, что субсолидусное затвердевание верхне-мантийных расплавов сопровождается выделением H₂O-флюида как самостоятельной фазы. С геохимической точки зрения появление H₂O-флюида в субсолидусных *PT*-условиях C-O-H-содержащей силикатной системы верхней мантии может рассматриваться как формирование совмещенной с нею самостоятельной сверхкритической гидротермальной системы. Обе системы являются открытыми друг к другу, чем создается возможность для химических и фазовых реакций между их компонентами.

Включения сильно сжатых газа CO₂ и воды H₂O с изменчивыми относительными содержаниями обнаруживаются при нормальной температуре в минералах коренных магматических пород мантии (Green et al., 1987), а также в алмазах совместно с силикатными, карбонатными и другими включениями (Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994; Томиленко и др., 1997; Izraeli et al., 2001; Zedgenizov et al., 2007; Logvinova et al., 2008; Weiss et al., 2009). Это свидетельствует о том, что сверхкритические флюидные компоненты CO₂ и H₂O растворяются в ростовых силикат-карбонатных расплавах и захватываются растущими алмазами в составе таких расплавов. В итоге при затвердевании расплавов в герметических включениях в алмазах выделяются в самостоятельные фазы сверхкритических CO₂ и H₂O, состояния, которые с понижением температуры до нормальной изменяются от сверхкритических флюидов до углекислого газа и воды. Преобладание CO₂ и H₂O в составе сверхкритических флюидов, растворенных в верхне-мантийных магматических и алмазообразующих расплавах, как и устойчивость карбонатных фаз, обусловлены режимом фугитивности кислорода (Кадик, 2003).

В соответствии с мантийно-карбонатитовой теорией генезиса алмаза и ассоциированных фаз (Litvin, 2017), ростовые среды алмазов формировались при воздействии крупных восходящих потоков сверхкритических C-O-H-флюидов, в составе которых преобладала двуокись углерода CO₂. Этими потоками осуществлялся CO₂-метасоматоз коренных силикатных минералов мантии с образованием карбонатов Mg, Fe, Ca, Na и их расплавов. При этом

среди силикатных пород верхней мантии возникали очаги многокомпонентного силикат-карбонатного вещества. Их объемы возрастали в результате CO₂-карбонатизации силикатов, а также растворения минералов мантии в образовавшихся карбонатных, а затем и в полностью смесимых силикат-карбонатных расплавах. Карбонатные компоненты имеют приоритетное значение в составе алмазообразующих расплавов, так как придают им способность к эффективному растворению твердых фаз углерода и созданию насыщенных растворенным углеродом концентраций по отношению к алмазу. При понижении температуры алмазообразующего очага возникают силикат-карбонатные растворы-расплавы углерода, пересыщенные к алмазу, чем обеспечивается его спонтанная кристаллизация. В результате формируются как алмазы с парагенными включениями ассоциированных минералов, так и алмазоносные перидотиты и эклогиты. Консолидированные алмазоносные очаги существуют продолжительное геологическое время на глубинах верхней мантии.

Вопросы о роли CO₂- и H₂O-компонентов сверхкритического C-O-H-флюида в алмазообразующих процессах, их влияния на ликвидусные структуры и фракционную ультрабазит-базитовую эволюцию ростовых силикат-карбонатных расплавов, а также формирование парагенных с алмазом минералов принадлежат к приоритетным в физико-геохимическом эксперименте. В поле зрения оказываются также вопросы возникновения и активизации сверхкритической гидротермальной деятельности в субсолидусных ассоциациях минералов алмазообразующих силикат-карбонатных систем.

Главными задачами настоящей работы являются:

1) Экспериментальные исследования при 6 ГПа влияния сверхкритического C-O-H-флюида при его повышенном содержании 7.5 мас. % на фазовые отношения при плавлении многокомпонентной алмазообразующей системы оливин-жадеит-диопсид-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты)-(C-O-H-летучие).

2) Оценка реакционной активности сверхкритического H₂O-флюида как гидротермального компонента в субсолидусной минеральной ассоциации исследуемой алмазообразующей системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуются фазовые отношения при плавлении алмазообразующей системы оливин *Ol* [Mg, Fe]₂SiO₄]–жадеит *Jd* [NaAlSi₂O₆]–диопсид *Di* [CaMgSi₂O₆]–Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты–C-O-H-флюид [CO₂+H₂O] при 6 ГПа и 700–1200°C.

Стартовые материалы ампулы. В опытах использованы силикатные гелевые смеси, изготовленные в ИЭМ РАН кремнеорганическим нитратным методом с составами оливина $Ol [(Mg_2SiO_4)_{80}(Fe_2SiO_4)_{20}]$, жадеита $Jd (NaAlSi_3O_6)$ и диопсида $Di (CaMgSi_2O_6)$, омфацита $Omp (Jd_{62}Di_{38})$, химические реактивы карбонатов $MgCO_3$ (синтезирован в ИЭМ РАН методом продувки гидрокарбоната магния при давлении CO_2 порядка 3.5–4 атм), $CaCO_3$, Na_2CO_3 и минерал сидерит $Sd (FeCO_3)$ с составом Fe 59.85, Mg 0.24, Mn 2.98, Zn 0.13, Sr 0.28, Ba 0.14, CO_3 36.38 мас. %. Летучие компоненты CO_2 и H_2O генерируются при разложении в герметических платиновых ампулах дигидрата щавелевой кислоты по реакции $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + H_2$. При этом элементарный водород H_2 диффундирует сквозь проницаемые для него стенки Pt-ампул за их пределы. В ампулах удерживается эквимолекулярная смесь CO_2 и H_2O совместно с силикатно-карбонатным веществом. В PT-условиях эксперимента компоненты CO_2 и H_2O находятся в состоянии полностью смесимого сверхкритического C-O-H-флюида (Abramson et al., 2017). Составы стартовых смесей следующие (мас. %): $[(Ol_{80}Jd_{12.4}Di_{7.6})_{80}Carb^*_{20}]_{92.5}$ (C-O-H) $_{7.5}$, $[(Ol_{45}Jd_{34.1}Di_{20.9})_{80}Carb^*_{20}]_{92.5}COH_{7.5}$, $[(Ol_{40}Omp_{60})_{80}Carb^*_{20}]_{92.5}COH_{7.5}$, $[(Ol_{30}Omp_{70})_{80}Carb^*_{20}]_{92.5}$ (C-O-H) $_{7.5}$ и $[(Ol_{20}Omp_{80})_{80}Carb^*_{20}]_{92.5}$ (C-O-H) $_{7.5}$, где $Carb^*$ – смесь карбонатов $(MgCO_3)_{25}(FeCO_3)_{25}(CaCO_3)_{25}(Na_2CO_3)_{25}$. Стартовые смеси гомогенизированы механически при растирании в агатовой ступке. В опытах они помещены в чечевицеобразные платиновые ампулы диаметром 5 мм и высотой 4 мм, герметичность которых обеспечивается контролируемой аргоновой сваркой. В один из опытов в центральную часть Pt-ампулы был помещен синтетический монокристалл Са-граната андрадита размером около 3 мм. Предполагалось, что он играет роль затравки.

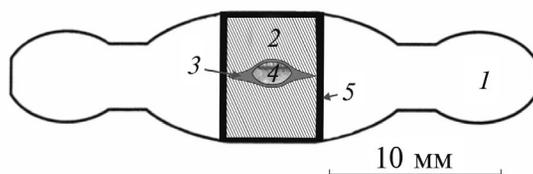


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки аппарата “наковальня с лункой – тороид”: 1 – ячейка из литографического камня – известняка Алгети, Грузия; 2 – термостойкая втулка-держатель (смесь порошков MgO и гексагонального BN) для ампулы с исследуемым веществом; 3 – платиновая ампула; 4 – экспериментальное вещество; 5 – графитовая втулка-нагреватель.

Компоненты смеси высушивались в сушильном шкафу до взвешивания, после гомогенизации смеси, загруженные ампулы также сушились непосредственно перед сваркой.

Реакцию платиновой ампулы с исследуемым веществом (Fe-содержащим) мы исключили, так как производили контроль по рентгеноспектральному анализу самой платины после опыта.

Техника и методы эксперимента. Использован твердофазовый аппарат высоких давлений и температур типа “наковальня с лункой-тороид” (рис. 1) с ячейкой из литографического камня (известняк Алгети, Грузия) и изотермическим трубчатым нагревателем (Литвин, 1991). Ампула с исследуемым веществом размещается внутри трубчатого графитового нагревателя высотой 7.2 мм с внешним диаметром 7 мм, нагреватель плотно закрывается сверху и снизу графитовыми прессованными крышками. При этом ампула защищена от графитового нагревателя электроизолирующими втулками из спрессованной смеси MgO и BN.

Давление определяется по калибровочным кривым, усилие пресса – давление с использованием стандартных реперных полиморфных превращений висмута (2.55 ГПа) и таллия (3.67 ГПа) при комнатной температуре с точностью ± 0.25 ГПа. Определение температуры со статистической погрешностью $\pm 20^\circ C$ выполняется по калибровочным кривым, мощность тока нагрева – температура с использованием платинородиевой термодпары ПР 30/6. Опыты завершаются закалкой со скоростью $300^\circ C/сек$.

Аналитические методы. Неполированный слом, а также полированные поверхности экспериментальных образцов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и электронного микроанализа с использованием электронного микроскопа CamScanMV230 (VEGA TS5130MM) с энергодисперсионным анализатором Link INA Energy-350 (ускоряющее напряжение 20 kV). Электронный зонд размером 115–140 нм, в режиме сканирования – до 60 нм, диаметр области возбуждения до 5 мкм. Стандартами служили кварц, альбит, MgO, Al_2O_3 , волластонит, металлы Mn, Cr, Ti, Fe.

Использован также метод КР-спектроскопии. КР-спектры экспериментальных образцов снимались на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до $-70^\circ C$ детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одноимодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50' в пятно диаметром ~ 5 мкм. Интенсивность возбуждения непосредственно перед образцом составляла ~ 0.7 мВт. Время накопления сигнала составляло 360 сек (3×120 сек). Получен-

ные спектры обработаны в программах Fytik 1.3.1 и Crystal Sleuth.

Методы физической химии многокомпонентных систем. Физико-геохимические механизмы происхождения и эволюции магматических минералов и пород мантии Земли раскрываются на основе экспериментальных исследований фазовых отношений при плавлении многокомпонентных многофазовых систем, в составах которых воспроизведены главные компоненты глубинного вещества. При определении задач эксперимента в экспериментальных исследованиях и обработке полученных результатов используются методы физической химии многокомпонентных систем (Rhines, 1956; Палатник, Ландау, 1961; Захаров, 1964). Эти методы позволяют эффективно раскрывать физико-химические механизмы, обеспечивающие ультрабазит-базитовую эволюцию магматических и алмазобразующих расплавов верхней мантии, на основе перитектических реакций ортопироксена и расплава с образованием клинопироксена, а также оливина и расплава с образованием граната (Литвин и др., 2016, 2019; Литвин, Кузюра, 2021).

Составы многокомпонентных многофазовых магматических систем мантии могут быть представлены комплексными диаграммами, состоящими из простых диаграмм-симплексов, ликвидусная структура каждого из которых является носителем единственной нонвариантной эвтектической или перитектической точки. Однако в равновесном режиме кристаллизации вещества любого симплекса фигуративная точка состава системы не может по определению переместиться за его пределы, т.е. межсимплексные границы представляют собой своего рода физико-химические барьеры. В неравновесном режиме фракционной кристаллизации расплавов общий состав системы при перемещении ее фигуративной точки непрерывно изменяется, сравниваясь с составами остаточных расплавов (после фракционного удаления кристаллизующихся фаз). В этом режиме эффективными для перемещения фигуративной точки в соседний симплекс становятся перитектические реакции, для которых «исходящие» моновариантные котектики направлены в соседний симплекс с понижением температуры. При этом преодолеваются межсимплексные физико-химические барьеры, что невозможно в случае эвтектических систем. В условиях мантии режим фракционной кристаллизации магм реалистичен при воздействии гравитационного поля Земли, о чем свидетельствуют ксенолиты парагенных ассоциаций ультрабазитовых и базитовых пород, перемещенных к поверхности Земли кимберлитами.

Для экспериментальных исследований межсимплексных фазовых отношений эффективен метод двумерных политермических сечений, который

позволяет исследовать ликвидусные структуры сопряженных перитектического и эвтектического симплексов. Это дает возможность раскрывать ключевые механизмы ультрабазит-базитовой эволюции мантийного магматизма на основе экспериментальной физико-химической информации.

Правило фаз Райнза (Rhines, 1956), называемое иногда «правилом креста», позволяет контролировать корректность построения фазовых диаграмм многокомпонентных многофазовых систем, раскрывающих механизмы эволюции магматических расплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследуется влияние сверхкритического С-О-Н-флюида с его повышенным содержанием (7.5 мас. %) на ультрабазит-базитовую эволюцию алмазобразующей системы оливин-жадеит-диопсид-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты)-(С-О-Н флюид) в экспериментах при 6 ГПа и 700–1400°С.

Влияние сверхкритического С-О-Н-флюида на ультрабазит-базитовую эволюцию алмазобразующей системы. Фазовые отношения при плавлении алмазобразующей системы *Ol-Jd-Di*-(реакцион-

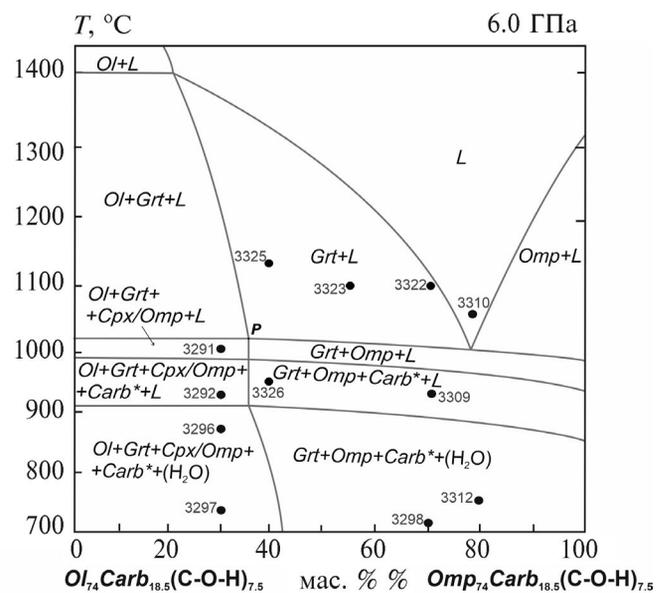


Рис. 2. Экспериментальные фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении *Ol* (=Fo₈₀Fa₂₀)-*Omp* (=Jd₆₂Di₃₈) ультрабазит-базитовой алмазобразующей системы *Ol-Jd-Di*-(C-O-H) при 6 ГПа. Черные точки обозначают стартовые составы. Символы фаз: L – расплав, *Ol* – оливин, *Grt* – гранат, *Cpx* – клинопироксен, *Omp* – омфациит, *Carb** – все карбонаты, (H₂O) – водно-флюидный раствор. P – квазиинвариантная перитектика L+Ol+Omp+Grt. Аналитические данные в таблице.

ный *Grt*)- $MgCO_3$ - $FeCO_3$ - Na_2CO_3 - $CaCO_3$ - $(C-O-H)$ флюид) экспериментально изучены в ее политермическом сечении $Ol_{74}Carb^*_{18.5}(C-O-H)_{7.5} - Omp_{74}Carb^*_{18.5}(C-O-H)_{7.5}$ при 6 ГПа (рис. 2). Специфическая деталь в том, что перитектический состав в политермическом сечении данной многокомпонентной системы представлен короткой моновариантной линией параллельно оси температур. Вдоль нее осуществляется перитектическая реакция в согласии с правилом фаз Райнза (Rhines, 1956). Соответственно, пограничные моновариантные котектики, как ультрабазитовая $Ol+Grt+Cpx/Omp+L$, так и базитовая $Grt+Omp+L$, изображаются узкими дивариантными полями.

Условия и результаты экспериментов приведены в таблице 1. Электронно-микроскопические изображения экспериментальных образцов алмазообразующей системы после закалки представлены на рис. 3. Средний состав оливина соответствует $(Mg_{0.58}Fe_{0.42})_2SiO_4$. Составы клинопироксена/омфацита характеризуются содержаниями жадеитового компонента $NaAlSi_2O_6$ в пределах 10–67 мас. %. Гранаты имеют гроссуляр-пироповые составы с вариацией содержания пиропового компонента в пределах 10–46 мас. %. Для гранатов характерно спонтанное зародышеобразование, их размеры достигают 200 микрон (рис. 3 а–в). Гранаты являются продуктами перитектической реакции оливина с жадеит-содержащим, полностью смесимым силикат-карбонатным расплавом с растворенным сверхкритическим водным флюидом.

О карбонатизации силикатных компонентов ультрабазитовых расплавов при воздействии растворяющихся в них летучих CO_2 -компонентов сверхкритического флюида $C-O-H$ свидетельствуют многочисленные мелкие зерна закалочных карбонатов натрия (Na_2CO_3), а также карбонатов Mg, Fe и Ca, которые обнаруживаются в смесях с закалочными клинопироксенами/омфацитами. В результате частичной карбонатизации силикатов образуются магнезит (*Mgs*), арагонит (*Arg*), а также (Mg-Fe)-, (Mg-Ca-Fe)- и (Na-Ca)-карбонаты, которые также встречаются как включения в гранатах (рис. 3в). Мелкие карбонатные фазы распространены как составляющие основной массы экспериментальных образцов.

Таблица 1. Условия опытов и составы экспериментальных фаз

№ обр	Стартовый состав	Т, °С	Вый-ка, мин	Химический анализ экспериментальных фаз, мас.% окислов элементов (средн. арифм. по 7–11 точкам анализов)							Сумма	
				Фаза	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	CaO	Na ₂ O		CO ₂ *
3291	$[(Ol_{80}Id_{12.40}Di_{7.6})_{80}Carb_{20}]_{92.5}COH_{7.5}$	1020	95	<i>Ol</i>	39.55	0.31	42.57	17.02	0.09	0.03	—	98.79
				<i>Grt</i>	43.06	18.92	15.60	11.70	10.45	0.64	—	100.37
				<i>Grt</i>	38.93	20.85	11.96	20.67	6.04	0.18	—	98.65
				<i>Omp</i>	55.43	13.9	4.69	7.17	7.29	11.26	—	99.74
				<i>Omp</i>	53.90	2.79	12.38	8.13	17.54	3.74	—	98.47
				<i>L</i>	2.54	11.43	2.23	39.69	13.12	3.36	27.63	100.00
3292	$[(Ol_{80}Id_{12.40}Di_{7.6})_{80}Carb_{20}]_{92.5}COH_{7.5}$	930	120	<i>L</i>	13.72	0.43	2.77	19.99	17.39	14.34	31.36	100.00
				<i>Cpx</i>	55.60	6.43	12.06	8.01	12.97	6.40	—	101.45
				<i>Cpx</i>	7.47	10.85	3.84	54.06	10.72	12.25	—	99.19
				<i>Ol</i>	30.86	0.26	37.10	30.54	0.04	0.52	—	99.32
				<i>Ol</i>	31.52	0.42	36.60	32.01	0.15	0.52	—	101.22
				<i>L</i>	14.34	2.77	13.72	0.55	17.36	19.75	31.51	100.00
				<i>L</i>	10.90	1.19	31.32	8.27	3.38	0.84	44.10	100.00

Продолжение таблицы 1

№ обр	Стартовый состав	Т, °С	Выл-ка, мин	Химический анализ экспериментальных фаз, мас.% окислов элементов (средн. арифм. по 7–11 точкам анализов)								
				Фаза	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	CaO	Na ₂ O	CO ₂ *	Сумма
3296	[(Ol ₆₀ Id _{12,40} Di _{7,60}) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	880	60	Ol	31.44	—	39.54	29.06	—	0.77	—	100.81
				Ol	30.71	0.37	28.38	38.61	0.14	0.75	—	99.28
				Omp	55.19	11.26	7.73	5.07	8.97	9.68	—	97.90
				Omp	54.81	10.83	8.38	5.22	9.81	10.08	—	99.13
	Mg,Fe-carb		—	—	41.12	13.66	6.37	—	—	38.85	100.00	
3297	[(Ol ₆₀ Id _{12,40} Di _{7,60}) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	740	90	Ol	32.70	—	44.36	22.82	—	0.81	—	100.68
				Ol	31.66	—	38.34	29.68	0.02	0.12	—	99.82
				Omp	55.43	13.90	7.17	4.69	7.29	11.26	—	99.74
				Omp	48.88	2.46	10.96	13.33	9.32	13.25	—	98.20
	Carb	1.72	—	38.65	7.30	0.30	2.11	49.92	—	100.00		
3323	[(Ol ₄₅ Id _{34,1} Di _{20,9}) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	1100	90	Grt	40.51	22.08	12.16	11.05	11.28	3.03	—	100.11
				Grt	40.01	20.25	12.09	19.67	7.34	0.18	—	99.54
				L	12.65	9.57	3.98	9.82	7.39	5.34	51.25	100.00
				L	3.61	0.14	1.63	0.66	1.02	22.98	69.96	100.00
3325	[(Ol ₆₀ Omp ₄₀) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	1130	90	Grt	40.25	21.02	9.18	12.28	17.14	0.2	—	100.07
				Grt	40.25	20.70	9.45	13.96	1.76	0.16	—	86.28
				L	46.53	4.76	10.19	3.01	16.77	4.46	14.28	100.00
				L	42.64	9.21	8.86	5.47	13.31	3.47	17.04	100.00
	Grt	40.44	21.21	9.74	12.24	15.91	0.11	—	99.65			
	Grt	41.06	23.49	11.95	4.76	16.75	0.20	—	98.21			
3326	[(Ol ₆₀ Omp ₄₀) ₈₀ Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	950	90	L	23.38	0.04	0.04	0.11	3.63	34.89	37.91	100.00
				L	37.61	5.18	6.13	3.83	12.83	12.20	22.22	100.00
				Omp	55.31	10.28	11.27	1.20	13.21	9.21	—	100.47
				Omp	56.22	9.22	11.48	0.79	16.21	5.04	—	98.96
	Carb	9.13	0.71	1.14	0.53	2.40	38.36	47.73	100.00			

№ обр	Стартовый состав	Т, °С	Выд-ка, мин	Химический анализ экспериментальных фаз, мас.% окислов элементов (средн. арифм. по 7–11 точкам анализов)									
				Фаза	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	CaO	Na ₂ O	CO ₂ *	Сумма	
3322	[(Ol) ₃₀ Jd _{43,30} Di _{26,6} Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	1100	90	Grт	40.83	21.24	6.02	13.6	17.71	0.14	—	99.54	
				Grт	41.60	24.53	9.11	7.51	17.13	0.24	—	100.12	
				L	44.17	6.8	7.74	3.08	10.67	5.47	22.07	100.00	
				L	44.28	6.81	7.77	3.08	10.71	5.49	21.86	100.00	
3309	[(Ol) ₃₀ Jd _{43,40} Di _{26,6} Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	950	90	Grт	37.11	16.50	19.11	3.83	21.39	0.43	—	98.37	
				Grт	38.05	16.43	4.35	19.36	21.09	0.30	—	99.58	
				Omp	50.18	7.14	2.67	17.16	15.83	7.10	—	100.08	
				Omp	51.14	1.97	14.41	6.30	20.38	4.91	—	99.11	
				Ca, Na-carb	0.03	0.11	0.77	1.53	15.88	21.13	60.55	100.00	
				Na-carb	2.93	0.36	6.85	5.90	2.40	24.60	56.96	100.00	
				Carb	4.50	0.79	14.78	14.99	10.76	12.58	41.60	100.00	
				Carb	1.28	1.13	28.04	22.22	2.35	0.64	44.34	100.00	
3298	[(Ol) ₃₀ Jd _{43,40} Di _{26,6} Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	710	90	L	21.36	5.02	2.59	13.14	6.67	12.42	38.82	100.00	
				L	28.63	0.85	11.11	6.59	12.62	7.10	33.10	100.00	
				Omp	57.89	17.44	3.65	2.84	4.16	13.08	—	99.06	
				Omp	55.62	5.14	12.64	3.89	19.71	4.95	—	101.95	
3310	[(Ol) ₃₀ Jd _{49,60} Di _{30,4} Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	1060	60	Arg	0.18	0.08	0.22	0.00	55.08	0.37	44.07	100.00	
				Mgs	2.10	0.69	38.44	5.80	1.64	0.96	50.37	100.00	
				L	24.43	5.58	2.68	13.44	4.02	10.13	39.72	100.00	
3312	[(Ol) ₃₀ Jd _{49,60} Di _{30,4} Carb ₂₀] _{92,5} COH _{7,5}	790	90	Omp	25.06	6.18	17.26	2.42	6.63	17.94	24.51	100.00	
				Omp	55.34	13.41	10.25	0.79	10.33	9.86	—	99.98	
				Carb	50.18	1.59	12.69	6.35	20.23	8.08	—	99.12	
				Carb	—	—	0.66	0.89	49.91	4.87	43.67	100.00	

* CO₂ - расчётное количество.

Вероятно, большие объемы сверхкритического С-О-Н-флюида, обогащенного CO₂-компонентом, в веществе верхней мантии могут возникать локально при формировании очагов алмазобразующих силикат-карбонатных расплавов, а также карбонатитов. При этом CO₂ связывается в составах карбонатов Mg, Fe, Ca и Na в реакциях оливина

$Mg_2SiO_4 + CO_2 = MgSiO_3 + MgCO_3$ (Koziol, Newton, 1998) и других Mg-Fe- и Ca-Na-силикатных минералов – ортопироксена, клинопироксена/омфацинта и граната. Эти же реакции могут осуществляться и при распространении в верхне-мантийном веществе относительно невысоких содержаний С-О-Н-флюида.

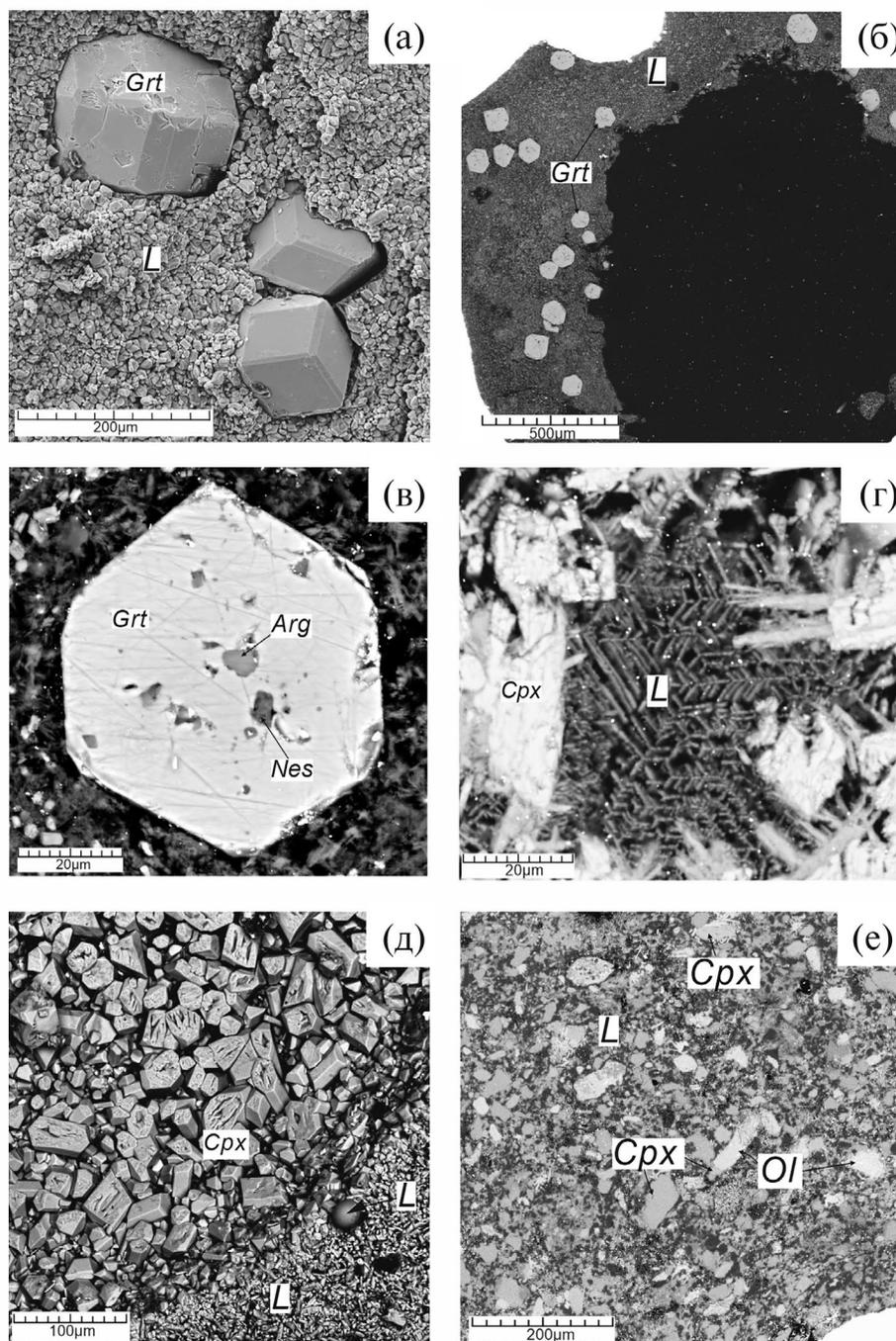


Рис. 3. СЭМ-фотографии экспериментальных образцов: а, г – обр. 3326; б, в – обр. 3309; д – обр. 3325; е – обр. 3292. а–в – реакционный гранат в карбонатно-силикатном раскристаллизованном расплаве, г, д – зерна клинопироксенов в локальном равновесии с карбонатно-силикатным расплавом, е – перидотитовая ассоциация $Ol+Cpx+L$.

На рис. 4 представлена диаграмма структуры ликвидуса алмазообразующей системы оливин-жадеит-диопсид-(реакционный гранат)-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты)-(C-O-H) с повышенным содержанием 7.5 мас. % (C-O-H)-флюида. Необходимо отметить, что положение ее перитектической точки *P* при 64 мас. % граничного *Ol*-содержащего компонента политермического сечения и 1000–1020°C определяется совместным влиянием (C-O-H)-флюида и Mg-Fe-Ca-Na-карбонатной составляющей алмазообразующей системы. В данном случае оливин эффективно растворим в карбонатно-силикатном расплаве, чем активизируется его перитектическая реакция с жадеитовым компонентом. В результате происходит масштабный сдвиг перитектической точки по сравнению с силикатной системой без летучих компонентов в сторону повышения содержания оливина до состава, в котором он частично сохраняется как самостоятельная твердая фаза.

По экспериментальным определениям при 6 ГПа температура ультрабазитового солидуса верхне-мантийной системы оливин–омфациит близка к 1420°C (Литвин и др., 2019). При воздействии сверхкритического C-O-H-флюида с его стартовым содержанием 5.0 мас. % температура солидуса понижается до 1290°C (Литвин, Кузюра, 2021). При этом отмечается сдвиг перитектической точки на ликвидусе силикатной системы с 5.0 мас. %

(C-O-H) в сторону понижения содержания жадеита от 62 до 57 мас. %.

Между тем при достаточно значительном понижении температуры солидуса исследуемой в настоящей работе алмазообразующей силикат-карбонат-флюидной системы до 1000–1020°C, т.е. на 270°C по отношению к верхне-мантийной силикатной системе, содержащей 5.0 мас. % C-O-H-летучих, радикально меняются положения их перитектических точек в солидусных условиях. В случае алмазообразующей силикат-карбонат-(C-O-H-флюидной) системы к факторам понижения температуры ее солидуса на 270°C принадлежат как воздействие сверхкритического флюида H₂O, так и влияние карбонатных компонентов стартового состава и добавленных в результате CO₂-карбонатизации силикатов.

Главным результатом является то, что в алмазообразующих расплавах формируются как алмазы, так и парагенные силикатные минералы, которые по существу являются перекристаллизованными аналогами коренных минералов мантии. При этом алмазообразующей системе вместе с силикатным веществом транслируется способность к перитектической реакции оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната. Эта реакция сохраняется и при повышенном содержании C-O-H-флюида.

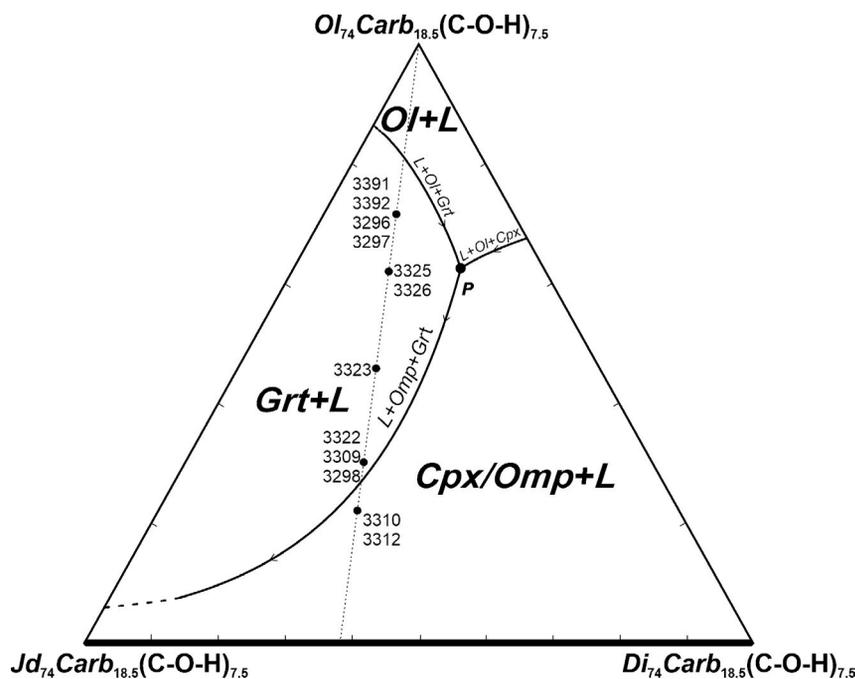


Рис. 4. Строение ликвидуса алмазообразующей системы $[Ol-Jd-Di-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты)]_{92.5}(C-O-H)_{7.5}$ при 6 ГПа. Символы фаз: *Jd* – жадеит + см. подписи к рис. 2. Черные кружки с номерами – точки экспериментов в проекции на диаграмму.

Реакционная активность сверхкритического H_2O -флюида в субсолидусе алмазобразующей системы. Экспериментально обнаружено, что субсолидусное завершение алмазобразующих процессов в очагах верхней мантии сопровождается выделением сверхкритической H_2O -фазы, химически активного агента гидротермальной системы. Таким образом, сосуществуют алмазобразующая и гидротермальная системы, взаимодействующие в открытом режиме.

ИК-спектроскопическое изучение распределения воды в номинально безводных породообразующих минералах ксенолитов перидотитов и эклогитов трубки Удачная (Рагозин и др., 2014) позволило обнаружить в них гидроксильные структурные дефекты. При этом отмечен значительный разброс содержаний H_2O как в различных провинциях кимберлитов, так и для трубки Удачная. В перидотитах содержание воды (г/т) оценено в пределах 38–126, при этом в оливине 23–75, ортопироксене 52–317, клинопироксене 29–126, гранате 0–95. В эклогитах – заметно выше в пределах 391–1112, при этом в клинопироксене до 1898 (~ 0.19 мас. %), гранате до 833. Эти различия сохраняются при перемещении к поверхности Земли по разрезу трубки.

В условиях эксперимента при 6 ГПа реакционная активность сверхкритического флюидного H_2O -раствора как гидротермального компонента в субсолидусе алмазобразующей системы $Ol-Jd-Di$ - (реакционный Gr)- $MgCO_3-FeCO_3-CaCO_3-Na_2CO_3$ - ($C-O-H$ -флюид) проявляется разнообразно (рис. 5).

Могут формироваться локализованные резервуары воды (рис. 5а), обнаруживаемые в герметических Pt ампулах после их вскрытия при нормальных давлении и температурах. Вероятно, в PT -условиях эксперимента они возникали как скопления сверхкритических H_2O -флюидов среди силикат-карбонатного вещества. Наблюдаются мелкие зародыши гидротермальных структур типа жеоид (рис. 5б), заполненные карбонатными и силикатными фазами. В результате заключительной кристаллизации в условиях субсолидуса формируются как ультрабазитовые ассоциации силикатных и карбонатных минералов (рис. 5в), так и базитовые (рис. 5г).

В субсолидусе исследуемой системы наблюдается формирование гидротермальной жеоидообразной структуры (рис. 6). В ее веществе идентифицированы силикатные минералы ультрабазитовой ассоциации – оливин, клинопироксен, пироп-грос-

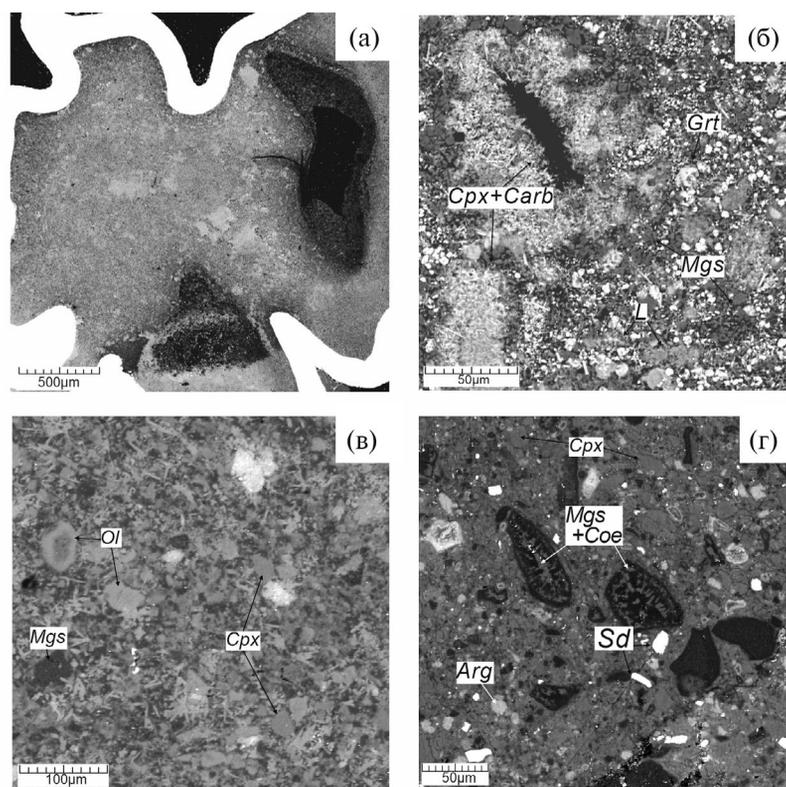


Рис. 5. СЭМ-фотографии экспериментальных образцов, демонстрирующие реакционную активность сверхкритического флюидного H_2O -раствора: а – обр. 3312; б – обр. 3291; в – обр. 3297; г – обр. 3298. *Coe* – коэсит, здесь практически черный.

суляровый гранат. В ее межзерновом пространстве содержится смесь мелких силикатов и карбонатов.

Вместе с тем использование КР-спектроскопии позволило идентифицировать водосодержащий карбонатный минерал несквегонит (*Nes*) $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ как индивидуально, так и в виде парагенного включения в гранате. В составе данной гидротермальной структуры оказался посторонний Са-гранат андрадит, который был внесен в образец как возможная затравка для ожидаемой Mg-Fe-Са-гранатовой фазы (поскольку при пониженных температурах в экспериментах можно ожидать трудности с нуклеацией гранатовых фаз). Однако оказалось, что “нормальный” для исследуемой системы Mg-Fe-Са гранат способен нуклеиро-

вать самостоятельно также и при пониженных температурах без “помощи” андрадитовой затравки. Необходимо отметить, что андрадит, вероятно, был механически разрушен конвективным водосодержащим потоком при формировании гидротермальной жезодоподобной структуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коренные породы верхней мантии и глубинные потоки сверхкритических флюидов системы С-О-Н, обогащенные CO_2 -компонентом, являются главным источником вещества в формировании очагов алмазообразующих карбонат-силикат-(С-О-Н-флюидных) расплавов с раство-

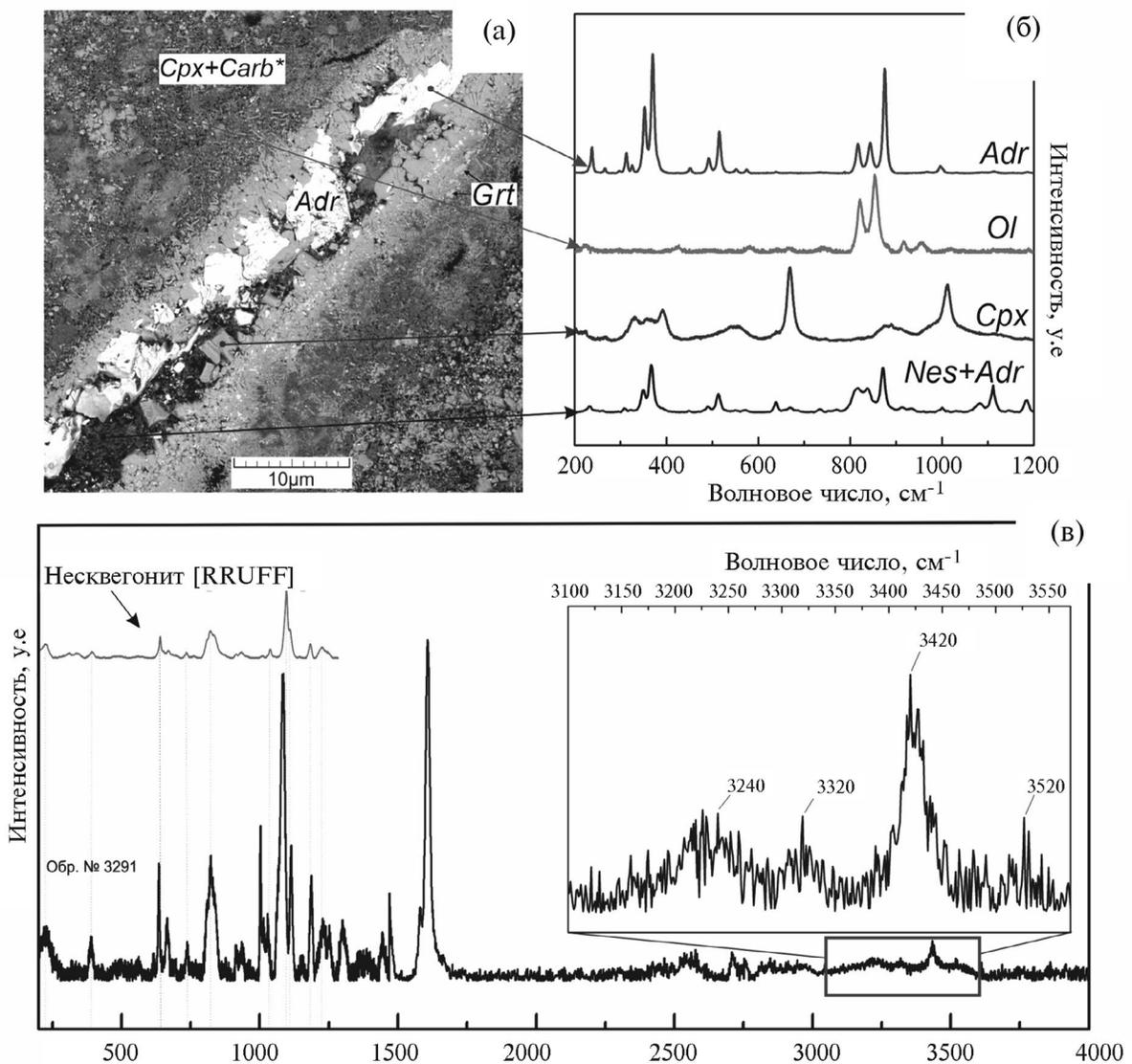


Рис. 6. Идентификация фаз жезодоподобной структуры методом КР-спектроскопии (обр. 3291): (а) – СЭМ-снимок образца; (б) – рамановские спектры андрадита (*Adr*), оливина (*Ol*), граната (*Grt*), клинопироксена (*Cpx*), смеси несквегонита и андрадита (*Nes+Adr*); (в) – КР-спектр смеси несквегонита с андрадитом, отчетливо выделяются пики ОН-групп; слева для сравнения представлен спектр несквегонита из базы данных – RRUFF ID: R050639.

ренным элементарным углеродом (Litvin, 2017). В *PT*-условиях эксперимента компоненты CO_2 и H_2O находятся в состоянии полностью смесимого сверхкритического С-О-Н-флюида (Abramson et al., 2017). В процессе опытов CO_2 -компонент полностью смесимого С-О-Н-флюида расходуется на карбонатизацию силикатов. Карбонатизация приводит к образованию полностью смесимых H_2O -содержащих карбонат-силикатных расплавов. При этом сверхкритический флюид H_2O , растворенный в карбонат-силикатных расплавах существенно понижает температуру перитектической реакции оливина и жадеит-содержащего расплава. В условиях мантии сверхкритический флюид H_2O , скапливаясь локально, является физико-химическим фактором активизации гидротермальных процессов, в которые вовлекаются минералы субсолидусной ассоциации алмазообразующих систем верхней мантии. В результате в условиях мантии формируются характерные очаги мантийных гидротерм и гидротермальные жеодоподобные структуры, в ассоциации минералов которых представлены гидрокарбонаты, как в данных экспериментах. По существу, размеры формирующихся алмазообразующих очагов зависят от массы CO_2 , поступающего в область их

формирования на глубинах верхней мантии. Однако карбонатные расплавы эффективны как растворители не только оксидных и силикатных фаз, но и минералов углерода – алмаза и графита. Эта способность передается и полностью смесимым карбонат-силикатным и карбонат-оксидным расплавам. В результате в природных условиях физико-химически становится возможным формирование алмазообразующих очагов карбонат-силикат-(С-О-Н-флюидных) расплавов-растворов элементарного углерода.

Показательной особенностью как коренных пород верхней мантии, так и алмазообразующих минеральных систем является способность их расплавов к ультрабазит-базитовой эволюции с формированием, соответственно, серий перидотит-пироксенитовых пород и алмазоносных минеральных ассоциаций. Эти породы и минеральные ассоциации были вынесены транспортирующими кимберлитовыми расплавами в трубки взрыва с разной степенью алмазоносности (Соболев, 1974; Dawson, 1980). В физико-химическом эксперименте была раскрыта перитектическая реакция оливина и жадеит-содержащего расплава как ключевой механизм ультрабазит-базитовой магматической эволюции как в породах верхней мантии, так и материнских средах алмаза и ассоциированных фаз (Litvin, 2017; Литвин, Кузюра, 2021).

Выполненные прежде и настоящее исследование показывают, что в природных условиях способность к перитектической реакции “гранатизации

оливина”, определяющей физико-химические особенности коренного силикатного вещества верхней мантии Земли, транслируется вместе с силикатным веществом при формировании более сложной карбонат-силикатной алмазообразующей системы. В результате определяется ее физико-химическое поведение в условиях повышенного содержания сверхкритического флюида H_2O . При этом выясняется, что реализация указанной перитектической реакции и контролируемой ею ультрабазит-базитовой эволюции как верхне-мантийных магм, так и алмазообразующих расплавов становится возможной только в режиме неравновесной фракционной кристаллизации, обусловленной существованием достаточно сильного гравитационного поля Земли.

Обнаружилось также, что влияние повышенной концентрации компонента H_2O сверхкритического флюида на особенности ликвидусной структуры алмазообразующей карбонат-силикат-С-О-Н-флюидной системы выражено количественно в существенно понижении температуры перитектической реакции “гранатизации оливина” (при совместном влиянии с карбонатными компонентами). При этом реакционная активизация С-О-Н-флюида при плавлении алмазообразующей системы проявляется в отношении процессов CO_2 -карбонатизации силикатных минералов.

Между тем активность сверхкритического H_2O -флюида в эксперименте может интерпретироваться как основной фактор формирования самостоятельных водных очагов гидротерм среди субсолидусных минеральных ассоциаций алмазообразующей системы оливин-жадеит-диопсид-(реакционный гранат)-(карбонаты Mg, Fe, Ca, Na)-(С-О-Н-флюид), а также жеодоподобных образований, заполненных субсолидусными силикатными и карбонатными минералами. При этом важным признаком физико-химической активизации гидротерм служит образование в гидротермальных мантийных процессах водосодержащего минерала несквегонита (*Nes*) $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, идентифицированного среди продуктов экспериментов методом КР-спектроскопии как индивидуально, так и в виде парагенного включения в гранате.

Полученные в настоящем исследовании результаты и выводы имеют значение для развития мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмаза и ассоциированных минеральных фаз. Обнаружились новые экспериментальные факты дополнительной карбонатизации силикатных минералов алмазообразующих систем. Вместе с тем показана возможность формирования гидротермальных очагов и жеодоподобных образований в субсолидусной ассоциации алмазообразующих систем верхней мантии, что относится к пост-генетической исто-

рии алмаза и ассоциированных фаз в консолидированных алмазоносных очагах верхней мантии еще до возникновения их кимберлитового транспорта в земную кору. В этом отношении также показательно образование гидрокарбоната несквегонита (*Nes*) $MgCO_3 \cdot 3H_2O$.

На завершающих этапах формирования кимберлитовых месторождений алмаза алмазообразующие системы разрушаются, исчезают физико-химические механизмы, контролирующие генезис алмазов и ассоциированных минералов. Кимберлитовые потоки разрушают стационарные алмазоносные очаги, захватывают алмазы, генетически ассоциированные фазы, вмещающие породы, смешивают их и перемещают в земную кору с понижением давления. Возникают новые условия и процессы – разложение карбонатов Mg и Fe ниже 2.6 и 0.4 ГПа на оксиды и CO_2 -флюид, формирование вторичного С-О-Н-флюида, который совместно с кимберлитовой магмой и ассимилированным ею веществом участвует в создании в земной коре стационарных кумулятивных очагов с прочной кровлей. Вещество в таких очагах постепенно затвердевает. При этом С-О-Н-флюид выделяется в сильно сжатую энергоемкую фазу, происходит “флюидное бурение” кровли кумулятивного очага и ее взрывное разрушение с перемещением кимберлитового и ассимилированного вещества в образующиеся алмазоносные трубки взрыва. Завершение их образования сопровождается понижением температуры ниже 300–400°C и распадом С-О-Н-флюида на двухфазовые смеси CO_2 (с потерей в атмосферу) с водяным паром и водой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сверхкритический С-О-Н-флюид (при содержании 7.5 мас.%) оказывает эффективное воздействие на фазовые отношения при плавлении многокомпонентной алмазообразующей системы оливин-жадеит-диопсид-(Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты)-(С-О-Н) в эксперименте при 6 ГПа и 700–1400°C (условия верхней мантии). Его компонент CO_2 как метасоматический агент активно участвует в дополнительной карбонатизации силикатных твердых фаз и расплавов алмазообразующих сред. При этом сверхкритический флюид H_2O , растворенный в карбонат-силикатных расплавах существенно понижает их температуры плавления, включая и температуру перитектической реакции оливина и жадеит-содержащего расплава. Данная реакция обеспечивает возможность ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих расплавов в режиме фракционной кристаллизации.

Вместе с тем сверхкритический флюид H_2O является физико-химическим фактором активизации гидротермальных процессов, в которые вовлекают-

ся минералы субсолидусной ассоциации алмазообразующих систем верхней мантии. В результате формируются характерные очаги мантийных гидротерм и гидротермальные жеодоподобные структуры, в ассоциации минералов которых представлены гидрокарбонаты.

Полученные в физико-химическом эксперименте новые результаты способствуют развитию мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмаза и ассоциированных фаз.

Авторы благодарны к.г.-м.н. Бутвиной В.Г. и д.г.-м.н. Шмуловичу К.И. за обсуждение материалов статьи и полезные замечания; к.ф.-м.н. Бондаренко Г.В., Варламову Д.А. и к.т.н. Вирюс А.А. за помощь при выполнении КР-спектроскопических и микрорентгеноспектральных исследований, а также интерпретации их результатов; к.х.н. Редькину А.Ф. за предоставление реактива $MgCO_3$ собственного изготовления. Авторы искренне признательны рецензентам, научному редактору статьи д.г.-м.н. Антону Фарисовичу Шацкому и заместителю главного редактора д.г.-м.н. Олегу Александровичу Луканину за тщательное изучение манускрипта и сопроводительных материалов статьи, а также ценные замечания, которые в итоге сделали данную статью лучше и понятней.

Настоящее исследование выполнено в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН при финансовой поддержке по теме FMUF-2022-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Захаров А.М. (1964) Диаграммы состояний четверных систем. М.: Металлургия, 240 с.
- Кадик А.А. (2003) Восстановленные флюиды мантии: связь с химической дифференциацией планетарного вещества. *Геохимия*. (9), 928–940.
- Kadik A.A. (2003) Mantle-derived reduced fluids: relationship to the chemical differentiation of planetary matter. *Geochem. Int.* **41**(9), 844–855.
- Литвин Ю.А. (1991) Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука, 312 с.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2016) Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза. *Геохимия*. (10), 873–892.
- Litvin Yu.A., Spivak A.V., Kuzyura A.V. (2016) Fundamentals of mantle-carbonatite concept of diamond genesis. *Geochem. Int.* **50**(10), 839–857.
- Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Лиманов Е.В. (2019) Роль гранатизации оливина в системе оливин-диопсид-жадеит в ультрамафит-мафитовой эволюции верхне-мантийного магматизма (эксперимент при 6 ГПа). *Геохимия*. **64**(10), 1026–1046.

- Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Limanov E.V. (2019) The role of garnetization of olivine in the olivine-diopside-jadeite system in the ultramafic-mafic evolution of upper-mantle magmatism (experiment at 6 GPa). *Geochem. Int.* **57**(10), 1045–1065.
- Литвин Ю.А., Кузюра А.В. (2021) Перитектическая реакция оливина при 6 ГПа в системе оливин-жадеит-диопсид-гранат-(С-О-Н) как ключевой механизм эволюции магматизма верхней мантии. *Геохимия*. **66**(9), 771–798.
- Litvin Yu.A., Kuzyura A.V. (2021) Peritectic reaction of olivine in the olivine-jadeite-Diopside-garnet-(C-O-H) system at 6 GPa as the key mechanism of the magmatic evolution in the upper mantle. *Geochem. Int.* **59**(9), 813–839.
- Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Бовкун А.В., Варламов Д.А., Лиманов Е.В., Гаранин В.К. (2020) Генезис алмазоносных пород из ксенолитов верхней мантии в кимберлитах. *Геохимия*. **65**(3), 209–236.
- Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Bovkun A.V., Varlamov D.A., Limanov E.V., Garanin V.K. (2020) Genesis of diamondiferous rocks from upper-mantle xenoliths in kimberlite. *Geochem. Int.* **58**(3), 245–270.
- Маракушев А.А. (1984) Нодулы перидотитов в кимберлитах как индикаторы глубинной структуры литосферы. В кн.: Доклады советских геологов на XXVII сессии Международного геологического конгресса. Петрология, М.: Наука, стр. 153–160.
- Палатник Л.С., Ландау А.И. (1961) Фазовые равновесия многокомпонентных систем. Харьков: Изд. ХГУ, 406 с.
- Рагозин А.Л., Каримова А.А., Литасов К.Д., Зедгенизов Д.А., В.С. Шацкий В.С. (2014) Содержание воды в минералах мантийных ксенолитов из кимберлитов трубки Удачная (Якутия). *Геология и геофизика*. **55**(4), 549–567.
- Соболев Н.В. (1974) Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 264 с.
- Томиленко А.А., Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Похиленко Н.П., Шебанин А.П. (1997) Летучие компоненты в верхней мантии по данным изучения флюидных включений. *Геология и геофизика*. **38**(1), 276–285.
- Abramson E.H., Bollengier O., Brown J.M. (2017) The water-carbon dioxide miscibility surface to 450°C and 7 GPa. *Amer. J. Sci.* **317**(9), 967–989.
- Green D.H., Falloon T.J., Taylor W.R. (1987) Mantle-derived magmas – role of variable source peridotite and variable C-H-O fluid compositions. In: *Magmatic Processes: Physicochemical Principles*. A volume in honor of Hatten S. Yoder, Jr. (Mysen B.O., Ed.). The Geochemical Society Special Publication No. 1. University Park: Pennsylvania, 139–154.
- Dawson J.B. (1980) Kimberlites and their Xenoliths. Berlin, Springer-Verlag. XII, 252 p.
- Hosoya T., Kubo T., Ohtani E., Sano A., Funakoshi K. (2005) Water controls the fields of metastable olivine in cold subducting slabs. *Geophys. Res. Lett.* **32**:L17305 doi:10.1029/2005GL023398
- Izraeli E.S., Harris J.H., Navon O. (2001) Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid. *Earth Planet. Sci. Lett.* **187**, 323–332.
- Koziol A.M., Newton R.C. (1998) Experimental determination of the reaction: Magnesite + enstatite = forsterite + CO₂ in the range 6–25 kbar and 700–1100°C. *Am. Mineral.* **83**, 213–219.
- Litvin Yu.A. (2017) Genesis of diamonds and associated phases. *Springer Mineralogy*, 137 p.
- Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V. (2008) Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insight on diamond formation. *Eur. J. Mineral.* **20**, 1223–1233.
- Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J. (1988) Mantle derived fluids in diamond micro-inclusions. *Nature*. **355**(6193). 784–789.
- Ohtani E., Litasov K.D. (2006) The Effect of Water on Mantle Phase Transitions. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. **62**, 397–420.
- Rhines F.N. (1956) Phase diagrams in metallurgy: their developments and application. N. Y.-Toronto-L.: McGraw-Hill Book Company, 348 p.
- Schrauder M., Navon O. (1994) Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 761–771.
- Weiss Ya., Kessel R., Griffin W.L., Kiflavu I., Kleim-BenDavid O., Harris J.W., Bell D.R., Navon O. (2009) A new model for the evolution of diamond-forming fluids: Evidence from microinclusion-bearing diamonds from Kankan, Guinea. *Lithos*. **112**(1–3), 660–674.
- Zedgenizov D.A., Rege S., Griffin W.L., Kagi H., Shatsky V.S. (2007) Composition of trapped fluids in cuboid diamonds from the Udachnaya kimberlite: LAM-ICPMS analysis. *Chem. Geol.* **240**, 151–162.

PERITECTIC REACTION OF OLIVINE IN THE DIAMOND-FORMING SYSTEM CARBONATE-SILICATE-(C-O-H) AT 6 GPa

A. V. Kuzyura^{a,*}, A. V. Spivak^a, Yu. A. Litvin^a

^a*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of the RAS,
Academician Osipyan str., 4, Chernogolovka, Moscow district, 142432 Russia*

**e-mail: shushkanova@iem.ac.ru*

Influence of the supercritical C-O-H-fluid (7.5 wt. %) onto melting phase relations of the multicomponent multiphase diamond-forming system olivine-jadeite-diopside-(Mg-Fe-Ca-Na-carbonates)-(C-O-H) in experiments at 6 GPa and 700–1200°C (the upper mantle conditions) has been studied. The peritectic reaction of olivine and jadeite-bearing melt with garnet formation has been retained as a key mechanism of the ultrabasic-basic evolution of diamond-forming melts. The CO₂-fluid and silicate components react forming carbonate phases. The H₂O-fluid together with carbonates has essentially lowered temperatures of the liquidus and solidus boundaries. The phase of supercritical water fluid and water-bearing carbonate nesquehonite (Nes) MgCO₃·3H₂O were identified with the Raman-spectroscopy method after crystallization of the completely mixed silicate-carbonate-(C-O-H-fluid) melt.

Keywords: diamond-forming system silicate-carbonate-(C-O-H-fluid) system, peritectic reaction of olivine, ultrabasic-basic evolution of diamond-forming melt, fluid CO₂-carbonization of silicates, H₂O role, nesquehonite MgCO₃·3H₂O, experiment

УДК 550.4.08

ВЫСОКОТОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА И КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В МОРСКИХ ВОДАХ

© 2024 г. Е. О. Дубинина^а, *, С. А. Коссова^а, Ю. Н. Чижова^а

^а Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*e-mail: elenadelta@gmail.com

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

Определение изотопного состава и концентрации растворенного неорганического углерода (DIC) в морской воде требует не только высокой точности измерений, но и выработки единых подходов к стандартизации данных и сбору материала. В работе проведено изучение влияния методов отбора (“в контейнер” и “в виалу с кислотой”, с добавлением токсина и без него) на результаты определения величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ и $[\text{DIC}]$ в морской воде. Детально описан аналитический протокол, основанный на многолетнем опыте отбора, измерений и стандартизации данных, полученных для большого количества образцов вод арктических морей. Согласно приведенному протоколу, величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ и $[\text{DIC}]$ могут быть определены с ошибкой менее 0.05‰ (1 σ) и 4.5 отн. % соответственно. Показано, что отбор проб “в виалу с кислотой” с их хранением в течение 4-х месяцев сопровождается значительной контаминацией углекислым газом атмосферы с занижением величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в среднем на 0.3–0.8‰ и завышением величин $[\text{DIC}]$ в среднем в два раза. Отсутствие токсина, останавливающего биологическую деятельность, не приводит к существенным сдвигам в концентрации DIC, но сильно влияет на величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, которые становятся заниженными в среднем на 1‰. При отборе проб “в контейнер” с использованием токсина и выполнением остальных рекомендаций образцы сохраняют изотопные и концентрационные параметры DIC как минимум в течение года.

Ключевые слова: изотопы углерода, растворенный неорганический углерод, Арктика, масс-спектрометрический анализ в постоянном потоке гелия

DOI: 10.31857/S0016752524010048, EDN: MUSNRB

ВВЕДЕНИЕ

Изучение изотопного состава и концентрации растворенного неорганического углерода ($\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, $[\text{DIC}]$) в морской воде необходимо для исследований процессов взаимодействия океан – атмосфера, биологической активности (первичной продукции, разложения органики, биогенного и abiогенного карбонатообразования) и других задач, связанных с поведением углерода в атмосфере и гидросфере Земли (Kroopnick, 1974; Ortiz et al., 2000; Quay et al., 2007; Brandes, 2009; Alling et al., 2012; Bauch et al., 2015; Humphreys et al., 2016). Разнообразные методы определения изотопного состава углерода DIC и его концентрации существуют более 50 лет (Gleason et al., 1969; Friedman 1970; Deines et al., 1974; Taylor, Fox, 1996; Tan et al., 1973; Atekwana, Krishnamurthy, 1998), при этом одна часть работ, как

правило, посвящена анализу изотопного состава углерода, а другая – анализу концентрации $[\text{DIC}]$. Одновременный анализ этих двух параметров обсуждается в очень небольшом числе работ (Graber, Aharon, 1991; Atekwana, Krishnamurthy, 2004; Laskar et al., 2014; Olack et al., 2018), несмотря на то, что именно изотопно-концентрационная систематика DIC в морской воде является высоко информативной для изучения вод Мирового океана (Дубинина и др., 2020, Anderson et al., 2009). Развитие методов изотопного анализа, проводимого online в постоянном потоке гелия (CF-IRMS), инициировало методический прогресс в изотопном анализе DIC начиная с конца прошлого столетия (Prosser et al., 1991; Salata, 2000; St-Jean, 2003; Capasso et al., 2005; Torres et al., 2005; Yang, Jiang, 2012; Levitt, 2014), примерно в то же время или чуть позднее появляются методические исследования одновременного определения концентрации и изотопного состава углерода DIC (Assayag, 2006; Waldron et al., 2014; Olack et al., 2018).

$$^1[\text{DIC}] \approx [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2]^0$$

Несмотря на простоту химической стадии (обработка водных проб ортофосфорной кислотой), метод изотопного анализа DIC несвободен от проблем, которые можно разделить на две группы: (1) стандартизация получаемых данных и (2) обеспечение сохранности образца до и во время проведения анализа. Первая группа проблем связана с отсутствием аттестованных международных изотопно-концентрационных стандартов DIC (Cheng et al., 2019). Обычно при измерении величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ используют карбонатные стандарты с известным изотопным составом углерода, аттестованные относительно стандарта NBS-19 (CaCO_3 , $\delta^{13}\text{C} = 1.95\text{‰}$; Torres, 2005; Gillikin 2007), либо сам стандарт NBS-19. Карбонатные стандарты, находящиеся в твердом состоянии, обрабатывают той же ортофосфорной кислотой, после чего анализируется изотопный состав углерода в выделенном газе CO_2 . Однако соблюдение правила IT (identical technology) требует, чтобы стандарт находился в том же химическом состоянии, что и образец, поэтому в некоторых работах были использованы специально приготовленные стандартные растворы (насыщенный раствор CaCO_3 , Assayag, 2006, р-р Na_2CO_3 или NaHCO_3 , Gebbinck et al., 2014; Cheng et al., 2019; Olack et al., 2018) с известным изотопным составом растворенного неорганического углерода. Что же касается измерения концентраций DIC (далее [DIC]), то здесь стандартизация может быть проведена исключительно с применением набора растворов разных концентраций с точно установленным титром DIC, следовательно, применение насыщенного раствора CaCO_3 (Assayag, 2006; Gebbinck et al., 2014; Olack et al., 2018) уже исключается. Основная сложность работы с готовыми стандартными растворами DIC заключается в том, что они очень плохо хранятся. Каждое открытие контейнера со стандартом приводит, с одной стороны, к его загрязнению углекислым газом атмосферы, а с другой стороны – частичной дегазации. И то и другое вызывает существенные искажения как [DIC], так и $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, поэтому распространение готовых аттестованных растворов, например, бикарбоната натрия, или законсервированных образцов морской воды (Cheng et al., 2019) имеет мало смысла.

Вторая группа проблем состоит в отсутствии общепринятого протокола отбора и хранения образцов природных вод, предназначенных для анализа DIC. В основном, используют два кардинально разных подхода. Первый (здесь он назван “отбор в контейнер”) заключается в том, что образец воды помещают в герметичный контейнер (пузырек, пробирку, виалу), куда заранее помещен токсин, предотвращающий биологическую активность. Контейнер полностью заполняется пробой и хранится до проведения анализа (как правило, не бо-

лее года). При проведении анализа из контейнера берется часть образца, которая обрабатывается кислотой, после чего в выделенном из пробы CO_2 определяется изотопный состав углерода (Torres, 2005; Assayag, 2006; Gillikin, Bouillon, 2007). Второй подход подразумевает обработку пробы кислотой непосредственно при ее отборе в экспедиционных условиях, для чего стеклянный контейнер с необходимым количеством ортофосфорной кислоты предварительно заполняется инертным газом (Spotl, 2005; Gillikin, Bouillon, 2007; Alling, 2012; Waldron, 2014; Olack et al., 2018). Этот подход далее будет назван “отбор в виалу с кислотой”. Необходимое количество пробы (обычно 1–2 мл) вводится в контейнер с кислотой шприцем, после чего сразу же начинается выделение CO_2 из пробы в пространство с инертным газом. Контейнер в таком состоянии хранится до проведения анализа. Как в первом, так и во втором подходах токсин добавляется предварительно либо в пустой контейнер, либо в контейнер с кислотой. Оба подхода используют при изучении DIC в природных водах, однако специального сравнения изотопных и концентрационных данных в пробах, отобранных разным способом, не проводилось. В настоящей работе мы провели это исследование экспериментально. К этой же группе проблем стоит отнести изучение эффектов, связанных с биологической активностью в отобранной пробе. В чистом виде проявление эффекта добавления токсина можно проверить при отборе проб “в контейнер”. В публикациях не всегда отмечается, добавлялся или нет в пробу токсин, поэтому одной из задач настоящей работы было изучение масштабов возможных изотопных сдвигов углерода и концентрации DIC, связанных с отсутствием токсина.

Основной задачей работы является последовательное описание методов стандартизации и проведения измерений изотопного состава углерода и концентрации DIC в морской воде. Эта часть работы основана на оригинальном опыте измерений около 4000 проб морской воды, который позволил создать единый протокол отбора проб, проведения измерений и стандартизации результатов. Первоначально за его основу был принят методический протокол Assayag et al. (2006), который впоследствии был нами существенно модифицирован. Кроме описания полного алгоритма действий, мы предлагаем файл DIC_template_IGEM_RAS.xlsx для обработки измерений в формате Excel (Приложение 1), содержащий полный алгоритм стандартизации измерений, проведенных с применением программного обеспечения Isodat (Thermo). Соблюдение предлагаемого протокола, по нашему мнению, обеспечит проведение высокоточного изотопно-концентрационного анализа DIC в природных водах.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Материал для экспериментальных исследований был собран во время 72 и 84 рейсов НИС “Академик Мстислав Келдыш” в район Восточной Арктики и Северной Атлантики. Образцы морской воды отобраны вдоль вертикального профиля на станциях 5944, 5955 в Восточно-Сибирском море (рейс АМК-72) и станции 7047 в Норвежском море (рейс АМК-84) при помощи гидрофизического STD зонда и батометров комплекса SBE32. Образцы морской воды со станций 5944 и 5955 были отобраны для эксперимента по изучению подходов к отбору пробы (“в контейнер” и “в виалы с кислотой”). Образцы морской воды со станции 7047 были отобраны “в контейнер”, но при этом в параллельные пробы не добавляли токсин, в качестве которого мы применяли насыщенный раствор HgCl_2 . Оба рейса проходили в августе – сентябре 2021 г., анализ образцов в лаборатории проведен в декабре 2021 г. – январе 2022 г.

Измерение изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$) и концентраций DIC было выполнено методом масс-спектрометрии в постоянном потоке гелия (CF-IRMS) на масс-спектрометре Delta V+ Thermo Finnigan Scientific, сопряженном с периферийным устройством GasBench II и автосэмплером PAL. Ознакомиться с принципом работы GasBench II можно в работах (Torres, 2005; Yang, 2012; и других работах).

Отбор проб и проведение анализа

Подготовка тары и реактивов. В результате многочисленных тестов было показано, что для сбора образцов, предназначенных для анализа DIC, необходима стеклянная тара с уплотнительными элементами, изготовленными из бутиловой резины (Nelson, 2000; Dickson et al., 2007; McNichol et al., 2010). Мы использовали стандартные виалы объемом 10 мл с навинчивающейся крышкой и септой из бутиловой резины (Labco Limited). Предварительно виалы тщательно отмываются от остатков органических веществ и карбонатных солей. Водорастворимые загрязнения удаляются трехкратным замачиванием виал в течение 1 часа в теплой ($\approx 40^\circ\text{C}$) дистиллированной воде. Далее виалы обрабатываются горячим ($\approx 80^\circ\text{C}$) 5%-ным водным раствором H_3PO_4 в течение 30 минут, после чего виалы несколько раз промываются в дистиллированной воде и высушиваются в течение часа при температуре 120°C под слоем фольги. Просушенные виалы остывают под фольгой до комнатной температуры, после чего их убирают на хранение в герметично закрытый полипропиленовый контейнер. Каждая виала контролируется визуально на предмет отсутствия разводов или пятен.

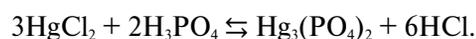
Непосредственно перед экспедиционными работами в виалы добавляли токсин, поскольку деятельность микроорганизмов, попадающих в виалу вместе с образцом, может оказывать существенное влияние на величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ и $[\text{DIC}]$ (Campeau, 2017; Taipale, Sonninen, 2009; Argentino et al., 2023). В качестве токсина могут быть использованы хлориды разных металлов (Doctor et al., 2008), нами используется добавка $20\mu\text{L}$ насыщенного раствора HgCl_2 , приготовленного на декарбонизированной воде (Torres, 2005; Kroopnick, 1974; Gillikin, Bouillon, 2007; Salata et al., 2000), после добавки токсина виалы плотно закрывали крышкой с резиновой септой до момента отбора пробы.

Вода для приготовления калибровочных растворов соды и насыщенного раствора хлорида ртути (токсина) была лишена растворенного карбоната путем кипячения (≈ 4 часа) под щелочным затвором ($\approx 30\%$ раствор КОН). Обычно кипячение воды проводили до уменьшения ее объема примерно вдвое.

Ортофосфорную кислоту, используемую для анализа, готовили из особо чистых (analytical grade) 85%-ной кислоты (Merk) и реактива P_2O_5 (Merk), доведя содержание P_2O_5 до 105% (плотность кислоты 1.92 г/см^3). Перед использованием небольшие порции готовой кислоты подвергали вакуумированию (48 часов при поддержании давления $1 \cdot 10^{-4}$ мбар), чтобы удалить возможные следы примесей газов и влаги.

Метод отбора проб. Мы используем отбор проб “в контейнер”, когда проба консервируется на борту судна до проведения анализа в лаборатории. При работе с розеткой отбор проб для анализа DIC производится как можно быстрее, непосредственно после отбора проб на содержание растворенного кислорода. Порцию воды из батометра пропускали через фильтр $0.22\mu\text{m}$ (Millex®GV by Merk Millipore), надетый на шприц, и заполняли подготовленную виалу до небольшого положительного мениска. Виалу уплотняли винтовой крышкой с септой из бутиловой резины, место соединения крышки и стекла плотно фиксировали при помощи пленки (Parafilm®). Упакованные образцы хранились в холодильнике до проведения анализа.

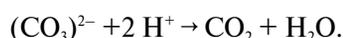
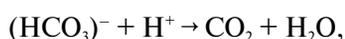
При проверке способа отбора проб часть образцов была отобрана “в виалу с кислотой” (Alling et al., 2012; Olack et al., 2018). В предварительно очищенную и высушенную виалу помещали $20\mu\text{L}$ насыщенного раствора HgCl_2 и 5 капель безводной H_3PO_4 (примерно 0.05 мл). Совмещение этих двух веществ в объеме виалы может привести к протеканию реакции с формированием белого плотного осадка фосфата ртути:



Однако эта реакция обратима и выпадение осадка не мешает дальнейшим операциям. После добавления раствора HgCl_2 и кислоты виалу плотно закрывали навинчивающейся крышкой с резиновой септой и продували He (марка 6.0) при помощи специальной иглы (Thermo, Германия) автосемплера PAL в течение 5 минут. Во время отбора проб в такие виалы вводили пробу (1 см^3) при помощи инсулинового шприца, через фильтр $0.22 \mu\text{m}$ (Millex®GV by Merck Millipore), контролируя отсутствие в шприце с пробой пузырьков воздуха. Непосредственно после введения пробы в виале начинается процесс выделения CO_2 в пространство, заполненное гелием. Место прокола септы плотно фиксировали при помощи пленки (Parafilm®), а образец взбалтывали до полного растворения осадка фосфата рутити. Упакованные образцы хранили в холодильнике до проведения анализа.

Подготовка проб к измерениям в лаборатории.

В сухие и чистые виалы помещали по 5 капель ($\approx 0.05 \text{ мл}$) подготовленной ортофосфорной кислоты, после чего виалы плотно закрывали винтовой крышкой с резиновой септой и продували гелием (марка 6.0) при потоке 180 мл/мин в течение 5 минут. Из виалы с образцом отбирали 1 мл пробы с помощью одноразового инсулинового шприца под потоком аргона, который вводился в виалу через дополнительную иглу. При отборе под потоком аргона остаток образца не контаминирован воздухом и пригоден для повторного исследования. Принципиальный вид установки для отбора пробы под током аргона можно найти в работе Assayag et al. (2006). При отборе контролируется постоянство объема пробы (1 мл), т.к. это влияет на точность определения концентрации DIC в пробе. Параллельно с образцами морской воды таким же образом (под потоком аргона) отбирали пробы из виал, заполненных калибровочными растворами соды с известной концентрацией DIC. При контакте пробы с кислотой происходят химические реакции разложения бикарбонат- и карбонат- ионов с выделением углекислого газа:



Пробы выдерживались в термостате при 32°C в течение 48 часов. По результатам экспериментальных калибровок, эти параметры позволяют максимально полно извлечь CO_2 из образцов, избегая изотопного фракционирования между CO_2 и небольшой порцией DIC, остающегося в растворе. Вместе с образцами в термостат помещали все стандарты – калибровочные растворы и сухие карбонатные стандарты, находящиеся в продутых гелием виалах с добавленной ортофосфорной кис-

лотой (0.05 мл). Каждая измерительная серия включала в себя 16 стандартов (навески NBS-18, NBS-19, ATC-1, сухой соды и калибровочные растворы) и 24 анализируемых образца, т.е. в общей сложности серия рассчитана на 40 измеряемых позиций. По окончании реакции все 40 виал переносили из термостата в держатель автосемплера, нагретого до 32°C , и начинали масс-спектрометрические измерения.

При анализе экспериментальных проб, отобранных “в виалу с кислотой” были соблюдены условия идентичности манипуляций (IT): перед анализом эти образцы в сопровождении точно такого же набора стандартов выдерживались в термостате 48 часов при 32°C .

Стандарты. В каждой измерительной серии мы используем три вида стандартов, выполняющих разную функцию. Для калибровки измеренных величин $\delta^{13}\text{C}$ относительно международного стандарта V-PDB использовался метод трехточечной калибровки, для чего применялся анализ двух международных стандартов NBS-18 (кальцит, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -5.014\text{‰}$), NBS-19 (известняк, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = +1.95\text{‰}$) и одного аттестованного лабораторного стандарта ATC-1 (криогенный кальцит, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -9.3\text{‰}$). Свежеприготовленные растворы NaHCO_3 в диапазоне концентраций от 1000 до $3000 \mu\text{M}$ с шагом $500 \mu\text{M}$ применялись для измерения концентраций DIC по площади хроматографического пика. Измерения величины $\delta^{13}\text{C}$ сухого реактива NaHCO_3 (MERK), из которого готовились калибровочные растворы, необходимы для контроля полноты извлечения DIC из пробы и оценки изотопного равновесия углерода между газообразной CO_2 и порцией DIC, которая осталась в растворе в соответствии с установившимся равновесием.

Стандартизация измерений и контроль правильности анализа изотопного состава и концентрации DIC. В отсутствие единой системы стандартизации измерений изотопного состава углерода DIC общепринятым является анализ обычных карбонатных стандартов вместе с образцами. Однако такой подход противоречит принципу идентичности химических манипуляций (IT) и может лишь отчасти считаться корректным. С одной стороны, карбонатные стандарты могут и должны использоваться для выражения результатов измерений в международной шкале VPDB, но с другой стороны, они не обеспечивают контроля правильности анализа DIC в целом. Для устранения данного противоречия мы предлагаем использовать дополнительный стандарт – бикарбонат натрия, который анализируется как в сухом виде, так и в виде растворов. Для успешной стандартизации, не только анализа изотопного состава, но и концентрации DIC в природных растворах, необходимо приготовить серию растворов

NaHCO₃ на бескарбонатной воде непосредственно перед проведением анализа. Диапазон концентраций растворов должен охватывать диапазон ожидаемых концентраций DIC. Как правило, готовится не менее 4-х растворов, чтобы пользоваться статистически достоверной зависимостью площади выбранного пика от концентрации раствора. Следуя принципу ИТ, сразу после приготовления растворов их разливают “под крышку” в такие же виалы, что и образцы, виалы герметизируются так же, как образцы DIC, и также хранятся в холодильнике, но не более 2–3-х недель. Отбор порции стандартного раствора для анализа также проводится в потоке аргона, как и отбор порций образцов. Опыт показывает, что из одной виалы может быть отобрано не более 4–5 порций раствора без потери точности определения величин δ¹³C и концентраций DIC. После этого используется новая виала с раствором.

Для оценки содержания DIC оценивается площадь одного из хроматографических пиков образца. В качестве опорного может быть выбран любой пик хроматограммы, в нашем случае использовался 8-й пик, который соответствовал пятому импульсу газа образца в измерительном методе. В расчетах фигурирует общая площадь пика (Area All в программном обеспечении Isodat 3.0). Калибровка соответствия площадей пиков определенному количеству CO₂ в анализируемом газе проводится по результатам анализа четырех калибровочных растворов с известной концентрацией NaHCO₃. Использование 4-х растворов позволяет контролировать их состояние, поскольку при частичной потере CO₂ или контаминации растворов у калибровочной линии ухудшаются статистические параметры. Объем помещаемых в виалу растворов и образцов выдержи-

вается строго одинаковым, как и объем добавляемой кислоты. Вид калибровочной линии, получаемой в каждой измерительной серии, приведен на рис. 1а.

Алгоритм обработки результатов подразумевает построение еще одной калибровочной линии – по “сухим” карбонатным стандартам – для калибровки измеряемых величин δ¹³C в международную шкалу VPDB. Для этого в измерительной серии размещаются по одному или несколько раз (в нашем случае дважды) карбонатные стандарты (в нашем случае – NBS-19, NBS-18 и внутренний стандарт АТС-1). Калибровочная линия строится по результатам измерения трех стандартов (трехточечная калибровка, рис. 1б).

Последний этап стандартизации – проверка полноты выхода измеряемого газа и отсутствия кинетического фракционирования между (CO₂) g, выделившемся из образца, и (CO₂) aq, растворенным в оставшейся пробе. При недостаточном времени экстракции (CO₂) g может выделиться неполностью или не прийти в равновесие с небольшой порцией (CO₂) aq. Фракционирование между (CO₂) g и (CO₂) aq зависит от ионной силы раствора, и эта величина для растворов фосфорной кислоты не является хорошо известной (Vogel et al., 1970; Mook et al., 1974). Однако применение постоянных соотношений объемов пробы, кислоты и постоянных параметров проведения реакции (Т, длительность) для образцов и растворов соды с известным изотопным составом углерода позволяет отказаться от введения поправки на данный эффект (Assayag et al., 2006). Авторы показали, что при использовании виал, объем которых обеспечивает высокое соотношение объема, заполненного газом, к объему,

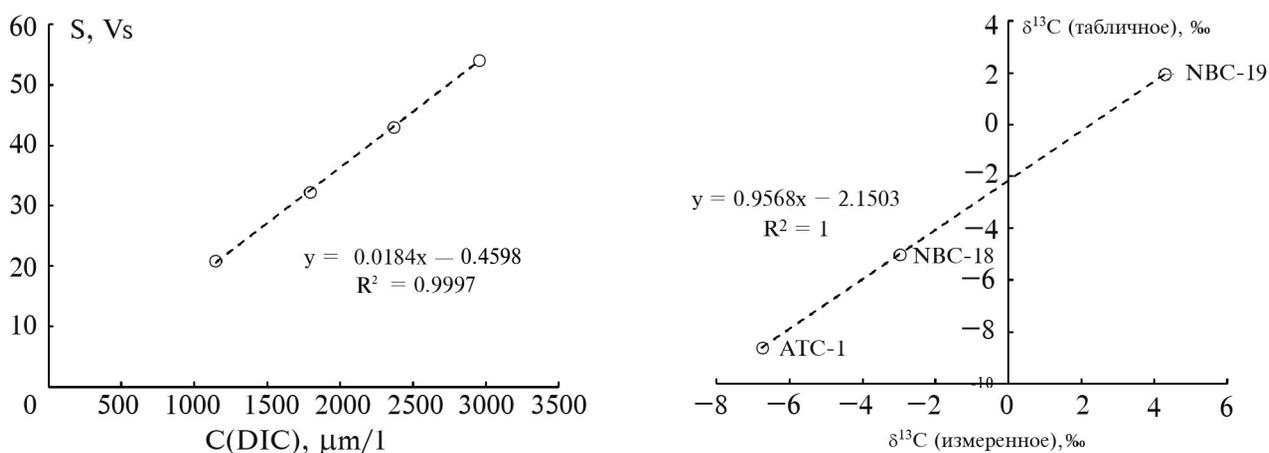


Рис. 1. Калибровочные линии для определения концентрации и изотопного состава DIC: (а) зависимость площади опорного пика S (Vs – вольт*секунд) от концентрации калибровочного раствора NaHCO₃; (б) трехточечная калибровка величин δ¹³C по карбонатным стандартам. Параметры калибровочных уравнений используются для расчета концентрации DIC и величин δ¹³C(DIC) в образцах, проанализированных в той же измерительной серии.

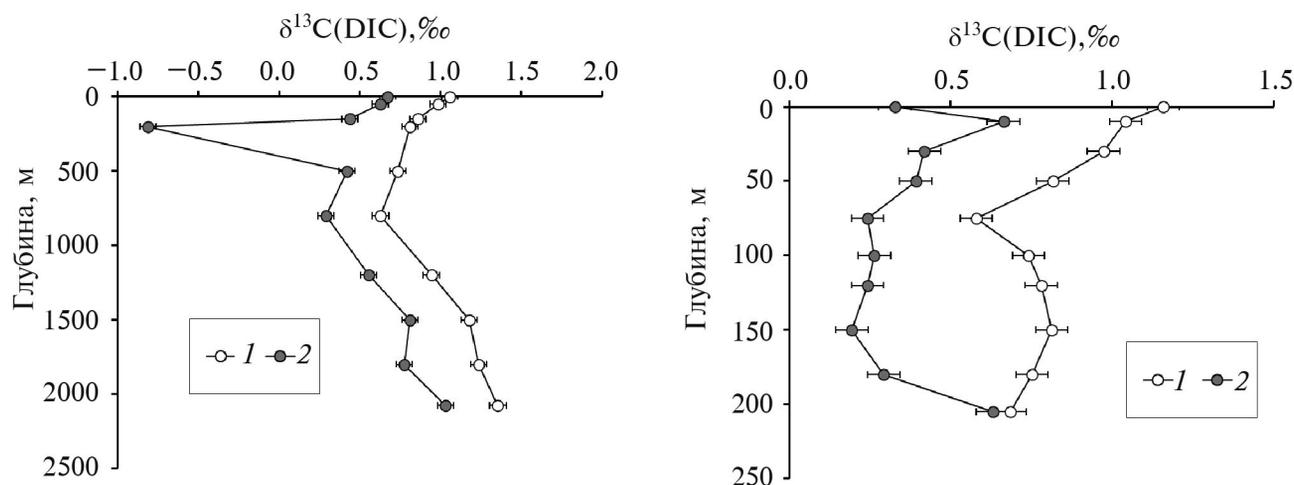


Рис. 2. Величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в образцах морской воды, отобранной на станциях 5955 (а) и 5944 (б): 1 – отбор “в контейнер”, 2 – отбор “в виалу с кислотой”. Пояснения в тексте.

занятому жидкой пробой (например, при объеме пробы 1 мл, помещенной в виалу объемом более 10 мл), равенство $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) \text{ g} \approx \delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ выполняется в пределах точности изотопного анализа. При соблюдении этого условия индикатором полноты протекания реакции и установления изотопного равновесия между $(\text{CO}_2) \text{ g}$ и $(\text{CO}_2) \text{ aq}$ будет равенство величин $\delta^{13}\text{C}$, определенных для сухой навески NaHCO_3 и $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ калибровочных растворов в пределах точности изотопного анализа углерода. В нашем случае, если при анализе измерительной серии расхождение превышало величину 2σ от аналитической погрешности, вся серия повторялась после кондиционирования системы GasBenchII и масс-спектрометра.

В результате выполнения всех указанных калибровок для серии образцов можно получить результаты, отвечающие современному уровню высокоточного анализа DIC, как в отношении изотопного состава углерода, так и в отношении его концентраций. В совокупности с применением описанных подходов к отбору исследуемого материала и его хранению величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ могут быть определены с точностью $\pm 0.05\text{‰}$ и лучше, а величины [DIC] – с относительной погрешностью 4.5% и менее.

Экспериментальная проверка методов отбора проб для анализа DIC

Отбор проб “в контейнер” и “в виалу с кислотой”.

В таблице 1 приведены данные об изотопном составе и концентрации растворенного неорганического углерода, полученные для образцов морских вод, отобранных “в контейнер” и “в виалу с кислотой”. На обеих изученных станциях (5944 и 5955) в образцах морской воды, отобранных “в контейнер”, характерны более высокие значения величины

$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, чем в образцах, отобранных “в виалу с кислотой”. Эти величины согласуются с диапазоном, установленным для арктического региона (Дубинина и др., 2020; Bauch et al., 2004).

В среднем разница между величинами $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ для двух групп образцов, отобранных разными способами, составляет $\approx 0.5\text{‰}$, что превышает точность изотопного анализа углерода DIC в 10 раз (рис. 2). Образцы этих групп отличаются и по содержанию DIC – для проб, отобранных “в контейнер”, характерны более низкие значения [DIC], близкие к установленным для этого региона ранее (2200 $\mu\text{mole/l}$, Anderson et al., 1998). Для образцов, отобранных “в виалу с кислотой”, характерны концентрации DIC, почти вдвое превышающие 2200 $\mu\text{mole/l}$ (рис. 3).

Причина таких существенных различий в изотопном составе и концентрации DIC очевидна – это контаминация углекислым газом атмосферы. Согласно литературным данным, величина $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ в атмосфере составляет около -9‰ (Keeling et al., 1979; Xu et al., 2017), что приводит к сдвигу наблюдаемых величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в сторону более низких значений в образцах, отобранных “в виалу с кислотой”. Поступление воздуха в образцы могло произойти через отверстия в септах, через которые вводился образец. После отбора пробы до момента проведения анализа проходит несколько месяцев, что, по-видимому, достаточно для заметной контаминации проб.

Для образцов, отобранных в “контейнер”, этот эффект отсутствует, т.к. крышки виал при отборе проб не прокалываются. О присутствии дополнительного CO_2 в образцах, отобранных “в виалу с кислотой”, свидетельствуют и нереально высокие концентрации DIC (рис. 3).

Таблица 1. Изотопный состав и концентрация растворенного неорганического углерода в параллельных пробах, отобранных разными способами (72-й рейс НИС “Мстислав Келдыш”, станции 5955 и 5944)

Станция	Горизонт	Пробы, отобранные “в виалу с кислотой”		Пробы, отобранные “в контейнер”	
		$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC}), \text{‰}$	[DIC], $\mu\text{mole/l}$	$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC}), \text{‰}$	[DIC], $\mu\text{mole/l}$
5955	0	0.67	4088	1.05	2116
5955	50	0.62	4316	0.98	2195
5955	150	0.44	4378	0.86	2221
5955	200	-0.81	4912	0.81	2249
5955	500	0.42	4376	0.73	2204
5955	800	0.29	4389	0.63	2280
5955	1200	0.55	4259	0.94	2253
5955	1500	0.81	4226	1.18	2178
5955	1800	0.77	4206	1.24	2199
5955	2076	1.03	4227	1.35	2201
5944	0	0.33	4396	1.16	2009
5944	10	0.66	3794	1.04	1909
5944	30	0.42	4230	0.97	2118
5944	50	0.39	4284	0.82	2320
5944	75	0.24	4280	0.58	2148
5944	100	0.26	4319	0.74	2195
5944	120	0.24	4335	0.78	2244
5944	150	0.19	4298	0.81	2236
5944	180	0.29	4345	0.75	2184
5944	205	0.63	3841	0.68	2204

Образец, взятый на глубине 200 м со станции 5955, показывает аномально высокую степень контаминации. По-видимому, септа у виалы с этим образцом была повреждена сильнее, чем у других. Более высокая, чем в других образцах, концентрация DIC сопровождается значительно более низкой величиной $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, полученной для этой пробы. По результатам этого эксперимента можно однозначно заключить, что метод отбора пробы “в виалу с кислотой” дает ошибочные результаты – величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ оказываются заниженными (если речь идет о морской воде), а величины [DIC] – завышенными в результате контаминации пробы углекислым газом атмосферы.

Безусловно, степень контаминации проб должна зависеть от времени их хранения. В нашем случае оно составило около 4-х месяцев. При тестировании метода отбора “в виалу с кислотой”, сопровождавшемся хранением проб около полугода (Olack

et al., 2018), утверждалось, что при введении корректировок на бланк и использовании стандартов, отбираемых параллельно с образцами, можно получать данные с погрешностью не хуже $\pm 0.1\%$. Однако наши данные показывают отсутствие строгих закономерностей в изотопном сдвиге углерода DIC при отборе “в виалу с кислотой”, что ставит под сомнение возможность введения каких-либо корректировок и поправок на стандарт (рис. 3).

Проверка необходимости добавления токсина. Целью этого эксперимента являлась проверка необходимости добавления токсинов при отборе проб для анализа изотопного состава и концентрации DIC. Эта проблема возникает, когда в полевых условиях нет возможности работать с токсинами и обсуждается вопрос об их опасности и влиянии на окружающую среду. Кроме того, утверждается, что применение хлорида ртути к фиксации образцов вод метановых сипов, содержащих метан и рас-

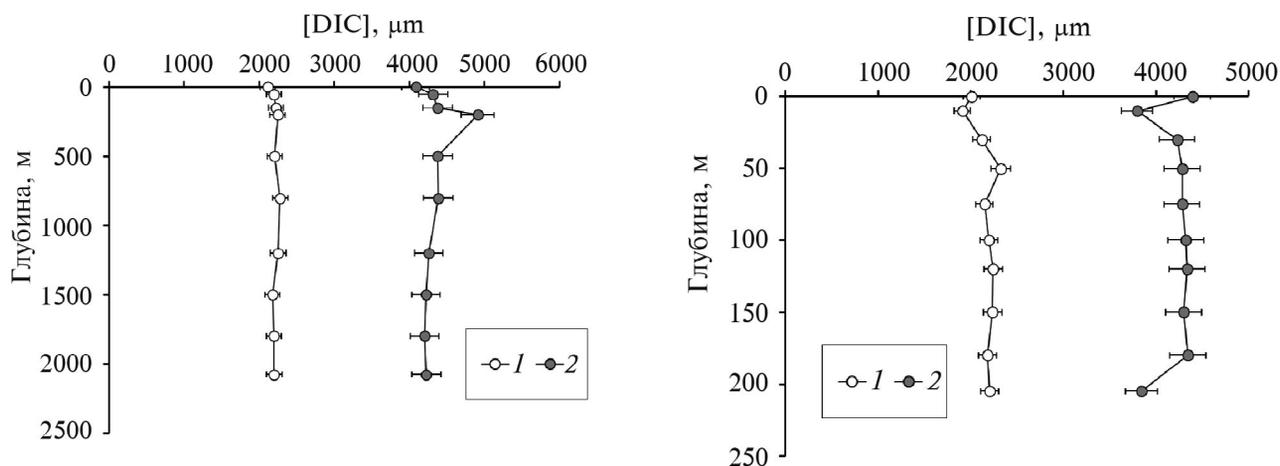


Рис. 3. Концентрации DIC в образцах морской воды, отобранной на станциях 5955 (а) и 5944 (б) (рейс АИ-58): 1 – отбор “в контейнер”, 2 – отбор “в вialу с кислотой”.

творенный сероводород, может влиять на результаты изотопного и концентрационного анализа DIC (Argentino et al., 2023). Ответы на вопросы, насколько данный эффект может быть проявлен для обычных морских вод и насколько критичным является применение или неприменение токсинов, являются очень актуальными для геохимических и океанографических исследований.

Для проверки роли токсинов нами были отобраны параллельные пробы с фиксацией биологической активности хлоридом ртути и без нее (таблица 2). Отбор всех проб проведен “в контейнер”, что исключает контаминацию проб углекислотой атмосферы.

Пробы отобраны на станции 7077 в ходе 84-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” в районе Норвежского моря (73.323 СШ, 10.657 ВД). Станция находится напротив выхода из Медвежинского желоба в акваторию Атлантического океана, между континентальным склоном Баренцева моря и Срединно-Атлантическим хребтом. В этом рай-

оне биопродуктивность верхних горизонтов вод является высокой, на всех глубинах воды активно вентилируются, т.е. в них достаточно растворенного кислорода и отсутствует сероводород. Образцы с фиксацией хлоридом ртути были ритмично отобраны в интервале глубин от 1 до 2053 м (24 пробы), к пяти из них были отобраны параллельные пробы без фиксации хлоридом ртути (на глубинах 20, 400, 1750, 1900 и 2053 м). Образцы одинаково хранились и анализировались в единой измерительной серии.

Результаты измерений показывают, что фиксация биологической активности проб является *строго обязательной*. В образцах без добавления токсина величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ варьируют от -0.25 до 0.51 ‰, в то время как на тех же глубинах параллельные пробы с фиксацией токсином показывают более высокие величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ (рис. 4). Пробы без фиксации токсином принадлежат к разным биогеохимическим зонам (их примерное положение показано пунктиром на рис. 4). На горизонте 20 м биологическая активность является высокой. Здесь преобладают процессы первичной продукции, за

Таблица 2. Изотопный состав и концентрация растворенного неорганического углерода в параллельных пробах, отобранных с добавлением и без добавления токсина (84-й рейс НИС “Академик Мстислав Келдыш”, станция 7047)

Глубина, м	С добавлением токсина		Без добавления токсина	
	$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, ‰	[DIC], $\mu\text{mole/l}$	$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, ‰	[DIC], $\mu\text{mole/l}$
20	1.12	2142	0.51	2296
400	0.69	2191	-0.25	2363
1750	1.09	2276	0.36	2258
1900	1.09	2178	0.04	2326
2053	1.07	2277	0.09	2292

счет чего углерод DIC обогащается изотопом ^{13}C . На глубине 400 м на данной станции наблюдается так называемый “кислородный минимум”, где происходит массовое окисление органического вещества, что сопровождается появлением минимума величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$. На глубинах 1500 м и ниже величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ являются стабильными, имеющими характерные значения для глубинных вод Северной Атлантики, движущихся в данной точке океана с юга на север.

Изотопные параметры всех образцов вод, отобранных без добавления токсина, показали не только более низкие величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, но и значительный их разброс, что видно по трем пробам с глубоких горизонтов. Поскольку фактор контаминации образцов углекислым газом атмосферы может быть исключен, наиболее вероятной причиной наблюдаемого изотопного сдвига является процесс окисления органического вещества, медиатором которого являются микроорганизмы:



Поскольку органическое вещество обеднено изотопом ^{13}C , его разложение будет приводить к снижению величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ (Campeau, 2017; Taipale, 2009). Изотопный состав углерода органического вещества морского происхождения характеризуется низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$, например, для фитопланктона Карского моря они составляют $-29...-35\text{‰}$ (Galimov et al., 2004). Если исходить из этих значений, окисление около 2–3% органического углерода и его вклад в общий DIC может привести к наблюдаемым сдвигам величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$. Если предположить, что величины $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества являются более высокими, например -20‰ , то прибавка “органического” DIC не превысит 5%, т.е. будет находиться в пределах точности анализа содержаний DIC методом калибровки площадей хроматографического пика.

Вероятно, по этой причине мы не увидели закономерных сдвигов в концентрации DIC, как в предыдущем эксперименте (табл. 2). Интересно, что вне зависимости от глубины отбора (т.е. от биогеохимической зоны) изотопный сдвиг, вызванный микробиально-индуцированным окислением органики, примерно одинаков (около 1‰). Несколько меньше (0.6‰) он оказался в верхнем горизонте (20 м), что, по-видимому, связано с меньшим количеством микроорганизмов, окисляющих органику, в зоне активной первичной продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемые подходы к проведению изотопного анализа углерода и концентраций DIC не требуют использования каких-либо готовых стан-

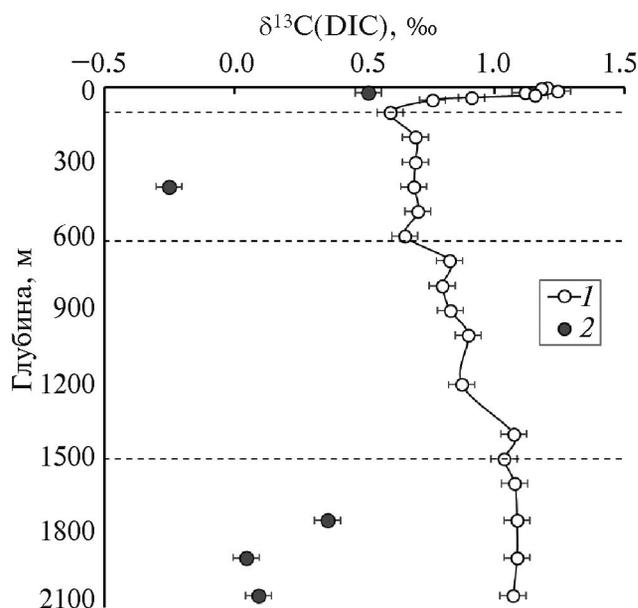


Рис. 4. Изотопный состав растворенного неорганического углерода в образцах, отобранных на ст. 7047 (рейс АМК 84): 1 — отбор с добавлением токсина, 2 — отбор без токсина.

дартов в виде водных растворов, как это предлагалось, например, в работе Cheng et al. (2019). Более того, использование готовых растворов соды может привести к появлению ошибочных измерений, поскольку такие стандарты невозможно сохранить в принципе. В качестве стандарта достаточно применять обычный реактив двууглекислого натрия, изотопный состав углерода в котором должен быть предварительно аттестован относительно международных стандартов. Очень важно проводить изотопный анализ соды как в “сухом” состоянии, так и в виде растворов. Если не стоит задача определения концентраций DIC, можно отказаться от калибровочной серии растворов, но для проверки правильности изотопного анализа DIC раствор, хотя бы одного концентрационного уровня, необходим. Совпадение величин $\delta^{13}\text{C}$, определенных для сухой навески NaHCO_3 и $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в калибровочном растворе в пределах точности изотопного анализа углерода является критерием правильности проведения всей измерительной серии.

Представленные результаты однозначно показывают, что следует отказаться от метода отбора проб “в виалу с кислотой”, поскольку контаминация проб при таком отборе неизбежна. Кроме того, нельзя пренебрегать и добавлением токсинов, даже если работы проводятся с водами, в которых мало органики и микроорганизмов. Предлагаемый методический протокол охватывает все стадии изучения DIC в природных растворах — от подготовки тары

и реактивов до детального описания трехуровневой стандартизации результатов. Выполнение предложенных рекомендаций гарантирует получение надежных высокоточных данных по концентрации и изотопному составу растворенного неорганического углерода в морской воде.

Авторы благодарят команду НИС “Академик Мстислав Келдыш” и руководителей экспедиций М.В. Флинта и М.Д. Кравчишину за предоставленную возможность сбора материала. Авторы благодарны редактору О.В. Кузнецовой и рецензентам данной работы Т.А. Веливецкой и Б.Г. Покровскому за конструктивные замечания, которые помогли улучшить статью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-17-00001, <https://rscf.ru/project/23-17-00001/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дубинина Е.О., Коссова С.А., Мирошников А.Ю., Авдеев А.С., Чижова Ю.Н. (2020) Растворенный неорганический углерод ([DIC], $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$) в водах восточной части Восточно-Сибирского моря. *Геохимия*. **65**(8), 731–751.
- Dubinina E.O., Kossova S.A., Miroshnikov A.Yu., Avdeenko A.S., Chizhova Yu.N. (2020) Dissolved Inorganic Carbon ([DIC], $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$) in Waters of the Eastern East Siberian Sea. *Geochem. Int.*, **58**(8). 867–886.
- Alling V., Porcelli D., Morth C.M., Anderson L.G., Sanchez-Garcia L., Gustafsson O., Andersson P.S., Humborg C. (2012) Degradation of terrestrial organic carbon, primary production and out-gassing of CO₂ in the Laptev and East Siberian Seas as inferred from $\delta^{13}\text{C}$ values of DIC. *Geochim Cosmochim Acta*. **95**, 143–159.
- Anderson L.G., Jutterström S., Hjalmarsson S., Wählström I., Semiletov I.P. (2009) Outgassing of CO₂ from Siberian Shelf seas by terrestrial organic matter decomposition. *Geophys. Res. Lett.* **36**(20), L20601.
- Argentino C., Kalenitchenko D., M. Lindgren, G. Panieri. (2023) HgCl₂ addition to pore water samples from cold seeps can affect the geochemistry of dissolved inorganic carbon ([DIC], $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$). *Mar. Chem.* **251**, 104236.
- Assayag N., Rive K., Ader M., Jezequel D., Agrinier P. (2006) Improved method for isotopic and quantitative analysis of dissolved inorganic carbon in natural water samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20**, 2243–2251.
- Atekwana E.A., Krishnamurthy R.V. (1998) Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and ^{13}C of surface waters: application of a modified gas evolution technique. *Jour. Hydrol.* **205**, 265–278.
- Atekwana E.A., Krishnamurthy R.V. (2004) Extraction of Dissolved Inorganic Carbon (DIC) in Natural Waters for Isotopic Analyses. *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*. **1**, 203–228.
- Bauch D., Polyak L., Ortiz J. (2015) A baseline for the vertical distribution of the stable carbon isotopes of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$) in the Arctic Ocean. *Arktos*. **1**, 1–13.
- Bauch H.A., Erlenkeuser H., Bauch D., Mueller-Lupp T., Taldenkova E. (2004) Stable oxygen and carbon isotopes in modern benthic foraminifera from the Laptev Sea shelf: implications for reconstructing proglacial and profluvial environments in the Arctic. *Mar. Micropaleont.* **51**, 285–300.
- Brandes J.A. (2009) Rapid and precise $\delta^{13}\text{C}$ measurement of dissolved inorganic carbon in natural waters using liquid chromatography coupled to an isotope-ratio mass spectrometer. *Limnol. Oceanogr., Methods*. **7**, 730–739.
- Campeau A., Wallin M.B., Giesler R., Lofgren S., Morth C.M., Schiff S., Venkiteswarwn J.J., Bishop K. (2017) Multiple sources and sinks of dissolved inorganic carbon across Swedish streams, refocusing the lens of stable C isotopes. *Sci Rep*. **7**, 9158. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09049-9>.
- Capasso G., Favara R., Grassa F., Inguaggiato S., Longo M. (2005) Online technique for preparing and measuring stable carbon isotope of total dissolved inorganic carbon in water samples ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$). *Ann. Geophys.* **48**(1), 159–166.
- Cheng L., Normandeau C., Bowden R., Doucett R., Gallagher B., Gillikin D. P., Kumamoto Y., McKay J.L., Middlestead P., Ninnemann U., Nothaft D., Dubinina E.O., Quay P., Reverdin G., Shirai K., Mørkved P.T., Theiling B.P., van Geldern R., Wallace D.W.R. (2019) An international intercomparison of stable carbon isotope composition measurements of dissolved inorganic carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr., Methods*. **17**(3), 200–209.
- Deines P., Langmoir D., Harmon R.S. (1974) Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1074** (38), 1147–1164.
- Dickson A.G., Sabine, C.L. and Christian J.R. (Eds.) 2007. Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements. PICES Special Publication. 3, 191 pp.
- Doctor D.H., Kendall C., Sebestyen S.D., Shanley J.B., Ohte N., Boyer E.W. (2008) Carbon isotope fractionation of dissolved inorganic carbon (DIC) due to outgassing of carbon dioxide from a headwater stream. *Hydrol. Proc.* **22**, 2410–2423.
- Friedman I. (1970) Some investigations of the deposition of travertine from hot springs. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **34**, 1003–1315.
- Galimov E.M. (2004) The pattern of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ versus HI/OI relation in recent sediments as an indicator of geochemical regime in marine basins: comparison of the Black Sea, Kara Sea, and Cariaco Trench. *Chem. Geol.* **204**, 287–301.
- Gebbinck C.D.K., Sang-Tae K., Knyf M., Wyman J. (2014). A new online technique for the simultaneous measurement of the $\delta^{13}\text{C}$ value of dissolved inorganic carbon and the $\delta^{18}\text{O}$ value of water from a single solution sample using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **28**, 553–562. [10.1002/rcm.6812](https://doi.org/10.1002/rcm.6812).
- Gillikin D.P., Bouillon S. (2007) Determination of $\delta^{18}\text{O}$ of water and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon using a simple modification of an elemental analyzer-isotope ratio mass spectrometer: an evaluation. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **21**, 1475–1478.

- Gleason J.D., Friedman I., Hanshaw B.B. (1969) Extraction of dissolved carbonate species from natural water for carbon-isotope analysis. US Geological Survey Prof. Pap., 650-D: D248–250.
- Graber E.R., Aharon P. (1991) An improved microextraction technique for measuring dissolved inorganic carbon (DIC), $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ from milliliter-size water samples. *Chem. Geol.* **94**, 137–144.
- Holt B.D., Sturchio N.C., Arehart G.B., Bakel A.J. (1995) Ultrasonic vacuum extraction of gases from water for chemical and isotopic analysis. *Chem. Geol.* **122**, 275–284.
- Humphreys M.P., Greatrix F.M., Tynan E., Achterberg E.P., Griffiths A.M., Fry C.H., Garley R., McDonald A., Boyce A. (2016) Stable carbon isotopes of dissolved inorganic carbon for a zonal transect across the subpolar North Atlantic Ocean in summer 2014. *Earth System Sci. Data.* **8**, 221–233.
- Keeling C.D., Mook W.G., Tans P.P. (1979) Recent trends in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric carbon dioxide. *Nature.* **277**, 121–123.
- Kroopnick P. (1974) The dissolved O_2 - CO_2 - ^{13}C system in the eastern equatorial Pacific. *Deep-Sea Res.* **21**(3), 211–227.
- Laskar A.H., Gandhi N., Thirumalai K., Yadava M.G., Ramesh R., Mahajan R.R., Kumar D. (2014) Stable carbon isotopes in dissolved inorganic carbon: extraction and implications for quantifying the contributions from silicate and carbonate weathering in the Krishna River system during peak discharge. *Isotopes in Environ. Health Stud.* **50**(2), 156–168.
- Levitt N.P. (2014) Sample matrix effects on measured carbon and oxygen isotope ratios during continuous-flow isotope-ratio mass spectrometry. *Rapid Comm. Mass Spec.* **28**, 2259–2274.
- McNichol A.P., Quay P.D., Gagnon A.R., Burton J.R. (2010) Collection and measurement of carbon isotopes in seawater DIC. The GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of Expert Reports and Guidelines IOCCP Report No 14, ICPO Publication Series No. 134, Version 1.
- Mook WG, Bommerson JC, Staverman WH. (1974) Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.* **22**, 169.
- Nelson S.T. (2000) Sample vial influences on the accuracy and precision of carbon and oxygen isotope ratio analysis in continuous flow mass spectrometric applications. *Rapid Comm. Mass Spec.* **14**, 293–297.
- Olack G.A., Colman A.S., Pfister C.A., Wootton J.T. (2018) Seawater DIC analysis: The effects of blanks and long-term storage on measurements of concentration and stable isotope composition. *Limnol. Oceanogr., Methods.* **16**(3), 160–179.
- Ortiz J.D., Mix A.C., Wheeler P.A., Key R.M. (2000) Anthropogenic CO_2 invasion into the northeast Pacific based on concurrent $\delta^{13}\text{C}$ and nutrient profiles from the California Current. *Glob. Biogeochem. Cycles.* **14**(3), 917–929.
- Prosser S.J., Brookes S.T., Linton A., Preston T. (1991) Rapid, Automated Analysis of ^{13}C and ^{18}O of CO_2 in Gas Samples by Continuous-flow, Isotope Ratio Mass Spectrometry. *Biol. Mass Spec.* **20**, 724–730.
- Quay P., Sonnerup R., Stutsman J., Maurer J., Kortzinger A., Padin X. A., Robinson C. (2007) Anthropogenic CO_2 accumulation rates in the North Atlantic Ocean from changes in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon. *Global Biogeochem. Cycles.* **21**, GB1009.
- Salata G.G., Roelke L.A., Cifuentes L.A. (2000) A rapid and precise method for measuring stable carbon isotope ratios of dissolved inorganic carbon. *Mar. Chem.* **69**, 153–161.
- Spötl C. (2006) A robust and fast method of sampling and analysis of $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in ground waters. *Isotopes in Environ. Health Studies.* **41**(3), 217–221.
- St-Jean G. (2003) Automated quantitative and isotopic (^{13}C) analysis of dissolved inorganic carbon and dissolved organic carbon in continuous-flow using a total organic carbon analyzer. *Rapid Comm. Mass Spec.* **(17)**, 419–428.
- Taipale S.J., Sonninen E. (2009) The influence of preservation method and time on the $\delta^{13}\text{C}$ value of dissolved inorganic carbon in water samples. *Rapid Comm. Mass Spec.* **23**, 2507–2510.
- Tan T.C., Pearson G.J., Walker R.W. (1973) Sampling extraction and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ analysis of total dissolved CO_2 in marine environments. Bedford Institute of Oceanography, Canada. Rep. Series BI-R-73-16.
- Taylor C.B., Fox V.J. (1996) An isotopic study of dissolved inorganic carbon in the catchment of the Waimakariri River and deep ground water of the North Canterbury Plains, New Zealand. *Journ. Hydrol.* **186**, 161–190.
- Torres M.E., Mix A.C., Rugh W.D. (2005) Precise $\delta^{13}\text{C}$ analysis of dissolved inorganic carbon in natural waters using automated headspace sampling and continuous-flow mass spectrometry. *Limnol. Oceanogr., Methods.* **3**, 349–360.
- Vogel J.C., Grootes P.M., Mook W.G. (1970) Isotopic Fractionation between Gaseous and Dissolved Carbon Dioxide. *Z. Phys.* **230**(3), 225–238.
- Waldron S., Scott E.M., Vihermaa L.E., Newton J. (2014) Quantifying precision and accuracy of measurements of dissolved inorganic carbon stable isotopic composition using continuous-flow isotope-ratio mass spectrometry. *Rapid Comm. Mass Spec.* **28**, 1117–1126.
- Xu J., Lee X., Xiao W., Cao C., Liu S., Wen X., Xu J., Zhang Z., Zhao J. (2016). Interpreting the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of carbon dioxide in an urban airshed in the Yangtze River Delta, China. *Atm. Chem. Phys. Discuss.* **17**(5), 3385–3391.
- Yang T., Jiang S.Y. (2012) A new method to determine carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon in seawater and pore waters by CO_2 -water equilibrium. *Rapid Comm. Mass Spec.* **26**, 805–810.

HIGH PRECISION DETERMINATION OF CARBON ISOTOPE COMPOSITION AND CONCENTRATION OF DISSOLVED INORGANIC CARBON IN SEAWATERS

E. Dubinina^{a, *}, S. Kossova^a, Y. Chizhova^a

^a *Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences (IGEM RAS), Starominetny, 35, Moscow, 119017 Russia*

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

Determination of the isotopic composition and concentration of dissolved inorganic carbon (DIC) in sea water requires not only high measurement accuracy, but also the development of unified approaches to data standardization and material collection. In this work, we studied the effect of sampling methods (“in a container” and “in a vial with acid”, with and without the toxin) on the results of determining the values of $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ and the concentration of DIC in sea water. The analytical protocol was described in detail, based on many years of experience in the selection, measurement and standardization of data obtained for a large number of water samples of the Arctic seas. According to this protocol, the values of $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ and [DIC] can be determined with an error of less than 0.05‰ (1σ) and 4.5 rel.% respectively. It has been shown that sampling “in a vial with acid” with their storage for 4 months is accompanied by significant contamination by atmospheric carbon dioxide with an underestimation of $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ values by an average of 0.3–0.8‰ and an overestimation of [DIC] values by an average of two times. The absence of the toxin that stops biological activity does not lead to significant shifts in the DIC concentration, but it strongly affects the $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ values, which become underestimated by an average of 1‰. Using sampling “in a container”, with toxin addition, and following other recommendations, the samples retain the isotope and concentration parameters of DIC for at least year.

Keywords: carbon isotopes, dissolved inorganic carbon, DIC, Arctic, mass-spectrometry, CF IRMS

Funding (The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 23-17-00001, <https://rscf.ru/project/23-17-00001/>)

УДК 550.423

ИЗМЕНЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ СНОСА ГОЛОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАЛИВОВ ОГА И ЦИВОЛЬКИ (АРХИПЕЛАГ НОВАЯ ЗЕМЛЯ) ПО ДАННЫМ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА SR, ND, Pb

© 2024 г. И. А. Вишневецкая^{a,*}, Ю. А. Костицын^a, Т. Г. Окунева^b, Н. Г. Солошенко^b

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

^bИнститут геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН,
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: vishnevskaja@geokhi.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 19.07.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

В работе рассмотрены Sr-, Nd-, Pb-изотопные данные, полученные для двух колонок донных осадков, отобранных в заливах Ога и Цивольки Северного острова архипелага Новая Земля. Изученная толща осадков из залива Ога накопилась за последнюю тысячу лет. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ уменьшается сверху вниз по разрезу от 0.72225 до 0.71995, значение ϵ_{Nd} варьируется от -6.1 до -5.5 . Изотопный состав Pb изменяется в узких пределах: отношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от 19.107 до 19.139, отношение $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от 15.632 до 15.635, отношение $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от 38.568 до 38.635. Быстрое уменьшение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ при относительно стабильном изотопном составе неодима и свинца указывает на изменение источника кластогенного материала. Это можно объяснить тем, что в область эрозии ледника и далее, соответственно, в зону осадконакопления сначала поступал материал разрушения пермских глинистых сланцев, а затем – девон-силурийских осадочных карбонатов. Колонка, отобранная в заливе Цивольки, сформировалась за чуть более чем 10 тысяч лет. Эти донные отложения по изотопным отношениям Sr, Nd и Pb разделяются на нижнюю и верхнюю части: до и после 150 см (или ~ 3.5 тыс. лет). В нижней части колонки отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ увеличивается от 0.72055 до 0.72580, значение ϵ_{Nd} остается примерно одинаковым и варьирует около -8.2 . В верхней части наблюдается падение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ до 0.72049 в приповерхностном слое, одновременно с этим увеличивается значение ϵ_{Nd} до -6.4 . На границе этих двух подразделений происходит резкая смена отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ со значения около 18.0 в нижней части на 19.3 в верхней и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ с приблизительно 36.5 в нижней на 38.7 в верхней части разреза. Изменение изотопных характеристик Sr, Nd и Pb, вероятно, является отражением изменений состава пород в области сноса бассейна, который сейчас разрушается ледником. Сравнение с современными источниками, поставляющими обломочный материал в Карское море, показало, что в заливы Ога и Цивольки вещество поступает только с Новой Земли.

Ключевые слова: стронций, неодим, свинец, ледник, источники сноса, реконструкция

DOI: 10.31857/S0016752524010053, EDN: MSVQTE

ВВЕДЕНИЕ

Ледники являются одними из самых эффективных факторов эрозии на Земле, разрушая обширные территории, они оставляют после себя впечатляющие впадины и котловины фьордов. Они также являются очень эффективными переносчиками ила, песка, гравия и валунов на расстояние до нескольких сотен километров от мест их происхождения. Разрушенная порода оседает на большой территории (Benn, Evans, 2014); по литолого-геологическим признакам можно расшифровать природу

этого осадка. Изменение климата, прогрев вод океана и окружающего воздуха увеличивает скорость деградации ледового щита. Особенно это чувствуется в Арктическом регионе. Колебания температуры приводят к увеличению или уменьшению ледового покрова (Benn, Evans, 2014; Dutton et al., 2015; Dyer et al., 2021), что, в свою очередь, отражается на осадках, накапливающихся под его толщей. По мере движения ледника эрозия выводит на дневную поверхность породы различного происхождения и состава, при этом разрушенное вещество эффективно гомогенизируется и обезличивается. Изучая

химические и изотопные характеристики колонок донных отложений, можно проследить смену состава пород, эродируемых в ложе ледника.

Применение изотопных методов при реконструкции источников осадочных пород уже является одним из обычных инструментов геологии. Изотопный состав Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) и Pb ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) в осадочном материале зависит от Rb/Sr, Sm/Nd U/Th/Pb отношений в минеральных фазах пород, подвергаемых выветриванию. Существующая изотопно-геохимическая контрастность континентальных пород дает возможность, например, при изучении вариаций изотопного состава Sr, Nd и Pb в современных и древних обломочных морских отложениях проследить их источники и вариации в пространстве и времени (Innocent et al., 2000; Tütken et al., 2002; Rutberg et al., 2005; Маслов и др., 2018, 2020). Кардинальное изменение или смена тренда вариаций изотопных характеристик осадочной последовательности зачастую свидетельствует о смене источника сноса и/или режима выветривания (Walter et al., 2000; Fagel et al., 2002; Meyer et al., 2011; Goswami et al., 2012; Swärd et al., 2022).

Осадки заливов Ога и Цивольки архипелага Новая Земля, о которых пойдет речь в этом исследовании, образовались в основном за счет разрушения и переработки пород ложа ледников Голубой и Серп и молот соответственно (Rusakov et al., 2022a, b; Taldenkova, 2022). Колонка осадка из залива Ога охватывает интервал в тысячу лет, а из залива Цивольки – 10 тысяч лет. Ранее были рассмотрены результаты геохимического, минерального и литологического изучения колонок АМК-5248 и АМК-5251 (Rusakov et al., 2022a, b); ниже, при интерпретации полученных изотопных (Sr, Nd и Pb) данных мы будем опираться на принятую в этих работах возрастную шкалу и разделения на основные этапы осадконакопления. Наше исследование призвано показать, как на основе изотопных данных можно проследить изменения состава источника сноса и трансформации в режиме существования ледника в краткосрочной и долгосрочной перспективе.

РЕГИОН, МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Заливы Ога и Цивольки расположены на восточном побережье Северного острова архипелага Новая Земля на расстоянии примерно 30 км друг от друга. Заливы находятся во фронтальной части выводных ледников Голубой и Серп и молот соответственно (рис. 1). Вода в заливах практически не подвержена влиянию придонных морских течений (Горшков и др., 1980). Н-О изотопные исследования указывают на преобладание воды, поступающей с Новой Земли, в заливе Цивольки (Дубинина

и др., 2017). Горные породы в зоне распространения ледников входят в состав Новоземельской складчатой системы (Кораго и др., 2022). Самые древние выявленные здесь отложения представлены силур-девонскими известняками, которые постепенно сменяются терригенно-морскими осадочными комплексами карбона и перми (Государственная ..., 1999; Кораго и др., 2022).

Донные отложения отобраны в ходе 63-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” в 2015 г. Колонка АМК-5248 извлечена на точке с координатами $74^{\circ}37.9'$ с.ш., $59^{\circ}18.3'$ в.д. и глубине 129 м, которая располагается во внутренней котловине залива Ога, примыкающей к леднику Голубой. Отбор керна осуществлялся с помощью коробчатого пробоотборника и гравитационной трубки; мощности вскрытых разрезов составили 26 см и 402 см соответственно (рис. 2, Rusakov et al., 2022a). Поскольку гравитационная трубка разрушает самый верхний слой мягких отложений, изученная осадочная толща представляет собой комбинацию двух кернов, коррелированных на основе изменчивости влажности, размера зерен и химического состава осадков. Во внешнем бассейне залива Цивольки взяты два керна отложений (АМК-5251) в точке с координатами $74^{\circ}23.0'$ с.ш., $58^{\circ}52.7'$ в.д. на глубине 120 м с использованием коробчатого пробоотборника (30 см ниже поверхности дна) и гравитационной трубки (472 см ниже поверхности дна). Описание разреза АМК-5251 составлено по обоим кернам (рис. 2 в Rusakov et al., 2022b). На борту судна было проведено предварительное литологическое описание, а “влажные” образцы были сохранены в полиэтиленовых пакетах для транспортировки в береговые лаборатории. Образцы хранились при температуре $\sim 0^{\circ}\text{C}$ (Rusakov et al., 2022a, b).

Результаты радиоуглеродного AMS¹⁴C датирования бентосных фораминифер показали, что осадки колонки АМК-5248 накопились за последнюю тысячу лет примерно с 1090 г. нашей эры (Rusakov et al., 2022a). По распределению изотопов ^{210}Pb и ^{137}Cs установлено, что скорость осадконакопления была неравномерной. Для нижней части разреза (160–402 см, 1090–1530 гг.н.э.) скорость седиментации составила около 0.55 см/год. Отложения среднего участка керна (100–160 см, 1530–1600 гг.н.э.) накопились при самой высокой скорости 0.86 см/год. Верхняя часть разреза (0–100 см, 1600–2015 гг.н.э.) характеризуется наименьшими скоростями осадконакопления, близкими к 0.2–0.25 см/год. Кроме того, за последнюю 1000 лет несколько раз сменялись периоды относительного потепления и похолодания (Rusakov et al., 2022a). Для изотопных исследований было выбрано 8 образцов: по одному для каждой стадии изменения природной среды (потепления/похолодания). Стадии выделялись на

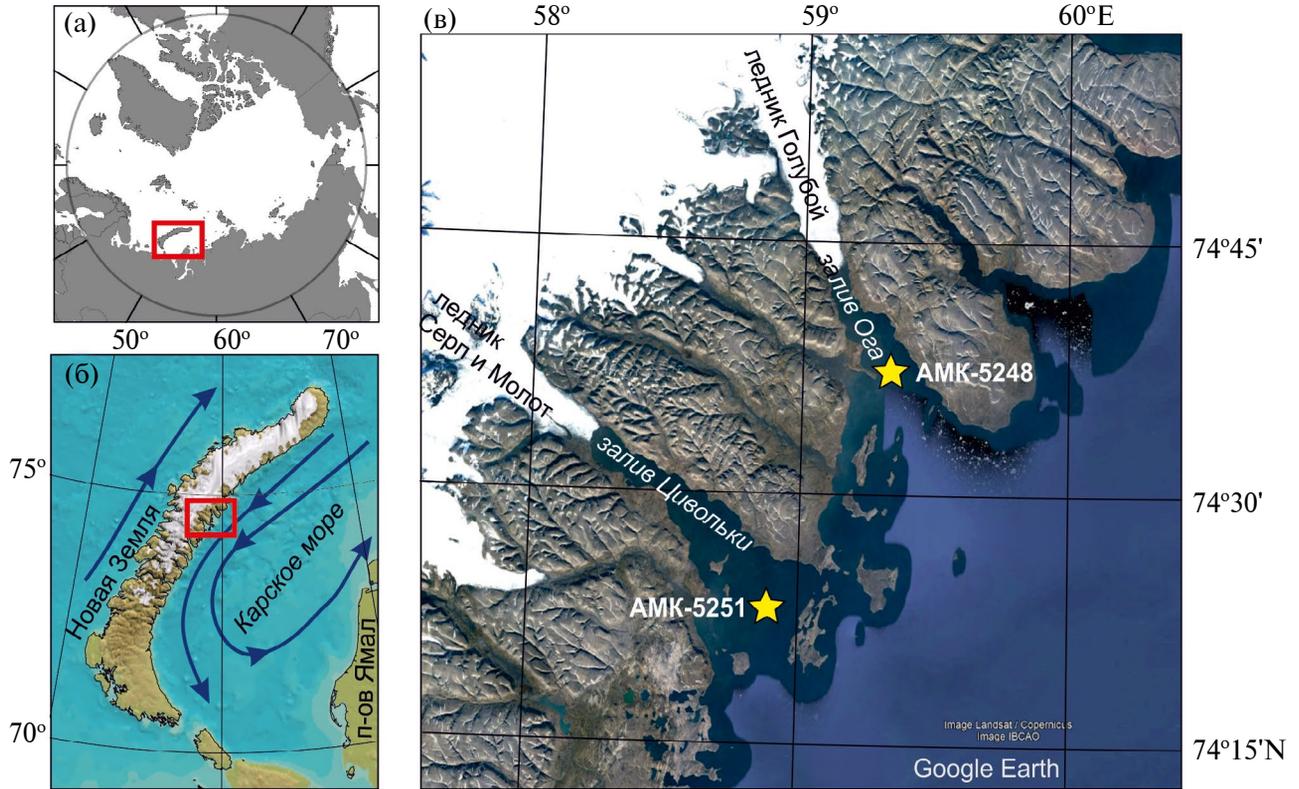


Рис. 1. Место отбора проб. (а) Положение архипелага Новая Земля в акватории Северного Ледовитого океана. (б) Район проведения работ, синими стрелками показаны приповерхностные течения (Горшков и др., 1980, источник карты ИВСАО). (в) Точки отбора проб в заливах Ога (АМК-5248) и Цивольки (АМК-5251) показаны звездочками.

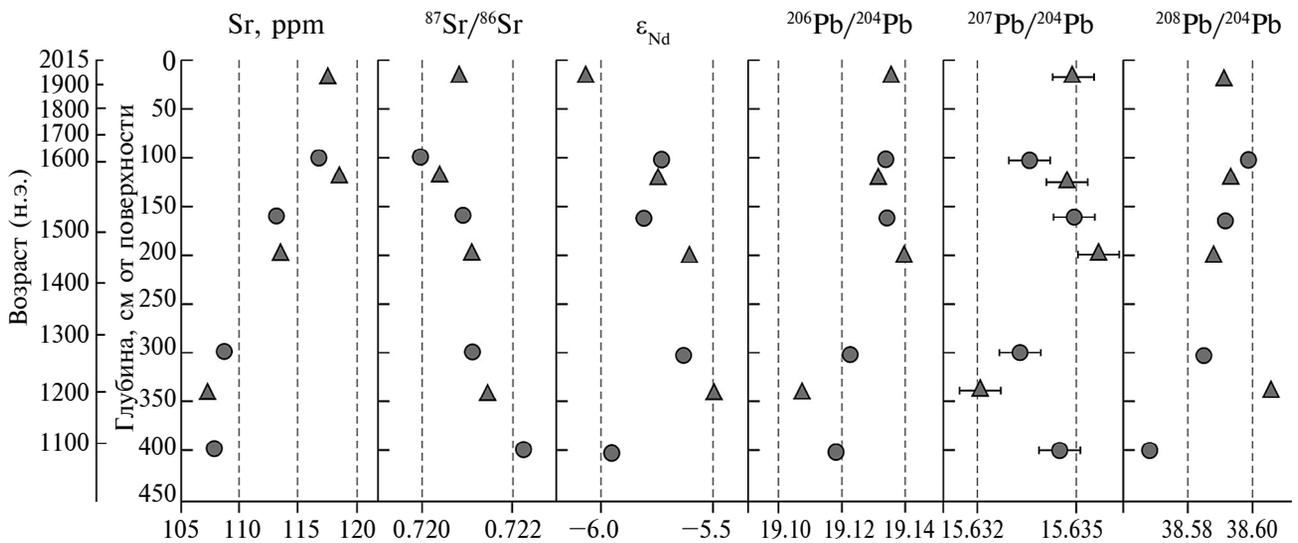


Рис. 2. Распределение содержания Sr и изотопных соотношений Sr, Nd, Pb по колонке осадка АМК-5248 (залив Ога). Кружками обозначены образцы из теплых стадий, треугольниками – из холодных, погрешность измерения ($\pm 2\sigma$) обозначена горизонтальными рисками для отношения $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, в остальных случаях она не превышает размер знака.

основе изучения литологического, минерального и химического состава донных осадков колонки, а также количественного распределения и видового состава микрофоссилий.

Отложения керн из залива Цивольки (АМК-5251) сформировались за последние 10.6 тысяч календарных лет (тыс. кал. лет, Rusakov et al., 2022b; Taldenkova, 2022). По литологическому составу и набору макро- и микрофоссилий отложения разделяют на три части. Для нижнего (452–235 см, 10.6–4.6 тыс. кал. лет) характерны самые мелкозернистые осадки и рост скорости осадконакопления от примерно 34 до 58 см/тыс. лет. Средний участок керн (235–25 см, 4.6–0.9 кал. тыс.л.н.) сложен более крупной фракцией осадка (вплоть до гравийной), что говорит о более высокой скорости накопления, которая по расчетам составляла 58.7 см/тыс. лет. Здесь же 4.6–3.1 кал.л.н. (325–150 см) меняется химический состав осадков (Rusakov et al., 2022b). Верхние 25 см отложений характеризуются очень низкими скоростями осадконакопления (до 32 см/тыс. лет) и резким увеличением содержания крупнозернистых частиц, вплоть до гравийной размерности, ледового и айсбергового разноразмерности (IRD). Для изотопных исследований из керн АМК-5251 было взято 11 образцов с расчетом равномерно охарактеризовать всю колонку осадка.

Содержание Rb, Sr, Sm и Nd и изотопный состав Sr и Nd изучался на мультиколлекторном масс-спектрометре Triton в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГЕОХИ РАН по стандартной методике с применением смешанных трассеров $^{85}\text{Rb}+^{84}\text{Sr}$ и $^{149}\text{Sm}+^{150}\text{Nd}$. Для оценки воспроизводимости использовали международные стандарты SRM 987 (для Sr) и JNd-1 (для Nd). За период работы среднее измеренное значение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в SRM 987 составило 0.710246 ± 16 , отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в JNd-1 0.512116 ± 12 . Изотопный анализ Pb выполнен высокоточным MC-ICP-MS методом в двух лабораториях. Измерения образцов из залива Ога проведены на масс-спектрометре Neptune в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН, пробы из залива Цивольки – на масс-спектрометре Neptune Plus в лаборатории физико-химических методов ИГГ УрО РАН. Анализировались препараты Pb проб в растворах, трассированных Tl с опорным отношением $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl} = 2.3889$. Точность и правильность получаемых результатов контролировалась путем измерения международного изотопного стандарта Pb SRM 981 и стандарта горной породы AGV-2. За время выполнения настоящей работы значения изотопных отношений Pb для AGV-2 (n = 8) составили: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.871\pm 4$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.621\pm 2$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.548\pm 6$. Значения расширенной неопределенности методики измерений изотопных отношений свинца (включая

Таблица 1. Содержание Rb, Sr, Sm, Nd и изотопный состав Sr и Nd отложений залива Ога

Образец	Rb, ppm	Sr, ppm	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\text{SE}^*$	Sm, ppm	Nd, ppm	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\text{SD}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\text{SE}^*$	ϵ_{Nd}	T_{Nd}
18–20	113.5	117.5	2.7982	0.720816	0.000018	5.197	25.60	0.12274	0.00001	0.512327	0.000004	–6.1	1.32
100–102	108.3	116.8	2.6872	0.719955	0.000005	5.118	25.15	0.12300	0.00002	0.512344	0.000003	–5.7	1.29
120–122	111.5	118.5	2.7263	0.720381	0.000011	5.137	24.75	0.12551	0.00000	0.512344	0.000007	–5.7	1.33
160–162	111.9	113.2	2.8640	0.720899	0.000008	5.098	25.01	0.12322	0.00000	0.512340	0.000004	–5.8	1.30
200–202	114.1	113.5	2.9123	0.721096	0.000004	4.876	23.30	0.12650	0.00001	0.512350	0.000004	–5.6	1.33
300–302	111.4	108.8	2.9651	0.721108	0.000007	5.167	25.08	0.12457	0.00001	0.512349	0.000005	–5.6	1.31
340–342	112.0	107.4	3.0209	0.721449	0.000005	5.079	24.69	0.12437	0.00001	0.512356	0.000006	–5.5	1.29
400–402	117.4	108.0	3.1518	0.722249	0.000015	5.217	25.45	0.12395	0.00000	0.512327	0.000002	–6.1	1.34

*SE - стандартная ошибка среднего значения единичного измерения.

все стадии химической пробоподготовки и хроматографического выделения): $U(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) = 0.3\%$, $U(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) = 0.1\%$ и $U(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) = 0.1\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Изотопные отношения Sr, Nd, Pb в разрезе АМК-5248 весьма однородны (табл. 1, 2, рис. 2). Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ уменьшается сверху вниз по разрезу от 0.72225 до 0.71995 и обратно коррелирует с содержанием Sr, которое, в свою очередь, растет с 107 до 118 ppm. Значение ϵ_{Nd} варьирует по разрезу незакономерно от -5.5 до -6.1. Изотопный состав Pb также изменяется в узких пределах: отношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от 19.1075 до 19.1398, отношение $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от 15.6321 до 15.6358, отношение $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от 38.5681 до 38.6358 (табл. 2). Теплые и холодные периоды систематически не различаются друг от друга ни по одной изотопной системе. Диаграммы соотношений некоторых из изученных параметров позволяют разделить колонку на две части: нижнюю (до 300 см, ок. 800 кал. лет назад и старше, образцы 300–302, 340–342 и 400–402) и верхнюю (выше 300 см). Так, на графиках зависимости содержания Sr от отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ точки составов группируются в отдельные области (рис. 3). На диаграмме $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ верхний и нижний участки образуют собственные тренды (рис. 3).

Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ по разрезу АМК-5251 изменяется в широких пределах от 0.72015 до 0.72590 и обратно коррелирует с содержанием Sr, которое, в свою очередь, варьирует от 100 до 137 ppm. Значение ϵ_{Nd} варьирует от -6.4 до -8.4, содержание Nd уменьшается снизу вверх по разрезу от 27 до 22 ppm (табл. 3). Отношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ изменяется в интер-

вале от 17.8780 до 19.3408, отношение $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от 15.635 до 15.671, отношение $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от 36.438 до 38.775 (табл. 4, рис. 4). По распределению изотопных составов Sr, Nd и Pb, а также содержания Sr, колонку АМК-5251 можно разделить на две части: верхнюю 0–150 см и нижнюю: 150 см и ниже (рис. 5). В нижней части колонки отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ увеличивается от 0.72055 до 0.72580, значение ϵ_{Nd} остается примерно одинаковым и варьирует около -8.2, содержание Sr уменьшается снизу вверх от 123 до 105 ppm. В верхней части наблюдается падение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ до 0.72049 в приповерхностном слое, одновременно с этим увеличивается значение ϵ_{Nd} до -6.4. Содержание Sr снизу вверх по разрезу этой части колонки растет и достигает максимума (134 ppm) в приповерхностном слое. На границе этих двух подразделений происходит резкая смена отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ со значения около 18.0 в нижней части на 19.3 в верхней и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ с приблизительно 36.5 в нижней на 38.7 в верхней части разреза. При этом внутри каждой части разреза эти отношения остаются постоянными. Отношение $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ плавно увеличивается снизу вверх в нижней части разреза с 15.635 до 15.671 на границе, после чего так же плавно снижается до 15.660. При сравнении разных изотопных соотношений разделение на верхнюю и нижнюю участки разреза проявляются еще ярче.

ОБСУЖДЕНИЕ

Условия ледниковой седиментации определяются динамикой движения ледника, формой ложа (каньона, фьорда), объемом стока пресных вод, составом пород питающей провинции (минеральный и химический), расстоянием до фронта ледника и колебанием уровня моря (Benn, Evans, 2014).

Таблица 2. Изотопный состав Pb отложений залива Ога

Образец	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\text{SE}^*$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\text{SE}^*$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\text{SE}^*$
18–20	38.5919	0.0015	15.6349	0.0006	19.1357	0.0008
100–102	38.5989	0.0015	15.6335	0.0006	19.1340	0.0008
120–122	38.5939	0.0015	15.6347	0.0006	19.1317	0.0008
160–162	38.5924	0.0015	15.6350	0.0006	19.1344	0.0008
200–202	38.5878	0.0015	15.6358	0.0006	19.1398	0.0008
300–302	38.5842	0.0015	15.6333	0.0006	19.1228	0.0008
340–342	38.6055	0.0015	15.6321	0.0006	19.1075	0.0008
400–402	38.5681	0.0015	15.6344	0.0006	19.1183	0.0008

*SE – стандартная ошибка среднего значения единичного измерения.

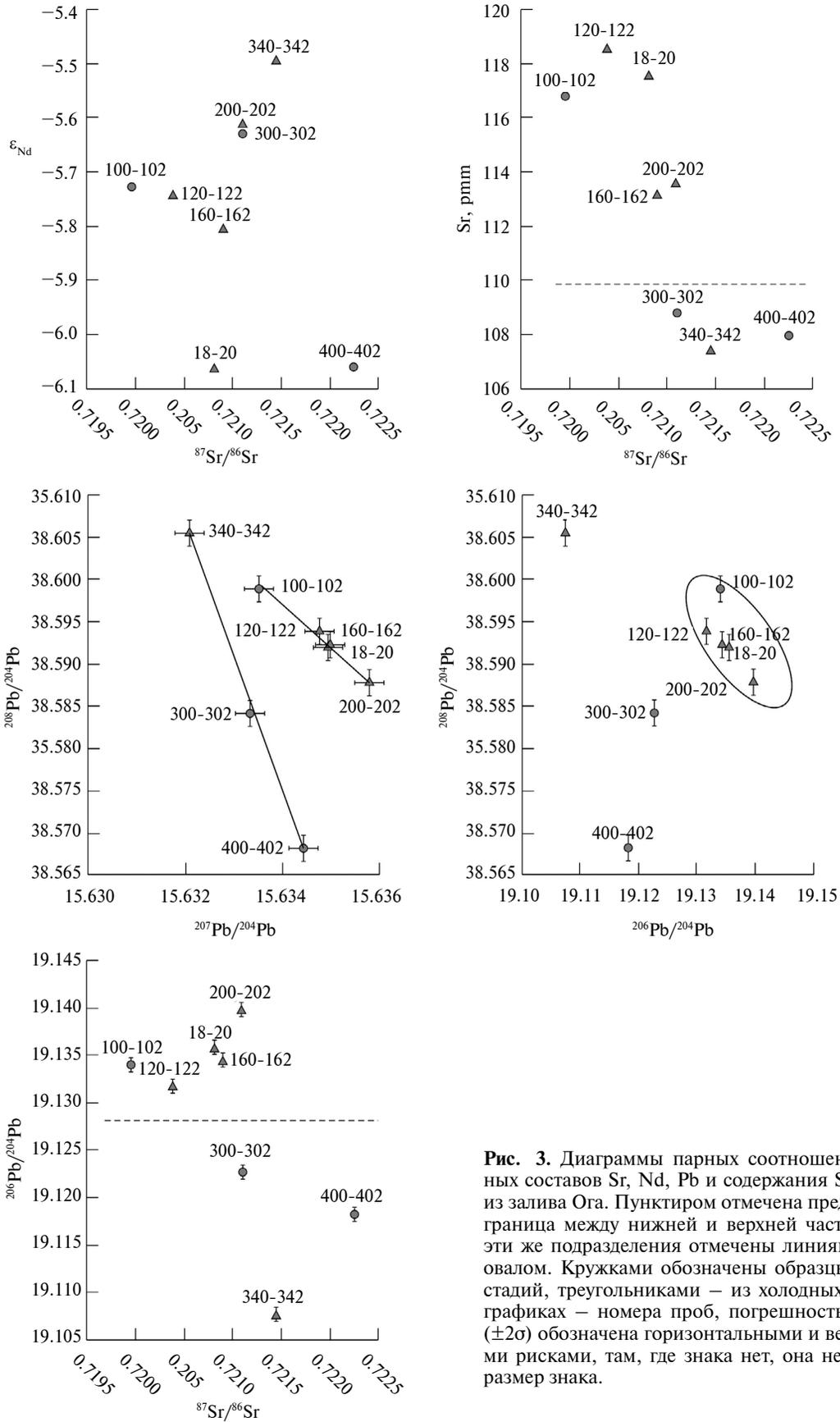


Рис. 3. Диаграммы парных соотношений изотопных составов Sr, Nd, Pb и содержания Sr для пород из залива Ога. Пунктиром отмечена предполагаемая граница между нижней и верхней частью разреза, эти же подразделения отмечены линиями тренда и овалом. Кружками обозначены образцы из теплых стадий, треугольниками – из холодных, цифры на графиках – номера проб, погрешность измерения ($\pm 2\sigma$) обозначена горизонтальными и вертикальными рисками, там, где знака нет, она не превышает размер знака.

Процессы, преобладающие во время теплых и холодных этапов, позволяют различать их на литологическом (укрупнение зерен осадка, увеличение доли материала ледового разноса в теплые периоды и уменьшение размера частиц осадка в холодные периоды) и биологическом уровнях (увеличение разнообразия видов животных в теплые периоды и их сокращение в холодные). Однако вариации в гранулометрическом составе и доля частиц ледового разноса не отражаются на изотопном составе осадка из заливов Ога и Цивольки.

Изучение изотопного состава Sr, Nd, Pb глинистых отложений морей Арктики обычно проводится для колонок осадков, накопившихся за время от 20 тысяч лет и больше. В таких работах авторам с помощью изотопного анализа удается подметить смену в режиме питания бассейна седиментации обычно за счет смены наклона кривой изотопного состава Sr, а также Nd и Pb. Изменение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ часто связывают с изменением содержания глинистых минералов (иллита), что может быть вызвано изменением режима деградации ледника (Sward et al., 2022). Мы рассчитали скорость изменения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для последних 10 тыс. лет в колонке из трога Маккензи (море Бофорта, Канада, Sward et al., 2022). Изотопный состав стронция здесь уменьшается в среднем на 0.00049 в тысячу лет. Изменение изотопного отношения Sr в осадках пролива Фрама (Баренцево море), то есть в более глубоководной обстановке, происходит со скоростью 0.00078 за тысячу лет (Tütken et al., 2002). Для отложений из залива Ога это происходит значительно быстрее: 0.00143 за тысячу лет, что сопоставимо с данными для залива Цивольки – 0.00124 за тысячу лет. Свард с коллегами (Sward et al., 2022) объясняют увеличение скорости изменения изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, кроме всего прочего, сменой преобладающего режима выветривания, что приводит к уменьшению фракции осадочного материала, например от песчаной до глинистой, и увеличению в нем доли иллита. Повышение содержания ^{87}Sr в глинах (например, иллите) является обычным явлением, поскольку высокая концентрация Rb в них приводит к накоплению ^{87}Sr в результате радиоактивного распада. В отложениях залива Ога такой смены в составе тонкой фракции не отмечено, на тройной диаграмме иллит-хлорит-каолинит (рис. б) все точки состава ложатся рядом. Таким образом, не получается объяснить

Таблица 3. Содержание Rb, Sr, Sm, Nd и изотопный состав Sr и Nd отложений залива Цивольки

Образец	Rb, ppm	Sr, ppm	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\text{SD}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\text{SE}^*$	Sm, ppm	Nd, ppm	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\text{SD}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\text{SE}^*$	ϵ_{Nd}	T_{Nd}
4–6	128	134	2.7678	0.0043	0.720487	0.000009	4.684	22.897	0.12368	0.00001	0.512279	0.000004	-7.0	1.41
8–10	125	138	2.6346	0.0006	0.720151	0.000009	4.816	23.447	0.12419	0.00001	0.512273	0.000009	-7.1	1.43
20–25	131	120	3.1567	0.0014	0.721984	0.000012	4.717	22.799	0.12507	0.00005	0.512308	0.000009	-6.4	1.39
50–52	137	99	4.0043	0.0015	0.725898	0.000008	4.817	23.589	0.12346	0.00001	0.512298	0.000006	-6.6	1.38
90–92	144	117	3.5695	0.0069	0.724382	0.000005	5.033	24.932	0.12204	0.00000	0.512245	0.000002	-7.7	1.45
150–152	137	113	3.5114	0.0017	0.724889	0.000008	5.258	25.905	0.12272	0.00001	0.512213	0.000009	-8.3	1.51
190–192	134	105	3.6885	0.0009	0.725803	0.000011	5.339	26.100	0.12367	0.00001	0.512219	0.000010	-8.2	1.52
230–232	125	109	3.3209	0.0020	0.723790	0.000013	5.507	26.966	0.12346	0.00001	0.512223	0.000015	-8.1	1.51
290–292	123	114	3.1171	0.0066	0.722892	0.000011	5.425	26.643	0.12310	0.00000	0.512216	0.000009	-8.2	1.51
370–372	115	123	2.7039	0.0006	0.720548	0.000011	5.567	27.693	0.12153	0.00001	0.512207	0.000010	-8.4	1.50
450–452	112	111	2.9403	0.0011	0.720800	0.000008	5.636	27.812	0.12252	0.00001	0.512230	0.000008	-8.0	1.48

*SE - стандартная ошибка среднего значения единичного измерения.

уменьшение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ только изменением режима деградации ледника.

Кроме того, изменение изотопного состава Sr можно было бы объяснить прямым поступлением в осадки морского стронция с низким изотопным составом как в результате отложения собственно карбонатного вещества, так и в результате накопления органического вещества, что привело бы к изменению количества карбонатного вещества. Безусловно, такое влияние проявилось бы в замет-

ном повышении концентрации стронция там, где карбонатной фазы больше. Однако предыдущие исследования (Rusakov et al., 2022a, b) показали, что в осадках залива Ога и Цивольки карбонатная фаза (кальцит и доломит) составляет порядка 2 мас. %. Того Sr, который накапливается в этом веществе, недостаточно для существенного изотопного сдвига.

Расчет Sm-Nd одностадийного модельного возраста (T_{Nd1}) для всех образцов из залива Ога пока-

Таблица 4. Изотопный состав Pb отложений залива Цивольки

Образец	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\text{SE}^*$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\text{SE}^*$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 2\text{SE}^*$
4–6	19.238	0.002	15.660	0.002	38.643	0.006
8–10	19.329	0.002	15.668	0.002	38.713	0.006
20–25	19.226	0.002	15.655	0.002	38.631	0.004
50–52	19.316	0.004	15.662	0.004	38.667	0.010
90–92	19.340	0.001	15.671	0.001	38.775	0.004
150–152	18.093	0.002	15.669	0.002	36.438	0.004
190–192	18.053	0.002	15.663	0.002	36.463	0.004
230–232	18.039	0.002	15.661	0.002	36.461	0.006
290–292	18.003	0.002	15.659	0.002	36.488	0.006
370–372	17.979	0.002	15.648	0.002	36.495	0.006
450–452	17.878	0.006	15.635	0.006	36.526	0.014

*SE - стандартная ошибка среднего значения единичного измерения.

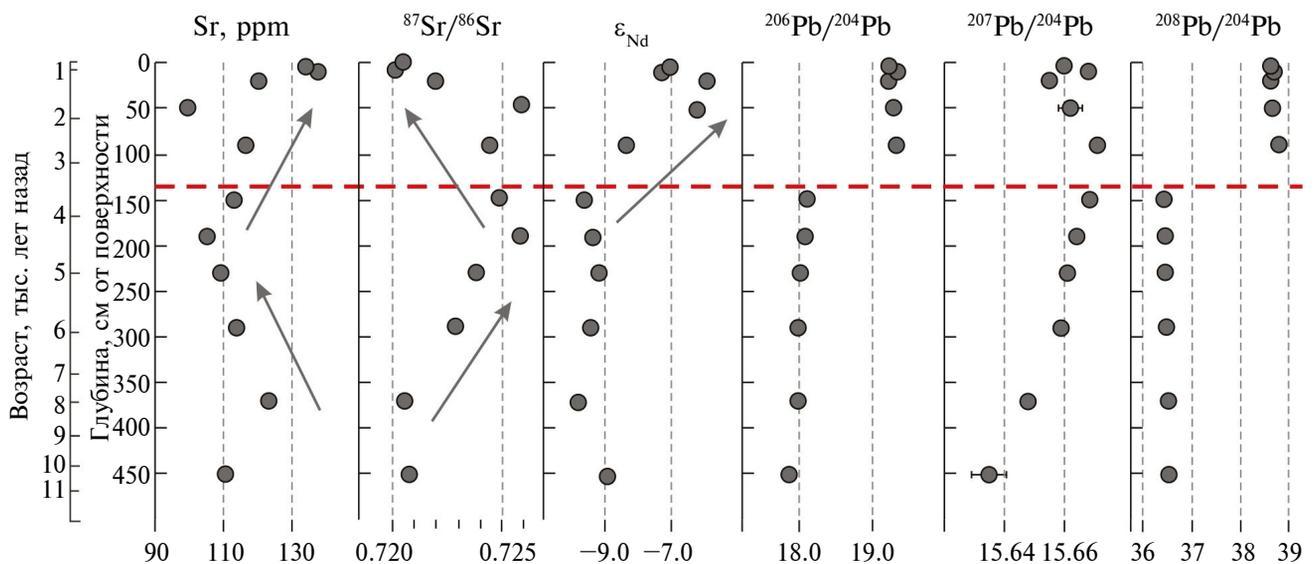


Рис. 4. Распределение содержания Sr и изотопных составов Sr, Nd, Pb по колонке АК-5251 (залив Цивольки). Стрелками показаны тренды изменения составов, пунктирной линией – граница смены источника сноса. Погрешность измерения ($\pm 2\sigma$) обозначена горизонтальными рисками в тех случаях, когда она превышает размер знака.

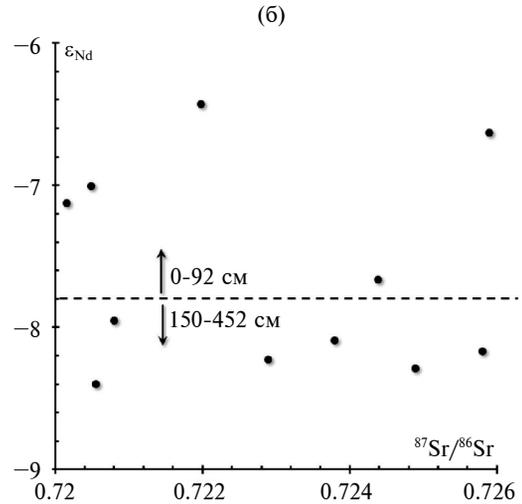
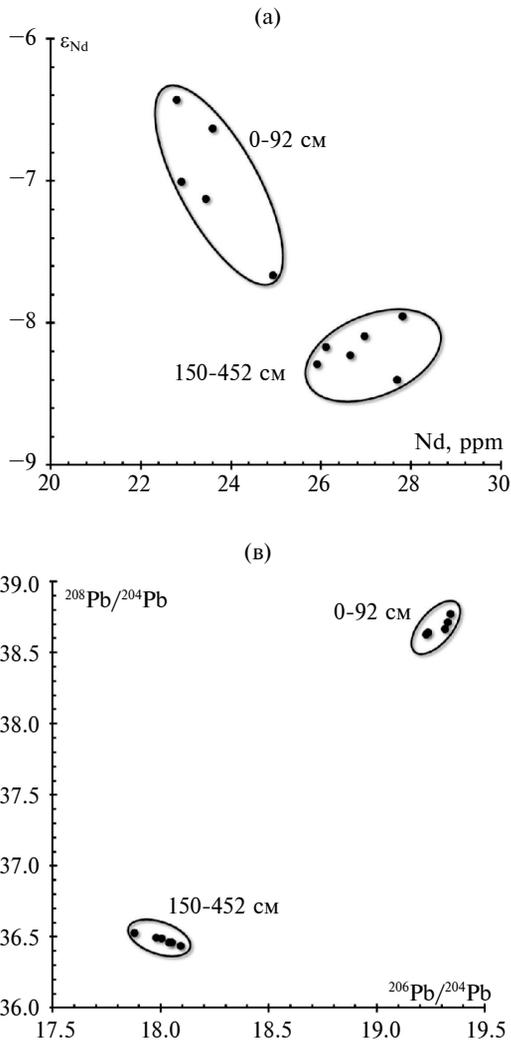


Рис. 5. Положение образцов из залива Цивольки в координатах (а) содержание Nd— ϵ_{Nd} , (б) $^{87}Sr/^{86}Sr$ — ϵ_{Nd} (пунктирной линией разделены горизонты, расположенные выше и ниже границы предложенных в тексте подразделений), и (в) $^{206}Pb/^{204}Pb$ — $^{208}Pb/^{204}Pb$. На графиках видно, что осадки верхней и нижней части разреза занимают различные поля. Это отчетливо указывает на смену пород в источнике сноса.

зал близкие значения — 1.31 ± 0.02 млрд лет. Если принять Sm-Nd одностадийный возраст за время отделения вещества источника от мантии, то можно оценить величину Rb/Sr отношения в нем. Для расчета линии эволюции использовались две точки (рис. 7а). Одна — современный изотопный состав Sr изученных глин (среднее значение 0.7210 ± 7), другая — состав мантии 1.31 млрд лет назад (0.7017). В результате расчетное отношение Rb/Sr составило 0.36. Такое значение типично для коровых пород. По палеогеографическим реконструкциям (Басов и др., 2009; Кораго и др., 2022) Уральский ороген поставлял большую часть обломочного материала в палеозойский осадочный бассейн, где формировались глубоководные, а затем мелководные карбонатно-терригенные комплексы.

Вероятно, быстрое уменьшение отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ при относительно стабильных значениях изотопных отношений неодима и свинца указывает на изменение в породах питающей провинции,

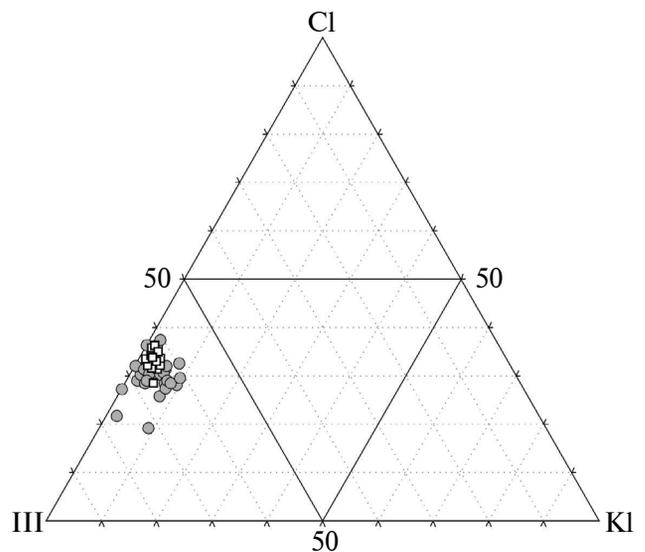


Рис. 6. Минеральный состав отложений из кернов залива Ога (квадраты) и Цивольки (кружочки), данные взяты из (Rusakov et al., 2022a, b), III — иллит, Cl — хлорит, KI — каолинит.

а именно в ложе ледника, где скорость абразии самая высокая (Benn, Evans, 2014). Основываясь на геологических данных (Кораго и др., 2022), такую смену можно объяснить сначала поступлением в нижнюю часть колонки кластогенного материала, образовавшегося в результате разрушения пермских глинистых сланцев, а затем материала девон-силурийских карбонатных пород. Считается, что на протяжении с силура по пермь на территории современного востока Новой Земли существовал единый осадочный бассейн с общей питающей провинцией (Басов и др., 2009, Кораго и др., 2022). Это позволяет объяснить высокую однородность величины ϵ_{Nd} в отложениях колонки, поскольку изотопный состав Nd в осадках наследуется таковой породой, слагающих область сноса материала (Taylor, McLennan, 1985). В свою очередь, хемогенно-карбонатные породы фиксируют изотопный состав Sr бассейна седиментации, в котором происходило их отложение (McArthur et al., 2020). Это приводит к различиям в изотопном составе Sr между обломочными и хемогенными отложениями одного и того же осадочного бассейна.

Подобный процесс, вероятно, фиксируется в нижней части керна из залива Цивольки. Для нижней части характерны постоянные изотопный состав Nd и Pb и рост отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ снизу вверх по разрезу, изменений в относительном содержании иллита и хлорита в этом разрезе не отмечено (рис. 4, 6). Здесь, как мы считаем, источник сноса был один и/или разрушались породы, накопившиеся в одном и том же осадочном бассейне, например, карбонатные породы с более низким отношением $^{87}Sr/^{86}Sr$ постепенно сменились на терригенные с высоким отношением $^{87}Sr/^{86}Sr$. Одностадийный модельный возраст (T_{Nd1}) этих отложений 1.52–1.48 млрд лет (рис. 7б).

Как было сказано выше, по изменению направления тренда вариаций отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ и распределению изотопных составов Nd и Pb колонку осадков можно разделить на верхнюю (0–150 см) и нижнюю (150–452 см) части. Выше предлагаемой границы происходит существенное изменение в изотопном составе Nd и Pb, отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ понижается, модельный возраст незначительно, но уменьшается до 1.45–1.38 млрд лет (рис. 7б). Такие изменения, вероятнее всего, отражают смену как изотопного состава Sr состава, так и, вероятно, химического, пород питающей провинции в ложе ледника, отличных по составу от предыдущих. Такой источник описан в статье Лоренца с соавторами (Lorenz et al., 2013). Изучив распределение значений возраста детритовых цирконов, они установили, что в отложениях на севере – северо-востоке Новой Земли на рубеже ордовик–силур произошло значительное изменение источников сноса обломочного материала. В кембрий–ордовикское время преимущественно размывались поздние тиманиды, в конце ордовика–силуре в Новоземельский бассейн материал поставляли гренвилльские и более древние комплексы; а роль тиманид была незначительна. В досилурийское время, кроме того, размыву подверглись раннекаледонские (?) гранитоиды, при этом положение источников сноса обломочного материала для этих районов неясно (Lorenz et al., 2013). Поскольку в ходе ледовой эрозии и транспортировки обломочного вещества происходит его гомогенизация, более детальной информации мы получить не можем.

Изотопные (Sr, Nd, Pb) характеристики обломочного материала являются реперами для определения не только источников вещества в прошлом, но и в настоящем. Обломочный материал в Карское море поступает со стоком рек Оби и Енисея,

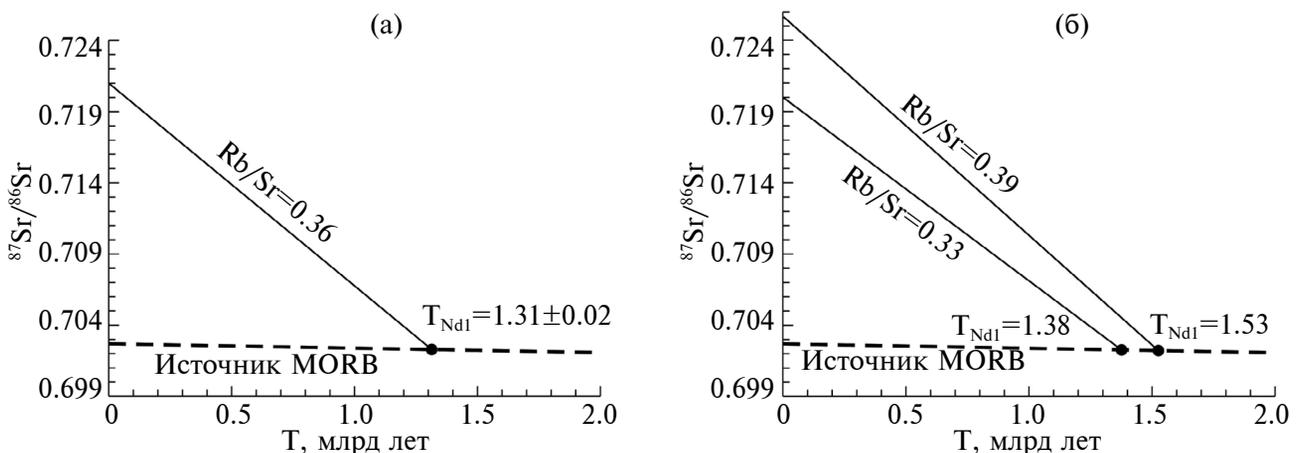


Рис. 7. Эволюция изотопного состава Sr во времени для предполагаемого источника (сплошная линия) осадочных пород (а) залива Ога и (б) залива Цивольки архипелага Новая Земля.

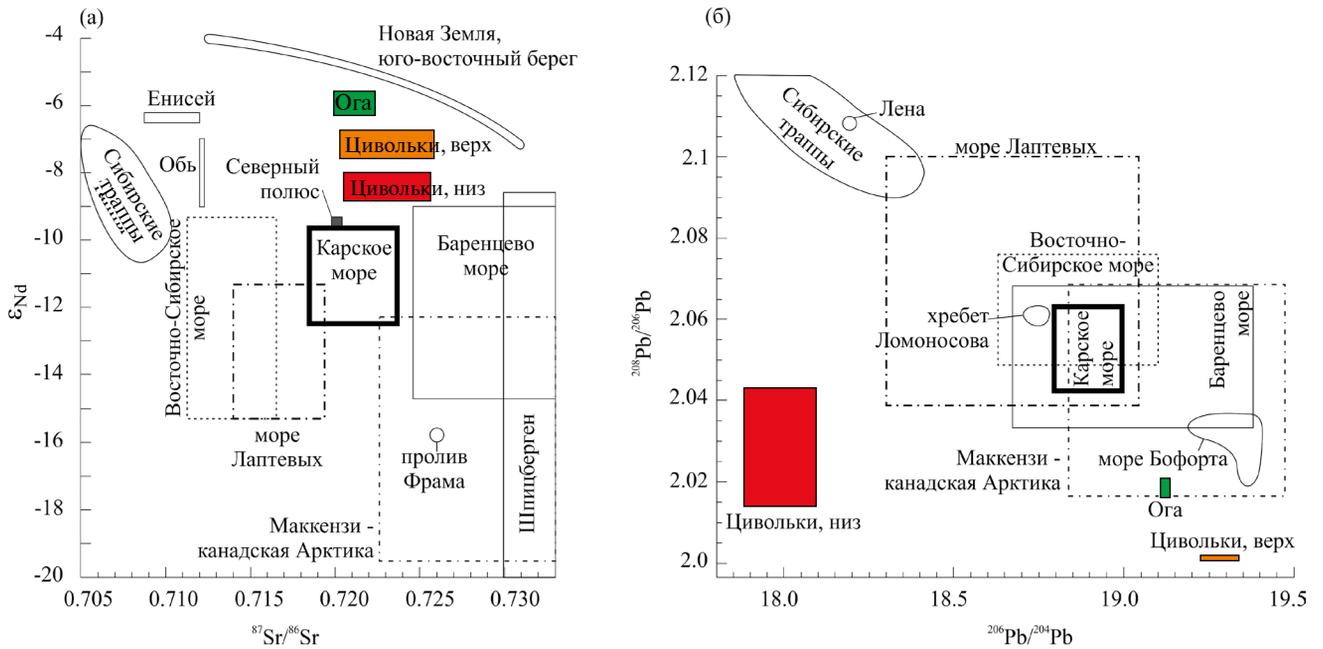


Рис. 8. Изотопный состав отложений заливов Ога и Цивольки в сравнении с вероятными источниками сноса в координатах (а) $\epsilon_{Nd} - ^{87}Sr/^{86}Sr$ и (б) $^{208}Pb/^{206}Pb - ^{206}Pb/^{204}Pb$. Данные для отложений разных провинций взяты из следующих работ: юго-восточный берег Новой Земли и Шпицберген (Tütken et al., 2002), реки Енисей и Обь (Guo et al., 2004; Schmitt, 2007), Северный полюс (Eisenhauer et al., 1999), Восточно-Сибирское море, Карское море, море Лаптевых, Баренцево море, пролив Фрама, река Маккензи и территория канадской Арктики (Maccali et al., 2018), река Лена (Millot et al., 2004), хребет Ломоносова (Stevenson et al., 2015), море Бофорта (Gartside, 1996); базальты Сибирской трапповой провинции (Lightfoot et al., 1992; Wooden et al., 1993).

приносится из Баренцева моря и моря Лаптевых, а также немалую роль играет эоловый разнос. Каждый из этих источников имеет свой изотопный состав Sr, Nd, Pb, который представлен в работах (Schmitt, 2007; Maccali et al., 2013). На основе этих данных можно сравнить изученные отложения заливов Ога и Цивольки с вероятными источниками сноса и проверить гипотезу о возможном привносе вещества. На диаграмме $\epsilon_{Nd} - ^{87}Sr/^{86}Sr$ (рис. 8) они занимают поле между отложениями юго-восточного берега Новой Земли (Tütken et al., 2002) и осадками Карского моря в целом (Maccali et al., 2018). На диаграмме $^{208}Pb/^{206}Pb - ^{206}Pb/^{204}Pb$ отложения из залива Цивольки занимают свое собственное место, не приуроченное ни к какому источнику, а осадки залива Ога попадают на нижнюю границу поля река Маккензи (Канада, Maccali et al., 2018). Авторы последнего исследования также замечают схожесть Pb-изотопных характеристик бассейна р. Маккензи и района Баренцева-Карского моря. Они это связывают с активным перемешиванием осадка внутренними морскими течениями и переносом его морским льдом. Однако более вероятно то, что в бассейне р. Маккензи выходят породы, схожие по Pb-изотопным характеристикам и возрасту (Harrison et al., 2011). Распределение Sr-, Nd-, Pb-изотопных данных еще раз указывает на то, что

в заливах Ога и Цивольки накапливаются отложения, полученные при разрушении пород преимущественно северо-восточного берега Северного острова Новой Земли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение изотопных характеристик осадочных последовательностей, накопленных за небольшой промежуток времени во фьордах Новой Земли, позволило достоверно установить следующие факты из истории ледников Голубой и Серп и молот.

Разница между превалирующими климатическими процессами никак не отражается на изотопном (Sr, Nd, Pb) составе осадка. Отложения, накопившиеся в заливе Ога и в верхней части керна из залива Цивольки схожи по изотопному составу Sr, Nd и Pb. Изменение состава пород питающих провинций, находящихся в ложе ледника, прослеживается с большой точностью, несмотря на хорошую гомогенизацию осадка. Причем можно уловить смену пород, как в пределах одного бассейна, так и изменение самих питающих провинций. Мы установили, что в источнике для отложений залива Ога обломочные породы сменились на карбонатные, в отложениях нижней части разреза из

залива Цивольки, вероятнее всего, зафиксирован обратный процесс: смена карбонатных пород на терригенные. Определили, что в отложениях залива Цивольки отражается изменение в питающих провинциях, которое произошло на границе ордовика и силура на территории новоземельского бассейна, отмеченное ранее в работе (Lorenz et al., 2013). Сопоставление по изотопными данным с вероятными современными питающими провинциями показало, что поля распределения изученных пород занимают свое собственное место. Заметного привноса вещества из других провинций, кроме Новой Земли, не было.

Авторы выражают глубокую благодарность В.Ю. Русакову за предоставленный материал, А.В. Чузаеву, А.В. Сомсиковой, Т.И. Олейниковой и Т.И. Кирнозовой за помощь в проведении изотопных исследований. Авторы искренне признательны за огромную работу над текстом статьи, которую провели научный редактор Б.Г. Покровский и, в особенности, рецензенты. Их комментарии и исправления сделали, как мы надеемся, нашу работу намного понятнее и качественнее.

Работа выполнена в рамках НИР ГЕОХИ РАН и ИГГ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Басов В.А., Василенко Л.В., Вискунова К.Г., Кораго Е.А., Корчинская М.В., Куприянова Н.В., Пovyшшева Л.Г., Преображенская Э.Н., Пчелина Т.М., Столбов Н.М., Суворова Е.Б., Супруненко О.И., Сулова В.В., Устинов Н.В., Устрицкий В.И. & Фефилова Л.А. (2009). Эволюция обстановок осадконакопления Баренцево-Северо-Карского палеобассейна в фанерозое. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. **4** (1), 1–3.
- Горшков С.Г., Алексеев В.Н., Фалеев В.И. (1980). Атлас океанов. Северный Ледовитый океан. М.: Наука, 200 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации, лист S-38-40, масштаб 1:1000000 (1999) Отв. редактор Лопатин Б.Г., Санкт-Петербургская картографическая фабрика ВСЕГЕИ.
- Дубинина Е.О., Коссова С.А., Мирошников А.Ю., Фяйзулина Р.В. (2017) Изотопные (δD , $\delta^{18}O$) параметры и источники опресненных вод Карского моря. *Океанология*. **57**(1), 38–48. DOI: 10.7868/S003015741701004X
- Кораго Е.А., Ковалева Г.Н., Шеколкин Р.А., Ильин В.Ф., Гусев Е.А., Крылов А.А.1, Горбунов Д.А. (2022) Геологическое строение архипелага Новая Земля (Запад Российской Арктики) и особенности тектоники Евразийской Арктики. *Геотектоника*. **2**, 21–57. DOI 10.31857/S0016853X22020035
- Маслов А.В., Кузнецов А.Б., Политова Н.В., Шевченко В.П., Козина Н.В., Новигатский А.Н., Кравчишина М.Д., Алексеева Т.Н. (2020) Распределение редких и рассеянных элементов и изотопный состав Nd, Pb и Sr в поверхностных осадках Баренцева моря. *Геохимия*. **65**(6), 566–582.
- Maslov A.V., Kuznetsov A.B., Politova N.V., Shevchenko V.P., Kozina N.V., Novigatsky A.N., Kravchishina M.D., Alexeeva T.N. (2020) Distribution of trace and rare-earth elements, and Nd, Pb, and Sr isotopes in the surface sediments of the Barents Sea. *Geochem. Int.* **58**(6), 687–703.
- Маслов А.В., Шевченко В.П., Кузнецов А.Б., Штайн Р. (2018) Геохимическая и Sr-Nd-Pb-изотопная характеристика осадочного материала, переносимого дрейфующими льдами Северного Ледовитого океана. *Геохимия*. **8**, 729–744.
- Maslov A.V., Shevchenko V.P., Kuznetsov A.B., Stein R. (2018) Geochemical and Sr–Nd–Pb-isotope characteristics of ice-rafted sediments of the Arctic Ocean. *Geochem. Int.* **58**(8), 751–765.
- Benn D.I., Evans D.J.A. *Glaciers & glaciation*. Routledge, 2014.
- Dutton A., Carlson A.E., Long A.J., Milne G.A., Clark P.U., DeConto R., ... Raymo M.E. (2015). Sea-level rise due to polar ice-sheet mass loss during past warm periods. *Science*. **349**(6244), aaa4019–aaa4019. doi:10.1126/science.aaa4019.
- Dyer B., Austermann J., D’Andrea W.J., Creel R.C., Sandstrom M.R., Cashman M., Rovere A., Raymo M.E. (2021) Sea level trends across the Bahamas constrain peak last interglacial ice melt. *PNAS*. **118**, e2026839118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2026839118>.
- Eisenhauer A., Meyer H., Rachold V., Tütken T., Wiegand B., Hansen B.T., Spielhagen R.F., Lindemann F., Kassens H. (1999) Grain size separation and sediment mixing in Arctic Ocean sediments: evidence from the strontium isotope systematic. *Chemical Geology*. **158**, 173–188. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00026-1)
- Fagel N., Innocent C., Garipey C., Hillaire-Marcel C. (2002) Sources of Labrador Sea sediments since the last glacial maximum inferred from Nd-Pb isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **66**(14), 2569–2581. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00866-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00866-9)
- Gartside M. (1996) Sources et inventaire du plomb anthropique dans les sediments de l’Océan Arctique profond. Département des Sciences de la Terre. Université du Québec à Montréal, Montréal, p. 79.
- Goswami V., Singh S.K., Bhushan R., Rai V.K. (2012), Temporal variations in $^{87}Sr/^{86}Sr$ and ϵ_{Nd} in sediments of the southeastern Arabian Sea: Impact of monsoon and surface water circulation. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **13**, Q01001, doi:10.1029/2011GC003802
- Guo L., Semiletov I., Gustafsson Ö., Ingri J., Andersson P., Dudarev O., White D. (2004) Characterization of Siberian Arctic coastal sediments: Implications for terrestrial organic carbon export. *Global Biogeochemical Cycles*. **18**(1). <https://doi.org/10.1029/2003GB002087>
- Harrison J.C., St-Onge M.R., Petrov O.V., Strelnikov S.I., Lopatin B.G., Wilson F.H., Tella S., Paul D., Lynds T., Shokalsky S.P., Hulst C.K., Bergman S., Jepsen H.F., Solli A. (2011) Geological Survey of Canada, “A” Series Map 2159A, 9 sheets; 1 DVD, <https://doi.org/10.4095/287868>

- IBCAO https://www.gebco.net/data_and_products/gridded_bathymetry_data/arctic_ocean/ (доступ от 31.03.2023)
- Innocent C., Fagel N., Hillaire-Marcel C. (2000) Sm-Nd isotope systematics in deep-sea sediments: Clay-size versus coarser fractions. *Mar. Geol.* **168**, 79–87. doi:10.1016/S0025-3227(00)00052-9
- 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**, 171–188. <https://doi.org/10.1007/BF00307754>
- Lorenz H., Gee D. G., Korago E., Kovaleva G., McClelland W.C., Gilotti J.A., Frei D. (2013) Detrital zircon geochronology of Palaeozoic Novaya Zemlya - a key to understanding the basement of the Barents Shelf. *Terra Nova*. **25**(6), 496–503. doi:10.1111/ter.12064
- Maccali J., Hillaire-Marcel C., Carignan J., Reisberg L.C. (2013) Geochemical signatures of sediments documenting Arctic sea-ice and water mass export through Fram Strait since the Last Glacial Maximum. *Quat. Sci. Rev.* **64**, 136–15. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.10.029>
- Maccali J., Hillaire-Marcel C., Not C. (2018) Radiogenic isotope (Nd, Pb, Sr) signatures of surface and sea ice-transported sediments from the Arctic Ocean under the present interglacial conditions. *Polar Res.* **37**, 1, DOI: 10.1080/17518369.2018.1442982
- McArthur J.M., Howarth R.J., Shields G.A., Zhou Y. (2020) Chapter 7 - Strontium Isotope Stratigraphy, Editor(s): Felix M. Gradstein, James G. Ogg, Mark D. Schmitz, Gabi M. Ogg / *Geologic Time Scale*. Elsevier, 211–238. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00007-3>
- Meyer I., Davies G.R., Stuut J.-B.W. (2011) Grain size control on Sr-Nd isotope provenance studies and impact on paleoclimate reconstructions: An example from deep-sea sediments offshore NW Africa. *Geochim. Geophys. Geosyst.* **12**, Q03005. doi:10.1029/2010GC003355
- Millot R., Allègre C.J., Gaillardet J., Roy S. (2004) Lead isotopic systematics of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crust. *Chem. Geol.* **203**, 75–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.09.002>
- Rusakov V., Kuz'mina T., Borisov A., Gromyak I., Dogadkin D., Romashova T., Solovi'eva G., Lukmanov R. (2022a) A drastic change in glacial dynamics at the beginning of the seventeenth century on Novaya Zemlya coincides in time with the strongest volcanic eruption in Peru and the Great Famine in Russia. *Quat. Res.*, 1–14. <https://doi.org/10.1017/qua.2021.74>
- Rusakov V.Y., Kuz'mina T.G., Krupskaya V.V., Gromyak I.N., Dogadkin D.N., Romashova T.V. (2022b) Holocene history of the eastern side of Novaya Zemlya from glaciomarine sediment records in the Tsvol'ki Fjord. *Boreas*. **51**, 859–876. <https://doi.org/10.1111/bor.12585>
- Rutberg R.L., Goldstein S.L., Hemming S.R., Anderson R.F. (2005) Sr isotope evidence for sources of terrigenous sediment in the southeast Atlantic Ocean: Is there increased available Fe for enhanced glacial productivity? *Paleoceanography*. **20**, PA1018. doi:10.1029/2003PA000999
- Schmitt W. (2007) Application of the Sm-Nd isotope system to the late Quaternary paleoceanography of the Yermak Plateau (Arctic Ocean) (Doctoral dissertation, Imu).
- Stevenson R., Poirier A., Véron A., Carignan J., Hillaire-Marcel C. (2015) Late Eocene to present isotopic (Sr–Nd–Pb) and geochemical evolution of sediments from the Lomonosov Ridge, Arctic Ocean: Implications for continental sources and linkage with the North Atlantic Ocean. *C. R. Geosci.* **347**(5–6), 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.02.008>
- Swärd H., Andersson P., Hilton R., Vogt C., O'Regan M. (2022) Mineral and isotopic (Nd, Sr) signature of fine-grained deglacial and Holocene sediments from the Mackenzie Trough, Arctic Canada. *Arct. Alp. Res.* **54**(1), 346–367. DOI: 10.1080/15230430.2022.2096425
- Taldenkova E. (2023) “Holocene history of the eastern side of Novaya Zemlya from glaciomarine sediment records in the Tsvol'ki Fjord”: Comments. *Boreas*. **52**, 139–144. <https://doi.org/10.1111/bor.12603>
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwells Scientific, Oxford. 312 p.
- Tütken T., Eisenhauer A., Wiegand B., Hansen B.T. (2002) Glacial-interglacial cycles in Sr and Nd isotopic composition of Arctic marine sediments triggered by the Svalbard/Barents Sea ice sheet. *Mar. Geol.* **182**, 351–372.
- Walter H.J., Hegner E., Diekmann B., Kuhn G., Rutgers van der Loeff M.M. (2002) Provenance and transport of terrigenous sediment in the south Atlantic Ocean and their relations to glacial and interglacial cycles: Nd and Sr isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**(22), 3813–3827. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00476-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00476-2)
- 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, Noril'sk area, Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**, 3677–3704. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90149-Q](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90149-Q)

PROVENANCE CHANGES OF THE HOLOCENE DEPOSITS OF OGA AND TSIVOLKI BAYS (NOVAYA ZEMLYA ARCHIPELAGO) ACCORDING TO SR, ND, PB ISOTOPE DATA

I. A. Vishnevskaya^{a,*}, Y. A. Kostitsyn^a, T. G. Okuneva^b, N. G. Soloshenko^b

^a Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI) RAS,
Kosygina str., 19, Moscow, 119991 Russia

^b Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Akademika Vonsovskogo str., 15,
Ekaterinburg, 620016 Russia

*vishnevskaya@geokhi.ru

The paper is devoted to the Sr-, Nd-, Pb-isotope data obtained for two cores of bottom sediments taken in the Oga and Tsvolki bays of the Severny Island of the Novaya Zemlya archipelago. The studied sequence of sediments from Oga Bay has been accumulated over the last thousand years. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio decreases from top to bottom down the section from 0.72225 to 0.71995, the value of ϵ_{Nd} varies from -6.1 to -5.5 . The Pb isotopic composition varies within narrow limits: the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio from 19.107 to 19.139, the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio from 15.632 to 15.635, and the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio from 38.568 to 38.635. A rapid decrease in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio at a relatively stable neodymium and lead isotope composition indicates a change in the source of the clastogenic material. This can be explained by the fact that the material of the destruction of Permian clay shales, and then the Devonian-Silurian sedimentary carbonates, first entered the area of glacier abrasion and further, respectively, into the sedimentation zone.

The sediment column from the Tsvolki Bay was formed over a little more than 10 thousand years. Based on the Sr, Nd, and Pb isotope ratios, these bottom sediments are divided into lower and upper parts: before and after 150 cm (or ~ 3500 years). In the lower part of the column, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio increases from 0.72055 to 0.72580, the value of ϵ_{Nd} remains approximately the same and varies around -8.2 . In the upper part, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio drops to 0.72049 in the near-surface layer; at the same time, the value of ϵ_{Nd} increases to -6.4 . At the boundary of these two units, the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio abruptly changes from about 18.0 in the lower part to 19.3 in the upper part and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ from about 36.5 in the lower part to 38.7 in the upper part of the section. The change in the Sr, Nd, and Pb isotope characteristics is likely a reflection of changes in the composition of the rocks in the area where the basin was removed, which is now being eroded by the glacier.

Comparison with modern sources supplying clastic material to the Kara Sea showed that the material inputs the Oga and Tsvolki bays only from Novaya Zemlya.

Keywords: Strontium, neodymium, lead, glacier, provenance, reconstruction

УДК 550.47

РОЛЬ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ФОРМИРОВАНИИ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ПЕРИОД СНИЖЕНИЯ АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

© 2024 г. Т. И. Моисеенко^а, *, Е. О. Льюмменс^а

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

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

Поступила в редакцию 08.02.2023 г.

После доработки 23.06.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

В статье рассматриваются антропогенные и биогеохимические процессы, которые влияют на формирование вод и донных отложений субарктического озера Имандра. Приведены данные многолетних наблюдений, показывающие изменения химического состава вод в период максимального загрязнения и после снижения антропогенной нагрузки в последние 30 лет. Установлено, что содержание токсичных металлов в воде снизилось, однако вследствие потепления климата увеличилось поступление органического вещества и биогенных элементов, что стимулировало повышение интенсивности продукционных процессов. Обогащение вод в период интенсивного загрязнения тяжелыми металлами привело к их накоплению в донных отложениях (ДО), при этом наиболее высокие концентрации металлов выявлены в поверхностных слоях, которые относятся к современному периоду осадконакопления. Показано развитие в придонных горизонтах бескислородных условий вследствие осаждения и окисления органического вещества, которые приводят к круговороту металлов, препятствующему их захоронению. Рассматриваются физико-химические и биогеохимические процессы, объясняющие диффузию металлов к поверхности донных отложений и формирование аномально высоких концентраций элементов в поверхностных слоях ДО. Высказана гипотеза о появлении начального этапа диагенеза в донных отложениях.

Ключевые слова: донные отложения, биогеохимические процессы, металлы, органическое вещество, осаждение, накопление

DOI: 10.31857/S0016752524010062, **EDN:** MSLQHM

ВВЕДЕНИЕ

Методы геохимической и палеоэкологической реконструкций изменений климата и окружающей среды приобрели высокую значимость в последние годы как основа понимания прошлых и прогноза будущих изменений природы. Донные отложения (ДО) озер содержат информацию о происходящих изменениях климата и окружающей среды в голоцене, их влиянии на водные экосистемы (Batterbee et al., 2002; Моисеенко и др. 2000, 2012; Таций и др., 2020). Опубликована серия книг, освещающая результаты современных палеоэкологических исследований, которые показывают значимость долговременных рядов исследований в арктической зоне и наиболее близко соответствуют задачам палеорекоkonструкций (Dauvalter et al., 2001; Berglund et al., 2003; Marianne et al., 2012). Анализируя слой за слоем геохимический состав ДО с определением возраста слоев ДО, можно восстановить природное

состояние озера и изменения, которые претерпевала природа в последнее столетие в результате изменения климата и антропогенной деятельности.

Водная система на границе раздела водный слой и донные отложения (ДО) представляет собой динамичную систему, где ежеминутно протекают сложные биогеохимические процессы между веществом (элементами) и биотой: взаимодействия (ковариации), адсорбция и десорбция, поглощение и аккумуляция живыми организмами, высвобождение, круговорот в придонных слоях, осаждение и захоронение. Поэтому содержание элементов в ДО интегрально отражает протекающие биогеохимические процессы как в период нарастания потоков загрязнений, так и их снижения (Леонова и др. 2018; Chen et al., 2019; Li, Şengö, 2020; Newsome, 2020).

Наиболее сложным теоретическим вопросом является понимание, каким образом гидрологические и биогеохимические процессы в водах придонных

горизонтов и слоях донных отложений влияют на седиментацию элементов и насколько соответствует тот или иной слой донных отложений конкретному отрезку времени? Если мы имеем дело с кернами льда или глубокими небольшими озерами, то в данных условиях привязка к времени сформированных слоев ДО имеет высокую степень достоверности. Однако в более крупных водных системах необходимо учитывать весь комплекс биогеохимических процессов, которые формируют донные отложения. Ряд работ демонстрируют, что в илах некоторых озер развиваются диагенетические процессы с образованием минералов, преимущественно пирита (Мальцев и др., 2019; Кокрятская и др., 2020; Osleger, 2008; Li, Şengö, 2020; Maltsev и др., 2022).

Целью работы было: 1) проанализировать состояние качества вод и ДО в доиндустриальный период и в периоды нарастания и снижения влияния сточных вод; 2) дать оценку вновь сформированным ДО под воздействием стоков различных производств; 3) обосновать ключевые биогеохимические процессы, определяющие круговорот и седиментацию элементов в ДО в условиях накопленного на дне комплексного загрязнения.

Изменения окружающей среды и климата в арктических регионах происходят в последние годы стремительно и драматично. Известно, что природа Арктики чрезвычайно уязвима к загрязнению окружающей среды в силу низкого уровня массы и энергообменов в холодных широтах и замедленных процессов самоочищения. Одним из наиболее загрязняемых водоемов в арктической зоне было озеро Имандра, на водосборе которого сосредоточены крупные горнодобывающие и металлургические производства. Начиная с 1980-х годов прошлого века проводились эпизодические экспедиции по изучению химического состава вод и содержаний тяжелых металлов в воде и в ДО. С 1990 г. антропогенная нагрузка резко снизилась и качество вод стало восстанавливаться (Моисеенко и др., 2002). Последний более чем 40-летний период изучения озера можно отнести к неэкологическим исследованиям, что позволяет результаты натурных работ соотнести с результатами палеоэкологического анализа.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Водосборная территория озера отличается большим количеством месторождений природных ископаемых, что привело к развитию крупного промышленного комплекса и значительному техногенному воздействию на водоем, которое началось в 1930–1940-е гг. и достигло максимума в 1980-е гг. На восточной части оз. Имандра было открыто уникальное месторождение апатит-нефелиновых руд, по реке Белой с рудника сточные воды стали

попадать непосредственно в озеро, достигая максимума в 70-е гг. XX в. и с последующим снижением в результате введения оборотного водоснабжения и сокращением производства. В северной части озера – Большой Имандры, в 1938 г. был открыт комбинат “Североникель”, сточные воды которого стали поступать в залив Монче. Максимум воздействия комбината пришелся также на 1970–1980 гг. В составе поступающих в озеро сточных вод отмечаются высокие концентрации меди, никеля, нефтепродуктов и других загрязняющих веществ. На самый северный залив озера Куреньга главным образом влиял горно-обогатительный комбинат Оленегорский ГОК (Моисеенко и др., 2002) (рис. 1).

По своим природным характеристикам озеро относилось в олиготрофным водоемам, характеризующимся крайне низким содержанием растворенных солей. Впадение множества незамерзающих горных рек Хибинского массива и Чуна–тундр обеспечивало круглогодичное насыщение вод кислородом (Семенович, 1940).

Нарастание антропогенной нагрузки на озеро Имандра шло с 1940-х гг. прошлого века и достигло максимума к 1980-м гг. Тысячи тонн отходов производства поступали в водоем без должной очистки, что привело к кардинальным изменениям качества вод, донных отложений и всей экосистемы озера. В непосредственной близости к озеру расположены ряд крупных городов, сбрасывающих коммунальные стоки в водоем, к таким городам относятся Мончегорск, Кировск, Апатиты. Наряду с загрязнением вод тяжелыми металлами, взвешенными веществами, антропогенное воздействие оказывали хозяйственно-бытовые стоки городов и поселков, а также аэротехногенное загрязнение водосборов дымовыми выбросами производств. Введение систем очистки сточных вод и оборотного водопользования привело в текущем столетии к значительному снижению техногенного воздействия на озеро. Последние исследования показали, что состояние озера улучшилось, концентрации токсичных металлов в воде значительно снизились, качество вод улучшилось, однако структура экосистемы и биогеохимические циклы изменились по сравнению с природными показателями (Моисеенко, Денисов, 2019).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В основу работы легло обобщение результатов многолетних исследований, которые проводились на озере Имандра с 1978 по 2008 гг. (Моисеенко и др., 2002), а также результаты последней комплексной съемки 2018 г. В этот год были отобраны и проанализированы пробы воды (поверхностный и придонный горизонты), а также колонки ДО на

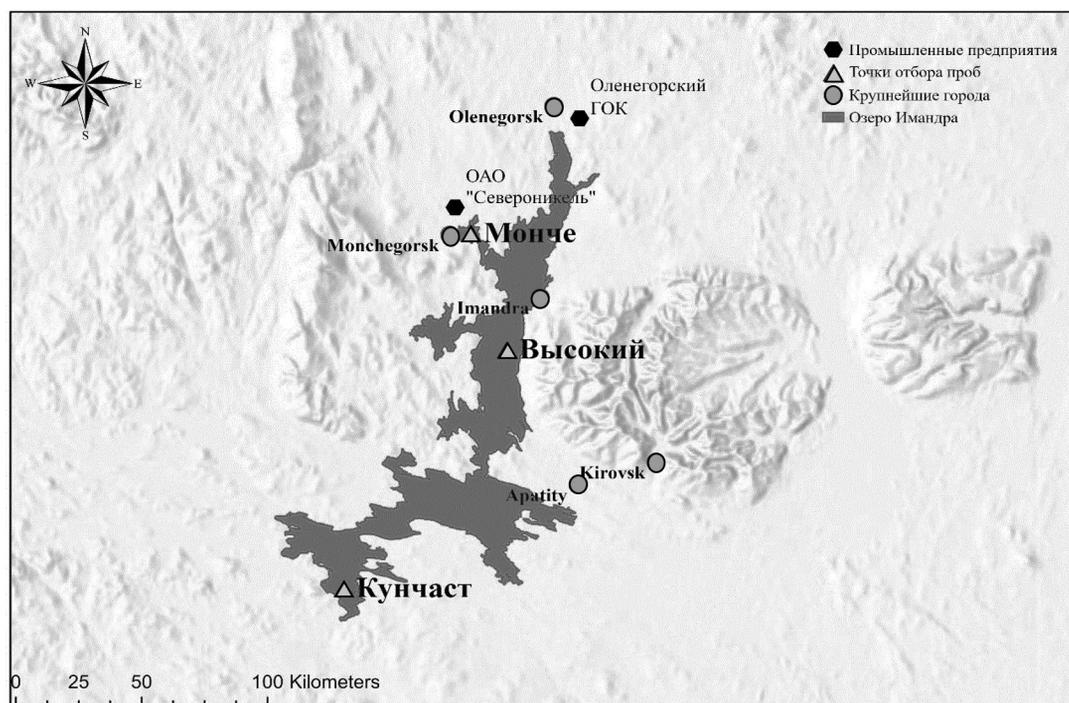


Рис. 1. Озеро Имандра. Крупные города и промышленные предприятия на водосборе.

трех участках озера: в заливе Монче (куда поступали стоки комбината “Североникель”), в центральной части северного плеса, а также в относительно незагрязненной части Имандры.

Химический состав вод. Пробы воды отбирались стандартным батометром с двух горизонтов (поверхностный и придонный) в полиэтиленовые бутылки фирмы Nalgen®, поверхность материала которых не имеет сорбирующих свойств. Бутылки были тщательно очищены в лаборатории и непосредственно перед отбором дважды ополаскивались водой из исследуемого озера. На химический анализ отбирались пробы воды объемом 0.5 л. Дополнительно отбирались пробы воды объемом 20 мл и подкислялись для определения концентраций металлов. Поверхностную воду отбирали с глубины 0.2 м от водной поверхности, придонную воду отбирали 0.5 м от поверхности ДО согласно общепринятым методам. Химические показатели качества воды: рН, электропроводность (χ), Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , щелочность (Alk), Cl^- , цветность (Цв), содержание растворенного органического вещества (РОВ) по перманганатной окисляемости, NH_4^+ , общего азота, PO_4^{3-} , общего фосфора, Si выполнены по единым методикам в Институте Проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН (ИППЭС КНЦ РАН) в соответствии с рекомендациями (Eaton, 1992). Концентрации микроэлементов в подготовленных водных пробах определялись

атомно-абсорбционным методом (GFAAS, model Perkin-Elmer 5000, Corp., Norwalk, USA) с непламенной атомизацией (HGA-400) в лаборатории ИППЭС КНЦ РАН.

Геохимия донных отложений. Для исследования анализировались колонки ДО, отобранных пробоботборником гравитационного типа в 2018 г. Рассмотрены 3 точки на оз. Имандра – 1) залив Монче (Большая Имандра), зона расположения данной точки отбора подвержена влиянию сточных вод комбината “Североникель”; 2) у о. Высокий (Большая Имандра), зона испытывает остаточное влияние медно-никелевого производства “Североникель”, а также стоков железорудного комбината АО “Олкон”; в этой точке может отражаться влияние стоков ПО “Апатит”; 3) залив Кунчаст (Бабинская Имандра), зона с условно фоновым геохимическим состоянием без непосредственного загрязнения от промышленных производств. Высота колонок составила – в т. Монче – 30 см, т. Высокий – 36 см, т. Кунчаст – 15 см.

Послойный анализ геохимического состава донных отложений озер проведен в ГЕОХИ РАН. Пробоподготовка и разложение проводились стандартными методами, содержание элементов в образцах донных отложений после их разложения определялось методом ICP-MS (X-7 ICP-MS Thermo Electron).

Датирование по ^{210}Pb и ^{137}Cs . Для получения средней скорости седиментации было проведено определение активности Pb-210 по длине исследуемой колонки. Как правило, при этом помимо Pb-210 определяют Ra-226 , чтобы учесть долю Pb-210 , находящегося в равновесии с Ra-226 . Определение средних скоростей седиментации донных осадков по методу неравновесного Pb-210 основано на следующих основных положениях: поток избыточного Pb-210 в ДО постоянен (так называемая модель “постоянного потока”); скорость накопления отложений постоянна во времени; активность Pb-210 , обусловленная распадом Ra-226 , не меняется с глубиной.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав воды

На рис. 2 представлены данные по поступлению никеля в составе сточных вод и его содержания в водах озера непосредственно вблизи источника (залив Монче), а также в центральной части Имандры – у острова Высокий (на удалении около 60 км). На основе этих данных были выделены условно два периода времени – индустриальный с 1970-х гг. до начала 2000-х (хотя сброс сточных вод велся и значительно раньше) и современный период 2012–2018 гг. Средние значения параметров для поверхностного и придонного слоев представлены в таблице 1.

Для сравнения были использованы отрывочные данные первых экспедиций (Семенович, 1940), отражающие природные характеристики вод озера, а также из незагрязненных отдаленных неосвоенных участков до 1974 г. (Чижиков, 1980): фоновая

концентрация кальция для оз. Имандра составляла – 1.6–4.0 мг/л, натрия и калия суммарно – 2.5–7.5 мг/л, фосфатов – 4–8 мкг/л, алюминия – 30 мкг/л, железа – 34 мкг/л, марганца – 5.6 мкг/л, растворенного органического вещества (РОВ) – 3–5 мг/л, никеля – 1 мкг/л, меди – 1 мкг/л, цинка – 2 мкг/л.

В период максимальных нагрузок (1970–1990 гг.) со стороны указанных производств химический состав вод сильно видоизменяется в плесе Большая Имандра, максимально в заливе Монче, что закономерно. Если проанализировать содержание металлов в воде, то их концентрации возросли в десятки раз, особенно в придонных горизонтах вод. Сопряженно увеличились концентрации основных ионов минерализации. Прослеживается также нарастание концентраций фосфора (табл. 1).

Снижение сбросов сточных вод 1990–2018 гг. благодаря введению очистных сооружений, а также частичного оборотного использования привели к снижению поступления загрязняющих веществ, особенно тяжелых металлов к современному периоду. Рассмотрим данную тенденцию на примере залива Монче (табл. 1): концентрация фосфора (P) уменьшилась в среднем с 63 до 33 мкг/л, Ni с 53 до 30 мкг/л, цинка с 22 до 2.7 мкг/л, стронция (Sr) с 53 до 38 мкг/л и т.д. Аналогичные изменения показаны и для двух других анализируемых точек (табл. 1). В то же время концентрации основных металлов – Ni, Cu, Pb, Sr повсеместно превышают фоновые показатели, даже в зонах озера, отдаленных от всех производств. Следует подчеркнуть значительное нарастание общих форм фосфора в воде в современный период на фоне снижения их биодоступных форм как признак активации продукционных процессов в озере (Moiseenko, Sharov, 2019).



Рис. 2. Динамика поступления никеля в составе сточных вод и концентрация в воде в зонах отбора проб на озере Имандра (в заливе Монче и у о. Высокий).

Таблица 1. Средние значения химических показателей в воде (числитель – поверхностный слой, знаменатель – придонный слой) в точках отбора проб на озере Имандра

Год	Ca, мг/л	Na, мг/л	P, мкг/л	Al, мкг/л	Fe, мкг/л	POB, мг/л	Mn, мкг/л	Ni, мкг/л	Cu, мкг/л	Zn, мкг/л	Sr, мкг/л	Si, мкг/л
Монче (n = 25)												
1990–2018	<u>3.63</u>	<u>16.2</u>	<u>32.7</u>	<u>27.0</u>	<u>26.0</u>	<u>3.56</u>	<u>13.5</u>	<u>29.6</u>	<u>10.2</u>	<u>2.67</u>	<u>38.0</u>	<u>1.11</u>
	4.29	29.4	51.4	31.4	61.1	3.73	22.2	53.4	15.4	3.21	45.2	1.12
1970–1990	<u>3.61</u>	<u>11.5</u>	<u>62.8</u>	<u>12.0</u>	<u>20.0</u>	<u>3.62</u>	–	<u>53.0</u>	<u>5.20</u>	<u>22.0</u>	<u>53.0</u>	<u>1.08</u>
	3.74	9.45	43.2	12.0	60.0	3.60		71.6	4.80	20.0	49.0	2.24
Высокий (n = 16)												
1990–2018	<u>4.08</u>	<u>15.5</u>	<u>19.0</u>	<u>40.5</u>	<u>2.26</u>	<u>2.87</u>	<u>9.53</u>	<u>14.9</u>	<u>5.52</u>	<u>4.12</u>	<u>65.6</u>	<u>0.36</u>
	4.00	15.7	28.1	64.5	26.7	2.91	15.5	15.2	5.85	2.35	71.2	0.41
1970–1990	<u>4.01</u>	<u>15.1</u>	<u>40.4</u>	<u>25.0</u>	<u>54.7</u>	<u>3.30</u>	–	<u>61.6</u>	<u>2.75</u>	<u>36.0</u>	<u>53.0</u>	<u>0.61</u>
	4.43	15.4	84.6	890	103	3.64		72.0	1.00	165	53.0	0.76
Кунчаст (n = 38)												
1990–2018	<u>3.51</u>	<u>6.32</u>	<u>6.68</u>	<u>24.9</u>	<u>15.8</u>	<u>3.12</u>	<u>1.10</u>	<u>3.05</u>	<u>3.58</u>	<u>4.48</u>	<u>44.2</u>	<u>1.10</u>
	3.40	6.03	5.43	25.4	18.5	3.29	2.45	2.90	2.90	4.56	41.4	1.10
1970–1990	<u>3.45</u>	<u>5.17</u>	<u>21.6</u>	<u>28.0</u>	<u>29.8</u>	<u>3.69</u>	<u>5.50</u>	<u>8.20</u>	<u>2.35</u>	<u>15.5</u>	<u>27.2</u>	<u>1.18</u>
	3.34	5.41	30.4	26.7	28.0	3.57	6.50	10.8	4.40	23.0	24.0	1.33

Химический состав донных отложений

Для каждого из трех рассматриваемых участков озера была определена скорость осадконакопления по результатам изотопного анализа свинца (по Pb-210), и рассчитано количество лет, уходящих на формирование одного сантиметра слоя ДО, для всех пунктов оно составляет 6 лет. Согласно данным расчетам, был определен возраст каждого слоя колонок. Далее по характеру распределения геохимических характеристик по глубине ДО было выделено три основных слоя:

1. Слой (9 см и ниже), соответствующий фоновому периоду, с наименьшим антропогенным воздействием на водоем (примерно до 1960-х гг.);

2. Слой (4–8 см), соответствующий периоду с максимальным техногенным влиянием (1970–2000 гг.);

3. Слой (1–3 см), соответствующий современному периоду (верхний сантиметр колонки, 2001–2018 гг.).

В таблице 2 представлены средние значения, а также минимумы и максимумы геохимических показателей, рассчитанные для трех исследуемых периодов времени по трем станциям отбора колонок донных отложений.

Несмотря на значимое снижение поступления металлов в озеро в составе сточных вод, их содержание в поверхностных слоях ДО возрастает (рис. 3). Наиболее высокие средние концентрации макрокомпонентов – Ca и Na отмечены в ДО о. Высокий, они достигают 16 и 11 мг/г соответственно. Биогенные элементы, среди которых рассматривается преимущественно фосфор, наиболее высокие значения характеризуют точки, расположенные в северной части озера – Большая Имандра (залив Монче), куда непосредственно с промышленными стоками поступали хозяйственные стоки г. Мончегорска. Концентрация фосфора в современный период в ДО достигает 4.9 мг/г, в то время как в точках – залив Кунчаст и у о. Высокий – концентрация этого элемента составляет 1–2 мг/г. Потери при прокаливании (ППП) рассматриваются как признак, косвенно отражающий содержание органического вещества в ДО. Практически в 1.5 раза ППП выше в заливе Монче (до 35%), по сравнению с прочими станциями, как следствие сопутствующего загрязнения хозяйственно-бытовыми стоками. Промышленные стоки становятся причиной сильного возрастания концентрации тяжелых металлов (Ni, Cu, Zn и Pb). Содержание никеля и меди в заливе Монче на порядок выше, чем в двух других колонках ДО из озера Имандра (до 3033 мкг/г и 600 мкг/г соответствен-

Таблица 2. Химические показатели в донных отложениях (числитель – среднее, знаменатель – min-max)

Период	Ca	Na	P	Al	Fe	S	Mn	ППП	Ni	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	La
	мг/г	%	мкг/г	мкг/г	мкг/г	мкг/г	мкг/г	мкг/г	мкг/г						
залив Монче (n = 17)															
2000-2018	14.6	6.92	4.89	34.2	28.8	3.38	6.82	35	3033	600	116	28	31.6	489	72.8
	12.6-16.3	5.62-8.10	3.21-6.10	31.4-36.3	25.9-32.2	2.51-4.40	4.71-10.93	33.0-36.0	838-4560	162-1061	87.4-138	18.7-35.5	26.7-34.2	296-595	56.5-84.2
1970-2000	9.54	7.24	1.95	35.43	62.79	1.53	33.75	27	166	47.3	120	5.11	22	138	43.4
	7.66-10.6	5.12-8.61	1.43-2.28	28.8-39.6	32.3-110	1.38-1.60	5.85-72.0	25.0-33.0	123-205	36.4-59.6	63.6-183	3.52-7.62	17.6-25.3	127-157	35.6-48.3
До 1970-х (фоновый период)	9.25	6.67	2.71	35.25	39.01	1.99	7.75	32.67	72.4	40.7	99.6	5.22	20.5	106	47.4
	8.68-9.67	6.47-7.15	2.48-2.98	32.7-37.6	26.0-67.9	1.33-5.24	1.31-25.9	30.0-38.0	63.0-80.9	35.0-46.3	53.2-161	2.43-7.30	9.3-22.2	96.7-124	38.6-58.9
о. Высокий (n = 20)															
2000-2018	16.4	11.0	2.93	50.5	43.2	1.28	7.84	23.7	789	121	123	14.1	37.9	517	58.3
	11.7-19.5	8.62-12.5	1.51-4.36	46.5-54.5	35.3-50.6	1.16-1.43	2.74-11.3	23.0-24.0	205-1225	48.1-186	107-136	11.2-16.2	33.2-43.3	338-682	70.4-101
1970-2000	10.2	8.82	1.31	40.3	24.4	1.58	1.86	22.4	55.8	31.0	101	16.1	31.3	285	65.9
	9.24-11.2	8.03-9.66	1.17-1.42	30.9-47.7	18.2-29.2	1.40-1.95	1.70-1.98	21.0-24.0	43.3-91.5	29.1-34.8	92.4-113	13.3-18.9	30.8-31.7	268-300	63.5-68.7
До 1970-х (фоновый период)	10.5	9.22	1.45	43.3	31.7	1.20	1.72	19.5	40.6	29.6	106	12.0	30.0	274	64.8
	9.64-11.0	8.71-9.79	1.09-2.44	37.9-48.7	23.6-51.2	1.02-1.42	1.43-2.29	19.0-21.0	37.2-46.5	26.7-36.1	75.5-134	5.82-17.7	27.2-33.6	239-299	59.1-73.0
залив Кунчест (n = 15)															
2000-2018	12.7	9.56	1.7	38.8	55.6	1.15	11.3	21.3	219	125	121	25.3	46.7	174	38.9
	12.2-13.0	9.16-10.3	1.38-2.21	36.2-41.9	45.0-66.3	1.05-1.23	3.37-16.8	20.0-22.0	191-250	19-131	115-130	23.4-28.1	44.3-51.1	171-176	36.2-42.4
1970-2000	12.0	9.83	1.43	41.25	41.2	2.14	1.66	24.4	124	64.7	120	25.6	48.5	155	46.0
	10.6-14.0	8.43-11.6	1.14-1.71	36.2-48.2	38.4-46.0	1.48-2.98	1.40-2.02	22.0-26.0	52.9-226	404-106	107-131	14.9-36.9	39.5-59.2	1301-190	44.6-47.4
До 1970-х (фоновый период)	11.5	9.44	1.62	40.29	36.6	1.23	1.41	28.4	52.2	40.3	93.5	11.4	43.1	143	46.6
	10.7-12.3	8.86-10.0	1.16-2.39	36.5-43.5	34.1-38.0	1.11-1.41	1.35-1.54	28.0-29.0	51.2-53.9	38.9-42.0	78.9-102	7.57-18.6	41.8-43.9	129-154	45.0-48.0

но), а свинца в 1.5–2 раза (до 28 мкг/г). Промышленным стокам сопутствуют высокие содержания серы (3.4 мг/г), которые также распространяются со стоками к-та “Североникель”.

Редкоземельные металлы, лантаноиды и стронций высоки в точке — о. Высокий, максимум концентрация Sr — 517 мкг/г, La — 58.3 мкг/г, Се — 202 мкг/г, как следствие распространения отходов переработки апатитнефелиновых отходов ПО “Апатит”.

Также была рассмотрена вертикальная изменчивость макрокомпонентов и микрокомпонентов. На графиках (рис. 3) представлены данные таблицы 2, отражающие средние концентрации химических показателей в до- и постиндустриальные периоды. Для доиндустриального периода взяты слои колонки ДО с глубины более 7–8 см (которые мы относим к периоду времени ранее 1970-х гг. Эти концентрации элементов в ДО мы считаем условно фоновыми, следовательно, в постиндустриальный период сформировались верхние 6–7 см колонки, отнесенные к 1970–2010 гг.

В заливе Монче выявляется тенденция нарастания содержания металлов Ni и Cu к поверхностным слоям ДО (рис. 3). Концентрации остальных элементов представлены в таблице 2 по выделенным периодам. Рост концентраций ТМ, фосфорных соединений, редкоземельных металлов главным образом связан с деятельностью комбината “ПО Апатит”, увеличение концентраций тяжелых металлов — Ni и Cu связано со сбросом сточных вод к-та “Североникель”, Fe и Mn поступают в северную часть озера со стоками железорудного производства “Олкон”.

Весь комплекс воздействий привел к кардинальным изменениям состава донных отложений. Несмотря на то, что последние 30 лет содержание металлов в водах озера снизилось, этот феномен не отразился на состоянии ДО. Концентрация Ni выросла с 72.4 до 3033 мкг/г в настоящее время (увеличение более чем в 40 раз), содержание Cu изменилось с 40.7 до 600 мкг/г, концентрации лантаноидов выросли в среднем на 20%, стронция — в 2 раза, а фосфора — в 3 раза. Сохраняются высокие концентрации Zn, Sr и др. в приповерхностном слое (который был отнесен к 2012–2018 гг.), особенно в центральной части загрязняемого плеса.

В ДО, отобранных в точке о. Высокий, тенденция увеличения концентраций веществ аналогична ранее рассмотренной в заливе Монче. Главным образом на порядок возрастает содержание Ni, Cu, Mn, Zn. Влияние стоков Североникеля в данной части Большой Иmandры снижается, поэтому значения ряда загрязняющих веществ, которые поступают со стоками комбината, более низкие (в частности, Al, Fe, Mn).

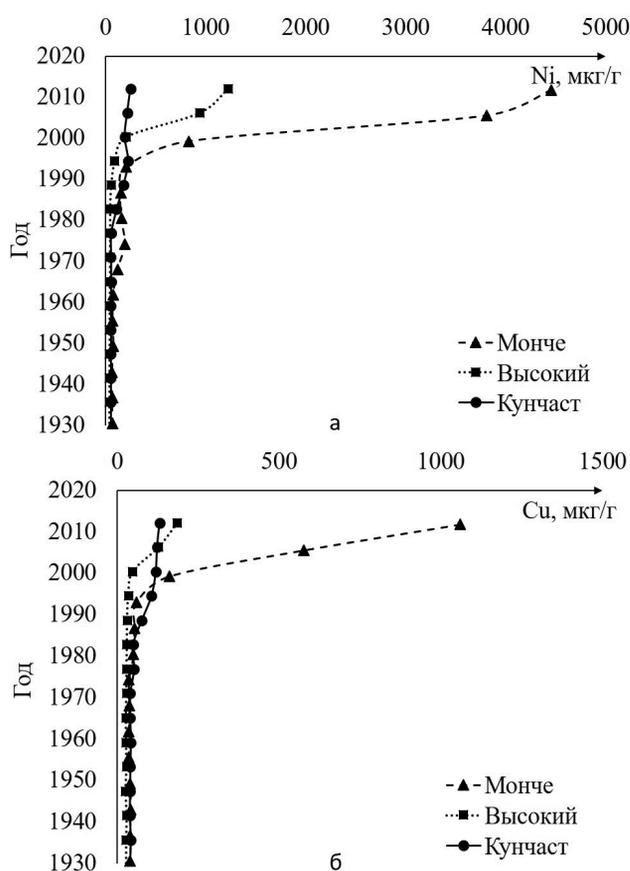


Рис. 3. Содержание никеля (а), меди (б) в колонках донных отложений, отобранных на оз. Иmandра.

В Бабинской Иmandре, к которой относится третья рассматриваемая станция отбора колонки донных отложений — залив Кунчаст, отсутствует прямое загрязнение сточными водами с промышленных предприятий. Однако концентрации в постиндустриальный период не соответствуют фоновым значениям, и в большей части концентрации металлов повышенные. Объяснить это можно переносом загрязнителей в виде аэрозолей, т.е. аэротехногенным загрязнением, поскольку вся территория водосбора была подвержена влиянию дымовых выбросов к-та “Североникель”.

ОБСУЖДЕНИЕ

Биогеохимические процессы, определяющие круговорот и седиментацию элементов

Поступающие в водоем элементы осаждаются на дно из года в год. Датирование ДО позволяет определить временной отрезок времени, в который происходила седиментация вещества. Придонные слои вод и сформированные относительно недавние ДО

Таблица 3. Корреляционная матрица элементов в ДО доиндустриального периода (до 1970-х), отобранных на точке у о. Высокий

$\frac{6-36}{\text{см}}$	Ca	Na	P	S	Al	Fe	Mn	ППП	Ni	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	La	Ce
Ca																
Na	0.57															
P	0.27	-0.10														
S	-0.40	-0.23	0.13													
Al	0.38	0.49	0.00	0.09												
Fe	0.46	-0.04	-0.10	-0.13	0.30											
Mn	0.21	-0.10	-0.39	0.18	0.34	0.82										
ППП	-0.52	-0.16	-0.33	0.82	0.13	0.08	0.43									
Ni	0.27	-0.26	0.19	0.37	-0.03	0.53	0.66	0.29								
Cu	0.51	0.06	0.13	-0.30	0.01	0.29	0.18	-0.42	0.30							
Zn	0.57	0.09	0.25	-0.08	0.60	0.50	0.41	-0.23	0.38	0.62						
Pb	-0.07	0.02	-0.51	0.39	0.53	0.29	0.62	0.59	0.28	-0.13	0.37					
Rb	0.49	0.36	0.10	0.04	0.34	0.27	0.29	-0.04	0.40	0.77	0.69	0.25				
Sr	0.42	0.44	0.07	0.11	0.74	0.24	0.34	0.11	0.19	0.28	0.68	0.49	0.71			
La	-0.10	0.28	0.09	0.34	0.50	-0.17	0.03	0.37	0.05	0.13	0.28	0.29	0.57	0.71		
Ce	-0.02	0.32	0.04	0.35	0.68	-0.10	0.17	0.36	0.05	0.02	0.33	0.41	0.47	0.80	0.92	

Таблица 4. Корреляционная матрица элементов в ДО индустриального периода (после 1970-х), отобранных на точке у о. Высокий

$\frac{0-6}{\text{см}}$	Ca	Na	P	S	Al	Fe	Mn	ППП	Ni	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	La	Ce
Ca																
Na	0.95															
P	0.96	0.87														
S	-0.67	-0.73	-0.69													
Al	0.79	0.83	0.63	-0.51												
Fe	0.91	0.90	0.77	-0.57	0.93											
Mn	0.99	0.93	0.97	-0.67	0.69	0.86										
ППП	0.00	-0.05	-0.21	0.44	0.24	0.32	-0.03									
Ni	0.99	0.91	0.98	-0.65	0.68	0.85	1.00	-0.03								
Cu	0.98	0.88	0.99	-0.65	0.65	0.81	0.99	-0.10	0.99							
Zn	0.94	0.93	0.93	-0.82	0.80	0.84	0.90	-0.25	0.90	0.90						
Pb	-0.70	-0.83	-0.48	0.37	-0.83	-0.85	-0.64	-0.37	-0.61	-0.53	-0.61					
Rb	0.95	0.82	0.99	-0.64	0.61	0.76	0.96	-0.15	0.97	0.99	0.89	-0.43				
Sr	0.97	0.87	0.99	-0.65	0.64	0.81	0.99	-0.09	0.99	1.00	0.90	-0.52	0.99			
La	0.96	0.85	0.99	-0.65	0.66	0.80	0.97	-0.13	0.98	0.99	0.91	-0.48	1.00	0.99		
Ce	0.97	0.86	0.99	-0.63	0.70	0.83	0.97	-0.09	0.98	0.99	0.92	-0.51	0.99	0.99	1.00	

подвержены биогеохимическим пертурбациям, что затрудняет точность определения скоростей осадконакопления элементов или веществ. В процессе поступления сточных вод формируется новая неравновесная физико-химическая система, обогащенная минеральными частицами, растворенными металлами, органическим веществом и живыми организмами, их останками (бактерии, фитопланктон и др.), которые осаждаются в придонные горизонты вод (Li, Sengog, 2020).

На рисунке 3 отражено общее нарастание содержания металлов в колонках ДО в трех точках, которые были обследованы. На всех исследованных участках отмечается резкое нарастание содержания основных металлов загрязнения Ni и Cu в верхнем 3-см слое осадка, несмотря на снижение концентраций металлов в водной среде последние 30 лет. Если скорость седиментации 1.6 мм в год и выше, то за последние 30 лет должно накопиться более 5 см осадка ДО, в которых можно было бы ожидать уменьшение концентраций металлов благодаря снижению их поступления в озеро. Однако это не наблюдается, что свидетельствует о сложных биогеохимических процессах на границе: придонная вода – ДО, которые приводят к диффузии элементов из более глубоких слоев ДО к их поверхности. В случае озера Имандра мы видим динамичную систему, в которой отражается огромный комплекс биогеохимических процессов: 1) седиментация и адсорбция, которая определяет ковариационное поведение элементов; 2) редокс-цикл элементов вследствие изменения окислительно-восстановительных условий в поверхностных горизонтах ДО и придонных вод; 3) биогеохимические процессы вследствие как микробной окислительно-восстановительной деятельности, так и отложения останков организмов планктона (фито- и зоо-) и донных беспозвоночных.

Ковариационная седиментация элементов. Анализ корреляционных матриц сопряжения металлов в процессе седиментации показан на примере колонки донных отложений, отобранных у о. Высокий (табл. 3 и 4). В природном состоянии воды озера являлись ультрапресными и озеро – олиготрофным. Седиментация и формирование ДО произошло преимущественно за счет процессов естественного химического выветривания горных пород. Восточное побережье озера Имандра представлено апатитонэфелиновыми сиенитами, слагающими Хибинский горный массив. Корреляционная матрица элементов в ДО доиндустриального периода отражает сопряженное выветривание редкоземельных элементов из щелочных массивов Хибинских гор (табл. 3). На западном побережье развиты трудно-выветриваемые горные породы, в природном состоянии ДО не отражают особенности их влияния.

Содержания фосфора и органического вещества низкие – воды были ультраолиготрофными, что типично для глубоких арктических озер. Следует отметить важную особенность – в озеро впадал ряд горных рек, которые обеспечивали хороший круглогодичный кислородный режим в озере до дна (Семенович, 1940; Чижиков, 1980).

Кардинально меняются условия формирования слоя ДО в поверхностных слоях на глубине 0–6 см (табл. 4). Корреляционная матрица отражает сопряженное поведение (ковариацию) осаждающихся в ДО элементов вследствие комплексного влияния стоков комбината «Североникель», Оленегорского железорудного комбината и стоков хвостохранилищ ПО «Апатит» в период вовлечения озера в хозяйственную деятельность последних десятилетий. В первую очередь, основные катионы (кальций и натрий) показывают ковариацию со всеми рассмотренными металлами. Согласно работам, проводимым с целью изучения качества вод (Моисеенко и др., 2002), и в наших таблицах 1 и 2 показано, что общая минерализация вод и содержание серы в период интенсивного загрязнения увеличилась в 3–4 раза и свидетельствует о едином источнике поступления элементов со сточными водами.

Наиболее тесная положительная корреляция наблюдается между Ni и Cu, а также редкоземельными металлами. Обратная корреляция между большой группой элементов (Fe, Mn, Pb) указывает на другие процессы на границе водораздела: придонные воды – ДО (табл. 4). С поведением этой группы элементов сопряжено и поведение S. Это не только свидетельствует о сопряженной их седиментации, но и доказывает появление биогеохимических процессов, препятствующих захоронению этих элементов по сравнению с доиндустриальным периодом. Если мы вернемся к рассмотрению графика (рис. 3) и таблицы 2 содержания металлов в донных отложениях к поверхности, то очевидно, что несмотря на снижение сброса сточных вод и снижение содержания металлов в воде озера в последние 30 лет, эти процессы не находят отражение – концентрации металлов в поверхностных слоях ДО наиболее высокие.

Для понимания развития биогеохимических циклов в придонных горизонтах остановимся на характеристике изменчивости содержаний органического вещества и показателей биопродуктивности озера, а также на динамике кислородного режима в придонных слоях воды и донных отложениях. Если в природном состоянии северный плес озера Имандра характеризовался хорошим круглогодичным насыщением вод кислородом, включая придонные горизонты вод, то в период загрязнения сброс хозяйственно-бытовых сточных вод совместно с потеплением климата привел к повышению

скорости продукции и эвтрофированию северной части водоема и, соответственно, накоплению органического вещества. Было доказано развитие кислородного дефицита в придонных горизонтах вод. Граница оксиклина была динамичной: в зимний период выявлялась в толще воды, в летний – опускалась в донные отложения (Моисеенко и др., 2002).

Редокс-цикл элементов и ранний диагенез. Первые исследования на озере Имандра (Чижиков, 1980) выявили образования железомарганцевых конкреций в северной части озера. Процессы совместного накопления минералов Fe и Mn (гематита, гидрогематита, гетита, пиролюзита, вернадита и т.д.) в донных отложениях часто наблюдаются на кислородных геохимических барьерах, где отмечается резкое увеличение Eh среды при резкой смене восстановительных условий на окислительные. Показано, что в илах озер, богатых подвижными Fe и Mn, часто возникает глеевая обстановка, вызванная расходом свободного кислорода на окисление органических соединений. Вся площадь контакта такого ила и вышерасположенных вод со свободным кислородом представляет собой кислородный барьер, где происходит совместное накопление минералов Fe и Mn (Ильяшук, 2001).

В работе Даувальтера В.А. (2020) показано формирование в поверхностных слоях донных отложений водоемов высоких концентраций ТМ (Ni, Cu, Co, Cd, Pb, As, Hg, Fe, Mn), превышающих фоновые содержания в десятки раз, которые преимущественно были связаны с органическими лигандами. Феномен редокс-цикла широко известен, он возникает в природных горизонтах озер, обогащенных органическим веществом и при отсутствии кислорода, включая озеро Имандра (Hongve, 1997; Moiseenko et al., 1997; Newsome et al., 2020). Было показано, что наряду с Mn и Fe в этот процесс вовлекается большая группа микроэлементов, включая Ni, Cu, Co, Cd, Pb, As, Hg.

Мальцевым и др. (2019) в органогенных осадках (сапропелях) озер Западной Сибири был выявлен восстановительный тип диагенеза, в ходе которого происходит деструкция органического вещества, трансформация химического состава поровых вод и образование аутигенных минералов. Было доказано, что в верхних интервалах сапропелей органическое вещество подвержено глубокому процессам трансформации и существенно отличается по составу от таковых останков живых организмов. Установлено уменьшение осадка по глубине разреза концентраций SO_4^{2-} , Fe^{2+} в поровых водах. Сравнительный анализ показал, что в сапропелях озер юга Западной Сибири в отличие от озер Прибайкалья наблюдается более интенсивный процесс сульфатредукции, который может зависеть как от

вещественного состава органического вещества, так и от количества SO_4^{2-} в поровых водах (Леонова и др., 2018). Диагенетические преобразования устанавлены на примере озера Духовое (северная часть водосбора оз. Байкал) вследствие влияния механических, биохимических, микробиологических и физико-химических процессов в органогенных донных отложениях, которые привели к трансформации состава элементов. Граница между окислительными и восстановительными условиями в этом озере находится на глубине 167 см в сапропелевом керне. Изменение условий формирует геохимический барьер в ДО и контролирует образование вторичных фаз (органоминеральные комплексы, диатомит, пирит, вивианит, карбонаты и др.), а также процессы накопления и выщелачивания химических элементов.

В придонных горизонтах озера Имандра свободный кислород вод расходуется на окисление органического вещества, появляется граница оксиклина, которая может быть достаточно динамичной в зависимости от сезона года и поступления органического вещества. Водная среда ниже границы оксиклина или в иловых водах из окислительной превращается в восстановительную. Осаждающиеся металлы и органическое вещество поглощают свободный кислород иловой воды, после чего начинается редукция окислов Fe^{3+} , Mn^{4+} , V^{5+} и др., а также SO_4^{2-} . Органическое вещество, разлагаясь, частично переходит в газы (CO_2 , NH_3 , H_2S , N_2 , CH_4), водорастворимые соединения, накапливающиеся в воде, превращаются в более устойчивые соединения, сохраняющиеся в твердой фазе осадка. Таким образом, в придонных горизонтах изменяются биогеохимические процессы, которые отличаются по условиям водной толщи или ДО исторически сформированного озера. В работе (Moiseenko, 1999) впервые было показано, что в этот круговорот вовлекается большая группа элементов. Уточняем, что граница оксиклина динамична и может опускаться на некоторую глубину ДО в летний период, где происходит диффузия металлов к поверхности и при переходе в зоны с высокими концентрациями кислорода они осаждаются на поверхность. Этим процессом можно объяснить формирование наиболее высоких концентраций элементов загрязнения в поверхностных слоях ДО при значимом снижении их поступления в озеро, т.е. диффузией из более глубоких загрязненных слоев. В работе (Мальцев и др., 2018) на примере оз. Котокель в раннем диагенезе ДО озера показано, как изменяются физико-химические свойства поровых вод: в первую очередь происходит снижение значений Eh и концентраций SO_4^{2-} , $\text{C}_{\text{орг}}$ и рост HCO_3^- , что влияет на распределение химических элементов, имеющих переменную валентность (Fe, Mn и S). По мнению авторов, падение концентраций Fe^{2+} , SO_4^{2-} и рост восстановленных форм серы

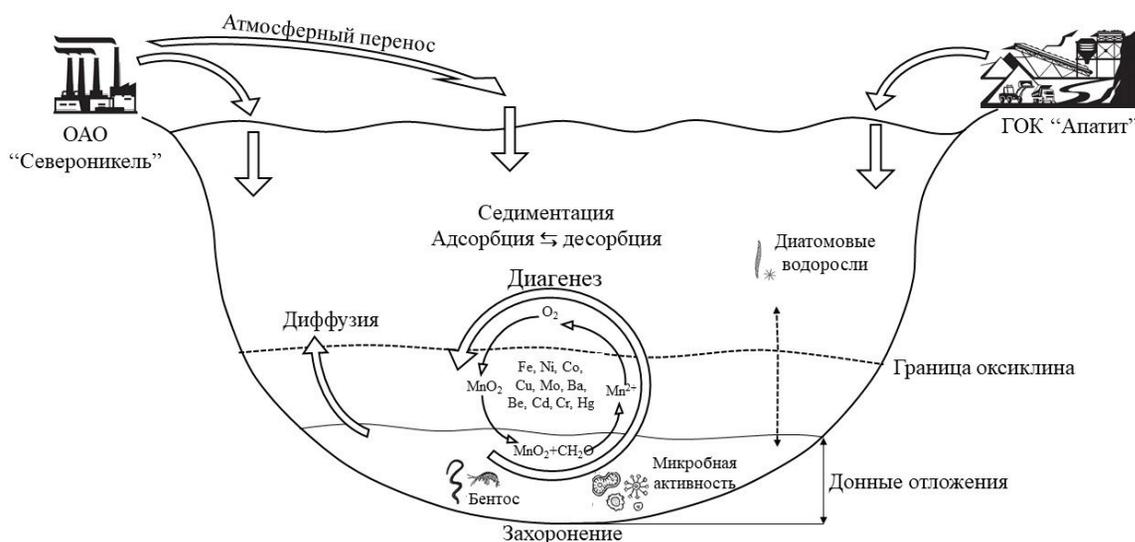


Рис. 4. Схематическое изображение ключевых биогеохимических процессов в исторически загрязненном озере Имандра.

S (II) в центральной части может диагностировать начало активного процесса сульфатредукции и образование пирита.

В работе (Matisoff, Carson, 2014) на примере озера Эри показано, что осаждение марганца в бескислородных условиях, по-видимому, регулируется другим процессом, а именно: соосаждением карбоната и фосфата. При смещении границы оксиклина в ДО происходит осаждение из иловой воды тех комбинаций ионов, каковые пересыщают ее. Обмен веществ захватывает осадок на глубину 1–6 мм. Данный процесс также хорошо представлен в работе на примере озера Виннипег (Matisoff et al., 2017) как ранний диагенез. Во многом седиментация металлов в донные отложения контролируется многокомпонентной диффузией, а также сложным взаимодействием в окислительно-восстановительной среде (с участием микробного сообщества), которая определяет диффузионный перенос тяжелых металлов на поверхность ДО озера.

Результаты исследования Li and Şengör (2020) показывают, что диффузия для всех видов ДО протекает неравномерно по площади, поэтому ее вклад в формирование новейших донных отложений может быть недооценен в отношении подвижности тяжелых металлов. Количество биогенных веществ, доставляемых в толщу воды путем разложения органических веществ и останков организмов, указывает на то, что ресуспензионные процессы являются дополнительным источником фосфорной нагрузки, которая сопоставима с притоком P с водосбора. В наших исследованиях сложно оценить объемы внутренней нагрузки тяжелых металлов и фосфора

на дальнейшее развитие озера, однако очевидно, что таковая есть.

Роль биоты в перемешивании и изменении окислительно-восстановительных условий. В работе Li & Şengör (2020) продемонстрировано, что в процессах диффузии металлов из глубинных ДО участвует микробное сообщество, в частности, Fe-редукторы и сульфатредуцирующие бактерии. На примере озера Виннипег (Matisoff et al., 2017) показано, что поступление биогенных элементов и распад органического вещества на дне приводит к тому, что большая часть (95–99%) взвешенного осаждающегося материала диффундирует из ДО к их поверхности. При этом фосфор истощается в бескислородной зоне в периоды значительного осаждения гидроксида железа (Chen et al., 2019). Поэтому в озере Имандра мы не наблюдаем накопления фосфора в ДО.

Основная роль в диагенетических преобразованиях органического вещества донных осадков озер принадлежит разным группам микроорганизмов, прежде всего гетеротрофным, аммонифицирующим и сульфатредуцирующим бактериям, как указано во многих работах (Мальцев и др., 2018; Chen et al., 2019; Li, Şengör, 2020). Установлено уменьшение осадка по глубине разреза концентраций SO_4^{2-} , Fe^{2+} в поровых водах в результате бактериальной сульфатредукции и увеличение в твердой фазе осадка восстановленных форм серы и железа. Например, в сапропелях озер юга Западной Сибири наблюдается более интенсивный процесс сульфатредукции, который может зависеть как от вещественного состава органического вещества, так и от количества SO_4^{2-} в поровых водах.

Нельзя недооценивать роль и донных беспозвоночных. В озере Имандра в период интенсивного загрязнения формировались своеобразные сообщества из монокультур бентосных организмов, устойчивых к действию загрязнения. В зоне распространения мелкодисперсных взвесей со стоками ПО «Апатит» наблюдается высокая численность олигохет рода *Tubificidae*, в зоне влияния стоков медно-никелевой индустрии – высокая численность устойчивых к действию тяжелых металлов личинок рода *Chironomus*. Высокие биомассы этих организмов превышали природные показатели ($\text{г}/\text{м}^2$) в 100 и 10 раз соответственно (Moiseenko, Sharov, 2019). Эти сообщества привлекали рыб на высококормные участки. Их отмирание приводило к дополнительному обогащению вод и донных отложений органическим веществом.

Нарастающее содержание тяжелых металлов в поверхностных слоях свидетельствует о раннем диагенезе и формировании ДО с новыми свойствами. Если мы вернемся к рассмотрению графика (рис. 3) и таблицы 2, то очевидно, что, несмотря на снижение сброса сточных вод, в поверхностных слоях ДО сохраняются высокие концентрации элементов. Ряд работ (Li, Şengör, 2020; Chen et al., 2019; Мальцев и др., 2018; Matisoff et al., 2017) в загрязненных озерах показывают, что сформированные ДО могут быть источником внутренней нагрузки в течение нескольких десятилетий, биогеохимические процессы и вновь сформированные ДО могут задержать восстановительную реакцию озера на внешнее снижение поступления загрязняющих веществ. Анализ собственных данных и научной литературы позволяет предположить, что техногенные загрязнения и вновь сформированные илы с высоким содержанием металлов приводят к их диагенетическим преобразованиям. На рисунке 4 показана схема круговорота металлов в загрязняемом озере, которые могут создавать внутреннюю нагрузку при снижении сброса сточных вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В многолетнем ряду исследований установлено, что в ответ на снижение антропогенной нагрузки в течение последних 30 лет содержание металлов в воде снизилось, особенно Ni и Cu, как следствие снижения поступления стоков комбинатов Североникель. Качество воды озера как в поверхностных, так и придонных слоях улучшилось по концентрациям тяжелых металлов. Вследствие поступления коммунальных сточных вод и потепления климата экосистема озера претерпела кардинальные изменения в сторону увеличения ее продуктивности. Возросло содержание биогенных элементов на фоне снижения их биодоступных форм, что сви-

детельствует об их поглощении в продукционных процессах. Снижение содержаний кремния является следствием его поглощения интенсивно развивающейся диатомовой флорой в районе о. Высокий, которая доминирует в планктонных сообществах открытых плесов.

Обогащение донных отложений в период интенсивного загрязнения тяжелыми металлами привело к их накоплению в ДО, самые высокие концентрации токсичных металлов характеризуют поверхностные слои ДО. Сформированный поверхностный слой ДО характеризуется тесной ковариацией между осажденными элементами загрязнения, что делает его резко отличным по содержанию элементов от природных ДО.

Комплекс физико-химических и биогеохимических процессов в ДО объясняет механизм формирования их поверхностных слоев, резко отличных от природных. В придонных горизонтах в зимний период появляются бескислородные условия под влиянием осаждения и окисления органического вещества. В бескислородных условиях вследствие окисления органического вещества происходит восстановление Fe, Mn и S, которые вовлекают в редокс-цикл большую группу металлов. Вследствие совместного круговорота и диффузии к поверхности ДО ряда металлов, в частности элементов загрязнения Ni и Cu, формируются ДО с высоким содержанием опасных токсичных элементов. Большую роль в круговороте элементов играет микробное и бентосное сообщество. Выявленные процессы в ДО характеризуют начальную стадию диагенеза в техногенных илах.

Авторы выражают искреннюю благодарность рецензентам и научному редактору Бугаевой Татьяне Николаевне.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Даувальтер В.А. (2020) Геохимия озер в зоне влияния Арктического железорудного предприятия. *Геохимия*. **65**(8), 797–810.
- Dauvalter V.A. (2020) Geochemistry of Lakes in a Zone Impacted by an Arctic Iron-Producing Enterprise. *Geochem. Int.* **58**(8), 933–946.
- Ильяшук Б.П. (2001) Железомарганцевые конкреции в грунтах озера как фактор, ограничивающий развитие сообществ зообентоса. *Экология*. (6), 478–480.
- Кокрятская Н.М., Шевченко В.П., Титова К.В., Вахрамеева Е.А., Алиев Р.А., Григорьев В.А., Савельева Л.А., Максимова Ф.Е., Кузнецов В.Ю. (2020) Ранний диагенез донных осадков пресноводных озер острова Вайгач. *Проблемы Арктики и Антарктики* **66**(4), 534–554.

- Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Меленевский В.Н., Мирошниченко Л.В., Кондратьева Л.М., Бобров В.А. (2018) Геохимия диагенеза органогенных осадков на примере малых озер Юга Западной Сибири и Прибайкалья. *Геохимия*. **56**(4), 363–382.
- Leonova G.A., Mal'tsev A.E., Miroshnichenko L.V., Bobrov V.A., Melenevskii V.N., Kondrat'eva L.M. (2018) Geochemistry of diagenesis of organogenic sediments: an example of small lakes in Southern West Siberia and Western Baikal area *Geochem. Int.* **56**(4), 344–361.
- Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К. (2019) Геохимия сапропелей голоценовых разрезов из малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья. Новосибирск: Академическое издательство "Гео", 444 с.
- Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Восель Ю.С., Шавекин А.С. (2018) Fe, Mn, N, S. Как геохимические индикаторы диагенеза (на примере донных отложений оз. Котокель, Восточное Прибайкалье). *Материалы IX Сибирской конференции молодых ученых по наукам о Земле*. Новосибирск: ИПЦ НГУ, 740 с.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер Т.И., Родюшкин Т.И. (1997) Геохимическая миграция элементов в субарктическом озере (на примере озера Имандра). Апатиты: Изд-во Кольск. науч. центра РАН, 127 с.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Ильяшук Б.П., Каган Л.Я., Ильяшук Е.А. (2000) Палеоэкологическая реконструкция антропогенной нагрузки. *ДАН*, **370**(1), 115–118.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Л.И., Сандмиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шаров А. Н., Шарова Ю.Н., Королева И.Н. (2002) Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. М.: Наука (СПб.: Тип. Наука), 402 с.
- Моисеенко Т.И., Денисов Д.Б. (2019) Возможно ли восстановление озерной арктической экосистемы после длительного загрязнения? *Арктика: экология и экономика* **4**(36), 16–25.
- Моисеенко Т.И., Разумовский Л.В., Гашкина Н.А., Шевченко А.В., Разумовский В.Л., Машуков А.С., Хорошавин В.Ю. (2012) Палеоэкологические исследования горных озер. *Водные ресурсы*. **39**(5), 543–557.
- Семенович Н.И. (1940) Гидрологические исследования озера Имандра в 1930 г. (1940) Материалы к изучению водоемов Кольского полуострова. Рукопись. Фонды КНЦ АН СССР. Апатиты. **1**, 406 с.
- Таций Ю.Г., Моисеенко Т.И., Разумовский Л.В., Борисов А.П., Хорошавин В.Ю., Баранов Д.Ю. (2020). Донные отложения арктических озер Западной Сибири как индикаторы изменений окружающей среды. *Геохимия*. **65**(4), 362–378.
- Tatsii Y.G., Moiseenko T.I., Borisov A.P., Baranov D.Y., Razumovskii L.V., Khoroshavin V.Y. (2020) Bottom sediments of the West Siberian arctic lakes as indicators of environmental changes. *Geochem. Int.* **58**(4), 408–422.
- Чижигов В.В. (1980) Гидрохимия и донные отложения озера Имандра. Экосистема озера Имандра под влиянием техногенного загрязнения. Апатиты, 24–67.
- Battarbee R.W., Thompson R., Catalan J., Grytnes J.-A. & Birks H.J.B. (2002) Climate variability and ecosystem dynamics of remote alpine and arctic lakes: the MOLAR project. *J. Paleolimnology*. **28**, 1–6.
- Berglund B.E. (2003) Handbook of Holocene: Palaeoecology and Palaeohydrology. The Blackburn Press, 869 pp.
- Chen M., Ding S., Wu Y., Fan X., Jin Z., Tsang D. C. W., Wang Y., Zhang C. (2019). Phosphorus mobilization in lake sediments: Experimental evidence of strong control by iron and negligible influences of manganese redox reactions. *Environmental Pollution*. **246**, 472–481.
- Dauvalter V., Moiseenko T., Kagan L. (2001) Global change in response to tendency to acidification of subarctic mountain lakes. Visconti G. et al. (eds.) Global Change and Protected Areas. Advances in Global Change Research, **9**. Springer, Dordrecht. 187–194.
- Eaton A., Arnold E., Archie A.E., Rice E.W., Clesceri L.S. (1992) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th edn; American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.
- Hongve D. (1997) Cycling of iron, manganese, and phosphate in a meromictic lake. *Limnol Oecogr.* **42**(4), 635–647.
- Li J., Şengör S.S. (2020) Biogeochemical cycling of heavy metals in lake sediments: impact of multispecies diffusion and electrostatic effects. *Comput Geosci* **24**, 1463–1482.
- Maltsev A., Safonov A., Leonova G., Krivonogov S. (2022). Role of microorganisms in destruction of organic matter and processes of diagenetic mineral formation in the sediments of Western Siberia lakes. Conference: Water and environmental problems of Siberia and Central Asia: Russia, Barnaul, Institute for water and environmental problems.
- Marianne R.P., Douglas S.V., Smol J.P., Leonova G.A., Bobrov V.A. (2012) Long-term Environmental Change in Arctic and Antarctic Lakes Geochemical Role of Plankton from Continental Water Bodies of Siberia in Accumulation and Bio-Sedimentation of Trace Elements. Geo: Novosibirsk, 308 pp.
- Matisoff G., Carson M.L. (2014) Sediment resuspension in the Lake Erie nearshore. *Journal of Great Lakes Research*. **40**(3), 532–540.
- Matisoff G., Watson S.B., Guo J., Duewiger A., Steely R. (2017). Sediment and nutrient distribution and resuspension in Lake Winnipeg. *Science of The Total Environment* **575**, 173–186.
- Moiseenko T.I. (1999). A fate of metals in Arctic surface waters. Method for defining critical levels. *Sci. Tot. Environ.* **236**, 19–39.
- Moiseenko T., Sharov A. (2019) Large Russian lakes Ladoga, Onega, and Imandra under strong pollution and in the period of revitalization: a review. *Geosciences*. **9**(12), 492.
- Newsome L., Arguedas A., Coker V.S., Boothman C. & Lloyd J.R. (2020). Manganese and cobalt redox cycling in laterites; Biogeochemical and bioprocessing implications. *Chemical Geology*. **531**, 119330.
- Osleger D.A., Zierenberg R.A., Suchanek T.H., Stoner J.S., Morgan S., Adam D.P. Clear Lake Sediments: Anthropogenic Changes in Physical Sedimentology and Magnetic Response. *Ecological Applications*. **18**(8), Supplement (Dedicated Special Issue: Mercury Cycling and Bioaccumulation in Clear Lake): A239-A256.

THE ROLE OF BIOCHEMICAL PROCESSES IN FORMATION OF WATERS AND BOTTOM SEDIMENTS AFTER REDUCTION OF ANTHROPOGENIC POLLUTION

T. I. Moiseenko^{a,*}, E. O. Leummens^a

^a*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAN,
Kosygin st., 19, Moscow, 119991 Russia*

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

Received: 08.02.2023

Revised version received: 23.06.2023

Accepted: 10.07.2023

The article is devoted to anthropogenic and biogeochemical processes that affect the water and bottom sediment (BS) formation of the subarctic Lake Imandra. The data of long-term observations were presented, showing changes in the water chemical composition during the period of maximum pollution and after decrease in anthropogenic load within the last 30 years. It was found that the content of toxic metals in water decreased, but due to climate warming, the input of organic matter and nutrients increased, which stimulated an increase in the intensity of production processes. Enrichment of water during the period of intensive heavy metal pollution led to their accumulation in bottom sediments (BS); the highest metal concentrations detected in the surface layers, which belong to the modern period of sedimentation. The development of oxygen-free conditions in bottom horizons due to sedimentation and oxidation of organic matter, which leads to metal cycling that prevents their burial was shown. Physicochemical and biogeochemical processes are considered as explaining the diffusion of metals to the surface of bottom sediments and the formation anomalously high concentrations of metals in the surface layers of BS. The hypothesis of the appearance of the diagenesis initial stage in bottom sediments was proposed.

Keywords: bottom sediments, biogeochemical processes, metals, organic matter, sedimentation, accumulation

УДК 551.332.26(571.65)

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕЛЮВИАЛЬНО-ОЗЕРНОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА В БАССЕЙНЕ ОЗЕРА ЧИСТОЕ, СЕВЕРНОЕ ПРИХОТЬЕ

© 2024 г. П. С. Минюк^{a, *}, Д. К. Пожидаева^a, О. Т. Соцкая^a, С. С. Бурнатный^a

^a Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВОРАН,
ул. Портовая, 16, Магадан, 685000 Россия

*e-mail: Minyuk@neisri.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 27.06.2023 г.

Принята к публикации 06.07.2023 г.

Результаты геохимического изучения рыхлых отложений водосборного бассейна и донных отложений озера Чистого, расположенного в Северном Приохотье, показали, что озеро образовано в начале раннего голоцена около 11200 кал. лет тому назад. В нем доминирует терригенное осадконакопление, т.е. геохимические характеристики осадков контролируются размерностью частиц. Тонкие литологические разности имеют низкие содержания SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , Sr и обогащены Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , V. Изменения характера осадконакопления, возможно, обусловлены климатическими причинами и могут быть связаны с холодными событиями Бонда. В раннем голоцене в озере Чистом осаждались преимущественно тонкие илы. Импульс поступления “грубозернистых” осадков (>140 мкм), обогащенных кремнеземом, произошел (9760–9650) и 8810 кал. лет тому назад. Заметное накопление относительно грубозернистых осадков происходило в самом начале среднего голоцена 8540–6920 кал. лет назад, а также 6140 и 4450 кал. лет назад. Для позднего голоцена привнос обломочного материала с повышенными содержаниями SiO_2 отмечен в интервале 3470–850 кал. лет назад.

Ключевые слова: голоцен, озерные осадки, делювий, породообразующие и редкие элементы, геохимия осадков, Северное Приохотье

DOI: 10.31857/S0016752524010078, EDN: MSECIU

ВВЕДЕНИЕ

Озерные отложения являются важным архивом данных изменения природной среды прошлого. Суммарная площадь водного покрытия естественными водоемами в Магаданской области составляет около 1100 км², суммарный объем озерных вод – 2.86 км³ (Измайлова, 2018). Озера имеют ледниковое, термокарстовое, пойменно-долинное, тектоническое происхождение (Информационная система “Озера России” <http://wp.limno.org.ru/win/ruslake.htm>). Возраст озер Северо-Востока России в основном сравнительно молодой и ограничивается концом неоплейстоцена – началом голоцена (Lozhkin et al., 2016). В этой связи они являются благоприятными объектами для исследования изменений природной среды последнего ледникового – межледникового цикла. Геохимические данные являются одним из основных компонентов озерных седиментационных исследований (Bovle,

2002). Они зависят от состава горных пород источников сноса, степени их выветривания, характера переноса материала в водный бассейн, наличия впадающих рек, площади водосборного бассейна, географического и гипсометрического положения озер, их физических параметров, постседиментационных диагенетических изменений, биологической продуктивности бассейнов и др. (Fralick, Kronberg, 1997; Юдович, Кетрис, 2011). Важным фактором, влияющим на различные звенья озерного седиментогенеза, является климат. Для правильной интерпретации характеристик озерного осадконакопления необходимо исследование всей цепочки седиментационного процесса – от выветривания в источниках сноса до осадчения и преобразования вещества в водном бассейне. Целью настоящей работы является восстановление условий осадконакопления в озере Чистое на основе геохимического изучения его голоценовых осадков и делювиальных отложений водосборного бассейна.

Объект исследований

Основными объектами исследований является озеро Чистое, а также небольшие озера ЛБ-1 и ЛБ-2 (не формальные названия), расположенные в Северном Приохотье Магаданской области (рис. 1).

Озеро Чистое (59°32.63' с.ш., 151°48.02' в.д.) — одно из крупнейших на Северо-Востоке. Длина его составляет 8,8 км, ширина — 6,5 км, максимальная глубина — 6,6 м, абсолютная отметка уреза воды — 91 м. Озера ЛБ-1 и ЛБ-2 отделены от оз. Чистое узкими (несколько метров) песчано-галечными барями. Длина этих озер составляет несколько сот метров, глубина до 4 м. Все озера находятся в Ланковской впадине северного Приохотья, на левобережье р. Ланковая (приток р. Ола, бассейн Охотского моря). Река Ланковая соединяется с оз. Чистое протокой Олачан (Белая) протяженностью 15 км. Около 30 ручьев различной длины впадают в озеро.

Ланковскую впадину выполняют кайнозойские толщи. На южном и северном берегах распространены мощные голоценовые торфяники, содержащие прослой тефры. Окружающие озеро сопки сложены нижнемеловой пьегинской свитой, представленной главным образом базальтами, андезитами и их туфами, реже туфами кислого состава, нерасчлененными верхнемеловыми породами, в основном, дацитами, андезито-дацитами, риодацитами и их туфами (Геологическая..., 1985). Продукты выветривания этих пород являются основным детритовым материалом, приносимым в озеро многочисленными ручьями.

Озеро находится в пределах Ланковской низменности. Юго-восточные берега заболочены. На юге и северо-востоке от оз. Чистое расположены многочисленные небольшие озера.

Методика исследований

Для химического анализа воды на глубине 10–30 см от поверхности изученных озер в летнее время отобрано 8 проб объемом 2 л. Валовые (5–10 л) пробы отобраны из делювиальных отложений, распространенных в северо-западной (4 пробы) и северо-восточной окрестностях (3 пробы) озера. Отбор поверхностных донных проб (71 проба) проведен по профилям по всей акватории оз. Чистое.

Модифицированным пробоотборником Ливингстона (Wright et al., 1984) пробурено 9 скважин в озере Чистое: скв. ЧС-1, 2 (расположены рядом, 59°32.259' с.ш., 151°48.377' в.д.), скв. ЧС-4, 4а, 4б, 4в (59°32.753' с.ш., 151° 47.257' в.д.), скв. ЧС-5 (59°32.810' с.ш., 151°48.020' в.д.), скв. ЧС-6 (59°32.718' с.ш., 151°48.651' в.д.), скв. ЧС-7 (59°32.225' с.ш., 151°50.579' в.д.) (рис. 1). Группа скважин ЧС-4, 4а, 4б, 4в пробурена до нижней теф-

ры (гл. 189–203 см) в нескольких десятках сантиметров друг от друга, остальные скважины — до основания озерных осадков (гл. 223–945 см). Небольшие озера ЛБ-1 и ЛБ-2, расположенные северо-восточнее озера, пробурены летом — скв. ЛБ-1а, ЛБ-1б (59°33.931' с.ш., 151°51.5' в.д.), ЛБ-2 (59°33.755' с.ш., 151°51.758' в.д.).

Химический состав осадков определен в скв. ЧС-2. Отложения других скважин использованы для определения мощности осадочного чехла, проведения корреляций, минералогического изучения озерных осадков и тефры.

Каждая проба делювия сепарирована мокрым ситованием на следующие гранулометрические фракции: >2500, 2500–500, 500–250, 250–140, 140–100, 100–63, 63–40 и <40 мкм. Последнюю фракцию взмучивали и исследовали материал, выпавший в осадок через 20 минут (фракция 20 мкм), через 24 часа (фракция 5 мкм), а также неосажденную взвесь (фракция 1 мкм). Размер тонких фракций (20–1 мкм) определен в слайдах под микроскопом, а также на лазерном дифракционном анализаторе SALD-2300 (Shimadzu, Япония).

Химический состав донных отложений изучен методом рентгенофлуоресцентного анализа (СВ ЦКП СВКНИИ ДВО РАН). Основные породообразующие элементы определены на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer, Германия. Содержания элементов найдены способом фундаментальных параметров (Borkhodoev et al., 2002). Редкие элементы определены на рентгенофлуоресцентном спектрометре VRA-30, Германия. Содержания элементов найдены способом стандарта-фона с использованием некогерентно рассеянной K α -линии Rh-анода рентгеновской трубки (Borkhodoev et al., 1998). Относительное количество органического материала оценено по величине потери при прокаливании (ППП) после прокалывания проб до 550°C (2 часа) (Heiri et al., 2001). Для оценки степени химического изменения пород использованы индекс химического изменения (CIA), рассчитанный в молекулярных пропорциях по формуле $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O) \times 100$ (Nesbitt, Yang, 1984), и плагиоклазовый индекс изменения (PIA): $(Al_2O_3 - K_2O) / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O) \times 100$ (Fedo et al., 1995).

Исследования элементного состава стекол тефры и магнитной фракции проводились на сканирующем электронном микроскопе EVO-50 с энерго-дисперсионными спектрометрами AXS XFlash фирмы Bruker и системой рентгеновского микроанализа Quantax Esprite 1.9. Анализ осуществлялся с использованием эталонных спектров методом Phi-Rho-Z. Предел обнаружения элементов составляет 0,3 мас. %.

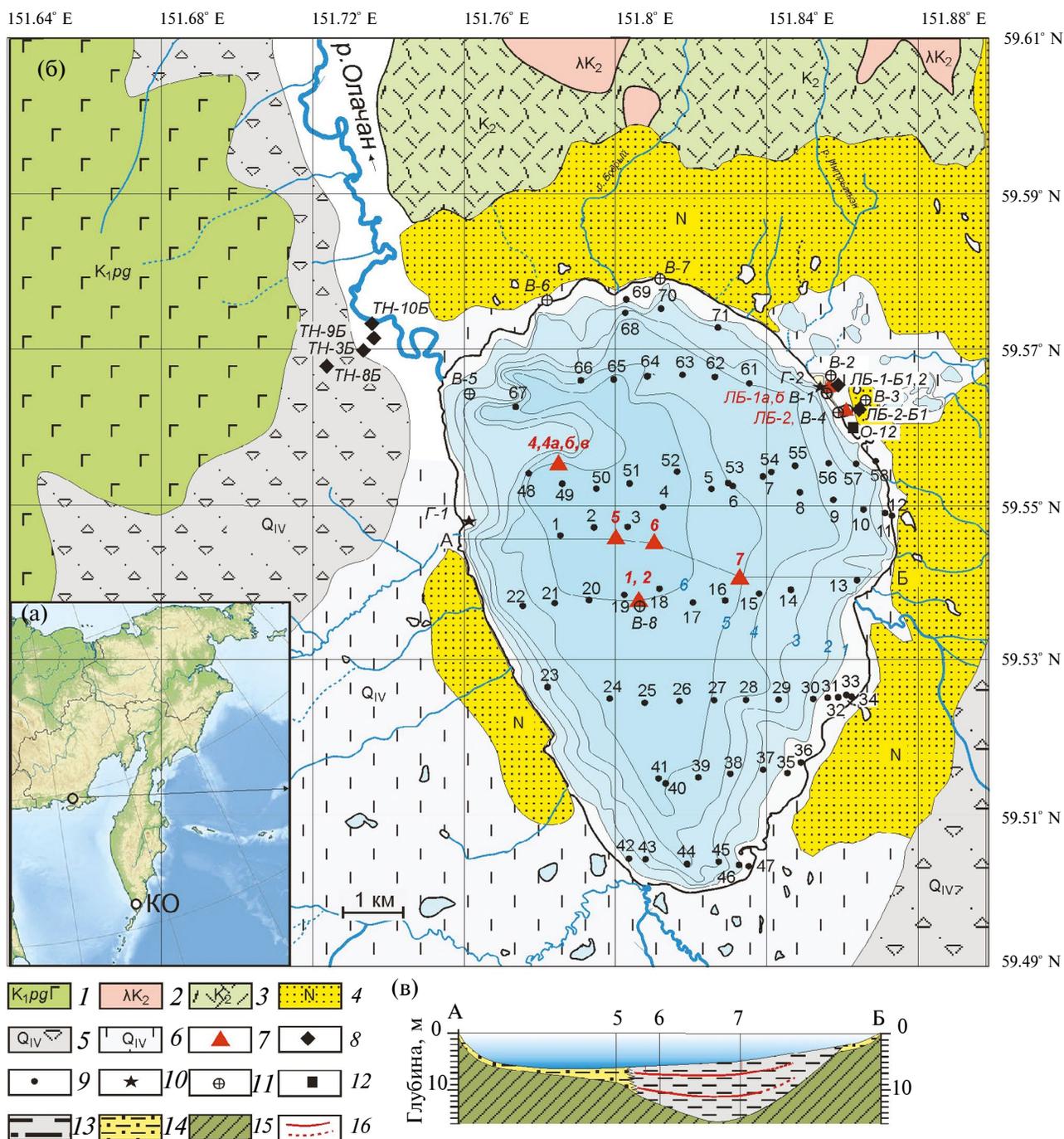


Рис. 1. Местоположение объектов исследования (а, б) и профиль озера (в): 1 – нижнемеловые туфы и лавы базальтов и андезитов пъягинской свиты; 2 – верхнемеловые субвулканические интрузии риолитов; 3 – верхнемеловые эффузивы риолитов и дацитов; 4 – неогеновые осадочные породы с прослоями лигнитов и бурых углей; 5 – голоценовые делювиальные отложения; 6 – голоценовые торфяники; 7 – местоположение скважин; 8–11 – точки отбора проб делювия (8); поверхностных донных проб (9); гальки (10), воды (11); 12 – местоположение обнажения; 13 – ил; 14 – песчано-гравийные отложения; 15 – ложе озера; 16 – прослой тефры. КО – кальдера Курильского озера.

Радиоуглеродный анализ торфяников выполнен в СВКНИИ ДВО РАН на низкофоновом жидко-сцинтилляционном спектрометрическом радиометре 1220 QUANTULUS. Пробоподготовка и синтез счетной формы проведены на установке КЛП С14. Радиоуглеродное датирование органических микрочастиц из керна получено в лаборатории Ангстрема Уппсальского университета (Швеция). Калиброванный возраст определен по программе Calib 8.20 (<http://calib.org/calib/calib.html>). Для построения возрастной модели использована программа Bacon (Blauw, Christen, 2011).

Химический анализ воды выполнен методами титриметрии, фотоколориметрии и атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием утвержденных унифицированных методических указаний на спектрофотометре UVmini-1240 (SHIMADZU), атомно-эмиссионном спектрометре Agilent 4100 MP-AES, а также весовым методом. Определялись содержание анионов и катионов, жесткость и щелочность воды, значения pH, а также элементов примесей – Cd^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} . Предел изменений для элементов составлял 0.005 мг/л.

Гранулометрический анализ (100 проб) выполнен в ДВГИ ДВО РАН на лазерном дифракционном анализаторе SALD-2300 (Shimadzu, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Геохимическая характеристика воды

Вода озер Чистое, ЛБ-1 и ЛБ-2 слабокислая (pH 4.8–6.6). Вокруг оз. Чистое расположены болота, современные дренируемые отложения представлены торфом, являющимся источником гуминовых кислот, понижающих кислотный показатель. Возраст торфа, определенный по 9 пробам, составляет от 3450 ± 90 до 9725 ± 250 лет (табл. 1) (Минюк и др., 2022б). Вода озер относится к ультрапресной (Минюк и др., 2022а). Средние содержания катионов и анионов составляют 9.3 и 29.3 мг/л соответственно. По составу она относится к гидрокарбонатно-кальциевой или гидрокарбонатно-натриевой (табл. 2) Содержания катионов кальция и натрия отличаются незначительно. Низкая минерализация воды предполагает незначительное влияние ее на химический состав озерных осадков.

Поверхностные донные отложения

Литология. Литологическое распределение осадочного материала в озере не равномерное. Пляжи слагаются преимущественно песчано-галечным материалом. Прибрежные участки озера сложены песками с гравием и редкой галькой, причем эти от-

ложения отмечены как на мелководье, вблизи берега, так и в глубоководной части озера. Песчано-гравийный материал в западной части распространен шлейфом шириной до 1.3 км, в восточной части озера эти отложения слагают узкую прибрежную полосу около 300 м. В центральной части озера поверхностные осадки сложены илами алеврито-пелитового состава.

Породообразующие и редкие элементы. Содержание породообразующих и редких элементов в поверхностных пробах изменяются по площади. Для анализа и уменьшения размерности данных использован метод главных компонент. Вычисление компонент проведено с использованием программы PAST (Hammer et al., 2001). Метод показал, что элементы группируются в определенных областях на диаграмме (рис. 2).

Первая компонента (вертикальная ось) объясняет 61.63% изменчивости данных. Она разделяет элементы по гранулометрическому признаку. Элементы, расположенные справа, представляют ил алеврито-пелитового состава. Эти разности обогащены Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , Ni , V . Для них характерны высокие значения ППП, CIA, PIA. Образцы, занимающие левую часть диаграммы, представлены песками, алевритовыми песками. Они содержат больше мобильных элементов SiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O (табл. 3). Отдельным кластером расположены пески, отобранные в восточной части озера.

Вторая компонента (горизонтальная ось) объясняет 17.9 вариативности данных и разделяет элементы аутигенного и аллогенного осадконакопления. К аутигенным элементам относятся P_2O_5 , MnO и Fe_2O_3 .

Наблюдается прямая корреляция между подвижными элементами SiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O , а также между группой немобильных элементов Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , Fe_2O_3 (табл. 4). Максимальные коэффициенты корреляции (r) отмечены для SiO_2 и Fe_2O_3 ($r = -0.94$) Al_2O_3 и MgO ($r = 0.94$), Fe_2O_3 и P_2O_5 ($r = 0.94$), P_2O_5 и MnO ($r = 0.90$), Al_2O_3 и TiO_2 ($r = 0.89$). Хром положительно коррелирует с никелем ($r = 0.90$), ванадий – со всеми немобильными элементами. Эти закономерности характерны как для грубых, так и для тонких литологических разностей поверхностных проб донных отложений (рис. 3 а–и).

Магнито-минералогические данные. В составе отсепарированных магнитных фракций из озерных осадков преобладают титаномагнетиты с различным содержанием титана (рис. 4, табл. 5).

Титаномагнетиты можно разделить на две группы. Малотитанистые с содержанием титана от долей процента до 13 мас.% (среднее 4.5 мас.%). Они обнаружены в 76 зернах (табл. 5). В эту группу включены

Таблица 1. Радиоуглеродные датировки торфяников, озерных осадков и тефры

Лабораторный индекс	№ образца	Объект	Глубина залегания, см	Материал	Возраст ¹⁴ C	Кал. возраст
МАГ-2350	Ч-Т-2-С14/9	ТН-12	0	торф	3450 ± 90	3715 ± 245
МАГ-2349	Ч-Т-2-С14/8	ТН-12	15	торф	4240 ± 430	4765 ± 1124
МАГ-2348	Ч-Т-2-С14/7	ТН-12	30	торф	5275 ± 100	6026 ± 261
МАГ-2347	Ч-Т-2-С14/6	ТН-12	45	торф	6005 ± 65	69090 ± 236
МАГ-2346	Ч-Т-2-С14/5	ТН-12	60	Торф	8475 ± 137	9456 ± 427
МАГ-2345	Ч-Т-2-С14/4	ТН-12	75	торф	9940 ± 105	11503 ± 307
МАГ-2344	Ч-Т-2-С14/3	ТН-12	90	торф	9195 ± 185	10424 ± 646
МАГ-2343	Ч-Т-2-С14	ТН-12	105	торф	9310 ± 95	10489 ± 243
МАГ-2342	Ч-Т-1-С14	ТН-12	145	древесина	9725 ± 250	11122 ± 813
Ua-71987	Ч-1-266	Скв. 1	266	ветки	5349 ± 33	6137 ± 136
Ua-1990	Ч-1-524	Скв. 1	524	ветки	8815 ± 36	9908 ± 221
тефра	–	–	–	–	2745 ± 10	2823 ± 40
тефра	–	–	–	–	7618 ± 14	8401 ± 20

Таблица 2. Химический состав воды озер Чистое, ЛБ-1 и ЛБ-2

Компоненты	В-1	В-2	В-3	В-4	В-5	В-6	В-7	В-8
pH	5.8	5.9	6.0	6.1	6.5	6.6	4.8	6.6
Na ⁺	2.53	2.78	3.56	3.50	2.16	3.46	1.21	4.86
K ⁺	0.66	0.69	0.78	0.74	0.72	0.97	0.57	0.42
Ca ²⁺	2.38	2.33	1.64	2.01	2.97	1.72	1.43	5.46
Mg ²⁺	0.97	0.87	1.24	1.36	1.15	2.45	0.93	2.28
Ba ²⁺	0.01	0.01	0.02	0.01	0	0.02	0.01	0
Sr ²⁺	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0
Al ³⁺	0.27	0.31	0.06	0.06	0	0	0.61	0
Fe ³⁺	1.92	2.34	1.62	2.50	0.05	0.07	2.96	0
Cu ²⁺	0.31	0.02	0	0	0	0	0.03	0
Zn ²⁺	0.19	0.03	0.02	0.02	0	0	0	0
Сумма катионов	9.27	9.41	8.96	10.22	7.07	8.71	7.77	13.06
HCO ₃ ⁻	27.45	24.45	24.45	27.45	24.45	30.5	27.45	28.80
SO ₄ ⁻	0.53	0.54	0.62	0.56	0.52	0.53	0.64	5.0
NO ₂	0.80	0.70	0.90	0.80	0.11	0.13	0.15	0.10
Сумма анионов	28.78	25.69	25.97	28.81	25.08	31.16	28.24	40.70
Общая минерализация, мг/л	38.05	35.10	34.93	39.03	32.15	39.87	36.01	53.76

Примечание. N – Количество образцов.

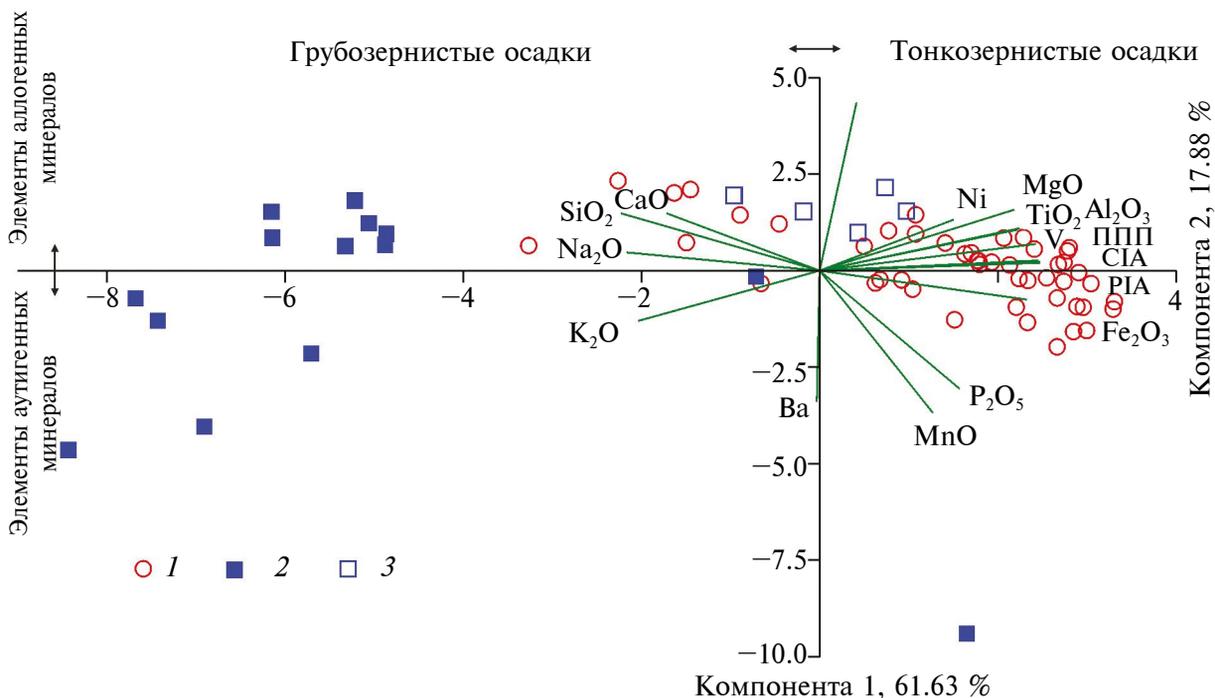


Рис. 2. Диаграмма компонентного анализа геохимических данных: 1 – алевриты; 2 – пески западной части озера; 3 – пески восточной части озера.

Таблица 3. Геохимическая характеристика поверхностных осадков

Компоненты	Ил, N = 48				Песок, N = 20			
	Мин.	Макс.	Средн.	Медиан.	Мин.	Макс.	Средн.	Медиан.
SiO ₂ , мас. %	60.5	69.5	64.2	64.1	53.0	79.4	69.2	69.3
TiO ₂ , мас. %	0.8	1.2	1.1	1.1	0.2	1.2	0.8	0.8
Al ₂ O ₃ , мас. %	14.9	20.2	18.6	18.9	7.8	19.5	13.8	13.1
Fe ₂ O ₃ , мас. %	4.9	13.7	9.5	9.6	1.4	29.9	6.0	4.9
MnO, мас. %	0.1	0.3	0.2	0.2	0.0	0.6	0.1	0.1
MgO, мас. %	0.8	1.4	1.2	1.3	0.0	1.4	0.8	0.7
CaO, мас. %	1.2	2.2	1.5	1.4	1.0	3.6	2.1	1.9
Na ₂ O, мас. %	1.4	2.9	1.8	1.7	1.6	4.0	2.6	2.5
K ₂ O, мас. %	1.1	1.5	1.3	1.3	1.1	3.0	1.7	1.5
P ₂ O ₅ , мас. %	0.1	0.5	0.3	0.3	0.0	1.1	0.2	0.1
Ba, г/г	392.0	482.0	439.3	438.0	376.0	570.0	445.0	429.0
Cr, г/г	36.0	278.0	63.0	60.0	0.0	80.0	53.1	60.0
Ni, г/г	24.0	927.0	56.4	38.5	6.0	55.0	32.7	32.5
V, г/г	82.0	153.0	133.6	140.5	14.0	131.0	74.1	70.5
LOI, %	7.4	20.0	15.3	16.0	0.6	18.2	6.9	3.1
CIA	59.6	76.6	72.3	73.6	47.7	72.5	57.9	54.2
PIA	61.1	79.7	75.0	76.4	47.3	75.2	59.0	55.2

Примечание. N – Количество образцов.

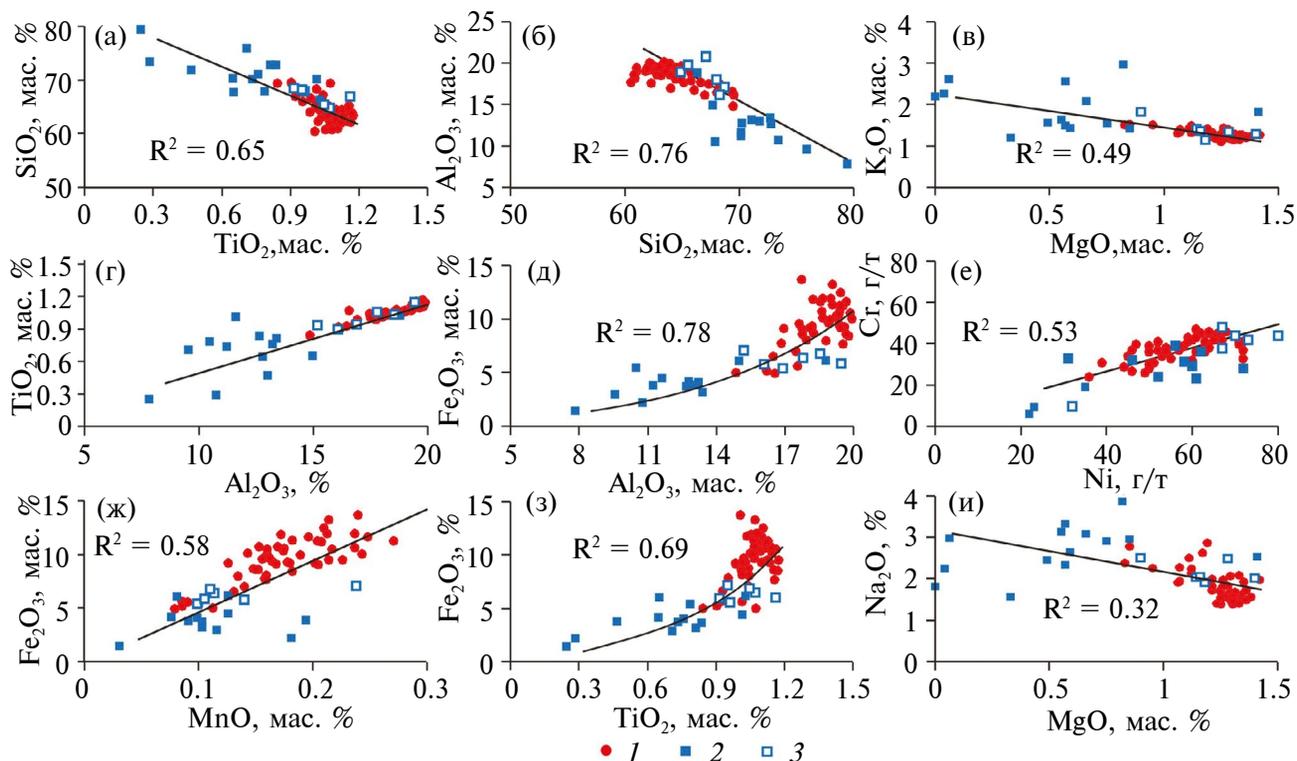


Рис. 3. Зависимость содержаний SiO_2 от TiO_2 , Al_2O_3 от SiO_2 , K_2O от MgO , TiO_2 от Al_2O_3 , Fe_2O_3 от Al_2O_3 , Cr от Ni , Fe_2O_3 от MnO , Na_2O от MgO : 1 – алевриты; 2 – пески западной части озера; 3 – пески восточной части озера.

также магнетиты (14 зерен), в которых титан не зафиксирован. Из примесей в большинстве зерен присутствуют Al , Si (около 1 мас. %), реже встречаются Mn , Cr , V , Ca , Na . Такой набор примесей характерен для многих титаномагнетитов северо-восточного региона, например, для магнитной фракции из осадков озера Гранд (Minyuk, Subbotnikova, 2021).

Высокотитанистые титаномагнетиты изучены в 77 зернах. Содержание титана в них колеблется от 13.4 до 30.2 мас. % (среднее 21.3 мас. %). Состав примесей такой же, как и в малотитанистых титаномагнетитах, однако, ванадий в них не зафиксирован.

Магнитные зерна имеют характерную трещиноватость, свидетельствующую о низкотемпературном окислении – маггемитизации (рис. 4з) (Dunlop, Özdemir, 1997; Minyuk, Subbotnikova, 2021). В отдельных зернах отмечены высокотемпературные структуры распада (рис. 4б). Подобные структуры типичны для исследованных нами титаномагнетитов из осадков озер Курильского архипелага (Минюк и др., 2013).

Обычными минералами магнитных фракций являются ильмениты. Они выявлены в 26 зернах и характеризуются приблизительно равным содержанием железа и титана (рис. 4к). Типичной примесью в ильменитах является марганец (табл. 5).

Максимальное количество зерен ильменита установлено в пробе 71, в северной части озера.

Хромиты (FeCr_2O_4) зафиксированы в 7 зернах в пробах ЧС – 2, 13, 22, 41, 69 (рис. 1, рис. 4л). Содержание хрома в них варьирует от 8.8 до 15.36 мас. % (среднее 12.5).

Делювиальные отложения

Геохимическая характеристика. Делювиальные отложения опробованы в двух районах – в северо-западной части бассейна, в левом борту р. Белая, разделяющей выходы нижнемеловой пьягинской свиты и нерасчлененных пород позднего мела, и на северо-востоке, в области распространения неогеновых пород впадины (рис. 1). Для каждой группы образцов делювия исследована зависимость геохимических характеристик от размера гранулометрических фракций (рис. 5).

Фракция размером >2500 мкм первой группы разная по составу. Обломки не окатанные или слабо окатанные. Образцы ТН-3Б, 8Б по петрохимическому составу соответствуют андезитам ($\text{SiO}_2 = 60.35$ мас. %, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 4.41$ мас. %), а образцы ТН-9, 10 – риолитам ($\text{SiO}_2 = 74.5$ мас. %, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 4.61$ мас. %). Они также отличаются

Таблица 4. Коэффициенты корреляции Пирсона для редких и породообразующих элементов поверхностных осадков

Компо- ненты	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Ba	Cr	Ni	V	CIA
SiO ₂																
TiO ₂	-0.57															
Al ₂ O ₃	-0.66	0.89														
Fe ₂ O ₃	-0.94	0.73	0.82													
MnO	-0.73	0.08	0.20	0.78												
MgO	-0.66	0.86	0.94	0.79	0.14											
CaO	0.54	-0.35	-0.60	-0.62	-0.42	-0.44										
Na ₂ O	0.71	-0.58	-0.61	-0.82	-0.50	-0.56	0.65									
K ₂ O	0.67	-0.71	-0.61	-0.67	-0.33	-0.70	0.23	0.75								
P ₂ O ₅	-0.83	0.16	0.28	0.94	0.90	0.27	-0.49	-0.59	-0.43							
LOI	-0.79	0.77	0.88	0.85	0.43	0.86	-0.68	-0.83	-0.78	0.53						
Ba	-0.18	-0.29	-0.01	0.01	0.45	-0.14	-0.39	0.07	0.38	0.29	-0.01					
Cr	0.13	0.21	0.13	-0.09	-0.33	0.19	0.14	0.08	-0.17	-0.27	0.04	-0.29				
Ni	0.03	0.00	0.01	-0.04	-0.05	0.04	0.06	0.07	-0.05	-0.03	-0.02	-0.05	0.90			
V	-0.79	0.85	0.90	0.90	0.37	0.91	-0.52	-0.81	-0.83	0.45	0.93	-0.09	0.09	0.01		
CIA	-0.78	0.81	0.93	0.88	0.40	0.87	-0.76	-0.83	-0.71	0.50	0.96	0.03	0.04	-0.02	0.94	
PIA	-0.78	0.81	0.93	0.88	0.40	0.86	-0.77	-0.82	-0.70	0.50	0.96	0.04	0.04	-0.02	0.93	1.00

по своим магнитным свойствам. Магнитная восприимчивость пород среднего состава составляет $(2.63-4.28) \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$, в то время как кислого состава – $0.98 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Галька с пляжа западного берега оз. Чистое по составу ближе к породам пъягинской свиты. Содержание в ней SiO₂ составляет 55.36–64.00 мас. %, (Na₂O + K₂O) – 5.25 мас. %.

Во второй группе образцов больше окатанных обломков, разных по составу. В пробах среди крупных обломков (>500 мкм) доминируют кислые породы (SiO₂ = 76.4 мас. %, Na₂O + K₂O = 4.3 мас. %), относящиеся к риолитам.

Геохимические характеристики делювиальных отложений зависят от размера частиц их слагающих. Химический состав фракции размером > 2500 мкм отражает состав коренных пород.

Известно, что в процессе химического выветривания пород происходит вынос подвижных элементов и обогащение немобильными. В исследованных образцах делювия с уменьшением размера фракций постепенно уменьшаются содержания SiO₂, Na₂O, K₂O, CaO, Sr, Ba, в то время как концентрации Al₂O₃, TiO₂, MgO, Fe₂O₃, P₂O₅, Cr, Ni незначительно уменьшаются в грубых фракциях и увеличиваются в бо-

лее тонких (рис. 5). Содержание кремнезема в алеврито-пелитовых фракциях размером 1–20 мкм на 5–25% (среднее 14%) меньше, чем в грубых фракциях, в то время как содержания Al₂O₃, TiO₂, MgO и Fe₂O₃ увеличиваются в среднем на 73%, 68%, 80% и 117% соответственно по сравнению с содержаниями этих элементов в грубых фракциях.

Магнито-минералогические данные. Магнитные фракции из делювиальных образцов состоят преимущественно из малотитанистых и высокотитанистых титаномагнетитов (рис. 4 р-т, табл. 6). Титаномагнетиты с низким содержанием титана (3–4%) преобладают в образцах делювия западной части озера, в то время как высокотитанистые титаномагнетиты со средними содержаниями титана 18.6–19.6% доминируют в образцах делювия из северо-восточных склонов, где также отмечено больше зерен хромитов и ильменитов (табл. 6).

Отложения, вскрытые в скважинах

Литология. В оз. Чистое пробурено 9 скважин и отобраны керны донных отложений, позволяющих судить о строении осадочного чехла (рис. 1). Максимальная мощность озерных осадков составляет 945 см в скв. ЧС-7 (центральная часть озера на глубине 5 м). Примечательно, что в самой глубокой

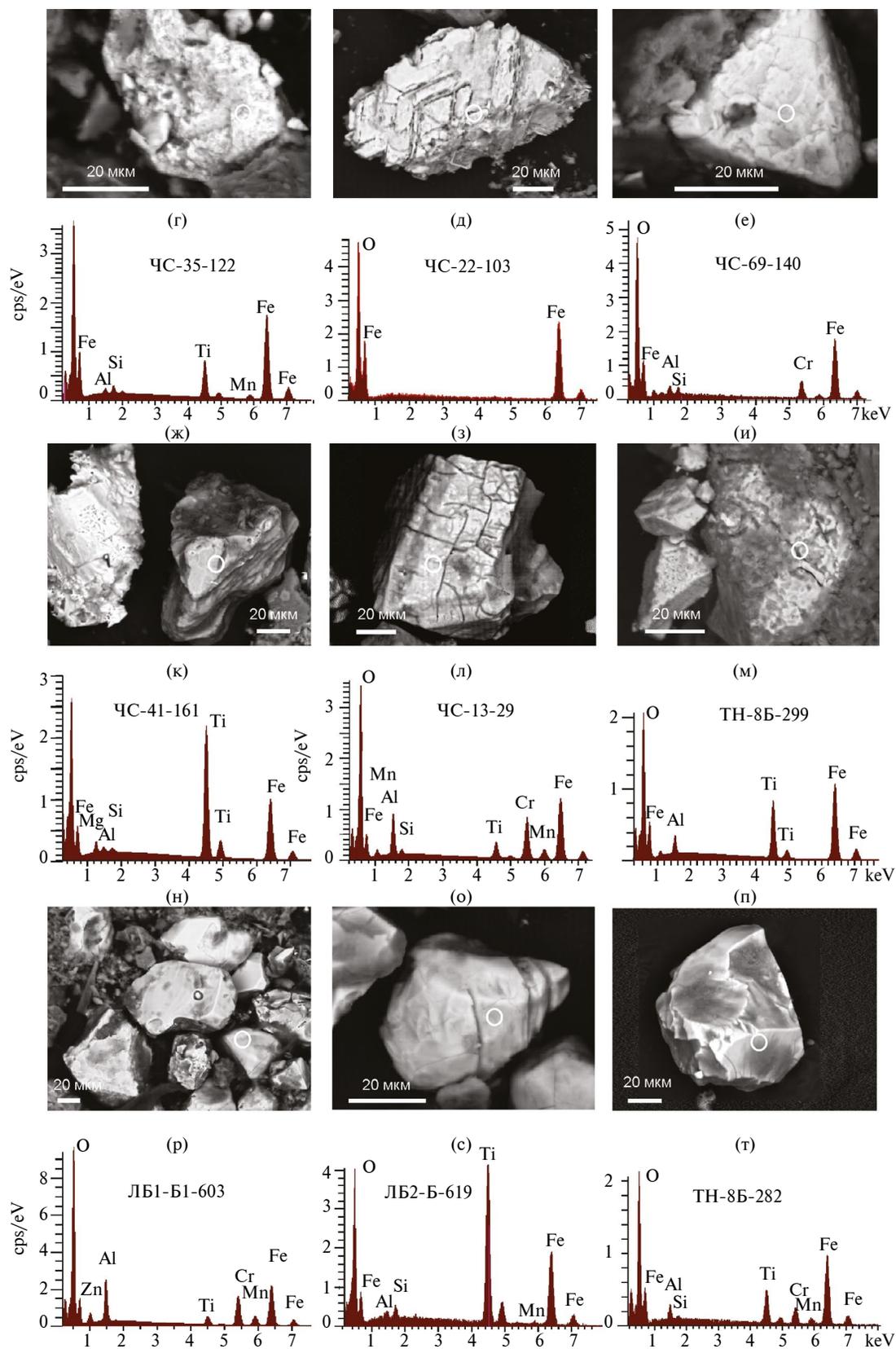


Рис. 4. Характерные минералы магнитных фракций из донных поверхностных и делювиальных отложений: (а-в, ж-и, н-п) – изображение в обратнорассеянных электронах; (г-е, к-м, р-т) – энергодисперсионные спектры.

Таблица 5. Элементный (мас. %) состав минералов магнитной фракции поверхностных проб

Минералы	Значения	O	Fe	Ti	Si	Al	Na	Mg	Mn	Ca	Cr	V	Zn
Титаномагнетит 1	N	76	76	62	69	69	9	22	13	11	5	6	0
	Мин.	14.76	31.25	0.34	0.07	0.17	0.26	0.16	0.96	0.23	0.36	0.44	0
	Макс.	36.22	74.28	13.00	5.91	1.86	1.11	0.89	2.82	7.14	1.43	1.41	0
	Среднее	26.59	59.92	4.55	1.02	0.76	0.66	0.55	1.59	1.49	0.80	0.68	0
Титаномагнетит 2	N	77	77	77	55	72	2	68	27	2	0	0	0
	Мин.	20.49	23.33	13.43	0.1	0.11	0.45	0.16	0.43	0.76	0	0	0
	Макс.	41.51	53.35	30.17	1.75	1.27	0.9	2.17	4.63	1.1	0	0	0
	Среднее	30.46	42.05	21.26	0.49	0.42	0.68	0.97	1.68	0.93	0	0	0
Хромит	N	7	7	5	6	7	3	4	5	0	7	0	3
	Мин.	1.18	35.20	2.74	0.34	0.16	0.64	0.52	1.97	0	8.83	0	1.38
	Макс.	31.79	63.24	19.25	1.00	8.09	0.98	1.59	9.21	0	15.36	0	2.85
	Среднее	25.21	45.38	6.67	0.65	3.46	0.78	0.92	3.44	0	12.50	0	2.33
Ильменит	N	26	26	26	23	18	1	5	24	2	0	0	0
	Мин.	23.96	17.22	22.01	0.10	0.10	0.53	0.83	0.97	0.53	0	0	0
	Макс.	42.14	37.37	34.05	1.29	1.11	0.53	1.65	9.93	1.12	0	0	0
	Среднее	32.52	30.85	28.98	0.41	0.33	0.53	1.11	3.27	0.82	0	0	0

Примечание. N – количество анализов (зерен).

части озера мощность осадков меньше и составляет 635 см (скв. ЧС-6).

Донные осадки из скважин в оз. Чистое представлены тонким материалом алеврито-пелитовой размерности различной мощности с редкими включениями вивианитовых скоплений и органических остатков преимущественно водных растений (табл. 6). Отложения имеют серый, темно-серый цвет, в окисленном состоянии приобретают буроватый оттенок.

В нижней части разреза самой глубокой скв. ЧС-7 (гл. 600–945 см) отложения имеют неясно выраженную слоистость, подчеркнутую тонкими прослоями органики или более грубыми литологическими разностями. Скважины ЧС-4, 4а, 4б, 4в пробурены до нижней тефры (гл. 189–203 см), остальные скважины – до ложа озера. В основании скважин ЧС-1, ЧС-2, ЧС-6, ЧС-7 отложения содержат прослойки песков, гравий, гальку и обилие обугленных органических остатков (рис. 6в). Осадки небольших озер ЛБ-1 и ЛБ-2 более грубозернистые. Они представлены алевритами с многочисленными прослоями песчаных алевритов, тонкозернистых песков, растительного детрита. Близость береговой линии сказывается на составе отложений.

Гранулометрия. Для отдельных проб (20 проб) из скв. ЧС-2 выполнен гранулометрический анализ. Пробы отбирались по всей колонке с шагом 10–50 см. Полученные гранулометрические спектры практически однотипные. Они ассиметричные, одномодальные (рис. 6е). Значения модальных пиков составляют от 27 до 70 мкм (среднее 53 мкм). Пики сдвинуты к области грубых гранулометрических разностей. Содержание глинистой компоненты фракций варьирует от 11 до 28% (среднее = 18%). Фракции более 70 мкм составляют 13–33% (среднее = 24%).

В скважине (ЧС-5), пробуренной ближе к береговой линии, осадки представлены песками и алевритовыми песками.

Тефра. В осадках оз. Чистое и в осадках близлежащих небольших озер установлены две генерации тефры, имеющие различную мощность (табл. 7, рис. 6а, б).

Тефра представляет собой продукты извержения вулканов, произошедших на границе раннего и позднего голоцена и в позднем голоцене (Минюк и др., 2022б). Геохимические и минералогические характеристики тефр получены по осадкам озер ЛБ-1 и ЛБ-2, где прослой тефры имеют четкие границы.

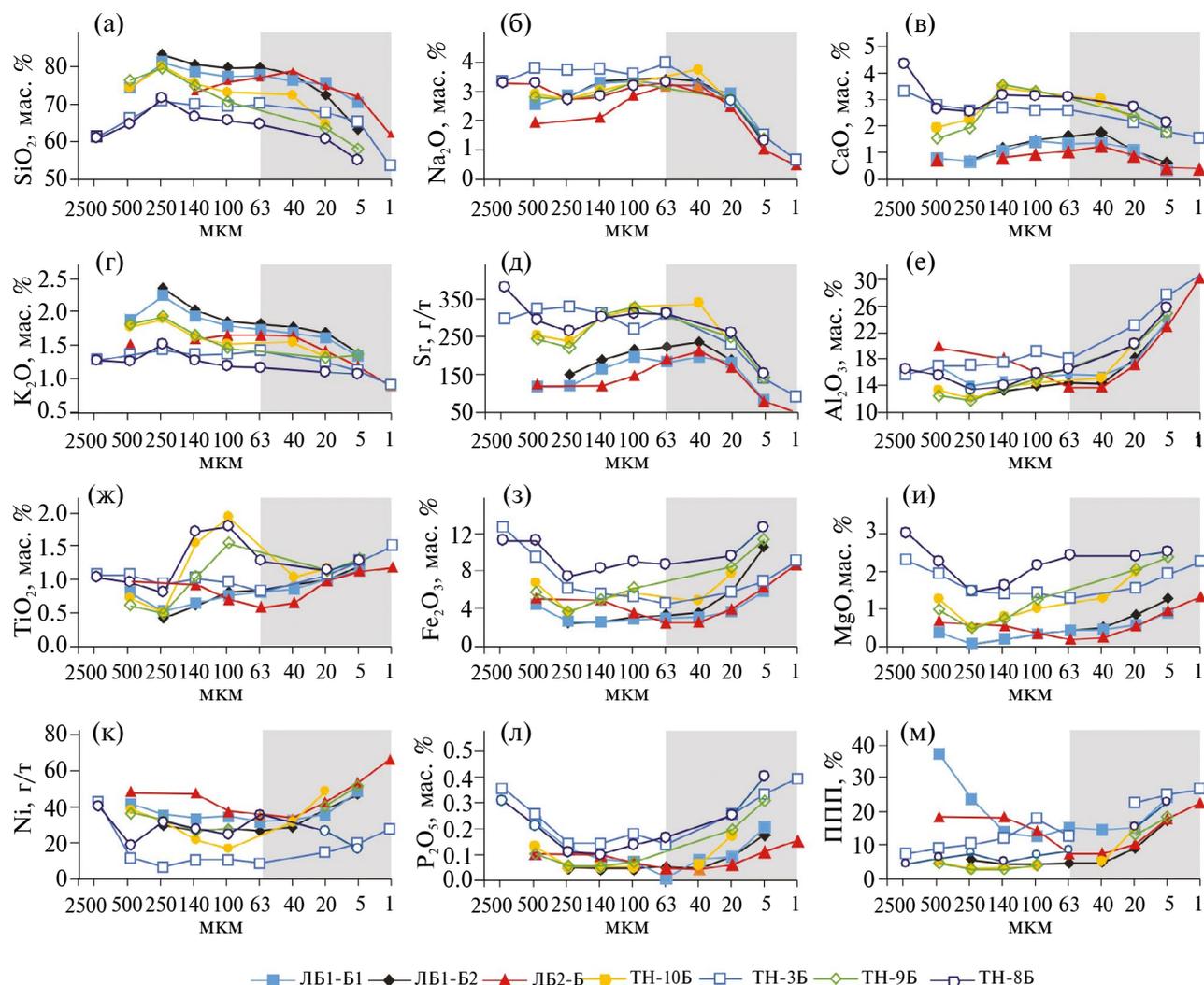


Рис. 5. Зависимость содержаний элементов и величины потери при прокаливании от размера гранулометрических фракций делювия. Серой полосой обозначен доминирующий гранулометрический размер озерных осадков.

Нижняя тефра (скв. ЛБ-2, гл. 661–619 см), по данным микронзондового анализа, имеет риолитовый состав. Средняя концентрация SiO_2 , определенная по 26 зернам, составляет 70.3 мас. %, сумма $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} = 6.6$ мас. %, Na_2O доминирует над K_2O .

В нижней тефре выделяются две группы титаномагнетитов, отличающиеся по содержанию титана (табл. 8). В группе высокотитанистых титаномагнетитов концентрация Тi изменяется в пределах 24.26–28.01 мас. % (среднее 25.54 мас. %). Из примесей присутствуют Mn (1.21 мас. %), Mg (0.89 мас. %), Al (0.14 мас. %) и Si (0.35 мас. %). Во второй группе титаномагнетитов содержания Тi составляют 0.35–16.87 мас. % (среднее 6.48 мас. %). Примеси представлены Mn (1.45 мас. %), Si (0.80 мас. %), Al (0.59 мас. %), Mg (0.53 мас. %), V (0.41 мас. %). Тефра связывается с извержением вулкана Курильского озера на Камчатке, произошедшего, по дан-

ном радиоуглеродного анализа, 7600 (^{14}C) лет назад (Ponomareva et al., 2004). Близкий возраст тефры из озерных осадков и обнажений получен по многочисленным объектам Магаданской области и Якутии (Глушкова и др., 2014; Позднечетвертичные..., 2002; Lozhkin et al., 2016; Ponomareva et al., 2004).

Верхняя тефра (скв. ЛБ-2, гл. 171.5–172 см) имеет андезит-дацитовый состав с содержанием оксида кремния 64.65 мас. %, а сумма $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ приблизительно та же (7.57 мас. %). Магнитные минералы в ней представлены магнетитами и малотитанистыми титаномагнетитами с содержанием Тi 2.7 мас. % (табл. 8). Среди примесей в единичных зернах выявлены Cr (0.4 мас. %), V (0.29 мас. %), Mn (1.11 мас. %), повсеместно отмечены Al (0.59 мас. %), Si (0.69 мас. %) и Mg (0.59 мас. %). В разрезах скв. ЛБ-1а, ЛБ-1б, ЛБ-2, прослой верхней тефры имеет четкие границы. В осадках оз. Чистое, слой тефры не выдержан по

Таблица 6. Средний элементный (мас. %) состав минералов магнитной фракции делювия

Минерал	Образец	O	Fe	Ti	Si	Al	Na	Mg	Mn	Ca	Cr	V	Zn
Титаномагнетит 1	ЛБ-1, 2-Б	23.49 (22)	59.59 (22)	3.07 (21)	0.68 (20)	0.94 (22)	0.85 (1)	0.74 (16)	1.44 (7)	0	0.99 (10)	0.36 (3)	0
	ТН-3Б, 8, 9Б, 10Б	29.56 (58)	58.72 (58)	4.08 (49)	1.50 (49)	1.04 (57)	0.38 (2)	0.98 (15)	0	0.90 (17)	2.10 (2)	0	0
Титаномагнетит 2	ЛБ-1, 2-Б	29.26 (39)	40.63 (39)	19.61 (39)	0.61 (36)	0.48 (37)	0.23 (1)	0.81 (39)	1.36 (14)	0	0.38 (3)	0	0
	ТН-3Б, 8Б, 9Б, 10Б	34.21 (8)	43.38 (8)	18.64 (8)	0.77 (7)	1.00 (7)	0.92 (2)	1.17 (4)	1.28 (1)	1.77 (2)	0	0	0
Хромит	ЛБ-1, 2-Б	27.73 (12)	30.26 (12)	3.62 (12)	0.90 (11)	4.97 (12)	0.62 (5)	1.25 (9)	4.20 (8)	0	15.00 (11)	0	2.43 (5)
	ТН-3Б, 8Б, 9Б, 10Б	28.59 (5)	46.74 (5)	4.24 (5)	0.91 (5)	2.52 (5)	0.46 (1)	0.65 (1)	2.10 (4)	0	9.28 (5)	0	0
Ильменит	ЛБ-1, 2-Б	31.41 (3)	29.06 (3)	28.03 (3)	0.55 (3)	0.35 (2)	0	0.23 (1)	1.79 (3)	0	0	0	0
	ТН-3Б, 8Б, 9Б, 10Б	30.81 (1)	28.42 (1)	29.52 (1)	0	0	0	0	8.14 (1)	0	0	0	0

Примечание. В скобках – количество анализов (зерен).

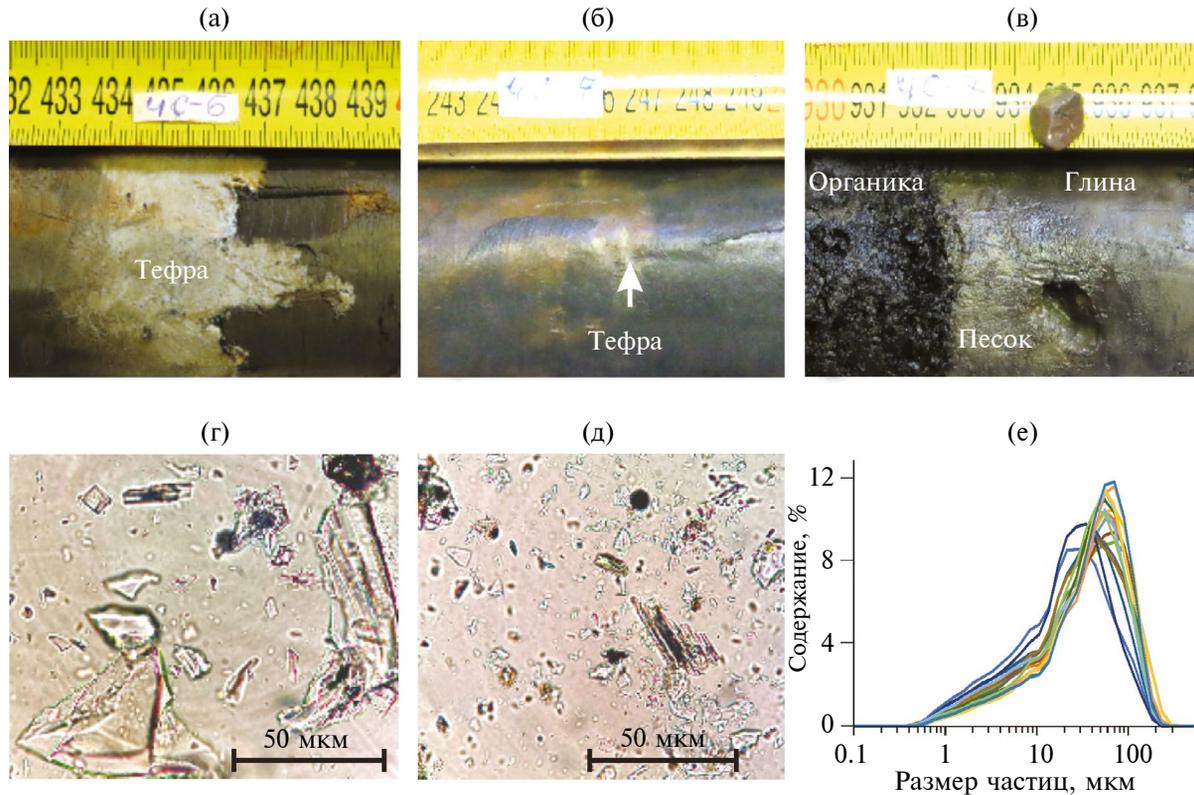


Рис. 6. Изображения прослоев тефры (а, б), осадков основания скважины ЧС-7 (в), слайдов в проходящем свете со стеклами тефры (г, д) и гранулометрические спектры образцов (показаны цветными линиями) из осадков скв. ЧС-2 (е).

Таблица 7. Характеристика керна скважин озер Чистое, ЛБ-1 и ЛБ-2

Параметры	ЧС-1	ЧС-2	ЧС-4	ЧС-4а	ЧС-4б	ЧС-4в	ЧС-5	ЧС-6	ЧС-7	ЛБ-1а	ЛБ-1б	ЛБ-2
Мощность, см (N)	599 (591)	577 (552)	193 (295)	189 (279)	204 (304)	203 (202)	223 (360)	635 (594)	945 (920)	439 (863)	423 (842)	669 (1325)
Верхняя тефра, см	86–88	77–80	36–38.5	35.5–37	31–34	36.5–37	–	162–166	240–249	108.5–109	109.5–110	171.5–172.0
Нижняя тефра (КО), см	373–377	360–364	190–193	185–189	184–188	182–186	–	433–437	625.5–626.5	–	–	616–619

Примечание. N – Количество отобранных образцов.

Таблица 8. Элементный (мас. %) состав минералов магнитной фракции тефры

Значения	O	Fe	Ti	Si	Al	Na	Mg	Mn	Ca	Cr	V
Верхняя тефра, титаномагнетит 1											
N	28	28	26	28	28	4	25	4	2	3	6
Мин.	13.76	43.22	0.53	0.19	0.18	0.21	0.29	0.91	0.12	0.4	0.24
Макс.	33.23	65.46	6.86	1.28	1.17	0.62	1.13	1.22	0.27	0.5	0.34
Среднее	24.8	59.36	2.72	0.69	0.59	0.39	0.59	1.11	0.2	0.44	0.28
Нижняя тефра, титаномагнетит 1											
N	20	20	18	18	19	5	10	8	2	0	4
Мин.	18.05	43.74	0.36	0.21	0.22	0.44	0.16	1.08	0.28	0	0.32
Макс.	33.80	67.85	16.87	2.16	1.07	0.78	0.96	2.18	0.33	0	0.59
Среднее	26.72	57.85	6.48	0.80	0.59	0.62	0.53	1.44	0.30	0	0.41
Нижняя тефра, титаномагнетит 2											
N	8	8	8	6	4	0	8	8	0	0	0
Мин.	22.79	33.59	24.26	0.16	0.05	0	0.49	0.99	0	0	0
Макс.	35.96	38.85	28.01	0.56	0.18	0	1.32	1.58	0	0	0
Среднее	28.37	37.04	25.54	0.35	0.14	0	0.89	1.21	0	0	0

Примечание. N – Количество образцов.

простирацию, вулканический материал перемешан с вмещающими осадками, по-видимому, вследствие биотурбаций. Тем не менее по высоким значениям магнитных параметров этот “верхний” слой тефры уверенно диагностируется в осадках (Минюк и др., 2022б). Возраст тефры позднеголоценовый около 2754 ± 10 (^{14}C) лет (Lozhkin et al., 2022).

По данным радиоуглеродного датирования, возраст двух проб органических остатков, отобранных на глубинах 266 и 524 см из скв. ЧС-1, составляет 5349 ± 33 лет (6137 ± 136 кал. лет назад) и 8815 ± 36 лет (9908 ± 221 кал. лет назад) соответственно (табл. 1).

Геохимическая характеристика. Вариации содержания элементов в осадках скв. ЧС-2 незначительные (рис. 7). По всем параметрам выделяется нижняя часть разреза, где осадки представлены грубозернистыми разностями. Для этих отложений характерны

максимальные содержания SiO_2 (76.37–77.28 мас. %), CaO (2.77–2.95 мас. %), K_2O (1.62–1.65 мас. %), Sr (262–275 г/т) и минимальные других элементов – TiO_2 (0.64–0.73 мас. %), Al_2O_3 (11.06–11.79 мас. %), Fe_2O_3 (3.35–3.36 мас. %), MgO (0.64–0.75 мас. %). В целом снизу вверх по разрезу скважины наблюдается незначительное синхронное увеличение концентраций Fe_2O_3 , MnO, P_2O_5 , и уменьшение концентраций Al_2O_3 , MgO, CaO, Na_2O .

Геохимическая зональность не четкая. Наибольшая амплитуда вариаций наблюдается для SiO_2 . Содержание кремнезема имеет повышенные значения на глубинах 525–550, 475–490, 400, 300–375, 265, 170 и 25–115 см. Кремнезем положительно коррелирует с CaO ($r = 0.64$), Sr ($r = 0.54$), K_2O ($r = 0.24$), Na_2O ($r = 0.16$) и обратно с Al_2O_3 ($r = -0.93$), ППП ($r = -0.83$), Fe_2O_3 ($r = -0.77$), TiO_2 ($r = -0.74$), MgO ($r = -0.72$), CIA ($r = -0.83$), PIA ($r = -0.81$).

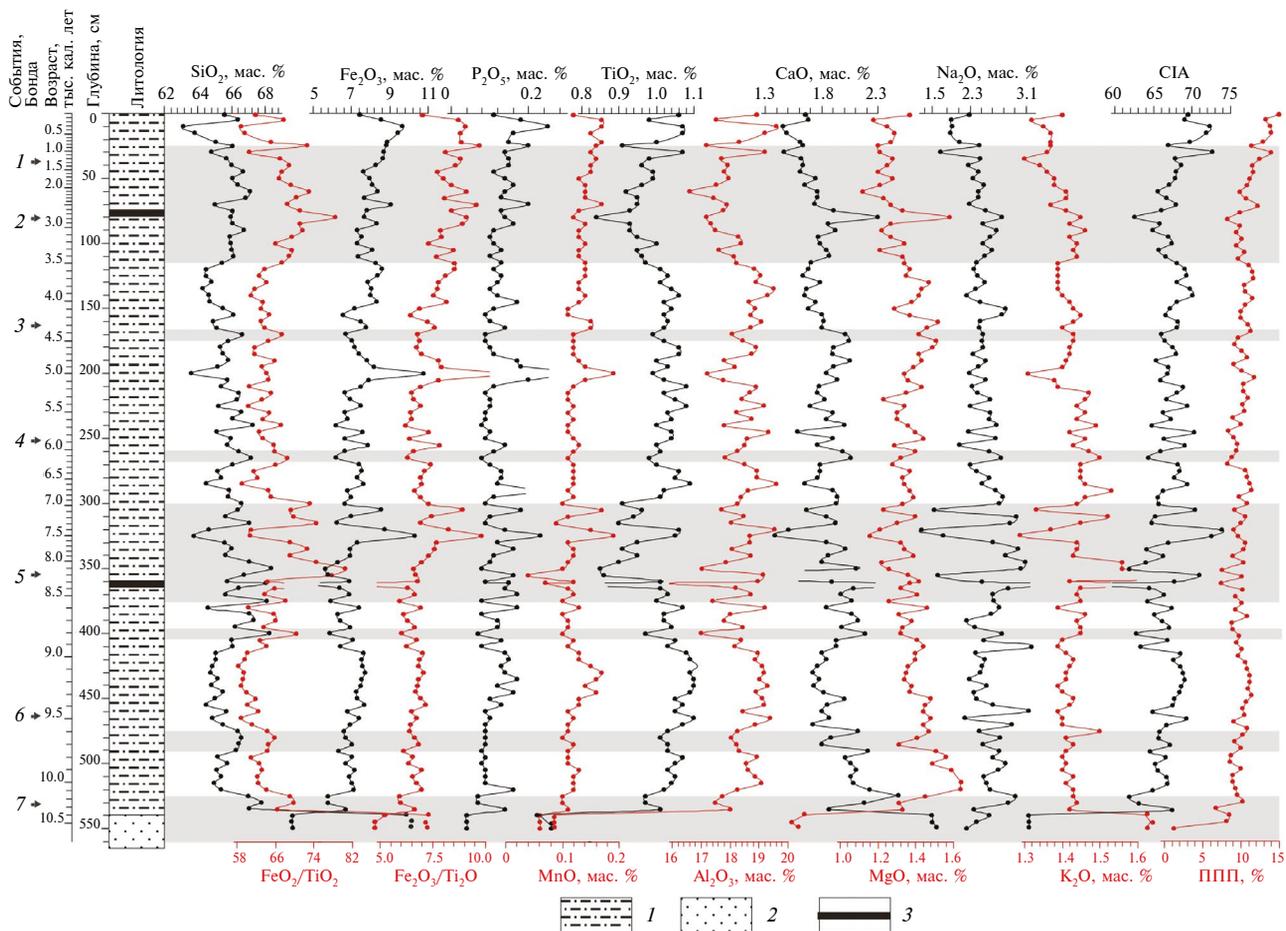


Рис. 7. Литология разреза и распределение геохимических характеристик по разрезу скважины ЧС-2: 1 – песок; 2 – алеврит; 3 – тейфра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геохимическое картирование поверхностных отложений озера

На основе данных по поверхностным пробам донных отложений оз. Чистое построены геохимические карты осадочного чехла и определены особенности распределения элементов по площади (рис. 8). Подобные исследования проводились ранее для других крупных озер, что позволило оценить влияние состава пород водосборной площади на характеристику осадков (Das, Naake, 2003; Wennrich et al., 2013; Babeesh et al., 2018).

Для оз. Чистое установлено, что геохимические особенности поверхностных отложений контролируются размерностью частиц и строением пород в источниках сноса.

В зоне распространения песков по периметру оз. Чистое отмечены повышенные концентрации мобильных оксидов SiO₂, CaO, Na₂O, K₂O и высокие значения магнитной восприимчивости

(рис. 8 а, б, в, л). В центральных частях озера доминируют тонкие литологические разности. Они обогащены Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, MgO, V, P₂O₅, имеют высокие значения ППП, CIA, PIA (рис. 8 г–ж, к, м). Распределение хрома по латерали сложное, но в целом повышенные значения характерны для осадков южной и восточной частей озера. Марганцем обогащены осадки в северной части озера.

Песчаные отложения отличаются по элементному составу в различных частях озера. В северо-восточной и юго-западной частях они менее химически изменены, имеют повышенные содержания SiO₂, K₂O, CaO (рис. 8 а, б, м). Источниками сноса на севере являются меловые кислые вулканические породы. В южной части неизменные горные породы, обогащенные кремнеземом, кальцием, возможно, принесены крупным ручьем, дренирующим меловые вулканические породы различного состава.

Полученные данные согласуются с геохимической характеристикой гранулометрических фракций делювия, по которой прослеживается характер

химического изменения пород. С уменьшением размера фракций содержания мобильных элементов уменьшаются, в то время как концентрации немобильных элементов возрастают. В зависимости от размера фракций изменяются геохимические индексы, модули и отношения. Индексы выветривания CIA, PIA, Rb/Sr увеличиваются в тонких фракциях, а величины магнитной восприимчивости уменьшаются во фракциях 40–1 мкм (рис. 9).

Интерпретация геохимических отношений и индексов

Рассмотрим некоторые отношения и индексы, используемые при интерпретации геохимических данных озерных отложений.

Отношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Это отношение часто используется для оценки относительного содержания биогенного кремнезема в озерных осадках (Tanaka et al., 2007; Brown, 2011; Wennrich et al., 2016; Adamson et al., 2019; Минюк и др., 2020; Tichá et al., 2023). При отсутствии биогенного накопления $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ можно использовать как гранулометрический показатель (Shala et al., 2014; Минюк и др., 2020; Tang et al., 2023). Установлено, что в исследованных образцах делювиальных отложений отношение незначительно уменьшается с уменьшением размерности частиц (рис. 9г). В поверхностных отложениях оз. Чистое значение этого показателя меньше для тонких илов, распространенных в центральной части бассейна. В разрезе скважины ЧС-2 величина отношения $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ изменяется в пределах

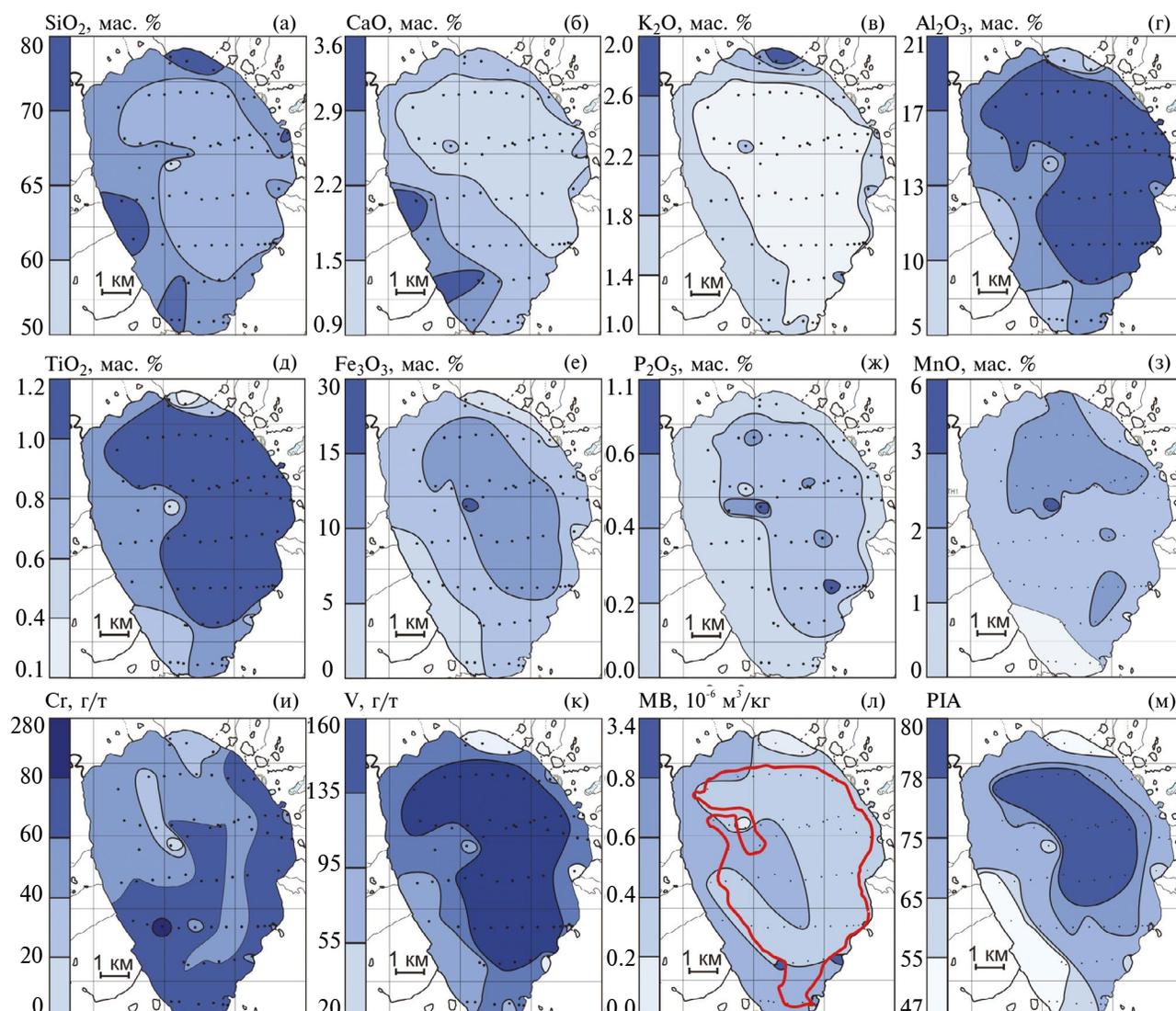


Рис. 8. Распределение геохимических и петрофизических параметров в поверхностных донных осадках. Жирная линия маркирует границу илистых и песчаных отложений.

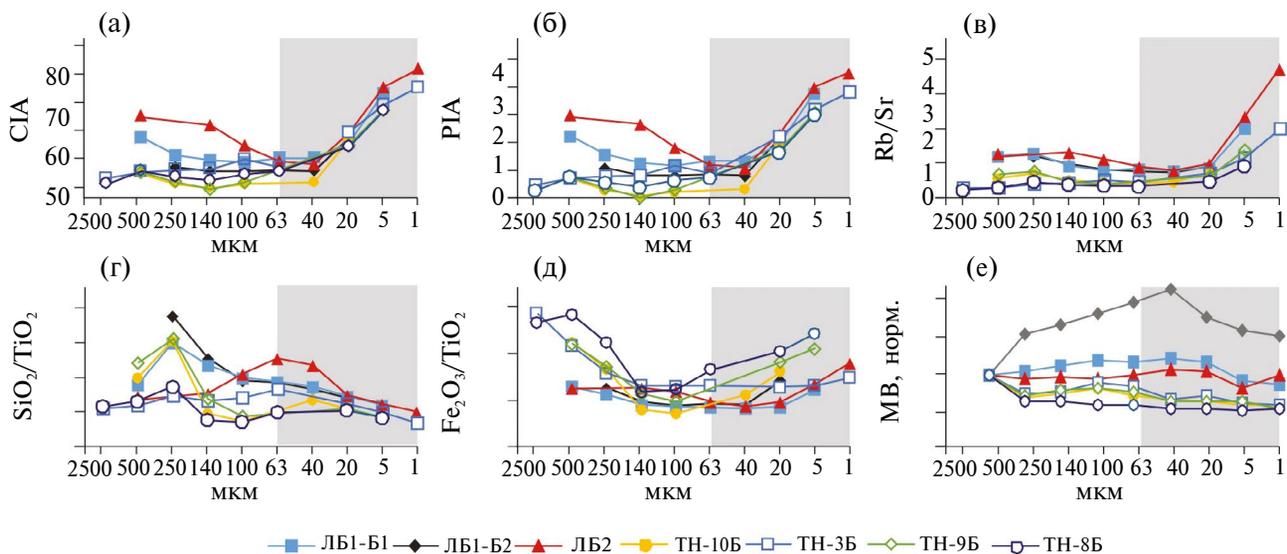


Рис. 9. Зависимость геохимических характеристик от размера гранулометрических фракций делювия. Серой полосой обозначен доминирующий гранулометрический размер озерных осадков.

58.45–119.33 (среднее 66.97). Интервалы с высокими значениями отмечены в основании скважины (глубина 525–550 см), а также на глубинах 475–490, 400, 300–375, 265, 170 и 25–115 см. Можно было бы допустить, что на этих уровнях присутствовало накопление биогенного кремнезема, однако данные указывают на гранулометрический эффект. Отношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ коррелируется с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ ($r = -0.59$). Этот показатель не связан с биогенным кремнеземом и может использоваться как гранулометрический параметр (Минюк и др., 2020). $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ коррелируется с ППП ($r = -0.8$), Rb/Sr ($r = -0.3$), магнитной восприимчивостью (МВ) ($r = 0.6$), остаточной намагниченностью насыщения (Js) ($r = 0.4$), парамагнитной компонентой намагниченности (Jp) ($r = -0.6$).

В целом содержание кремнезема в поверхностных пробах и отложениях скважин невысокое и составляет в среднем 65.65 мас. % и 65.80 мас. % соответственно, что указывает на низкую биопродуктивность озера. Вариации содержаний SiO_2 по разрезу скважин незначительные. Обычно в голоценовых осадках озер биогенный кремнезем диагностируется по высоким концентрациям общего SiO_2 . Так, например, в осадках оз. Гранд второй половины голоцена содержание общего SiO_2 составляет от 83.3 до 92.5% (среднее 88.1%), в оз. Грязевое – от 73.6 до 81.7% (среднее 78.8%). На этих уровнях отмечено обильное скопление ископаемых диатомей (Черепанова и др., 2013, 2022), створки которых состоят из кремнезема.

Отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ в делювиальных отложениях уменьшается от грубых фракций до фракций 140–100 мкм, затем направленно увеличивается

в тонких фракциях (100–1 мкм). Это отношение иногда используется для оценки вклада недетритового (хемогенного) железа в общее железо. Титан является химически немобильным элементом. При минеральном поступлении железа в бассейн отношение изменяется незначительно (Reynolds et al., 2004; Brunscho et al., 2010), в то же время значения ниже фоновых могут свидетельствовать о растворении железосодержащих минеральных фаз и выносе железа (Fey et al., 2009). Отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ использовано для оценки источников сноса осадочного вещества (Левитан и др., 2012) и антропогенного загрязнения водоемов (Cvetkoska et al., 2014).

В осадках оз. Чистое отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ варьирует в пределах 4.59–10.86. Кривые $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ и Fe_2O_3 синхронны, указывая на доминирование хемогенного накопления железа (рис. 7). Максимальные значения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ и Fe_2O_3 отмечены на уровнях 70, 200, 305 и 325 см. Эти уровни совпадают с пиками содержаний марганца и фосфора. Предполагается, что они обусловлены аутигенным вивианитом, который в озерных осадках Северо-Востока включает примесь марганца (Minyuk et al., 2013, 2014, 2016). Вивианит, исследованный в 25 зернах из интервала 444 см скв. ЧС-6, состоит из Fe (32.51 мас. %), P (13.70 мас. %), Mn (1.88 мас. %), O (51.49 мас. %). Вивианит является индикатором восстановительных постседиментационных условий. В осадках озера он приурочен к скоплениям органики, создающей восстановительные локальные микросреды. На других уровнях разреза скважины вариации отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ могут быть обусловлены как гранулометрическим эффектом, так и хемогенными процессами. Данные по делювию

показывают, что при выветривании тонкие фракции обогащаются как железом, так и титаном, однако не в равных пропорциях, так как отношение Fe_2O_3/TiO_2 возрастает от фракции 100 до фракции 1 мкм. Содержание железа увеличивается во фракциях 1–5 мкм на 179%, в то время как титана – на 103%. На связь содержаний железа с гранулометрией указывает корреляция Fe_2O_3/TiO_2 с SiO_2 ($r = -0.54$) и SiO_2/TiO_2 ($r = -0.27$), хотя отсутствует корреляция Fe_2O_3/TiO_2 с МВ ($r = 0.07$) и другими магнитными параметрами. Видимо, хемогенный процесс доминирует. Перераспределение железа часто происходит на стадии диагенеза осадков, образуя аутигенные железосодержащие минералы. Для осадков Онежского озера отмечено преобразование нестабильных компонентов детритовых иллитов и хлоритов в железистые разновидности (Strakhovenko et al., 2020; Страховенко и др., 2022).

Индексы CIA, PIA. Индексы являются показателями химического изменения пород, которые во многом контролируются климатом (Nesbitt, Young, 1982). Породообразующие минералы по-разному изменяются в процессе химического выветривания. Например, из минеральных компонентов гранитов наиболее подвержены выветриванию плагиоклазы, затем щелочные полевые шпаты, наиболее стойким является кварц (Nesbitt et al., 1996). Для оценки тренда выветривания используются диаграммы $A-CN-K$ [$Al_2O_3 - (CaO + Na_2O) - K_2O$], $AK-C-N$ [$(Al_2O_3 - K_2O) - CaO - Na_2O$]], в которых оксиды приводятся в молярных пропорциях (Nesbitt, Young, 1984; Fedo et al., 1995; Nesbitt et al., 1996). Важное значение имеют геохимические данные по источникам сноса, особенно по неизмененным породам, что позволяет устанавливать связь между ними и осадками. Индекс CIA для неизмененных базальтов, гранитов и гранодиоритов составляет 30–45 и 45–55 соответственно (Nesbitt, Young, 1982). Эти породы будут занимать нижнюю часть $A-CN-K$ диаграммы. Вершину треугольника занимают хлорит, каолинит, гиббсит, промежуточное положение – смектит и иллит. Неизмененные породы имеют индекс PIA около 50, хлорита, каолинита, гиббсита – 100 (Fedo et al., 1995). Грубозернистые разности озерных и делювиальных отложений наиболее близко будут соответствовать материнским породам, хотя пески и гравий, галька – это уже химически измененный материал, в котором часть подвижных элементов потеряна (Nesbitt et al., 1996).

Рассмотрим тренд химического выветривания по материалам оз. Чистое. Анализировались геохимические данные различных гранулометрических фракций делювиальных отложений, включающих крупные обломки коренных пород, а также данные

по озерным пескам и алевритам, и тефры. Линия тренда на диаграмме $A-CN-K$ субпараллельна стороне треугольника $(CaO + Na_2O) - Al_2O_3$ (рис. 10а), что указывает на преимущественную потерю CaO и Na_2O по сравнению с K_2O . CIA озерных алевритов и глин, тонких фракций делювия составляет 60–80. Вблизи линии тренда в нижней части диаграммы находятся грубые фракции делювия и озерные пески. Эти отложения химически слабо изменены, они расположены около линии плагиоклаз – калиевый полевой шпат. Тонкие фракции делювия распределены на диаграммах, как и озерные осадки алеврито-пелитового состава.

Коренные породы, грубозернистые отложения являются источником материала для тонких озерных осадков. Разновозрастная тефра из озерных отложений химически слабо изменена. Данные по тефре расположены рядом в нижней части диаграммы $AK-C-N$, допуская предположение об отсутствии значительных постседиментационных химических изменений тефры, следовательно, и детритового материала в озерном бассейне. В целом полученные геохимические материалы указывают на связь озерных осадков с коренными породами и продуктами их выветривания, распространенными вблизи озера.

Диаграмма $AK-C-N$ также демонстрирует степень выветривания. Практически в центре диаграммы расположены образцы из тонких фракций делювия и озерных осадков. В нижней части выделяется два кластера данных. Слева от линии тренда расположена группа образов, представляющих породы и продукты выветривания пьягинской свиты, представленной базальтами, андезитами и их туфами. В них содержание кальция и натрия находится приблизительно в равном количестве. Справа от линии тренда находятся образцы, представляющие полимиктовые отложения Ланковской впадины. В них натрий доминирует над кальцием. В зависимости от элементного состава отложений, преимущественно от содержания кальция и натрия и соотношения между ними, направления тренда выветривания на подобных диаграммах различные. Так, для осадков озер Курильских островов, где вулканы обогащены кальцием, линия тренда параллельна оси $CaO - (Al_2O_3 - K_2O)$ (Минюк, Борходоев, 2021). Для отложений озер Эльгыгытгын и Гранд, источником сноса для которых являются вулканы кислого состава, линия параллельна оси $Na_2O - (Al_2O_3 - K_2O)$ (Minyuk et al., 2013; Минюк и др., 2020).

Особенности осадконакопления в оз. Чистое

Характер осадконакопления и элементный состав осадков являются не типичными для исследованных озер Северо-Востока России. Базальные слои

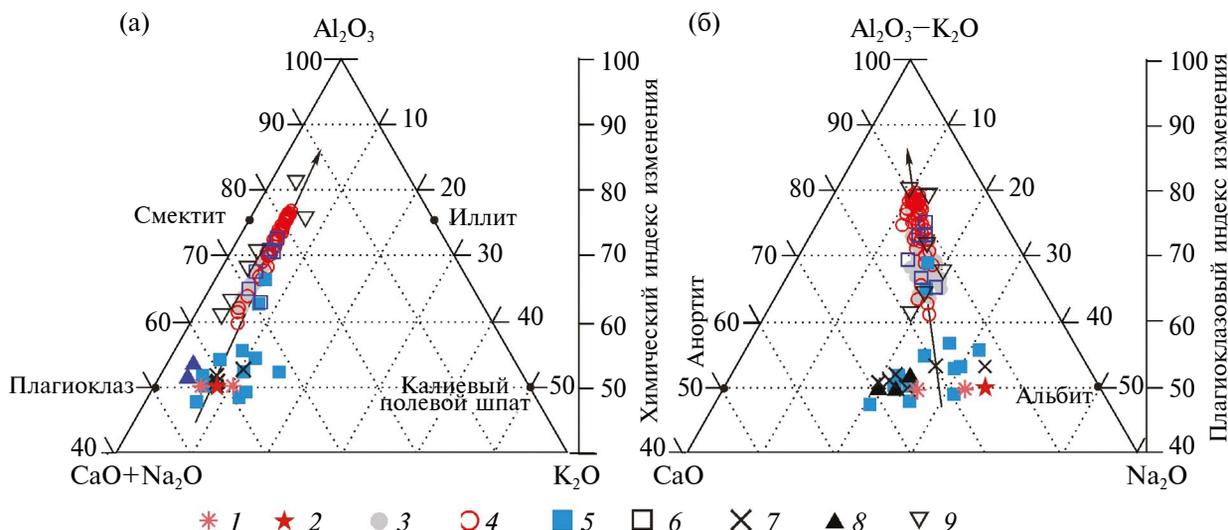


Рис. 10. Диаграммы, показывающие тренд выветривания коренных пород и осадков озера Чистое: 1 – нижняя тефра; 2 – верхняя тефра; 3 – осадки скважин; 4–6 – поверхностные осадки: 4 – алеврит; 5 – песок; 6 – песок восточной части озера; 7–9 – фракции делювия: 7 – 2500–250 мкм; 8 – 250–40 мкм; 9 – 40–1 мкм.

озерной толщии представлены несортированными отложениями с линзами гумуса, торфа, глин, песка, дресвы, с включениями растительных остатков. Такие же несортированные песчано-глинистые отложения с дресвой, галькой, угольками залегают в основании разрезов скважин ЛБ-1а (гл. 439 см), ЛБ-1б (гл. 423 см) и ЛБ-2 (гл. 669 см) в озерах ЛБ-1 и ЛБ-2.

Предполагается, что эти отложения образованы на поверхности равнин с участием мелких водотоков (промоин), видимо, в начале развития термокарстовых процессов на ранних этапах протаивания вечномёрзлых пород и первичного формирования озера. По данным бурения и геофизическим данным мощность мерзлых пород вблизи озера достигает 175 м (Зуев, 1995).

При бурении донных отложений оз. Чистое в зимнее время при достижении скважины нижних слоев осадочной толщии из скважины в больших количествах на поверхность воды начал поступать метан (горит при поджоге). Скопления метана характерно для термокарстовых озера (Heslop et al., 2020). Образование озера, согласно нашим возрастным моделям, построенным на основе радиоуглеродных датировок и возрасте тефры, произошло в самом начале голоцена, около 11200 кал. лет тому назад. Синхронно с озерным накоплением на периферии озера формировались торфяники. Серия из 9 радиоуглеродных дат свидетельствует о непрерывном накоплении торфа начиная от 11122 ± 81 ($^{14}\text{C} 149725 \pm 250$) до 3710 ± 81 ($^{14}\text{C} 3450 \pm 90$) кал. лет тому назад. Состав торфа органогенный, минеральных детритовых озерных прослоев не зафиксировано. Торфяные болота не затапливались, как

могло бы быть при повышении уровня воды озера, что предполагалось ранее (Андерсон и др., 1997). Оз. Чистое отличается от типичных термокарстовых озера своим развитием. Термокарстовые озера проходят ряд стадий, включая затухание термокарстовых процессов и осушение озера (Кудрявцев и др., 1978). Динамика этих процессов может быть довольно быстрая. В течение нескольких десятилетий очертания озера могут измениться или они могут полностью исчезнуть (Zakharova et al., 2018; Lozhkin et al., 2022a; Chen et al., 2022). Оз. Чистое, расположенное в южной части неотектонической депрессии, существовало на протяжении всего голоцена. Оно со всех сторон окружено небольшими сопками, с которых стекают многочисленные ручьи, питающие его. Озеро не осушалось, пляжи узкие, берега активно разрушаются.

Вытекающая из озера река Белая крупная. Предполагается, что она, как и мелкие ручьи, протекала через равнину, на которой позже сформировалось озеро. Распределение элементного состава озерных поверхностных осадков сложное (рис. 8), что обусловлено, по-видимому, гидрофизическими процессами. Песчаные отложения, обогащенные кремнеземом, встречаются в центральных частях озера на глубинах до 6 м, вдали от береговой линии.

Для озера Чистое характерна низкая биопродуктивность. По содержанию биомассы зоопланктона озеро относится к водоему олиготрофного типа (Юсупов и др., 2012). Содержания кремнезема в осадках не высокие (в среднем 66.1%). Они близкие к содержаниям SiO_2 в тонких фракциях делювия. Кремнезем осадков преимущественно

детритовый. В делювиальных отложениях (обр. ТН-3Б и ТН-10Б) кремний входит в состав кварца (44.9–45.6%), плагиоклаза (28.8–30.5%), К-полевого шпата (29.9–31.1%), альбита (31.6–31.9%). Вариации кремнезема в озерной толще отражают гранулометрические особенности осадка, которые могли контролироваться климатическими изменениями, например, более влажными условиями, увеличением эрозии и стока грубого материала в бассейн озера. Так как озеро расположено в кайнозойской депрессии, возможно влияние разнонаправленных неотектонических движений. В течение голоцена накопилось около 9.5 м осадков.

Материал в озеро поступал со склонов, покрытых делювием, образованным в результате выветривания вулканогенных пород, а также из дренируемых осадочных отложений впадины неоген-палеогенового возраста. Подтверждением этому является наличие большого количества переотложенной пылицы в озерных осадках, включающей термофильные таксоны *Picea* sect. *Eurpicea*, *Tsuga*, *Tilia*, *Corylus*, *Juglans*, *Ulmus*, которые не произрастают в окрестностях озера в настоящее время (Lozhkin et al., 2022b). В небольших озерах ЛБ-1 и ЛБ-2 с ограниченным водосбором переотложенная пыльца в донных отложениях отсутствует.

В раннем голоцене в оз. Чистое накапливались преимущественно тонкие илы. Импульс поступления “грубозернистых” осадков, обогащенных кремнеземом, произошел (9760–9650) и 8810 кал. лет тому назад. Заметное накопление относительно грубозернистых осадков происходило в самом начале среднего голоцена 854–692 кал. лет назад, а также 6140 и 4450 кал. лет назад. Для позднего голоцена привнос обломочного материала с повышенными содержаниями SiO_2 отмечен в интервале 3470–850 кал. лет назад. Климат голоцена был не постоянный (Maewski et al., 2004). Изменения характера осадконакопления, возможно, обусловлены климатическими причинами, в частности, могут быть связаны с холодными событиями Бонда (рис. 7), выделенными в Северной Атлантике по содержанию гематита в осадках, принесенного льдами (Bond et al., 1997, 2001).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Озеро Чистое образовано в начале голоцена около 11200 кал. лет тому назад. Максимальная мощность осадочного чехла озера составляет 9.5 м. Согласно геохимическим данным, продукты эрозии и выветривания местных пород являлись основным источником материала, приносимым в осадочный бассейн многочисленными ручьями.

Установлена четкая связь элементного состава делювиальных и озерных отложений с грануломе-

трией. Тонкие литологические разности алевро-то-пелитового состава имеют низкие содержания SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , Sr и обогащены Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , V . Они химически более измененные, чем песчано-галечный материал.

Проведенное геохимическое картирование современных донных осадков оз. Чистое выявило влияние источников сноса на элементный состав озерных отложений.

В течение голоцена в озерном бассейне доминировало детритовое осадконакопление, биопродуктивность бассейна была низкой. Аутигенные процессы связаны с образованием вивианита в толще донных отложений оз. Чистое. Состав магнитных минералов, где доминируют титаномагнетиты, хромиты и ильмениты, идентичен в источниках сноса и озерных осадках. Две генерации тефры, обнаруженной в озерной толще, отличаются по геохимическим параметрам.

Авторы благодарят научного редактора Русакова Валерия Юрьевича и двух рецензентов за конструктивные рекомендации, способствующие существенно улучшению содержания статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-27-00444).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андерсон П.М., Белая Б.В., Глушкова О.Ю., Ложкин А.В. (1997) Новые данные об эволюции растительного покрова Северного Приохотья в позднем плейстоцене и голоцене. *Поздний плейстоцен и голоцен Берингии*. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 33–54.
- Геологическая карта. Лист Q-56-II. Масштаб 1:2000000 / Составитель В.Г. Корольков, А.М. Королькова. Первое издание, 1985.
- Глушкова О.Ю., Ложкин А.В., Смирнов В.Н., Важенина Л.Н. (2014) Вулканический пепел в голоценовых осадках северного Приохотья и бассейна верхней Колымы. *Вестник СВНЦ ДВО РАН*. 3, 3–13.
- Зуев И.А. (1995) Геокриологические, геотермические и сейсмические особенности Приохотской рифтовой зоны в районе Тауйской губы. *Колыма*. 9–10, 8–15.
- Измайлова А.В. (2018) Озерные водные ресурсы азиатской части Российской Федерации. *Водные ресурсы*. 45(5), 453–462.
- Кудрявцев В.А., Достовалов Б.Н., Романовский Н.Н., Кондратьева К.А., Меламед В.Г. (1978) *Общее мерзлотоведение (геокриология)*. М: МГУ, 464 с.
- Левитан М.А., Сыромятников К.В., Кузьмина Т.Г. (2012) Некоторые литолого-геохимические особенности современной четвертичной седиментации в Северном Ледовитом океане. *Геохимия*. 7, 627–643.

- Levitan M.A., Syromyatnikov K.V., Kuz'mina T.G. (2012) Lithological and geochemical characteristics of recent and quaternary sedimentation in the Arctic ocean. *Geochem. Int.* **50**(7), 559–573.
- Минюк П.С., Борходоев В.Я. (2021) Реакция геохимических характеристик на изменения природной среды голоцена по данным донных отложений озера Малое, остров Итуруп. *Геохимия*. **66**(4), 351–363. DOI: 10.31857/S0016752521040051.
- Minyuk P.S., Borkhodoev V.Ya. (2021) Response of Geochemical Characteristics on the Environmental Changes in the Holocene: Data on Bottom Sediments of Lake Maloe, Iturup Island. *Geochem. Int.* **59**(4), 422–434.
- Минюк П.С., Борходоев В.Я., Бурнатный С.С. (2020) Геохимические исследования озерного седиментогенеза на Дальнем Востоке. *Вестник СВНЦ ДВО РАН*. **1**, 57–73.
- Минюк П.С., Борходоев В.Я. (2016) Геохимия осадков озера Гранд, Северо-Восток России. *Геохимия*. **9**, 841–851.
- Minyuk P.S., Borkhodoev V.Ya. (2016) Geochemistry of Sediments from Lake Grand, Northeast Russia. *Geochem. Int.* **54**(9), 807–816.
- Минюк П.С., Пожидаева Д.К., Бурнатный С.С. (2022a) Гидрохимические характеристики природных и техногенных вод Магаданской области. *Вестник СВНЦ ДВО РАН*. **2**, 45–58.
- Минюк П.С., Соцкая О.Т., Цыганкова В.И., Акинин В.В., Бурнатный С.С. (2022b) Голоценовые пеплы в озерных осадках Приохотья: отличительные признаки. *Доклады Российской академии наук. Науки о Земле*. **505**(1), 61–67.
- Минюк П.С., Субботникова Т.В., Андерсон П.М., Ложкин А.В. (2013) Петромагнитные свойства осадков озера Пернатое (остров Парамушир, Курильская гряда) как показатели изменений условий осадконакопления. *Физика Земли*. **1**, 1–10.
- Позднечетвертичные растительность и климаты Сибири и Российского Дальнего Востока (палинологическая и радиоуглеродная база данных) / ред. П.М. Андерсон, А.В. Ложкин. Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 2002. 369 с.
- Страховенко В.Д., Белкина Н.А., Ефременко Н.А., Потахин М.С., Субетто Д.А., Фролова Л.А., Нигаматзянова Г.Р., Лудикова А.В., Овдина Е.А. (2022) Первые данные по минералогии и геохимии взвеси Онежского озера. *Геология и Геофизика*. **63** (1), 68–86.
- Черепанова М.В., Авраменко А.С., Андерсон П.М., Ложкин А.В., Минюк П.С., Пушкарь В.С. (2013) Диатомовые водоросли оз. Эликчан (Северное Приохотье) и их значение для реконструкции развития экосистемы озера за последние 70 тыс. лет. *Вестник Северо-Восточного научного центра ДВО РАН*. **1**, 3–15.
- Черепанова М.В., Минюк П.С., Пожидаева Д.К., Бурнатный С.С. (2022) Реакция диатомовых водорослей озера Грязевое (Магаданская область) на изменения окружающей среды северного Приохотья в позднем плейстоцене-голоцене. *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*. **3**(55), 70–86. DOI: 10.31431/1816-5524-2022-3-55-70-86.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011) *Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия)*. Сыктывкар: Геопринт, 742 с.
- Юсупов Р.Р., Болотин И.А., Енькова Р.Р. (2012) Биология обыкновенной малоротой корюшки *Hypomesus olidus* (Osmeridae) озера Чистого (Тауйская губа, северная часть Охотского моря). *Исследования водных биологических ресурсов Камчатки и северо-западной части Тихого океана*. **27**, 82–89.
- Adamson K., Lane T., Carney M., Bishop T., Delaney C. (2019) High-resolution proglacial lake records of pre-Little Ice Age glacier advance, northeast Greenland. *Boreas*. **48**, 535–550. DOI 10.1111/bor.12361.
- Babeesh C., Hema Achyuthan, Sajeesh T.P. (2018) Geochemical Signatures of Karlad Lake Sediments, North Kerala: Source Area Weathering and Provenance. *J. Geol. Soc. India*. **92**, 177–186. Doi: 10.1007/s12594-018-0979-6.
- Blaauw M., Christen J.A. (2011) Flexible paleoclimate age-depth models using an autoregressive gammadprocess. *Bayesian Analysis*. **6**, 457–474. <https://doi.org/10.1214/11-BA618>.
- Bond G., Kromer B., Beer J., Muscheler R., Evans M.N., Showers W., Hoffmann S., Lotti-Bond R., Hajdas I., Bonani G. (2001) Persistent solar influence on North Atlantic climate during the Holocene. *Science*. **294**, 2130–2136. DOI: 10.1126/science.1065680.
- Bond G.C., Showers W., Cheseby M., Lotti R., Almasi P., deMenocal P., Priore P., Cullen H., Hajdas I., Bonani G. (1997) A pervasive millennial scale cycle in North Atlantic Holocene and glacial climates. *Science*. **278**, 1257–1266. DOI: 10.1126/science.278.5341.1257.
- Borkhodoev V.Ya. (1998) X-ray fluorescence determination of rubidium, strontium, yttrium, zirconium and niobium in rocks. *J. Trace Microprobe*. **16**, 341–352.
- Borkhodoev V.Ya. (2002) Accuracy of the fundamental parameter method for x-ray fluorescence analysis of rocks. *X-Ray Spectrom.* **31**, 209–218.
- Bovle J.F. (2002) Inorganic geochemical methods in paleolimnology. In Tracking environmental change using lake sediments. Volume 2. Physical and geochemical methods (Eds. Last M.W., Smol J.P.). Kluwer Academic Publishers, 83–142.
- Brown E. (2011) Lake Malawi's response to "megadrought" terminations: sedimentary records of flooding, weathering and erosion. *Palaeogeogr. Palaeocl.* **303**, 120–125.
- Brunschon C., Habertzettl T., Behling H. (2010) High-resolution studies on vegetation succession, hydrological variations, anthropogenic impact and genesis of a subrecent lake in southern Ecuador. *Veget. Hist. Archaeobot.* **19**, 191–206.
- Chen Y., Liu A., Cheng X. (2022) Detection of the thermokarst lake drainage event in the northern Alaska permafrost region. *Sci. Total Environ.* **807**, 150828.
- Cvetkoska A., Levkov Z., Reed J.M., Wagner B. (2014) Late Glacial to Holocene climate change and human impact in the Mediterranean: The last ca. 17 ka diatom record of Lake Prespa (Macedonia/Albania/Greece). *Palaeogeogr. Palaeocl.* **406**, 22–32.
- Das B.K., Haake B. (2003) Geochemistry of Rewalsar Lake sediment, Lesser Himalaya, India: implications for source-area weathering, provenance and tectonic setting. *Geosci. J.* **7**, 299–312.
- Dunlop D., Özdemir O. (1997) *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*. Cambridge University Press, Cambridge. 573 pp.

- Fedo C.M., Nesbitt H.W., Young G.M. (1995) Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*. **23**, 921–924.
- Fey M., Korr C., Maidana N.I., Carvedo M.L., Corbella H., Dietrich S., Haberzettl T., Kuhn G., Lücke A., Mayr C., Ohlendorf C., Paez M.M., Quintana F.A., Schäbitz F., Zolitschka B. (2009) Palaeoenvironmental changes during the last 1600 years inferred from the sediment record of a cirque lake in southern Patagonia (Laguna Las Vizcachas, Argentina). *Palaeogeogr. Palaeoecol.* **281**, 363–375.
- Fralick P.W., Kronberg B.I. (1997) Geochemical discrimination of elastic sedimentary rock sources. *Sediment. Geol.* **113**, 111–124.
- Hammer O., Harper D.A.T., Ryan P.D. (2001) PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontol. Electron.* **4**(1), 9 p.
- Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G. (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimnol.* **25**, 101–110.
- Heslop J.K., Walter Anthony K.M., Winkel M., Sepulveda-Jauregui A., Martinez-Cruz K., Bondurant A., Grosse G., Liebner S. (2020) A synthesis of methane dynamics in thermokarst lake environments. *Earth-Sci. Rev.* **210**, 103365.
- Lozhkin A.V., Anderson P.M., Regel K.V. (2022a) The role of lake basin history on palynological records from the Upper Kolyma region (northeastern Siberia). *Quaternary Res.* 1–16. <https://doi.org/10.1017/qua.2022.47>.
- Lozhkin A.V., Brown T.A., Anderson P.M., Glushkova O.Yu., Melekestsev I.V. (2016) The Importance of Radiocarbon Dates and Tephra for Developing Chronologies of Holocene Environmental Changes from Lake Sediments, North Far East. *Тихоокеанская геология*. **35**(4), 14–27.
- Lozhkin A.V., Korzun Yu.A., Minyuk P.S., Anderson P.M., Burnatny S.S., Glushkova O.Yu. (2022) Palynological characteristics and volcanic ash from sediments of Chistoye lake, northern Priokhotye. *Вестник СВНЦ ДВО РАН*. **4**, 24–34.
- Mayewski P.A., Rohling E.E., Stager J.C., Karlén W., Maasch K.A., Meeker L.D., Meyerson E. A., Gasse F., van Kreveland S., Holmgren K., Lee-Thorp J., Rosqvist G., Rack F., Staubwasser M., Schneider R.R., Steig E.J. (2004) Holocene climate variability. *Quaternary Res.* **62**, 243–255.
- Minyuk P., Subbotnikova T. (2021) Rock magnetic properties of Grand Lake sediments as evidence of environmental changes during the last 60 000 years in North-East Russia. *Boreas*. **50**, 1027–1042.
- Minyuk P.S., Borkhodoev V.Y., Wennrich V. (2014) Inorganic geochemistry data from Lake El'gygytyn sediments: marine isotope stages 6–11. *Clim. Past.* **10**, 467–485. DOI: 10.5194/cp-10-467-2014.
- Minyuk P.S., Subbotnikova T.V., Brown L.L., Murdock K.J. (2013) High-temperature thermomagnetic properties of vivianite nodules, Lake El'gygytyn, Northeast Russia. *Clim. Past.* **9**, 433–446.
- Nesbitt H.W., Young G.M. (1982) Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*. **299**, 715–717.
- Nesbitt H.W., Young G.M. (1984) Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **48**, 1523–1534.
- Nesbitt H.W., Young G.M., McLennan S.M., Keays R.R. (1996) Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies. *J. Geol.* **104**, 525–542.
- Ponomareva V.V., Kyle P.R., Melekestsev I.V., Rinkleff P.G., Dirksen O.V., Sulerzhitsky L.D., Zaretskaia N.E., Rourke R. (2004) The 7600 (14C) Year BP Kurile Lake Caldera-forming Eruption, Kamchatka, Russia: Stratigraphy and Field Relationships. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **136**, 199–222.
- Reynolds R.L., Rosenbaum J.G., Rapp J., Kerwin M.W., Bradbury J.P., Colman S., Adam D. (2004) Record of late Pleistocene glaciation and deglaciation in the southern Cascade Range. I. Petrological evidence from lacustrine sediment in Upper Klamath Lake, southern Oregon. *J. Paleolimnol.* **31**, 217–233.
- Shala, S., Helmens, K.F., Jansson, K.N., Kylander, M.E., Risberg, J., Löwemark, L. (2014). Palaeoenvironmental record of glacial lake evolution during the early Holocene at Sokli, NE Finland. *Boreas*. **43**(2), 362e376.
- Strakhovenko V., Subetto D., Ovdina E., Danilenko I., Belkina N., Efremenko N., Maslov A. (2020) Mineralogical and geochemical composition of Late Holocene bottom sediments of Lake Onego. *J. Great Lakes Research*. **46**, 443–455.
- Tanaka K., Akagawa F., Yamamoto K., Tani Y., Kawabe I., Kawai T. (2007) Rare earth element geochemistry of Lake Baikal sediment: its implication for geochemical response to climate change during the Last Glacial/Interglacial transition. *Quaternary Sci. Rev.* **26**, 1362–1368.
- Tang H., Gao M., Yuan S., Zhang H., Xiao Y., Zhang F., Zhang K. (2023) Impact of the Yellow River capture on the paleoenvironmental changes of Hongze Lake, China. *Int. J. Sediment Res.* <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2023.02.002>.
- Tichá A., Vondrák D., Moravcová A., Chiverrell R., Kuneš P. (2023) Climate-related soil saturation and peatland development may have conditioned surface water brownification at a central European lake for millennia. *Sci. Total Environ.* **858**, 1599822.
- Wennrich V., Andreev A., Tarasov P., Fedorov G., Zhao W., Gerhardt C., Meyer-Jacob C., Synder J., Nowaczyck N., Chaplin B., Anderson P., Lozhkin A., Minyuk P., Koeberl C., Melles M. (2016) Impact processes, permafrost dynamics, and climate and environmental variability in the terrestrial Arctic as inferred from the unique 3.6 myr record of Lake El'gygytyn, Far East Russia – a review. *Quaternary Sci. Rev.* **147**, 221–244.
- Wennrich V., Francke A., Dehnert A., Juschus O., Leipe T., Vogt C., Brigham-Grette J., Minyuk P. S., Melles M., and El'gygytyn Science Party. (2013) Modern sedimentation patterns in Lake El'gygytyn, NE Russia, derived from surface sediment and inlet streams samples. *Clim. Past.* **9**, 135–148.
- Wright H.E.Jr., Mann D.H., Glaser P.H. (1984) Piston corers for peat and lake sediments. *Ecology*. **65**, 657–659.
- Zakharova E.A., Kouraev A.V., Guillasco S., Garestier F., Desyatkin R.V., Desyatkin A.R. (2018) Recent dynamics of hydro-ecosystems in thermokarst depressions in Central Siberia from satellite and in situ observations: Importance for agriculture and human life. *Sci. Total Environ.* **615**, 1290–1304.

GEOCHEMICAL FEATURES OF DELUVIAL-LACUSTRINE SEDIMENTOGENESIS IN THE BASIN OF LAKE CHISTOYE, NORTHERN PRIOKHOTSK AREA

P. S. Minyuk^{a,*}, D. K. Pozhidaeva^a, O. T. Sotskaya^a, S. S. Burnatny^a

^a North-East Interdisciplinary Scientific Research Institute n.a. N.A. Shilo FEB RAS,

16 Portovaya str., Magadan, 685000 Russia

*e-mail: Minyuk@neisri.ru

The results of the geochemical study of loose sediments of the catchment basin and bottom sediments of Lake Chistoye, located in the Northern Priokhotye, showed that the lake was formed at the beginning of the early Holocene about 11200 cal. years ago. Terrigenous sedimentation dominates in it, i.e. the geochemical characteristics of sediments are determined by the particle sizes. Thin grain size sediments have low SiO₂, Na₂O, K₂O, CaO, and Sr contents; and are enriched with Al₂O₃, TiO₂, MgO, Fe₂O₃, and V. Changes in the nature of sedimentation may be due to climatic reasons and may be associated with cold Bond events. In the Early Holocene, mostly thin silts were deposited in Lake Chistoye. The impulse of “coarse-grained” sediments (>140 microns) enriched with silica occurred (9760–9650) and 8810 cal. years ago. A noticeable accumulation of relatively coarse-grained sediments occurred at the very beginning of the Middle Holocene 8540–6920 cal. years ago, as well as 6140 and 4450 cal. years ago. For the Late Holocene, the input of detrital material with increased SiO₂ contents was noted in the range of 3470–850 cal. years ago.

Keywords: Holocene, lake sediments, deluvium, major and rare elements, geochemistry of sediments, Northern Priokhotye