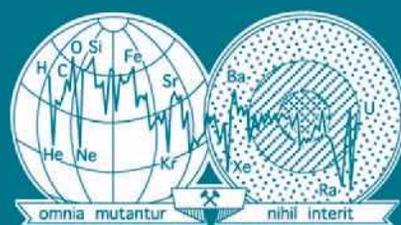




ГЕОХИМИЯ



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 2, 2024

Источники вещества и закономерности эволюции миоцен-плейстоценового щелочного магматизма северо-восточной части Аравийской плиты (данные Sr–Nd–Pb изотопной систематики и K–Ar геохронометрии)

А. В. Чугаев, А. В. Парфенов, В. А. Лебедев, И. В. Чернышев, V. Ouzun, Y. Özdemir, E. Ouzun, Ю. В. Гольцман, И. В. Рассохина, Б. И. Гареев, Г. А. Баталин, С. Б. Павлидис 3

СТИШОВИТ – разнообразие генезиса в земных условиях: физико-геохимические аспекты

Ю. А. Литвин, А. В. Спивак, А. В. Кузюра 32

Экспериментальное изучение устойчивости паргасита $\text{NaCa}_2(\text{Mg}_4\text{Al})[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ при $T = 1000\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении до $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ кбар

В. Н. Девятова, А. Н. Некрасов, Г. В. Бондаренко 49

Кварцевые диориты Волковского рудоносного массива (Средний Урал, Россия): U–Pb возраст, Nd–Sr–Pb изотопная систематика, геохимические особенности, петрогенетические и геодинамические следствия

Е. В. Аникина, Н. М. Кудряшов, Н. Г. Солошенко, И. А. Русин, М. В. Червяковская 66

Атакамит из палеофумарол конуса высота 1004 (вулкан Толбачик, Камчатка): термодинамические свойства

Ю. Д. Гриценко, М. О. Булах, Л. П. Огородова, М. Ф. Вигасина, Л. В. Мельчакова, Д. А. Ксенофонтов 86

Вариабельность химического состава компонентов сосняков лесостепи Челябинской области под влиянием антропогенной нагрузки

Н. В. Терехина, А. Д. Глинских 98

УДК 550.42

ИСТОЧНИКИ ВЕЩЕСТВА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭВОЛЮЦИИ МИОЦЕН-ПЛЕЙСТОЦЕНОВОГО ЩЕЛОЧНОГО МАГМАТИЗМА СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ АРАВИЙСКОЙ ПЛИТЫ (ДАННЫЕ Sr–Nd–Pb ИЗОТОПНОЙ СИСТЕМАТИКИ И K–Ar ГЕОХРОНОМЕТРИИ)

© 2024 г. А. В. Чугаев^{a, *}, А. В. Парфенов^a, В. А. Лебедев^a, И. В. Чернышев^a,
V. Oyan^b, Y. Özdemir^c, E. Oyan^c, Ю. В. Гольцман^a, И. В. Рассохина^a,
Б. И. Гареев^d, Г. А. Баталин^d, С. Б. Павлидис^a

^aИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ)
Российской Академии наук, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

^bVan Yüzüncü Yil University, Faculty of Engineering, Department of Mining Engineering,
Zeve Campus, Van, 65080 Turkey

^cVan Yüzüncü Yil University, Faculty of Engineering, Department of Geological Engineering,
Zeve Campus, Van, 65080 Turkey

^dКазанский Федеральный университет, ул. Кремлевская, 4/5, Казань, 420008 Россия

*e-mail: vassachav@mail.ru

Поступила в редакцию 30.07.2023 г.

После доработки 07.09.2023 г.

Принята к публикации 07.10.2023 г.

Проведено петрографическое, геохимическое, геохронологическое и изотопно-геохимическое изучение базальтов повышенной щелочности из трех ареалов молодого магматизма в пределах северо-восточной части Аравийской плиты (юго-восточная Турция) – Батман, Курталан и Алемдаг. Все изученные вулканы имеют основной состав при небольших вариациях содержания SiO₂ (44.2–48.3 мас. %). Породы относятся к натровым умеренно-щелочной и щелочной петрохимическим сериям и представлены базальтами, гавайитами, тефритами и базанитами. Полученные K–Ar возрастные данные свидетельствуют о том, что вулканизм в данном регионе развивался на протяжении 5 млн лет с конца миоцена до середины плейстоцена в течение четырех разделенных перерывами импульсов: 5.9–4.9 (ареал Батман, гавайиты), ~3.0 (плато Алемдаг, I фаза, базальты), 2.0–1.9 (плато Алемдаг, II фаза, тефриты) и 1.5–1.3 млн лет назад (плато Алемдаг, III фаза, ареал Курталан, базальты). Сопоставление пространственно-временных закономерностей развития магматической активности в изученной части Аравийской плиты и на территории расположенного к западу крупнейшего в регионе базальтового плато Караджадаг свидетельствует о неполной синхронности проявлений магматической активности в разных частях Аравийской плиты в конце миоцена – плейстоцене. Результаты Sr–Nd–Pb изотопно-геохимического изучения показывают, что на разных этапах развития молодого базальтового вулканизма в пределах северной части Аравийской плиты в магмогенерации под этим регионом принимали участие различные мантийные источники. Начальные импульсы магматической активности связаны с плавлением под регионом субконтинентальной литосферной мантии (SCLM); важное значение в петрогенезисе лав имели процессы кристаллизационной дифференциации и коровой ассимиляции (AFC). В последующий период ведущую роль в формировании базальтовых магм повышенной щелочности играл глубинный мантийный источник (PREMA) с менее радиогенным изотопным составом Sr и Pb; генерируемые им расплавы на разных этапах магматизма в разных пропорциях смешивались с веществом SCLM при ограниченном участии в петрогенезисе AFC-процессов. Сделан вывод о том, что миоцен-четвертичный базальтовый вулканизм повышенной щелочности на северо-востоке Аравийской плиты обусловлен воздействием мантийного плюма на ее литосферу. Распространение плюма из Красноморского бассейна в зону обрамления Левантийского и Восточно-Анатолийского трансформных разломов могло произойти на начальной стадии развития рифтогенной обстановки в результате направленных конвективных течений в нижних слоях мантии.

Ключевые слова: Аравийская плита, Турция, неоген-четвертичный вулканизм, щелочные базальты, K–Ar датирование, изотопный состав Sr, Nd, Pb, эволюция магматизма, источники расплавов

DOI: 10.31857/S0016752524020014, EDN: KPEOIM

ВВЕДЕНИЕ

Изучение условий формирования и особенностей геохимической эволюции щелочных магм является одной из важных задач современной петрологии и вулканологии. Как известно, щелочные породы ограничено распространены на Земле и встречаются преимущественно в областях развития континентального внутриплитного магматизма, зонах рифтогенеза и горячих точек мантии (Tarré et al., 2012; Nosova et al., 2020). Заметно реже они наблюдаются в составе вулcano-плутонических комплексов активных континентальных окраин и коллизионных зон. Большинство исследователей щелочные породы рассматривают как продукт магматизма, связанного с активностью глубинных мантийных источников. Однако в настоящее время существует несколько отличающихся по принципиальным моментам научных концепций, объясняющих петрогенезис этих специфических магматических образований. Среди них: (1) генерация расплавов в обогащенной нижней мантии (или на границе мантия – ядро) в областях формирования мантийных плюмов или горячих точек (Trieloff et al., 2000; Marty, Tolstikhin, 1998; Толстихин и др., 1999; Van der Hilst et al., 1997; Когарко, 2006; Когарко, Зартман, 2011; Лазаренков, 2010; Boehler, 2000; Anzellini et al., 2013); (2) формирование щелочных расплавов, обогащенных Nb, Zr, Р и РЗЭ, в верхних областях мантии (на границе раздела астеносфера – литосфера или на уровнях субконтинентальной литосферной мантии) в специфических резервуарах, интенсивно метасоматизированных в процессе ранее протекавшей субдукции, деламинации литосферы, а также как результат участия в магмагенерации измененной океанической коры (АОС) в областях океанического спрединга и т.д. (Turner, 2002; Когарко, 2006; Рябчиков, Когарко, 2016; Keskin, 2003; Oyan et al., 2017); (3) частичное плавление метасоматизированных участков (жил) в субконтинентальной литосферной мантии под воздействием аномального теплового потока (Lustrino et al., 2010); (4) специфическое взаимодействие мантийных расплавов с веществом коры (Hofmann, 1997; Когарко, 2006; Nosova et al., 2020).

Щелочные породы представляют собой уникальный геологический объект, поскольку позволяют получить важную информацию о физико-химических условиях протекания глубинных процессов и о геохимических характеристиках мантийного вещества в различных регионах Земли на разных этапах ее развития. Особый интерес вызывают редко встречающиеся щелочные магматические ассоциации современных коллизионных зон, обычно имеющих сложное геологическое и тектоническое строение и характеризующихся широким спектром составов изверженных пород. Одной из таких зон,

где молодые щелочные вулканы распространены на достаточно обширной территории, является юго-восточная часть Турции – регион, где в течение всего позднего кайнозоя продолжалась конвергенция Аравийской и Евразийской литосферных плит.

Евразийско-Аравийская коллизионная зона охватывает всю северную часть Аравийской плиты, Восточно-Анатолийское нагорье, сложенное породами надсубдукционного и аккреционного комплексов, и складчатые сооружения Большого и Малого Кавказа. Позднекайнозойский вулканизм начался здесь в начале-середине миоцена в зоне Восточно-Анатолийского трансформного разлома после завершения коллизии Евразийской, Турецкой, Иранской и Аравийской плит и окончательного закрытия океанического бассейна Неотетис (Okay et al., 2010; Karaođlan et al., 2016; Oyan, 2018; Ađlan, Altun, 2018). Впоследствии магматическая активность мигрировала к северу на территорию Восточной Анатолии и в конце миоцена появилась уже в пределах Кавказского региона (Лебедев и др., 2013). Опубликованные данные (Ercan et al., 1990; Notsu et al., 1995; Lustrino et al., 2010; Keskin et al., 2012a, б; Ekici et al., 2012, 2014; Törkecan, 2015; Lebedev et al., 2016; Özdemir et al., 2019; Oyan et al., 2023) свидетельствуют о том, что проявления молодого базальтового вулканизма повышенной щелочности широко распространены в пределах всей коллизионной зоны. Однако к северу от сутурной зоны Битлис-Загрос в источниках расплавов отчетливо заметно присутствие субдукционной компоненты, появившейся в мантийных резервуарах под регионом в период закрытия океана Неотетис, в то время как к югу от этой зоны в пределах крайней северной части Аравийской плиты (плато Газиантеп, Шанлыурфа, Караджадаг, Алемдаг и др.) вулканическая активность представлена извержениями щелочных базальтов с внутриплитными геохимическими характеристиками.

Детальные петролого-геохимические и геохронологические исследования для вулканических пород северной части Аравийской плиты к настоящему времени проведены только для области Караджадаг, где магматизм развивался в период с середины миоцена до конца плейстоцена и был связан одновременно с плавлением литосферной и астеносферной мантии в различных пропорциях в разные периоды времени (Lustrino et al., 2010; Keskin et al., 2012a, б; Ekici et al., 2012, 2014). Остальные ареалы молодого внутриплитного магматизма на юго-востоке Турции вплоть до последнего времени оставались слабо изученными; лишь в последние годы начали появляться статьи, в которых приводятся данные о возрасте и источниках расплавов щелочных базальтов некоторых объектов на территории региона (Caran, Polat, 2022; Agostini et al., 2022).

В настоящей статье представлены результаты петрографического, геохимического, геохронологического и изотопно-геохимического изучения продуктов базальтового вулканизма повышенной щелочности из северо-восточной части Аравийской плиты (Турция), проведенного авторами в рамках совместного проекта РЦНИ-TUBITAK (проекты № 21-55-46006СТ (РЦНИ) и 220N062 (TUBITAK)). В ходе работ для миоцен-плейстоценовых лав трех вулканических ареалов Батман, Курталан и Алемдаг получены новые K–Ar и Sr–Nd–Pb изотопные данные, которые позволили установить основные пространственно-временные закономерности развития магматической активности на территории региона и выявить мантийные резервуары, ответственные за генерацию расплавов под регионом на разных временных отрезках позднего кайнозоя.

КРАТКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Изученные базальтовые вулканические ареалы, с севера на юг – Батман, Курталан и Алемдаг, расположены к югу от сутурной зоны Битлис в пределах фронтальной части Аравийской литосферной плиты (рис. 1, 2).

Породы древнего кристаллического фундамента на территории региона на дневную поверхность не выходят; они перекрыты мощным осадочным чехлом пород с возрастом от позднего мела до раннего плейстоцена (рис. 2). Нижнюю часть разреза осадочной толщи слагают поздне меловые–палеоценовые песчаники и мергели формации *Germay*, эоценовые известняки и доломиты формации *Hoysa*, эоценовые конгломераты, песчаники и аргиллиты формации *Gercüs* (Yeşilova, Helvacı, 2012). Выше

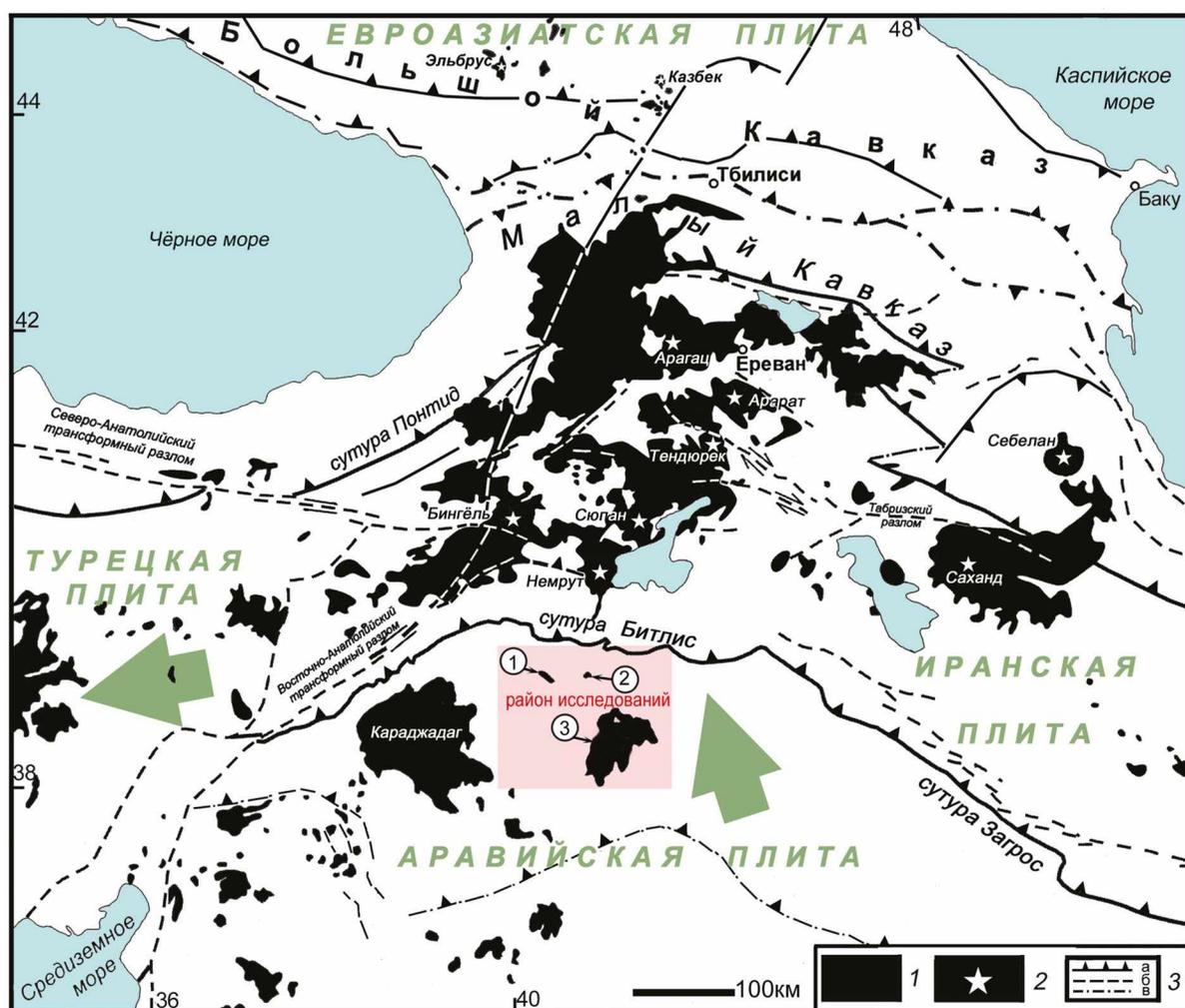


Рис. 1. Геотектоническая схема Аравийско-Евразийской коллизионной зоны (по данным Philip et al., 2001 с изменениями и дополнениями авторов). Показан район исследований и изученные ареалы молодого вулканизма (1 – Батман, 2 – Курталан, 3 – Алемдаг). 1 – ареалы неоген-четвертичного магматизма, 2 – крупнейшие четвертичные вулканы, 3 – тектонические нарушения (а – главные надвиги и взбросы, б – главные сдвиги, в – второстепенные разломы).

залегают олигоценые известняки и доломиты формации *Midyat*, одновозрастные им доломиты и эвапориты формации *Germik* и миоценовые, континентального происхождения конгломераты, песчаники и алевролиты формации *Selmo*. Венчают разрез раннечетвертичные песчаники и конгломераты формации *Lahta*. Наблюдаемая смена во времени типов осадочных пород фиксирует постепенное исчезновение на территории региона шельфового морского бассейна в период с конца палеогена до миоцена.

Вулканический ареал Батман находится к СВ от административного центра одноименной провинции Турции, в 75 км к востоку от крупнейшего в регионе молодого вулканического плато Караджадаг (рис. 1, 2, 3а). Излияния основных лав здесь, вероятно, происходили из серии трещинных аппаратов, локализованных в зоне крупного тектонического разлома. Щелочные базальты Батмана слагают вытянутый в направлении СЗ-ЮВ, ранее единый узкий покров (возможно, остатки долинного лавового потока), расчлененный эрозией на два крупных и множество мелких останцов, общей площадью около 30 км² и протяженностью порядка 24 км. В настоящее время он представляет гряду из столовых гор – горы Кира (Cagan, Polat, 2022), возвышающихся над окружающей местностью на относительную высоту до 70 м. Молодые лавы несогласно залегают непосредственно на речных и равнинных осадочных отложениях формации *Selmo* (рис. 3б), датировемых средним-поздним миоценом (Yeşilova, Helvacı, 2012), что ограничивает нижний возрастной рубеж их образования поздним миоценом. Согласно нашим полевым наблюдениям, покров Батман образован как минимум двумя лавовыми горизонтами. Верхние лавы имеют пористую текстуру, часто с выраженной столбчатой отдельностью, а нижние – представлены массивными вулканитами. В подошве лав, в осадочных отложениях, часто наблюдается мощная зона закалки (рис. 3б).

Вулканический ареал Курталан локализован в окрестностях городов Хасанкейф, Курталан и Сирт (рис. 2). Центром извержения базальтовых лав в этом районе является возвышенность Гиридере, расположенная к северу от поселка Тулумташ. Вулканиды покрывают здесь территорию площадью около 40 км²; с юга ареал их распространения ограничен долинами рек Дикле и Тигр. В северной части плато молодые базальты несогласно перекрывают отложения мела и палеогена, на юге – миоцена. Лавы распространялись от вулкана Гиридере преимущественно в западном и южном направлениях, согласно уклону местности; в конечном итоге они достигли долины р. Тигр (рис. 3в). Наблюдаемые стратиграфические взаимоотношения указывают на их постмиоценовый возраст.

Вулканический ареал Алемдаг, имеющий площадь около 900 км², расположенный на правом берегу долины р. Тигр, на пограничных территориях Турции и Сирии в окрестностях городов Нусайбин, Идиль, Сирнак, Джизре и Камышлы (рис. 2). Извержения щелочных базальтов здесь были связаны с активностью крупного конуса Алемдаг в окрестностях города Идиль (рис. 3д), а также многочисленных трещинных аппаратов. На территории Сирии базальты плато обычно упоминаются как лавы долины р. Тигр (Abdel-Fattah, Lease, 2012; Trifonov et al., 2011). Помимо лавовых покровов в строении плато участвуют и пирокластические образования, что указывает на смешанный эффузивно-эксплозивный характер развивавшейся здесь магматической активности. Лавы Алемдага несогласно перекрывают отложения палеогена и миоцена, и, в свою очередь, в районе города Джизре перекрывают раннечетвертичными песчаниками и конгломератами формации *Lahta*. Суммарная мощность базальтовых покровов достигает 30 м; часто они имеют столбчатую отдельность.

Во время полевых наблюдений было установлено, что плато Алемдаг сложено тремя горизонтами базальтовых лав (рис. 3г). Наиболее молодые из них связаны с активностью конуса Алемдаг, потоки которого распространялись преимущественно в южном направлении, перекрыли продукты более ранних фаз активности и перешли на территорию Сирии. На востоке они достигли долины реки Тигр, где сейчас располагаются на верхней ее террасе.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Нами были проведены полевые исследования трех указанных ареалов молодого базальтового вулканизма (Батман, Курталан и Алемдаг) в пределах северо-восточной части Аравийской плиты на территории юго-восточной Турции, по результатам которых была отобрана представительная (более 130 штук) коллекция образцов лав, которые в полной мере характеризуют основные петрологические типы пород из разных стратиграфических уровней трех упомянутых выше ареалов. По результатам петрографического и геохимического изучения из них было отобрано 15 образцов с минимальными признаками низкотемпературных вторичных изменений. В табл. 1 представлены географические координаты мест отбора образцов, названия и химический состав пород; на рис. 2 также указаны места их отбора. Предварительная подготовка проб для геохимического, К–Аг геохронологического и Sr–Nd–Pb изотопно-геохимического изучения включала их дробление в металлической ступке до размера зерен 0.25 мм. Затем проба делилась на две навески по 50–100 г. Первая истиралась до пудры и исполь-

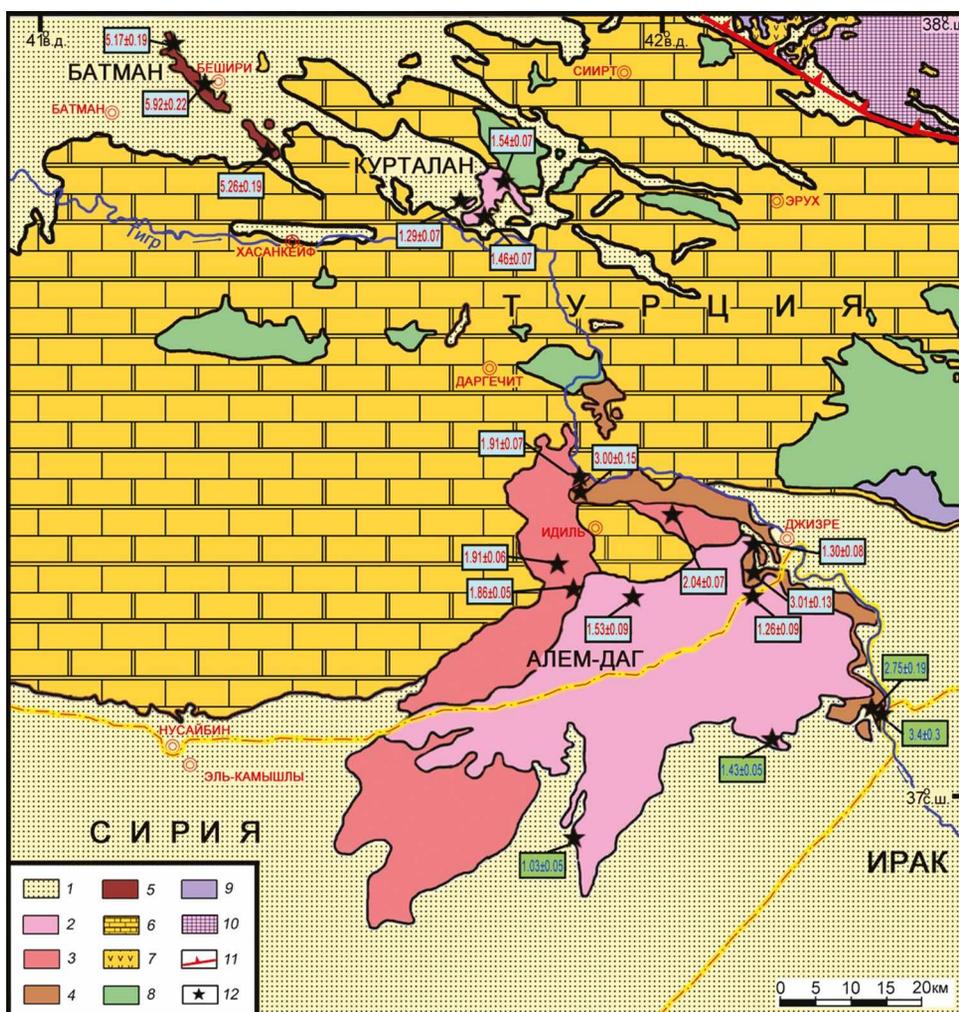


Рис. 2. Схематическая геологическая карта северо-восточной части Аравийской плиты, составленная на основе геологических карт Турции и Сирии масштаба 1:500000. Указаны места отбора проб и полученные для них в настоящей работе значения К-Аг возраста (млн лет). 1 – неоген-четвертичные континентальные обломочные отложения, 2 – среднечетвертичные базальтовые лавы (около 1.5–1.3 млн лет), 3 – раннечетвертичные базальтовые лавы (около 2.0–1.9 млн лет), 4 – плиоценовые базальтовые лавы (около 3.0 млн лет), 5 – миоценовые базальтовые лавы (6.1–4.9 млн лет), 6 – известняки, обломочные отложения и эвапориты палеогена, 7 – вулканиты палеогена, 8 – мергели мела, 9 – известняки поздней юры, 10 – палеозойские метаморфические комплексы Битлис-Потуржского массива, 11 – сутура Битлис, 12 – места отбора проб.

зовалась для определения содержаний порообразующих оксидов, рассеянных элементов, а также изотопного состава Sr, Nd и Pb. Вторая навеска использовалась для К-Аг датирования. Вручную под оптическим контролем из нее удалялись минералы вкрапленники, а оставшаяся основная масса вулканитов обрабатывались слабым раствором соляной кислоты для удаления ксеногенного карбоната.

Методы изучения химического состава пород

Определение содержаний главных порообразующих компонентов вулканитов проведено рентгено-флюоресцентным методом на вакуумном спектрометре Axios mAX Advanced (PANalytical,

Нидерланды). Анализировались препараты, представляющие собой стеклообразные диски, полученные путем плавления прокаленного материала проб горных пород в смеси с боратом лития при температуре 1200°C. Потеря массы при прокаливании (ППП) определялось гравиметрически после прокаливании порошков проб в муфельной печи при температуре 950°C в течение одного часа. При калибровке спектрометра использовались государственные стандартные образцы химического состава силикатных пород, а контроль правильности получаемых результатов осуществлялся с помощью анализа стандартных образцов горных пород (BHVO-2 и COQ-1) геологической службы США

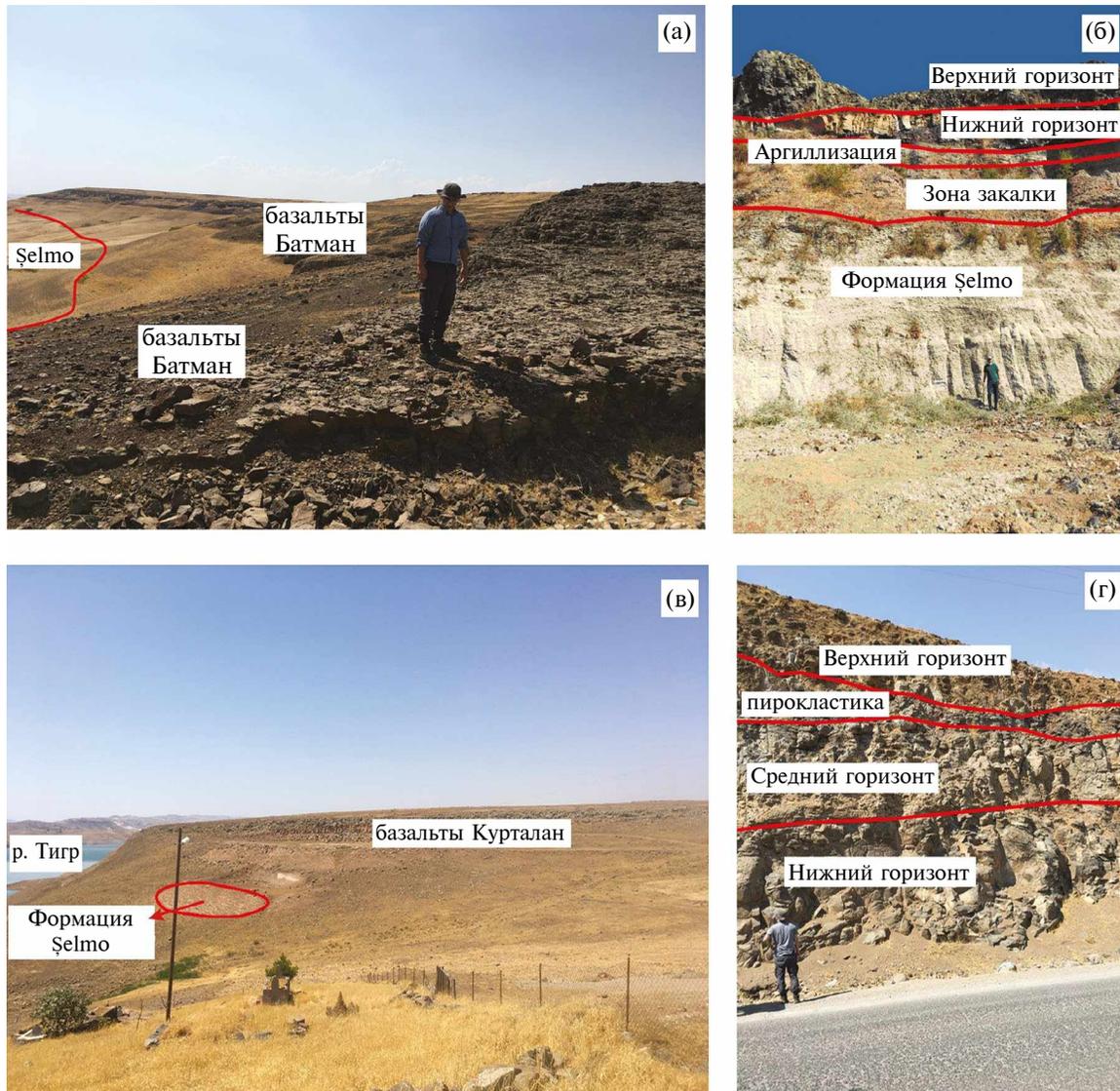


Рис. 3. Стратиграфические взаимоотношения молодых базальтовых лав и осадочных образований чехла Аравийской плиты в пределах изученных ареалов молодого вулканизма (фото – V. Oyan). (а) – вулканический покров Батман в районе горы Кира; (б) – залегание базальтов покрова Батман на осадочных образованиях формации Şelmo с образованием мощной зоны закалки; (в) – базальтовые лавы вулканического центра Курталан в долине р. Тигр; (г) – три стратиграфических уровня лав плато Алемдаг.

(USGS). Точность измерения порообразующих элементов, содержание которых в образцах превышает 0.5 мас. %, составляла 3–5% отн.

Определение содержаний рассеянных элементов в горных породах проведено методом ICP-MS в ИГиНГТ КФУ (г. Казань) на квадрупольном масс-спектрометре iCAP SQ (Thermo Fisher Scientific). Вскрытие валовых проб пород, навески которых варьировали от 150 до 200 мг, осуществлялось с помощью микроволновой печи в смеси концентрированных неорганических кислот согласно многоступенчатой методике (Bettinelli et al.,

2000). Перед измерением в рабочие растворы проб добавлялся трасер, представляющий собой моноэлементный раствор индия. Погрешность определения содержания анализируемых элементов, оцененная по результатам систематических анализов международных стандартов горных пород BHVO-2 и AGV-2, не превышала $\pm 3\%$ (2SD). Уровень определения содержаний химических элементов составлял: 0.02–0.05 мкг/г для V, Cr, Co, 0.1–0.3 мкг/г для Cr, Ni, Ge, Sr, Y; Zr, W; Cu, 0.5–0.6 мкг/г для Zn и As, 0.06 мкг/г для Pb, 0.001–0.002 мкг/г для Li, Be, Sc, Ga, Se, Rb, Nb, Mo, Cd, Sn, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, Tl, U и Th. Результаты представлены в табл. 1.

К-Аг метод изотопного датирования

К-Аг датирование лав выполнено с помощью высокочувствительной низкофоновой методики, разработанной в ИГЕМ РАН для определения возраста молодых вулканитов. Ее подробное описание, включающее геохимическое обоснование, характеристики применяемой аппаратуры, алгоритм проведения анализа и оценки точности результатов, изложено в статье (Чернышев и др., 2006). В качестве К-Аг геохронометра использована основная масса вулканитов. Присутствующие в некоторых образцах признаки низкотемпературных наложенных процессов, выражающиеся в иддингситизации отдельных вкрапленников оливина, не могли оказать влияние на замкнутости К-Аг изотопной системе основной массы вулканитов. Определение концентрации радиогенного ^{40}Ar в пробах выполнено на масс-спектрометре МИ-1201 ИГ (СЭЛМИ) на основе методики изотопного разбавления (трассер — моноизотоп ^{38}Ar). Содержание калия определено методом пламенной спектрофотометрии на приборе ФПА-01 (Элам-Центр) с точностью $\pm 1\%$ отн. (σ). При расчетах возраста использованы общепринятые значения констант распада калия и изотопного отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в земной атмосфере (Steiger, Jager, 1977). Результаты К-Аг датирования приведены в табл. 2.

Методы определения изотопного состава Sr и Nd

Изотопный состав Sr и Nd в пробах вулканитов определен с использованием традиционных методик химической подготовки проб для изотопного масс-спектрометрического анализа (Ларионова и др., 2013). Химическое разложение навесок проб массой 50–100 мг проводилось в смеси неорганических кислот $\text{HF} + \text{HNO}_3$ (5:1) в течение суток автоклавным способом при температуре около 120 °С. Непосредственно перед разложением в пробы добавлялись ^{85}Rb - ^{84}Sr и ^{149}Sm - ^{150}Nd трассеры. Получение чистых препаратов Rb, Sr, Sm и Nd осуществлялась с помощью двухступенчатой ионнообменной хроматографии, описание которой подробно изложено в работе (Чугаев и др., 2018). Уровень лабораторного загрязнения проб (фона) в химических процедурах не превышал 0.1 нг для Sr и для Nd.

Анализ изотопного состава Rb, Sr, Sm и Nd в выделенных фракциях выполнялся на многоколлекторном термоионизационном масс-спектрометре Sector 54 (Micromass). Правильность масс-спектрометрических измерений изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ контролировалась систематическими измерениями международного стандарта изотопного состава Sr (SRM-987) и внутрилабораторного образца изотопного состава Nd “Nd-IGEM”. Погрешность измеренных отношений

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ не превышала 0.003% и 0.002% соответственно. Для элементных изотопных отношений $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ погрешность равна 1% и 0.2% соответственно (2σ). Результаты Rb-Sr и Sm-Nd изучения вулканитов представлены в табл. 3.

Метод высокоточного изотопного анализа Pb

Высокоточный изотопный анализ Pb в валовых пробах вулканитов выполнен методом многоколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (MC-ICP-MS), включавшим корректирование эффекта приборной масс-дискриминации изотопов свинца по опорному изотопному отношению $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ (Rekhamper, Halliday, 1998). Химическое разложение навесок образцов массой 0.05–0.08 мг осуществлялось аналогичным способом, что и для изотопного анализа Sr и Nd. Далее проводилось хроматографическое выделение Pb на PFA-микроколлонках, заполненных 0.1 мл анионитом BioRad AG-1×8 (200–400 меш) (Чугаев и др., 2013). Величина холостого опыта в полной химической процедуре выделения свинца не превышала 0.1 нг Pb.

Измерения проводились на 9-коллекторном масс-спектрометре NEPTUNE (Thermo Fisher Scientific) с помощью методики, подробно описанной в работе (Чернышев и др., 2007). Правильность получаемых данных контролировалась по результатам параллельных анализов стандартного образца изотопного состава Pb SRM-981 и стандартного образца (горная порода) AGV-2 (USGS) Геологической службы США. В серии из 6 параллельных анализов средние значения изотопных отношений Pb для образца AGV-2 составили: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.871 \pm 6$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.621 \pm 3$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.547 \pm 1$. Итоговая погрешность ($\pm 2\text{SD}$) измерения отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в валовых пробах вулканитов оценена как $\pm 0.03\%$. Результаты изотопного анализа Pb в породах представлены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Минералого-петрографическая характеристика пород

Вулканический ареал Батман. Щелочные базальты обоих горизонтов лавового покрова Батман в целом характеризуются близким петрографическим обликом (рис. 4а, б), однако в нижнем преобладают массивные разновидности пород, а в верхнем — пористые. Встречаются как порфировые, так и афировые лавы. В порфировых разновидностях фенокристы представлены *Ol*, *Spx* (титанистый авгит), *Pl* (андезин–лабрадор, редко битовнит) и второстепенным анортоклазом. Основная масса имеет интерсертальную или трахитовую структуру (в афировых разновидностях); сложена

Таблица 1. Места отбора и химический состав изученных образцов

Образец	Батман			Курталан		Алемдаг, фаза I		Алемдаг, фаза II			Алемдаг, фаза III				
	АРВ8	АРВ14	АРВ23	АРК40	АРК50	АРК54	АРС65	АРС123	АРС63	АРС67	АРС113	АРС119	АРС114	АРС124	АРС136
Координаты (WGS84)	37°56'37,27"С 41°13'40,55"В	37°54'57,84"С 41°16'02,96"В	37°49'38,98"С 41°20'38,46"В	37°46'34,49"С 41°41'50,87"В	37°45'46,15"С 41°43'34,17"В	37°47'23,82"С 41°45'0,96"В	37°22'10,02"С 41°51'41,82"В	37°15'59,23"С 42°7'57,18"В	37°17'43,44"С 41°49'9,00"В	37°23'37,80"С 41°51'36,48"В	37°15'10,22"С 41°51'6,02"В	37°21'19,21"С 42°1'12,10"В	37°14'34,38"С 42°8'5,91"В	37°14'34,38"С 42°8'5,91"В	37°18'19,60"С 42°9'23,46"В
Порода	гавайит	гавайит	гавайит	базальт	базальт	базальт	базальт	базальт	тефрит	базанит	тефрит	тефрит	базальт	базальт	базальт
Породообразующие оксиды, мас. %															
SiO ₂	47.35	47.03	47.22	46.07	45.75	45.82	46.34	46.49	46.65	44.92	45.32	44.21	48.29	47.28	47.46
TiO ₂	3.54	3.50	3.57	2.67	2.63	2.62	1.89	1.91	2.15	2.31	2.03	2.42	1.70	1.82	1.79
Al ₂ O ₃	13.97	13.70	13.58	14.38	14.17	14.17	14.90	14.33	14.66	14.37	14.18	13.91	14.76	14.99	14.68
Fe ₂ O ₃ общ.	14.90	14.82	14.72	13.47	13.36	13.27	12.77	12.79	14.07	14.81	14.19	14.74	13.28	12.60	13.46
MnO	0.23	0.22	0.23	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.18	0.17	0.18	0.16	0.16	0.17
MgO	3.98	4.35	3.81	8.70	9.12	8.97	7.75	9.20	6.35	6.55	6.22	6.72	8.89	8.69	9.15
CaO	8.01	8.13	8.56	8.69	8.85	8.79	10.28	9.48	6.73	7.61	7.36	7.12	8.27	9.82	8.75
Na ₂ O	3.95	3.98	4.21	3.63	3.59	3.49	3.40	3.54	6.29	5.61	6.85	6.72	3.46	3.17	3.27
K ₂ O	1.47	1.41	1.40	1.26	1.24	1.20	0.86	0.97	2.17	1.84	2.31	2.25	0.70	0.72	0.76
P ₂ O ₅	1.64	1.59	1.62	0.38	0.34	0.35	0.29	0.32	0.76	0.85	0.83	0.97	0.22	0.27	0.24
ППП	0.70	1.00	0.80	0.20	0.40	0.80	1.00	0.40	-0.14	0.83	0.34	0.61	-0.10	0.10	-0.10
Сумма	99.04	98.73	98.92	99.41	99.21	98.84	98.64	99.19	99.99	99.05	99.46	99.24	99.73	99.52	99.73
ТА	5.42	5.39	5.61	4.89	4.83	4.69	4.26	4.51	8.46	7.45	9.16	8.97	4.16	3.89	4.03
Mg#	0.35	0.37	0.34	0.56	0.58	0.57	0.55	0.59	0.47	0.47	0.47	0.48	0.57	0.58	0.58
Нормативный состав (CIPW Norm)															
Or	8.77	8.44	8.36	7.49	7.39	7.18	5.15	5.78	12.83	10.98	13.73	13.40	4.15	4.28	4.50
Ab	33.75	34.11	36.01	22.97	21.28	22.64	22.18	22.16	22.04	19.64	15.20	14.53	29.36	25.64	27.75
An	16.20	15.55	14.18	19.34	19.04	19.68	23.17	20.51	5.36	8.68	1.13	1.15	22.74	24.66	23.20
Ne	—	—	—	4.29	5.06	3.92	3.79	4.36	16.90	15.32	23.34	23.17	—	0.71	—
Di	10.78	12.12	14.85	17.34	18.49	17.81	21.57	19.99	18.60	19.29	24.27	22.55	13.73	18.21	15.18

Таблица 1. Продолжение

Образец	Батман			Курталан			Алемдаг, фаза I			Алемдаг, фаза II			Алемдаг, фаза III		
	АРВ8	АРВ14	АРВ23	АРК40	АРК50	АРК54	АРС65	АРС123	АРС63	АРС67	АРС113	АРС119	АРС114	АРС124	АРС136
Координаты (WGS84)	41°13'40.55"В 37°56'37.27"С	41°16'02.96"В 37°54'57.84"С	41°20'38.46"В 37°49'38.98"С	41°41'50.87"В 37°46'34.49"С	41°43'34.17"В 37°45'46.15"С	41°45'0.96"В 37°47'23.82"С	41°51'41.82"В 37°22'10.02"С	37°15'59.23"С 42° 7°57.18"В	41°49'9.00"В 37°17'43.44"С	41°51'36.48"В 37°23'37.80"С	41°51'6.02"В 37°15'10.22"С	37°21'19.21"С 42° 1°12.10"В	41°57'4.55"В 37°14'59.87"С	37°14'34.38"С 42° 8°5.91"В	37°18'19.60"С 42° 9°23.46"В
Порода	гавайит	гавайит	гавайит	базальт	базальт	базальт	базальт	базальт	тефрит	базанит	тефрит	тефрит	базальт	базальт	базальт
Hu	10.47	7.55	3.43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.02	—	0.46
OI	1.91	4.29	4.99	16.16	16.58	16.66	13.98	16.87	9.82	11.11	7.41	8.94	16.29	16.87	18.99
Mt	7.51	7.48	7.54	6.42	6.35	6.27	5.85	5.94	8.63	8.58	9.14	9.38	5.99	5.54	5.97
II	6.79	6.74	6.86	5.10	5.04	5.37	3.64	3.66	4.09	4.43	3.88	4.63	3.24	3.48	3.41
Ap	3.92	3.82	3.88	0.91	0.81	0.84	0.70	0.76	1.80	2.03	1.98	2.32	0.52	0.64	0.57
Микроэлементы, г/т															
Li	16.69	14.52	16.08	7.27	9.04	9.36	7.17	8.22	13.50	12.34	12.24	14.19	8.74	8.77	9.18
Be	1.97	2.09	1.76	1.66	2.66	1.77	1.76	1.32	4.51	4.02	5.66	7.33	1.65	2.40	2.16
Sc	25.45	28.14	27.51	15.09	15.01	15.53	17.57	18.75	11.17	13.97	10.87	13.01	23.60	26.56	22.25
V	159.56	156.95	162.44	189.94	184.25	183.47	179.90	182.05	111.23	132.47	103.73	143.42	216.88	238.02	222.80
Cr	3.75	3.98	4.06	194.98	190.69	204.78	240.71	267.38	122.36	126.99	119.53	133.50	288.87	316.45	307.82
Co	26.61	26.72	27.47	56.65	56.22	59.76	50.87	56.39	46.41	49.30	43.67	49.49	57.91	55.96	59.36
Ni	4.41	4.11	4.25	199.90	203.41	219.72	157.28	231.89	135.71	141.90	131.74	123.83	213.56	175.22	217.80
Cu	20.98	23.52	28.08	72.82	67.23	74.60	70.97	53.70	53.19	52.41	53.65	55.93	67.02	57.36	57.43
Zn	138.87	141.70	142.99	151.11	140.75	148.95	127.29	134.71	209.79	201.53	217.05	250.71	155.99	142.44	154.71
Ga	27.21	27.10	27.48	21.63	20.53	22.04	19.69	20.02	32.81	33.03	35.47	41.77	20.61	21.97	21.48
Ge	12.03	12.29	12.00	7.95	7.83	7.72	6.77	6.72	9.54	11.40	11.27	12.62	7.46	6.52	7.34
As	7.06	9.45	8.67	4.14	4.16	3.66	10.23	2.82	5.38	9.37	6.55	12.25	2.14	2.05	2.74
Se	8.57	7.68	8.76	3.28	4.87	3.80	4.18	3.27	6.16	5.75	7.56	8.56	3.33	2.82	3.48
Rb	23.37	22.87	23.87	16.28	15.99	14.82	8.52	11.60	13.92	8.26	13.71	13.09	6.06	7.64	9.06

Таблица 1. Продолжение

Образец	Батман			Курталан			Алемдаг, фаза I			Алемдаг, фаза II			Алемдаг, фаза III		
	АРВ8	АРВ14	АРВ23	АРК40	АРК50	АРК54	АРС65	АРС123	АРС63	АРС67	АРС113	АРС119	АРС114	АРС124	АРС136
Координаты (WGS84)	41°13'40.55"В	37°54'57.84"С	41°20'38.46"В	41°41'50.87"В	37°45'46.15"С	41°45'0.96"В	37°22'10.02"С	37°15'59.23"С 42°	41°49'9.00"В	37°23'37.80"С	41°51'6.02"В	37°21'19.21"С 42°	37°14'59.87"С	37°14'34.38"С 42°	37°18'19.60"С 42°
Порода	гвайит	гвайит	гвайит	базальт	базальт	базальт	базальт	базальт	тефрит	базанит	тефрит	тефрит	базальт	базальт	базальт
Sr	349.27	356.12	370.44	531.83	538.63	528.52	473.19	512.94	983.92	1037.01	1142.74	1318.16	369.87	466.05	425.35
Y	48.23	49.83	49.42	18.01	17.59	17.95	18.13	16.66	14.22	16.47	15.03	16.24	18.32	19.23	17.53
Zr	271.64	278.39	282.14	185.62	182.00	183.23	163.06	163.37	392.71	366.87	405.37	498.98	149.80	148.21	151.37
Nb	19.18	19.80	20.07	46.44	45.21	45.46	23.80	29.33	52.22	41.33	53.66	46.25	13.25	16.99	16.85
Mo	1.28	1.85	2.02	2.07	1.64	2.27	1.70	2.01	3.79	4.72	3.34	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Cd	0.15	0.14	0.23	0.12	0.14	0.13	0.05	0.05	0.15	0.07	0.08	0.16	0.14	0.08	0.06
Sn	3.05	2.66	2.48	1.80	1.93	1.63	1.42	1.29	3.76	2.92	3.44	4.10	1.56	1.40	1.74
Sb	0.85	1.00	0.74	0.13	0.12	0.11	0.08	0.14	0.21	0.21	0.13	0.22	0.08	0.08	0.07
Cs	0.61	0.38	1.13	0.45	0.41	0.45	0.14	0.25	0.33	0.14	0.22	0.50	0.20	0.13	0.19
Ba	471.85	428.46	529.40	229.24	285.25	280.57	223.85	211.99	288.57	217.11	282.12	218.65	128.54	209.48	157.66
La	38.09	38.45	37.76	24.80	24.03	23.12	20.96	23.39	38.98	43.99	45.64	45.48	13.22	16.82	14.91
Ce	87.90	89.21	87.35	50.27	48.89	47.38	41.70	44.79	81.43	90.46	93.30	94.14	27.96	33.57	30.75
Pr	12.40	12.56	12.43	6.46	6.30	6.13	5.32	5.45	10.42	11.45	11.90	11.39	3.59	4.16	3.79
Nd	56.80	57.40	56.47	27.00	26.86	26.01	22.14	22.65	43.80	47.31	48.66	48.12	16.53	18.41	16.97
Sm	13.03	13.37	13.24	6.17	6.11	5.99	5.20	5.04	8.84	9.82	10.18	9.75	3.93	4.17	4.05
Eu	5.25	5.44	5.30	2.13	2.10	2.06	1.81	1.76	3.07	3.29	3.46	2.96	1.32	1.46	1.34
Gd	14.69	14.85	14.65	6.30	6.16	6.05	5.48	5.33	8.03	8.69	8.64	7.55	4.02	4.38	4.12
Tb	1.93	1.95	1.93	0.81	0.81	0.78	0.74	0.71	0.93	0.99	0.98	0.91	0.61	0.63	0.60
Dy	12.00	12.17	12.00	4.75	4.62	4.57	4.55	4.27	4.62	5.10	4.80	4.06	3.49	3.56	3.41
Ho	2.18	2.21	2.18	0.79	0.76	0.76	0.80	0.73	0.64	0.74	0.66	0.61	0.66	0.68	0.64

Таблица 1. Окончание

Образец	Батман			Кургалан		Алемдаг, фаза I		Алемдаг, фаза II			Алемдаг, фаза III				
	АРВ8	АРВ14	АРВ23	АРК40	АРК50	АРК54	АРС65	АРС123	АРС63	АРС67	АРС113	АРС119	АРС114	АРС124	АРС136
Координаты (WGS84)	41°13'40.55"В 37°56'37.27"С	41°16'02.96"В 37°54'57.84"С	41°20'38.46"В 37°49'58.98"С	41°41'50.87"В 37°46'34.49"С	41°43'34.17"В 37°45'46.15"С	41°45'0.96"В 37°47'23.82"С	41°51'41.82"В 37°22'10.02"С	37°15'59.23"С 42° 7'57.18"В	41°49'9.00"В 37°17'43.44"С	41°51'36.48"В 37°23'37.80"С	41°51'6.02"В 37°15'10.22"С	37°21'19.21"С 42° 1'12.10"В	41°57'4.55"В 37°14'59.87"С	37°14'34.38"С 42° 8'5.91"В	37°18'19.60"С 42° 9'23.46"В
Порода	гавайит	гавайит	гавайит	базальт	базальт	базальт	базальт	базальт	тефрит	базанит	тефрит	тефрит	базальт	базальт	базальт
Er	5.83	5.99	5.93	1.99	1.93	1.93	2.10	1.91	1.41	1.64	1.41	1.24	1.87	1.86	1.69
Tm	0.78	0.79	0.76	0.24	0.24	0.24	0.27	0.24	0.15	0.19	0.15	0.14	0.24	0.23	0.23
Yb	5.12	5.15	5.02	1.60	1.49	1.57	1.79	1.61	0.91	1.14	0.86	0.79	1.53	1.46	1.43
Lu	0.65	0.66	0.65	0.19	0.19	0.18	0.21	0.19	0.11	0.13	0.09	0.10	0.23	0.21	0.21
Hf	7.34	7.43	7.41	5.44	5.28	5.34	4.67	4.58	10.36	9.49	10.49	9.18	3.25	3.16	3.27
Ta	1.48	1.50	1.47	3.22	3.12	3.14	1.42	1.61	3.56	2.87	3.57	2.61	0.70	0.76	0.84
W	0.50	0.23	0.65	0.43	0.44	0.53	0.26	0.29	0.52	0.45	0.40	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Tl	0.09	0.09	0.11	0.06	0.06	0.05	0.03	0.03	0.05	0.03	0.05	0.12	0.04	0.03	0.03
Pb	6.84	6.90	7.40	4.13	3.97	3.90	2.51	2.78	3.93	4.28	4.08	3.94	2.12	2.03	2.20
Bi	0.04	0.05	0.05	0.03	0.04	0.02	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
Th	5.13	5.13	5.00	3.29	3.12	3.05	2.70	3.05	4.05	4.10	4.34	3.44	1.67	1.80	1.85
U	1.54	1.81	1.74	0.90	0.82	0.87	0.63	0.65	1.41	1.43	1.24	1.33	0.51	0.39	0.42

Примечания. Содержание FeO и Fe₂O₃ для расчета нормативного минерального состава пород (CIPW Norm) пересчитаны из содержания Fe₂O_{3(общ)} в соответствии с уравнением из (Le Maitre, 1976). Обозначения: TA – Na₂O + K₂O; Mg# (магнезиальность) = (MgO/40) / (MgO/40 + 2*Fe₂O₃/160).

Таблица 2. Результаты К-Аг датирования молодых базальтов Аравийской плиты

Образец	Калий, %	$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$, нг/г $\pm\sigma$	$^{40}\text{Ar}_{\text{возд}}$, % (в образце)	Возраст, млн лет $\pm 2\sigma$
Батман, фаза I				
APB14	1.17	0.4812 \pm 0.0036	73.2	5.92 \pm 0.22
Батман, фаза II				
APB8	1.19	0.4274 \pm 0.0029	38.1	5.17 \pm 0.19
APB23	1.16	0.4239 \pm 0.0023	13.2	5.26 \pm 0.19
Курталан				
APK40	1.14	0.1022 \pm 0.0019	55.0	1.29 \pm 0.07
APK50	1.14	0.1157 \pm 0.0019	52.1	1.46 \pm 0.07
APK54	1.10	0.1173 \pm 0.0014	70.0	1.54 \pm 0.07
Алемдаг, фаза I				
APC65	0.70	0.1460 \pm 0.0017	42.0	3.00 \pm 0.15
APC123	0.82	0.1714 \pm 0.0019	51.3	3.01 \pm 0.13
Алемдаг, фаза II				
APC63	1.74	0.2302 \pm 0.0024	24.8	1.91 \pm 0.06
APC67	1.47	0.1947 \pm 0.0021	59.0	1.91 \pm 0.07
APC113	1.71	0.2202 \pm 0.0013	14.4	1.86 \pm 0.05
APC119	1.78	0.2523 \pm 0.0032	29.3	2.04 \pm 0.07
Алемдаг, фаза III				
APC114	0.59	0.0626 \pm 0.0015	71.4	1.53 \pm 0.09
APC124	0.69	0.0602 \pm 0.0018	66.9	1.26 \pm 0.09
APC136	0.70	0.0630 \pm 0.0014	59.7	1.30 \pm 0.08

лейстами *Pl*, микрокристаллами *Ol*, *Crx*, рудного минерала и вулканическим стеклом. В порфировых лавах нередко гломеропорфировые срастания вкрапленников. Большинство фенокристов *Ol* частично или полностью замещено иддингситом. В порах встречается вторичный кальцит.

Вулканический ареал Курталан. Лавы базальтового покрова Курталан имеют пористую или массивную текстуру, афировую или редкопорфировую структуру (рис. 4в). Фенокристы вулканитов представлены ассоциацией *Pl+Ol*. Основная масса – интерсерральная или флюидальная; сложена лейстами *Pl*, микрокристаллами *Ol*, *Crx*, рудного минерала и вулканическим стеклом. Некоторые фенокристы *Ol* частично или полностью замещены иддингситом. В порах встречается вторичный кальцит.

Вулканическое ареал Алемдаг. Разновозрастные базальтовые лавы плато Алемдаг имеют близкий

минералогический состав, но несколько отличаются своими текстурно-структурными характеристиками. Лавы первой фазы активности представлены массивными разностями, имеют афировую или порфировую структуру (рис. 4г, д). В порфировых базальтах фенокристы формируют ассоциацию *Ol+Crx+Pl*. Основная масса имеет флюидальную, субофитовую или интергранулярную структуру и сложена лейстами *Pl*, микрофенокристами *Ol*, *Crx* и рудного минерала, а также вулканическим стеклом. Некоторые вкрапленники *Ol* в краевых частях подверглись иддингситизации.

Лавы II фазы активности массивные или пористые, представлены редкопорфировыми и афировыми разностями (рис. 4е, ж). В разных образцах наблюдаются отличающиеся составом ассоциации фенокристов – (1) *Ol+Pl+Crx*, (2) *Ol*, (3) *Pl*. В порфировых разностях основная масса имеет интер-

Таблица 3. Результаты изотопно-геохимического (Sr-Nd-Pb) изучения молодых базальтов Аравийской плиты и эоцен-олигоценых пород осадочного чехла

Номер образца	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	ε _{Nd(T)}	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb
<i>Батман, фаза I</i>								
APB14	0.1936	0.704479±10	0.1387	0.512712±10	+1.6	18.949	15.694	39.066
<i>Батман, фаза II</i>								
APB8	0.1858	0.704451±10	0.1408	0.512766±09	+2.6	18.938	15.680	39.009
APB23	0.1864	0.704405±13	0.1417	0.512732±08	+2.0	18.932	15.670	38.993
<i>Курталан</i>								
APK40	0.0886	0.704070±10	0.1382	0.512816±09	+3.5	18.706	15.657	38.828
APK50	0.0859	0.704043±10	0.1375	0.512809±09	+3.4	18.702	15.653	38.816
APK54	0.0811	0.704031±10	0.1392	0.512857±09	+4.3	18.692	15.653	38.806
<i>Алемдаг, фаза I</i>								
APC65	0.0521	0.703946±10	0.1420	0.512826±09	+3.7	19.133	15.629	39.073
APC123	0.0654	0.704012±10	0.1345	0.512813±09	+3.5	19.047	15.642	39.054
<i>Алемдаг, фаза II</i>								
APC63	0.0409	0.703343±10	0.1220	0.512950±09	+6.1	18.851	15.571	38.710
APC67	0.0230	0.703325±14	0.1255	0.512945±10	+6.0	18.911	15.573	38.761
APC113	0.0347	0.703394±11	0.1265	0.512952±09	+6.2	18.825	15.568	38.684
APC119	0.0287	0.703371±10	0.1225	0.512945±09	+6.0	18.937	15.591	38.801
<i>Алемдаг, фаза III</i>								
APC114	0.0474	0.704168±12	0.1437	0.512758±09	+2.4	18.991	15.659	38.942
APC124	0.0474	0.703928±12	0.1369	0.512796±09	+3.0	19.040	15.658	39.004
APC136	0.0616	0.704188±10	0.1443	0.512772±10	+2.6	18.884	15.653	38.832
<i>Эоцен-олигоценые породы осадочного чехла</i>								
APKK-45	0.227	0.709623±12	0.1214	0.512198±10	-8.6	18.929	15.722	39.024
APKK-55	0.367	0.707343±10	0.1207	0.512685±09	+0.9	19.347	15.682	39.370

Примечания. Для вычисления величины ε_{Nd(T)} использовались следующие параметры однородного хондритового резервуара (CHUR): ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd = 0.1967, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512638 (Jacobsen, Wasserburg, 1984).

гранулярную, субофитовую или скрытокристаллическую структуру; афировые базальты – более стекловатые с витрофировой, пойкилитовой или интерсертальной основной массой. Минеральный состав микрокристаллов матрицы лав в целом аналогичен таковому для фенокритов; в ней также присутствуют выделения нефелина и рудных фаз.

Массивные лавы III фазы активности плато Алемдаг по своему петрографическому облику в целом очень близки базальтам II фазы (рис. 4з), но выделения фельдшпатоида в матрице отсутствуют.

Оливин вкрапленников в этих породах полностью или частично замещен идингситом.

Таким образом, несмотря на некоторые различия в текстуре и структуре, а также степени раскристаллизованности матрицы все изученные щелочные базальты северо-восточной части Аравийской плиты в целом имеют близкий петрографический облик и характеризуются наличием в их минеральном составе устойчивой ассоциации *Ol+Pl+Crpx*+рудный минерал. Отметим, что большинство изученных образцов содержит значительное количество

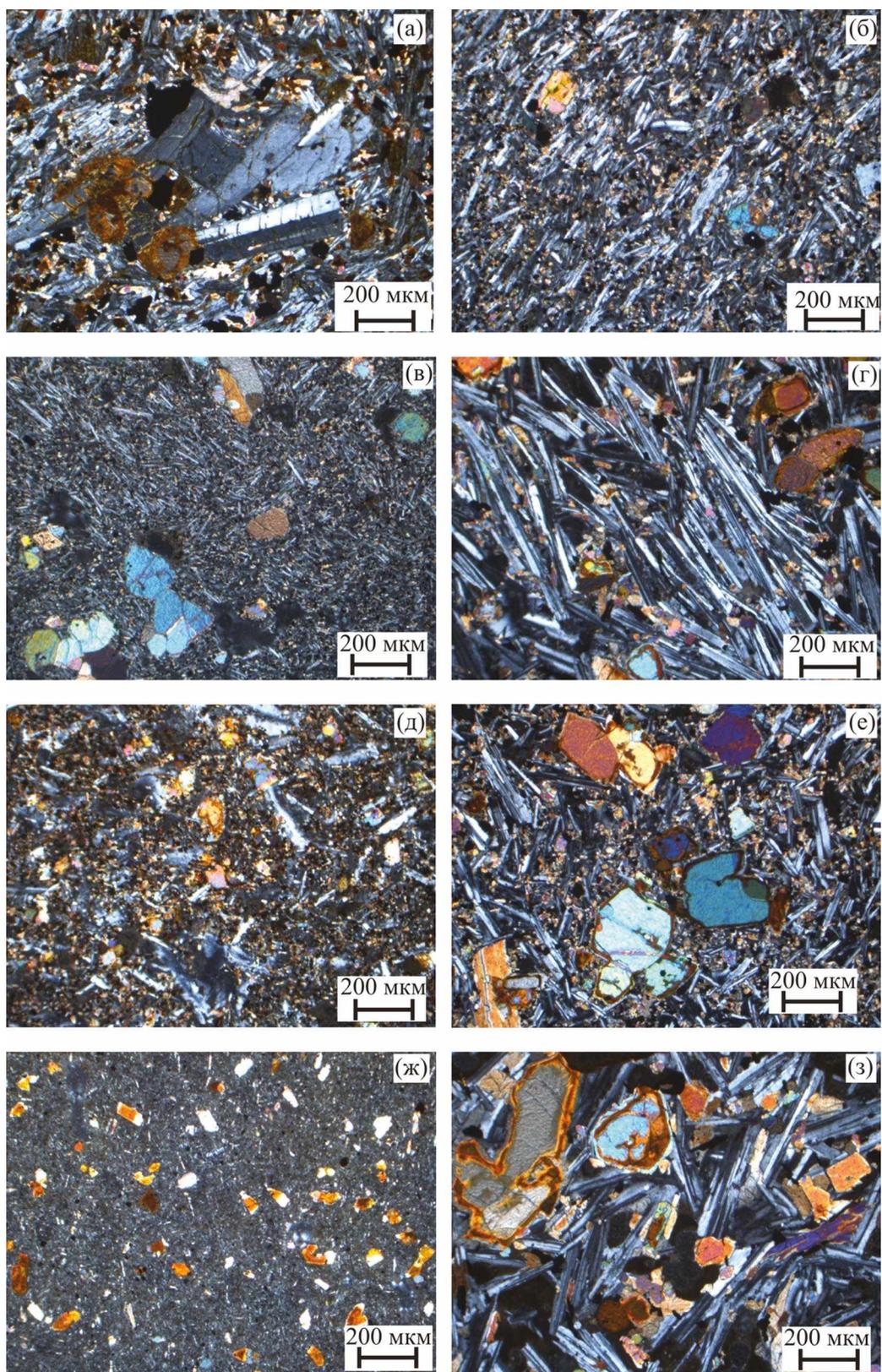


Рис. 4. Микрофотографии прозрачных шлифов изученных щелочных базальтов северо-восточной части аравийской плиты. Никели скрещены. (а, б) – лавы вулканического центра Батман, (в) – лавы вулканического центра Курталан, (г, д) – лавы I фазы активности плато Алемдаг, (е, ж) – лавы II фазы активности плато Алемдаг, (з) – лавы III фазы активности плато Алемдаг.

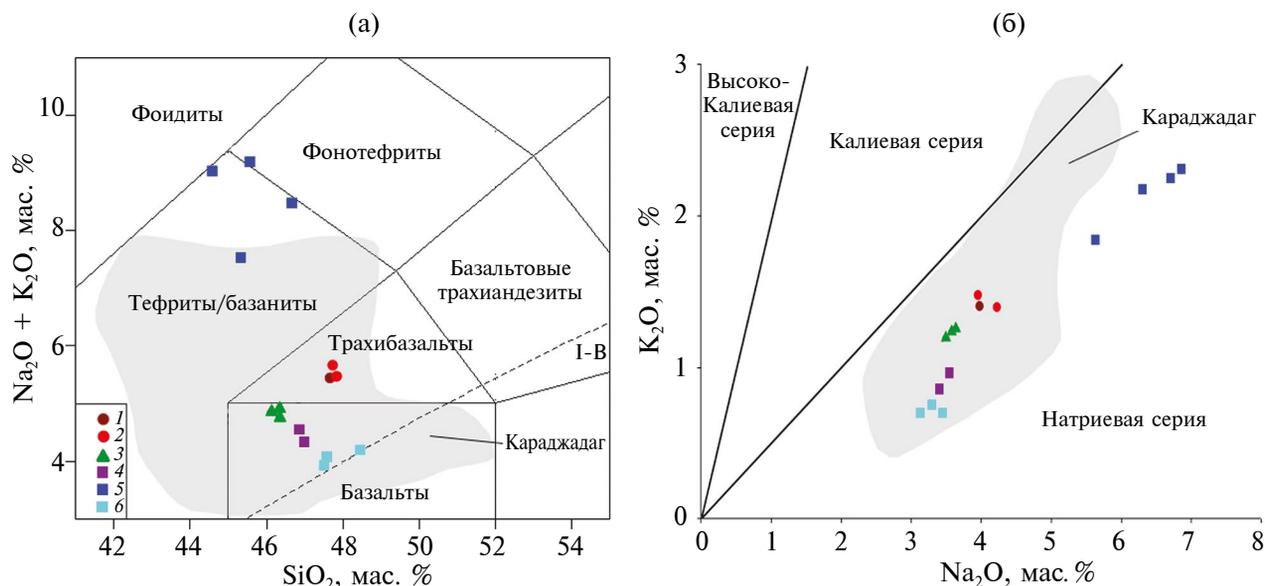


Рис. 5. Классификационные геохимические диаграммы для изученных пород северо-восточной части Аравийской плиты. (а) – фрагмент диаграммы TAS (Le Bas et al., 1986), (б) – диаграмма K_2O-Na_2O (Middlemost, 1975). I-B – кривая, разделяющая породы нормальной и повышенной щелочности (Irvine, Baragar, 1971). Поле составов вулканических пород плато Караджадаг показано на основе данных из статей (Lustrino et al., 2010; Keskin et al., 20126; Ecici et al., 2014). 1 – лавы I фазы активности вулканического центра Батман, 2 – лавы II фазы активности вулканического центра Батман, 3 – лавы вулканического центра Курталан, 4 – лавы I фазы активности плато Алемдаг, 5 – лавы II фазы активности плато Алемдаг, 6 – лавы III фазы активности плато Алемдаг.

ксенолитов осадочных пород (преимущественно известняков), захваченных расплавами из чехла Аравийской плиты.

Номенклатура и основные геохимические характеристики пород

Все изученные вулканиды северо-восточной части Аравийской плиты имеют основной состав при небольших вариациях содержания SiO_2 (44.2–48.3 мас.%), относятся к натровым умеренно-щелочной и щелочной петрохимическим сериям (рис. 5). Величина ППП для всех изученных образцов не превышает 1 мас.% (табл. 1).

Лавы обеих фаз активности покрова Батман по своему химическому составу соответствуют натровым трахибазальтам (гавайитам) (рис. 5а). Они демонстрируют крайне незначительные вариации в содержании главных породообразующих оксидов (SiO_2 – 47.0–47.4, Al_2O_3 – 13.6–14.0, CaO – 8.0–8.6, Na_2O+K_2O – 5.4–5.6 при K_2O – 1.4–1.5 мас.%), а также большинства микроэлементов (табл. 1). Характерными особенностями гавайитов Батмана, контрастно отличающими их от щелочных базальтов двух других изученных нами ареалов, являются пониженные содержания MgO (менее 4.4 мас.%), концентрации Cr (<4 г/т), Co (<28 г/т), Ni (<5 г/т), Cu (<28 г/т), Sr (<370 г/т), Nb (<20 г/т) и значения

коэффициента магнезиальности ($Mg\#$ 0.34–0.37). Одновременно они отличаются повышенными содержаниями TiO_2 (>3.5 мас.%), Fe_2O_3 (>14.7 мас.%), MnO (>0.22 мас.%), P_2O_5 (>1.6 мас. %) и концентрациями Li (>14 г/т), Sc (>25 г/т), Rb (>23 г/т), Y (>48 г/т), Pb (>6 г/т), Th (>5 г/т) и Ba (>420 г/т). В нормативном минеральном составе гавайитов (CIPW Norm, табл. 1) в отличие от других базальтов региона присутствуют два пироксена на фоне отсутствия в них нефелина, низкого содержания оливина (<5%) и повышенного – апатита (>3.8%).

Вулканиды покрова Курталан представлены базальтами (рис. 5а), демонстрирующими, аналогично лавам Батмана, постоянство своего химического состава (SiO_2 – 45.8–46.0, $Na_2O + K_2O$ – 4.7–4.9 при K_2O – 1.2–1.3 мас.%). Они характеризуются промежуточными между лавами двух других изученных ареалов содержаниями TiO_2 (2.6–2.7 мас. %), высокими – MgO (8.7–9.1 мас. %) и умеренной магнезиальностью ($Mg\#$ 0.56–0.58). Базальты содержат пониженные концентрации Li (<9 г/т), Sc (<16 г/т) и Y (<18 г/т), повышенные – V (>180 г/т), Cr (>190 г/т), Ni (>200 г/т), Co (>55 г/т), Cu (>65 г/т), Zn (>140 г/т) и Nb (>45 г/т). Концентрации Rb , Sr , Zr , Ba , Pb и Th в лавах Курталана являются промежуточными между их величинами в вулканидах двух других изученных нами ареалов. Для нормативного минерального состава (CIPW Norm, табл. 1) базальтов характерны

высокие и примерно равные (16–18%) содержания оливина и клинопироксена, при незначительном (<5%) участии нефелина.

Вулканиты разных фаз активности плато Алемдаг на фоне достаточно малых вариаций в них содержания кремнезема (SiO_2 —44.2–48.3, табл. 1) заметно отличаются между собой и от лав двух других изученных ареалов по многим геохимическим характеристикам. В наибольшей степени это относится к лавам II фазы, которые принадлежат щелочной серии (тефриты, реже — базаниты), в то время как лавы I и III фаз представлены умеренно-щелочными базальтами (рис. 5а). Тефриты II фазы активно-

сти плато Алемдаг характеризуются более высокими содержаниями TiO_2 по сравнению с базальтами I и III фаз (2.0–2.4 и 1.7–1.9 мас.%, соответственно), но одновременно существенно более низкими по сравнению с лавами Батмана и Курталана (табл. 1). Аналогичная ситуация наблюдается в отношении Fe_2O_3 (14.0–14.8 и 12.6–13.5 мас.%); при этом содержание этого оксида в тефритах Алемдага близко таковому в гавайитах Батмана. Содержание MgO в лавах II фазы плато Алемдаг невысокое (6.2–6.7 мас.%), существенно меньшее по сравнению с базальтами I и III фаз (7.8–9.2 мас.%), а также покрова Курталан, но более высокое по сравнению с гавайитами Батмана. Тефриты Алемдага отлича-

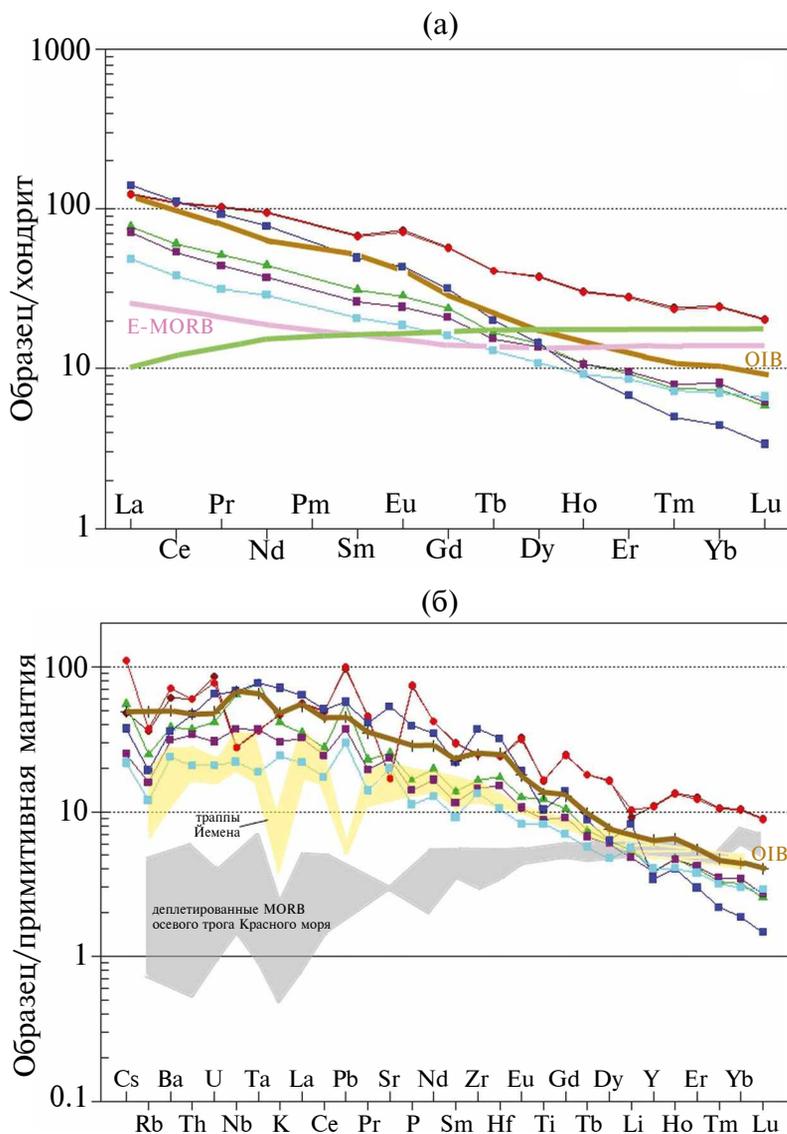


Рис. 6. Спектры распределения для усредненных составов разновозрастных изученных вулкаников северо-восточной части Аравийской плиты: (а) РЗЭ, нормированные к составу хондритового резервуара (CHUR); (б) микроэлементы, нормированные к составу примитивной мантии. Данные для нормирования взяты из работ (Sun, McDonough, 1989; Boynton, 1984). Условные обозначения — см. рис. 5. Данные о концентрациях микроэлементов и РЗЭ в базальтах Красного моря и траппах Йемена заимствованы из статей (Mattash et al., 2013, 2014).

ются минимальными среди всех изученных нами пород содержаниями CaO (6.7–7.6 мас. %; максимальные, 9.5–10.3 мас.%, наблюдаются в базальтах I фазы), но одновременно самыми высокими Na₂O (5.6–6.9 мас. %) и K₂O (1.8–2.3 мас. %).

В отношении микроэлементного состава тефриты II фазы активности плато Алемдаг, аналогично гавайитам Батмана, демонстрируют заметное обогащение Li (до 14 г/т) и Th (до 4 г/т). В них также отмечаются повышенные концентрации Be (до 7 г/т), Nb (до 54 г/т) и Zn (до 250 г/т). При этом тефриты обеднены Sc (< 14 г/т), V (< 145 г/т) и Y (< 16 г/т), но содержат умеренно высокие концентрации Ni (до 140 г/т), Sr (до 135 г/т), Co (до 50 г/т). Базальты I и III фаз активности плато Алемдаг по содержанию некоторых породообразующих оксидов (Fe₂O₃, CaO, Na₂O) и многих микроэлементов (Li, Be, V, Co, Ga, Y и др.) достаточно близки к лавам ареала Курталан. При этом они отличаются минимальными среди всех изученных пород содержаниями K₂O (0.7–1.0 мас. %), концентрациями Li (< 9 г/т), Rb (< 12 г/т), Pb (< 2.8 г/т), Th (< 3 г/т) и U (< 0.7 г/т).

Главные особенности нормативного минерального состава (CIPW Norm) лав плато Алемдаг состоят в присутствии максимальных количеств нефелина в тефритах II фазы (до 23%; в базальтах I фазы – около 4%, а в базальтах III фазы – отсутствует) при минимальном содержании в них оливина (I – 14–17%, II – 7.4–11.1%, III – 16.3–19.0%). В вулканитах III фазы в небольших количествах появляется ортопироксен.

Спектры распределения РЗЭ (рис. 6а) для базальтов I и III фаз активности плато Алемдаг, а также покрова Курталан имеют близкую форму с пологим наклоном и отсутствием европиевой аномалии. В области легких и средних РЗЭ (от La до Gd) они занимают промежуточное положение между спектрами усредненных составов обогащенных базальтов срединно-океанических хребтов (E-MORB) и океанических островов (ОИВ) с обогащением относительно хондритового резервуара (CHUR) от 80 (для легких РЗЭ) до 20 (для средних РЗЭ) раз, в то время как области тяжелых РЗЭ (от Tb до Lu) – демонстрируют сходство со спектром ОИВ при обогащении относительно CHUR в 6–8 раз. Распределение легких РЗЭ в гавайитах покрова Батман соответствует таковому для ОИВ с обогащением относительно CHUR примерно в 100 раз (рис. 6а). В области средних РЗЭ в их спектрах заметна небольшая положительная европиевая аномалия. В целом, в области средних и тяжелых РЗЭ гавайиты Батмана показывают заметно большее обогащение по отношению к CHUR (от 30 до 80 раз) чем лавы других ареалов, а также типичные ОИВ. Тефриты II фазы активности плато Алемдаг, напротив, демон-

стрируют минимальное среди всех изученных пород обогащение тяжелыми РЗЭ по сравнению с CHUR (от 3 до 10 раз), существенно меньшее, чем характерно для ОИВ. При этом в области легких и средних РЗЭ спектры тефритов практически идентичны таковому для среднего состава ОИВ. Необходимо отметить, что в целом они имеют самый крутой наклон среди всех изученных нами вулканитов северо-восточной части Аравийской плиты (рис. 6а).

Спектры распределения микроэлементов в изученных щелочных базальтах Аравийской плиты, нормированные по отношению к их концентрациям в примитивной мантии, в целом близки к таковым для типичных ОИВ (рис. 6б) – с преимущественным обогащением крупно-ионными литофильными элементами (LILE) и в меньшей степени высокозарядными элементами (HSFE) и РЗЭ. Спектры для умеренно-щелочных базальтов I и III фаз активности ареала Алемдаг и ареала Курталан близки между собой и в целом демонстрируют распределение микроэлементов, характерное для кайнозойских траппов юго-западной части Аравийской плиты. Различия обнаруживаются только по концентрациям K и Pb (в спектрах траппов для этих элементов заметны выраженные минимумы, в то время как в спектрах изученных базальтов видна положительная Pb-аномалия), а для лав Курталана, кроме того, отмечается Nb-Ta положительная аномалия. Тефриты II фазы активности ареала Алемдаг демонстрируют большее обогащение LILE, HSFE и легкими РЗЭ по сравнению с умеренно-щелочными базальтами, при одновременном заметном их обеднении тяжелыми РЗЭ. Наиболее сложный “пилообразный” спектр распределения характерен для тефритов ареала Батман. В нем хорошо видны положительные пики концентраций LILE, Pb, P при общем повышенном содержании РЗЭ, и выраженные минимумы по концентрациям Nb, Ta, Sr и Ti.

Результаты K–Ar датирования

Согласно полученным K–Ar данным (табл. 2), молодой магматизм в северо-восточной части Аравийской плиты развивался на протяжении длительного периода времени (более 4 млн лет) с конца миоцена до середины плейстоцена (общий интервал 6.1–1.3 млн лет назад) в течение пяти дискретных фаз активности.

Вулканический ареал Батман. К наиболее ранним молодым магматическим образованиям в регионе относятся позднемиоцен–раннеплиоценовые щелочные базальты самого северного ареала – вулканического ареала Батман, изверженные в течение двух фаз активности. Для лав, слагающих нижний горизонт покрова, нами получена K–Ar датировка 5.92 ± 0.22 млн лет (обр. APB14, табл. 2), что позволяет оценить возраст первой фазы как 6.1–5.7 млн лет.

Для лав верхнего горизонта получено две совпадающие в пределах погрешности датировки (обр. APB8 и APB23, 5.17 ± 0.19 и 5.26 ± 0.19 млн лет; табл. 2). Необходимо отметить, что в недавней статье (Caran, Polat, 2022) для “верхних” базальтов вулканического центра приводятся четыре ^{40}Ar – ^{39}Ar датировки валовых проб вулкаников, возрастной диапазон которых составляет 5.1–4.9 млн лет и с учетом аналитической погрешности совпадает с нашими результатами. По совокупности изотопно-геохронологических данных, наших и опубликованных ранее (Caran, Polat, 2022), мы оцениваем диапазон второй фазы активности вулканического ареала Батман как 5.3–4.9 млн лет.

Вулканический ареал Курталан. Щелочные базальты расположенного к юго-западу вулканического ареала Курталан, согласно полученным данным (табл. 2), образовались на завершающей фазе магматической активности в регионе – в калабрийском веке плейстоцена. Нами получено три K–Ar датировки (обр. APK40, 1.29 ± 0.07 ; обр. APK50, 1.46 ± 0.07 ; обр. APK54, 1.54 ± 0.07 млн лет; табл. 2). Это позволяет сделать вывод о том, что лавы данного покрова сформировались в течение одного импульса молодого вулканизма, имевшего место 1.4 ± 0.1 млн лет назад.

Вулканический ареал Алемдаг. Среди трех изученных нами ареала Алемдаг имеет наиболее сложную и длительную историю формирования. Полученные новые K–Ar данные (табл. 2), в совокупности с опубликованными ранее для сирийской части плато (Trifonov et al., 2011), позволяют выделить здесь три дискретные фазы вулканизма (около 3.0, 2.0–1.9 и 1.5–1.3 млн лет назад), в течение которых, соответственно, образовались лавы трех описанных выше горизонтов щелочных базальтов (рис. 3г).

Лавы I фазы активности с возрастом около 3 млн лет (обр. APC65 и APC123) в настоящее время обнаружены исключительно в северной и восточной части ареала Алемдаг, где они бронируют нижнюю террасу долины р. Тигр на ее правом и левом бортах к северу и к югу от г. Джизре (рис. 2). К востоку они перекрыты более молодыми базальтами. Лавы II фазы активности (2.0–1.9 млн лет назад) распространены в северной и западной части плато, в то время как вулканики III фазы (1.4 ± 0.1 млн лет назад) формируют поверхность в его южной части.

Наиболее молодые, среднеплейстоценовые лавы, очевидно, являются продуктом извержений крупного вулканического конуса Алемдаг, расположенного в центральной части ареала в 15–20 км к югу от г. Идиль (рис. 2). Потоки щелочных базаль-

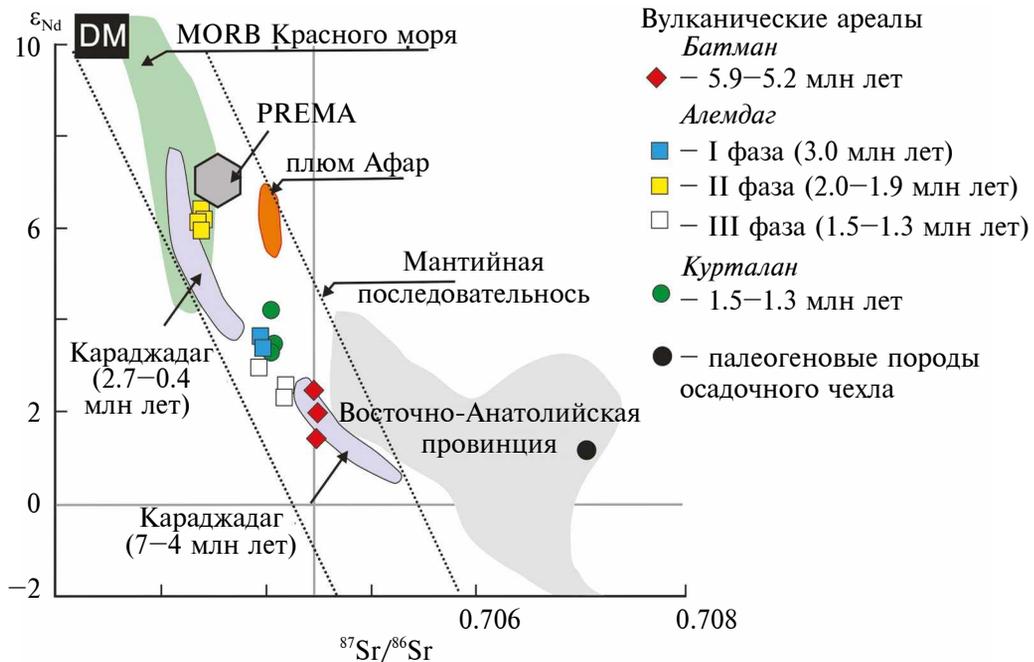


Рис. 7. Sr–Nd изотопная диаграмма для миоцен-четвертичных умеренно-щелочных и щелочных базальтов вулканических ареалов Батман, Алемдаг и Курталан (Турция). На диаграмме дополнительно приведены поля миоцен-четвертичных вулканических пород вулканической области Караджадаг (Keskin et al., 2012б), Восточно-Анатолийской провинции (Лебедев и др., 2016; Oyan et al., 2016, 2017; Özdemir, Güleç, 2014), поля MORB Красного моря и плюма Афар (Volker et al., 1993; Pik et al., 1999; Rooney et al., 2012), а также деплетированного мантийного источника (DM) (Goldstein, Jacobsen, 1988) и мантийных источников типа “PREMA” и “EM II” (Zindler, Hart, 1986).

тов распространялись от центра извержений преимущественно в южном и восточном направлении; в долине р. Тигр на правом борту они бронируют ее верхнюю террасу. Полученные изотопные данные свидетельствуют о синхронном развитии магматизма в течение III фазы активности ареала Алемдаг и в пределах расположенного к северу от него вулканического ареала Курталан.

Сопоставление полученных нами новых изотопно-геохронологических данных с опубликованными ранее для расположенного к западу плато Караджадаг (Lustrino et al., 2010; Keskin et al., 2012b; Esici et al., 2014) может свидетельствовать о неполной синхронности проявлений магматической активности в разных частях клина Аравийской плиты в конце миоцена – плейстоцене. Действительно, щелочные базальты ареала Батман, I и II фаз активности ареала Алемдаг не имеют одновозрастных аналогов на плато Караджадаг, в то время как лавы вулканического ареала Курталан и III фазы активности Алемдаг, очевидно, были извержены синхронно с наиболее поздними эффузивами комплекса *Karacadağ* (1.4 млн лет назад, Keskin et al.,

2012b). Отметим, что в целом наблюдается некоторое “запаздывание” в проявлении магматической активности в северо-восточной части Аравийской плиты по сравнению с ее северной частью: плато Караджадаг, фазы активности – 6.8–6.5, 4.0–3.7, 2.8–2.6, 1.7–1.3 млн лет назад; ареалы Батман, Курталан, Алемдаг, фазы активности – 6.1–4.9, 3.0, 2.0–1.9 и 1.5–1.3 млн лет.

Результаты Sr-Nd-Pb изотопного изучения вулканитов

Изученные вулканиты в целом демонстрируют существенную неоднородность по своим Sr-Nd-Pb изотопным характеристикам. Измеренные в них значения изотопных соотношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ изменяются в пределах от 0.7033 до 0.7045 и от 0.51270 до 0.51297 (или в единицах $\epsilon_{\text{Nd(T)}} = +1.6...+6.2$), соответственно (табл. 3, рис. 7). При этом вклад радиогенной *in situ* добавки ^{87}Sr и ^{143}Nd в общий масштаб вариаций в силу молодого возраста пород и низких величин $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (≤ 0.2) отношения минимален (менее 0.002% для отношения

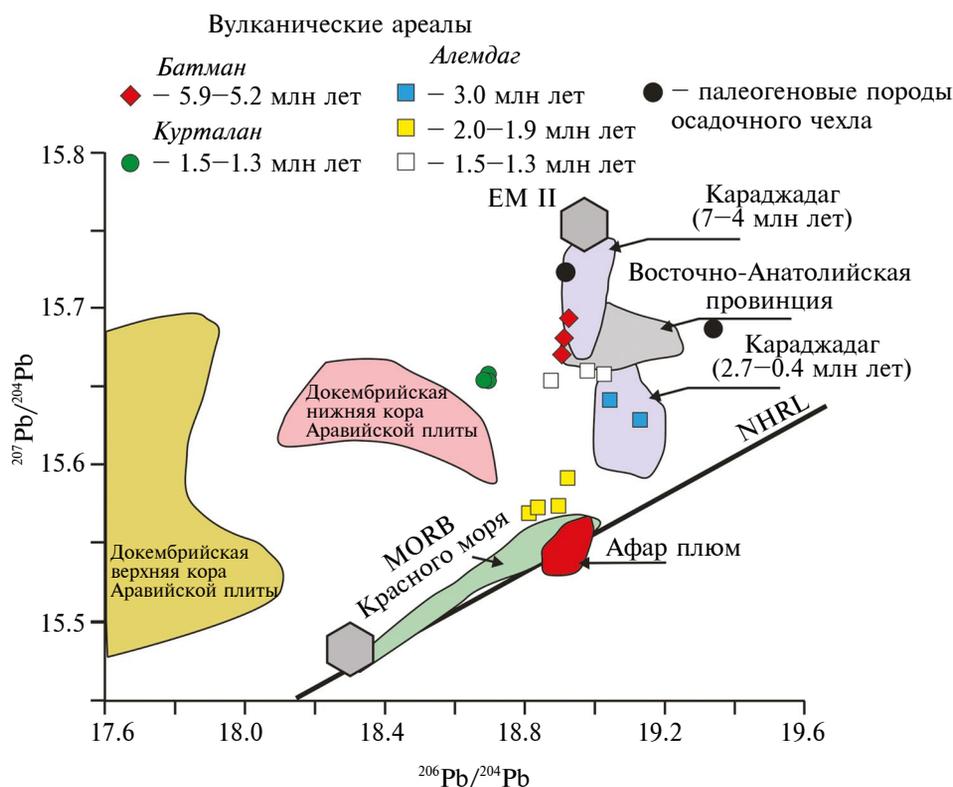


Рис. 8. Pb-Pb диаграмма для миоцен-четвертичных щелочных и умеренно-щелочных базальтов вулканических ареалов Батман, Курталан и Алемдаг (Турция). На диаграмме показаны поля изотопного состава Pb докембрийских пород верхней и нижней коры Аравийской плиты (Stoeser, Frost, 2006; Stern et al., 2014), базальтов MORB Красного моря и плума Афар (Volker et al., 1993; Pik et al., 1999), а также миоцен-четвертичных вулканитов области Караджадаг и Восточно-Анатолийской провинций (Keskin et al., 2012b; Лебедев и др., 2016; Oyan et al., 2016, 2017).

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и менее 0.001% для $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) и сопоставим с погрешностью измерения этих изотопных отношений. Таким образом, фиксируемые вариации изотопного состава Sr и Nd отражает первичную гетерогенность этих характеристик в магматических расплавах, сформировавших изученные базальты

Все изученные нами образцы вулканитов обладают повышенными величинами отношений $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ (вплоть до 23) и $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$ (вплоть до 73). С целью учета присутствия в свинце пород радиогенной *in situ* добавки изотопов ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb , накопленной с момента образования пород, была проведена коррекция измеренных изотопных отношений Pb. Для большинства образцов величина коррекции не превышала 0.03%, что сопоставимо с аналитической погрешностью. Исключением стали только образцы позднемиоцен–раннеплиоценовые щелочных базальтов вулканического центра Батман, для которых величина коррекции для отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ составила 0.06–0.07%. Скорректированные на возраст пород значения изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ обнаруживают широкие диапазоны вариаций: от 18.69 до 19.12, от 15.57 до 15.69 и от 38.68 до 39.06 соответственно (табл. 3, рис. 8). Величины коэффициента вариации (v , %) для отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ равны 0.68%, 0.26% и 0.34%. Эти величины на порядок превышают аналитические погрешности метода MS–ICP–MS и свидетельствуют (как и Sr–Nd данные) о значительной гетерогенности магматических расплавов по изотопному составу Pb.

При сопоставлении Sr–Nd–Pb изотопных характеристик базальтов различных вулканических ареалов Аравийской плиты обнаруживаются некоторые их отличия как по изотопному составу Pb, Sr и Nd, так и по масштабу наблюдаемых в них вариаций. Наиболее однородными Sr–Nd–Pb изотопными характеристиками обладают базальты ареала Курталан. Величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $\epsilon_{\text{Nd}(T)}$ для них изменяются в узких диапазонах от 0.70403 до 0.70407 и от +4.3 до +3.4 соответственно. Столь же высокую гомогенность в этих вулканитах имеет и изотопный состав Pb. Средние значения изотопных отношений Pb равны: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.697 \pm 0.007$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.654 \pm 0.003$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.813 \pm 0.011$ (табл. 3). При этом, как можно видеть из приведенного разброса ($\pm\text{SD}$) для средних величин, вариации близки к аналитической погрешности метода MS–ICP–MS. Базальты ареала Батман также характеризуются относительно небольшим масштабом вариаций изотопного состава Sr, Nd и Pb. Однако по сравнению с базальтами ареала Курталан породы ареала Батман обладают более радиогенным изотопным составом Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7044–0.7045$) и Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.92–18.94$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.67–15.69$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.98–39.05$), тогда как значения

отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ систематически ниже ($\epsilon_{\text{Nd}(T)} = +2.6 – +1.6$). В отличие от пород вулканических ареалов Курталан и Батман, базальты ареала Алемдаг неоднородны по своим Sr–Nd–Pb изотопным характеристикам. Для них установлены широкие диапазоны составов, в пределах которых изменяются значения изотопных отношений: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7033 – 0.7042$, $\epsilon_{\text{Nd}(T)} = +6.2 – +2.4$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.82–19.13$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.57–15.66$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.68–39.06$ (табл. 3). При этом для вулканитов Алемдага наблюдается корреляция между изотопными Sr–Nd–Pb характеристиками вулканитов Алемдаг и их возрастом. Наиболее низкими изотопными отношениями Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.7034$) и Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 18.875$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 15.575$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 38.733$) и, напротив, радиогенным изотопным составом Nd ($\epsilon_{\text{Nd}(T)} \sim +6.1$) обладают базальты с возрастом 2.0–1.9 млн лет. По этим характеристикам они контрастно отличаются не только от вулканитов других возрастных фаз ареала Алемдаг, но и от вулканитов ареалов Курталан и Батман. В то же время, вулканиты ареала Алемдаг с возрастными 1.5–1.3 и 3.0–2.8 млн лет имеют систематически более радиогенные составы Sr и Pb и в целом ближе по своим изотопным характеристикам как друг к другу, так и к вулканитам ареалов Курталан и Батман.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Роль процессов кристаллизационной дифференциации и коровой ассимиляции в петрогенезисе лав

Вулканический ареал Батман. Низкие содержания MgO (<5 мас. %), а также концентрации Ni (< 5 г/т), Co (<28 г/т) и Cr (<4 г/т) в совокупности с пониженной магнезиальностью (0.34–0.37) гавайитов обеих фаз активности вулканического центра свидетельствуют о том, что они образовались не из первичных магм, а являются продуктом кристаллизационной дифференциации расплавов с осаждением в глубинных камерах в кумулусную фазу преимущественно оливина и шпинелидов. Весьма вероятно, что определенную роль в петрогенезисе щелочных базальтов Батмана могла играть и ассимиляция магматическими расплавами материала древнего кристаллического фундамента Аравийской плиты, которая, вероятно, происходила на разных ее уровнях при подъеме расплавов к поверхности. На это указывают положительные аномалии Cs, Ba, U, K и Pb и отрицательная Nb-Ta в спектрах распределения микроэлементов (рис. 6б), повышенное изотопное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (>0.7044, до 0.7054 по данным Caran, Polat, 2022) при низких значениях параметра Nd (от +2.5 до +1.5, а по данным Caran, Polat (2022) – от +2.2 до +0.7). Кроме того, Pb–Pb изотопные данные по ксенолитам (табл. 3) совместно с повышенными концентрациями Th (рис. 6б), обилие

захваченных обломков известняков и аргиллитов в лавах допускают возможность ограниченной контаминации магм и на самых верхних уровнях коры за счет “усвоения” ими материала осадочного чехла Аравийской плиты. В работе (Caran, Polat, 2022) также обсуждается возможность ассимиляции базальтовой магмой материала нижней коры (по аналогии с лавами некоторых ареалов молодого магматизма на территории Сирии), однако, свидетельства присутствия нижнекоровых ксенолитов (амфиболитов и гранулитов) в вулканиках Батмана в указанной статье представлены не были; выводы о том, что контаминация мантийных расплавов происходила на глубинных уровнях коры, базируются исключительно на сопоставлении и обобщении различных геохимических характеристик вулкаников, изверженных в различных частях Аравийской плиты. Полученными нами Pb–Pb данными (табл. 3, рис. 8) участие нижнекорового резервуара в петрогенезисе гавайитов не подтверждается.

Вулканический ареал Курталан. Щелочные базальты ареала Курталан характеризуются высокими содержаниями TiO_2 (до 2.7 мас. %) и MgO (до 9.1 мас. %), повышенными концентрациями Cr (>190 г/т), Ni (>200 г/т) и Co (>55 г/т), что позволяет рассматривать их в качестве примитивных магматических образований, в петрогенезисе которых кристаллизационная дифференциация имела подчиненное значение. На Pb–Pb изотопной диаграмме (рис. 8) заметен сдвиг точек лав Курталана влево, в сторону, где расположены поля составов верхней и нижней коры Аравийской плиты, что, очевидно, свидетельствует о протекании коровой ассимиляции в процессе подъема мантийных расплавов к поверхности. Наличие в спектрах распределения микроэлементов (рис. 6б) в щелочных базальтах положительных аномалий Cs (при в целом невысоких концентрациях Rb и Li), Ta, Nb и Pb может указывать на то, что контаминантом являлся древний специфический материал из состава верхней коры Аравийской плиты.

Вулканический ареал Алемдаг. Базальты повышенной щелочности I и III фаз ареала Алемдаг, аналогично лавам Курталан, характеризуются примитивным составом (MgO – 7.8–9.2 мас. %, Ni – 150–230 г/т, Co – 50–60 г/т, Cr – 240–320 г/т) при невысокой магнезиальности (Mg\# – 0.55–0.59) и, скорее всего, не претерпевших значительной кристаллизационной дифференциации в глубинных камерах. Небольшие положительные аномалии по концентрациям Cs, K и Pb в спектрах микроэлементов для базальтов (рис. 6б) при отсутствии заметных сдвигов в положении их точек на изотопных диаграммах в сторону области коровых резервуаров (рис. 7, 8) указывают на возможность участия процессов ассимиляции в петрогенезисе этих пород.

Тефриты II фазы активности ареала Алемдаг являются умеренно-дифференцированными образованиями (MgO – 6.2–6.7 мас. %, Ni – 120–140 г/т, Co – 40–50 г/т, Cr – 120–130 г/т, Mg\# – 0.47–0.48). Химический состав (табл. 1), а также спектры распределения микроэлементов и РЗЭ (рис. 6), на которых заметно обеднение тефритов тяжелыми РЗЭ с одновременным существенным обогащением легкими РЗЭ, HSFЕ и некоторыми LILE, может предполагать, что их первичные расплавы претерпели кристаллизационную дифференциацию в глубинных магматических камерах с осаждением в кумулюсную фазу граната, оливина и шпинелидов. Такой механизм предполагает высокое давление в магматическом очаге, в то время как наблюдаемая в породах ассоциация фенокристов ($Ol+Crx+Pl$), скорее, указывает на умеренное или низкое в нем давление. Альтернативным объяснением является присутствие граната в мантийном источнике при низкой степени его плавления. Отсутствие в спектрах микроэлементов тефритов положительных аномалий для реперных LILE (Rb, K, Th, U, Pb и др.), наряду с отчетливо выраженным деплетированным Sr–Nd–Pb изотопным составом этих пород (рис. 7, 8), ограничивает роль процессов коровой ассимиляции в их петрогенезисе.

Анализ полученных Sr–Nd изотопно-геохимических данных показывает, что в целом установленные вариации изотопного состава в базальтах повышенной щелочности ареалов Батман, Курталан и Алемдаг и наличие для них общего линейного тренда на изотопной диаграмме (рис. 7) сложно объяснить в рамках модели коровой контаминации материнских расплавов. Хотя ряд геохимических черт изученных нами пород и может свидетельствовать в пользу такого объяснения, однако полученные нами Sr–Nd изотопные данные для палеогеновых пород осадочного чехла района исследования не подтверждают широкое вовлечение в магматические процессы вещества верхних уровней коры. Область значений изотопного состава Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.707–0.710$) и Nd (ϵ_{Nd} от +0.9 до –8.6) пород чехла (табл. 3) лежит далеко за пределами общего тренда для базальтов ареалов Батман, Курталан и Алемдаг. В пользу данного вывода также свидетельствуют и Sr–Nd данные для миоцен-четвертичных базальтов Восточно-Анатолийской провинции, включающей Северо-Ванскую область. Ранее было показано (Лебедев и др., 2016; Oyan et al., 2016, 2017; Özdemir, Güleç, 2014), что их формирование происходило при участии процессов контаминации исходных мантийных расплавов осадочными породами Восточно-Анатолийского аккреционного и надсубдукционного комплексов (ЕААС). Отвечающее им поле на Sr–Nd изотопной диаграмме (рис. 7) находится правее в стороне от тренда точек вулкаников. “Нечувствительность” изотопного состава Sr

и Nd в изученных базальтах к процессам коровой ассимиляции, по-видимому, объясняется, с одной стороны, высокими содержаниями этих элементов в исходных магматических расплавах и, с другой, тем, что в промежуточных магматических очагах на верхнекоровых уровнях эти процессы играли подчиненную роль.

Таким образом, результаты геохимического и изотопного изучения молодых вулканитов из разных ареалов клина Аравийской плиты свидетельствуют о том, что роль процессов кристаллизационной дифференциации в их петрогенезисе была разной (существенной – для гавайитов Батмана, подчиненной – для тефритов II фазы активности Алемдага и весьма ограниченной для остальных магматических образований). В случае гавайитов ареала Батман и умеренно-щелочных базальтов ареала Курталан полученные данные допускают возможность частичной контаминации исходных мантийных расплавов веществом верхней коры и осадочного чехла.

*Источники вещества и основные
закономерности эволюции магматических
расплавов во времени*

Анализ совокупности полученных изотопно-геохимических и геохронологических данных дает возможность рассмотреть вопрос об источниках вещества умеренно-щелочных и щелочных базальтоидных расплавов, сформировавших вулканиты ареалов Батман, Курталан и Алемдаг, а также проследить эволюцию их характеристик во времени. Результаты изотопно-геохимических исследований представлены на Sr–Nd и Pb–Pb корреляционных диаграммах (рис. 7, 8). На этих же диаграммах для сравнения показаны области значений Sr–Nd и Pb–Pb изотопных характеристик миоцен-четвертичных лав из соседних регионов Восточной Турции – области Караджадаг (Keskin et al., 2012б) и Восточно-Анатолийской провинции (Лебедев и др., 2016; Oyan et al., 2017), а также поля региональных мантийных источников MORB Красного моря и плюма Афар (Volker et al., 1993; Pik et al., 1999; Rooney et al., 2012).

Все точки, отвечающие изотопным составам Sr и Nd в базальтах, находятся в пределах области мантийной последовательности (Fauge, 2001). Как отмечено выше, в их расположении отчетливо проявлена линейная зависимость, которая может быть с высокой степени достоверности ($R^2 = 0.94$) аппроксимирована трендом, не связанным с влиянием процессов коровой ассимиляции. Из положения точек на Sr–Nd изотопной диаграмме можно сделать общий вывод о ведущей роли глубинных мантийных источников в генерации расплавов, сформировавших вулканиты изученных нами ареалов.

В свою очередь, наличие линейной зависимости в расположении точек дает основание предполагать генетическую связь материнских расплавов как минимум с двумя геохимическими резервуарами, отличающихся по своим Sr–Nd изотопным характеристикам. В качестве одно из них мог выступать мантийный источник, близкий по своим Sr–Nd изотопным характеристикам к источникам океанических базальтов Красного моря или плюма Афар. Последний рассматривается рядом исследователей как возможный региональный источник внутриплитного магматизма Аравийской плиты (Keskin et al., 2012б и др.). Его общий вклад, по-видимому, был максимален в петрогенезисе вулканитов II фазы (2.0–1.9 млн лет) ареала Алемдаг.

Второй источник обладал по сравнению с MORB Красного моря более низким значением ε_{Nd} ($\leq +1$) и повышенным отношением $^{87}Sr/^{86}Sr$ (≥ 0.7045). Его вклад наиболее отчетливо устанавливается для миоценовых пород вулканического ареала Батман. Имеющихся Sr–Nd изотопных данных недостаточно для того, чтобы надежно идентифицировать тип этого источника. В связи с этим, представляет интерес сравнить Sr–Nd изотопные данные вулканитов указанных ареалов с таковыми лав крупных хорошо изученных вулканических областей Восточной Турции, к которым относятся Караджадаг и Северо-Ванская. Согласно (Ercan et al., 1990; Keskin, 2003; Keskin et al., 2012б; Oyan et al., 2017; Özdemir, Güleç, 2014; Лебедев и др., 2016), в этих областях был широко проявлен миоцен-четвертичный базитовый магматизм повышенной щелочности. При этом в петрогенезисе внутриплитных базальтов области Караджадаг наряду с глубинным мантийным источником, в качестве которого рассматривается астеносферная мантия, исследователями (Keskin et al., 2012б; Ekici et al., 2012, 2014) обосновывается участие в магматических процессах вещества подкоровой континентальной литосферной мантии (SCLM). В свою очередь, для базальтов Северо-Ванской области было зафиксировано участие процессов коровой контаминации первичных мантийных расплавов, что нашло отражение в их Sr–Nd–Pb изотопных характеристиках (Oyan et al., 2016, 2017; Özdemir, Güleç, 2014).

Из сравнения приведенных на Sr–Nd диаграмме данных (рис. 7) видно, что точки вулканитов изученных нами ареалов расположены в той же части диаграммы (в пределах мантийной последовательности), что и поля изотопного состава Sr и Nd лав вулканической области Караджадаг, образуя с ними единый тренд. При этом большая часть точек лежит или вблизи полей вулканитов Караджадага или непосредственно внутри них. Отметим идентичность изотопного состава Sr и Nd миоценовых базальтов Батмана и близких к ним по возрасту вулканитов

области Караджадаг. Такое же сходство изотопных параметров наблюдается и для плейстоценовых тефритов второй фазы активности плато Алемдаг и плейстоценовых щелочных базальтов Караджадага, демонстрирующих наиболее высокие значения $\epsilon_{Nd(T)}$ и низкие $^{87}Sr/^{86}Sr$ среди изученных нами пород. Принимая во внимание общую согласованность Sr–Nd изотопных характеристик лав ареалов Батман, Курталан и Алемдаг с разновозрастными лавами области Караджадаг, а также сходство времени и геотектонической обстановки проявления вулканизма на этих территориях, можно предположить, что в генерации базальтоидных расплавов принимали участие близкие по своей геохимической природе мантийные источники вещества. Как уже было отмечено выше, одним из таких источников для магматических расплавов базитов области Караджадаг являлась SCLM. Ее максимальный вклад установлен в петрогенезисе наиболее древних (миоценовых) вулканитов этой области (Keskin et al., 2012b; Ekici et al., 2012, 2014). Таким образом, основываясь на соответствии Sr–Nd изотопных характеристик, можно допустить участие вещества SCLM также и в генезисе миоценовых лав ареала Батман. В свою очередь, Sr–Nd данные показывают, что при образовании мафических расплавов, с которыми связаны плейстоценовые базальтовые лавы второй фазы активности плато Алемдаг, ведущая роль принадлежала глубинному мантийному источнику, близкому по своим характеристикам к источнику плейстоценовых базальтовых лав области Караджадаг. Остальные изученные базальты обладают промежуточными Sr–Nd изотопными характеристиками (рис. 7).

Pb–Pb данные для изученных вулканитов позволяют уточнить и дополнить сделанные на основе результатов изучения изотопного состава Sr и Nd выводы об источниках вещества базальтовых расплавов ареалов Батман, Курталан и Алемдаг. Они представлены на диаграмме в координатах $^{206}Pb/^{204}Pb$ – $^{207}Pb/^{204}Pb$ (рис. 8), на которой для сравнения также показаны поля изотопного состава Pb миоцен-четвертичных лав области Караджадаг (Keskin et al., 2012b) и Восточно-Анатолийской провинции (Лебедев и др., 2016; Oyan et al., 2016, 2017), пород верхней и нижней коры Аравийской плиты и области значений для базальтов MORB Красного моря и для плюма Афар (Volker et al., 1993; Pik et al., 1999). Кроме того, приведена линия корреляции изотопного состава Pb для базальтов срединно-океанических хребтов Северного полушария (NHRL) по (Hart, 1984) и данные для мантийных источников типа “PREMA” и “EM II” (Zindler, Hart, 1986).

Точки изотопного состава Pb изученных вулканитов на Pb–Pb изотопной диаграмме, в отличие от Sr–Nd данных в координатах $^{87}Sr/^{86}Sr$ – ϵ_{Nd} , не образуют единого тренда, а лежат с заметным раз-

бросом. Однако при этом проявлена, как и в случае Sr–Nd данных, дискретность изотопного состава Pb вулканитов, коррелирующая с их возрастом и геологической позицией. Большинство точек вулканитов расположены выше полей изотопного состава Pb базальтов Красного моря и плюма Афар, а также линии NHRL, и лежит в области значений изотопных отношений $^{206}Pb/^{204}Pb$ и $^{207}Pb/^{204}Pb$, характерных для миоцен-четвертичных вулканитов области Караджадаг и Восточно-Анатолийской провинции. Внутри этой группы точек наблюдается идентичность изотопных отношений Pb (включая и отношение $^{208}Pb/^{204}Pb$) для миоценовых вулканитов ареала Батман и миоценовых базальтов области Караджадаг, что подтверждает вывод о сходстве источников базитовых магм этих двух ареалов. Вулканиты I и III фаз активности плато Алемдаг расположены вблизи или внутри поля четвертичных лав области Караджадаг. Отдельную группу формируют вулканиты II фазы (2.0–1.9 млн лет) Алемдага, обладающие наименее радиогенным изотопным составом Pb. Отвечающие им точки расположены вблизи полей MORB Красного моря и плюма Афар, что свидетельствует о заметном вкладе в их петрогенезис глубинного мантийного источника, который может быть соотнесен с глубинной мантией (согласно (Zindler, Hart, 1986) – PREMA, преобладающей мантией). Промежуточное положение точек вулканитов I и III фаз активности плато Алемдаг (3.0 и 1.5–1.3 млн лет, соответственно) между предполагаемым полем источника SCLM, который по своим Pb-изотопным характеристикам оказался близок к обогащенному мантийному источнику типа EM II, и полями MORB Красного моря / плюма Афар, вероятно, является следствием разного вклада вещества глубинной мантии и SCLM при формировании материнских базитовых расплавов.

На Pb–Pb изотопной диаграмме в стороне от основной группы изученных пород занимают точки вулканитов ареала Курталан. При близких величинах отношения $^{207}Pb/^{204}Pb$ с лавами завершающей фазы активности плато Алемдаг они обладают относительно более низким значениями отношения $^{206}Pb/^{204}Pb$. Как следствие, их точки смешены левее в сторону поля изотопного состава Pb докембрийских коровых образований кристаллического фундамента Аравийской плиты. Как обсуждалось выше, результаты геохимического изучения этих вулканитов, а также тот факт, что ареал Курталан по объему изверженных пород существенно уступает ареалам Батман и Алемдаг, наблюдаемый сдвиг изотопного состава Pb связан не с наличием самостоятельного мантийного источника для этих пород, а является следствием контаминации их материнских расплавов веществом верхней коры Аравийской плиты. Эта контаминация, как ранее было отмечено, не видна по Sr и Nd изотопным данным, вследствие

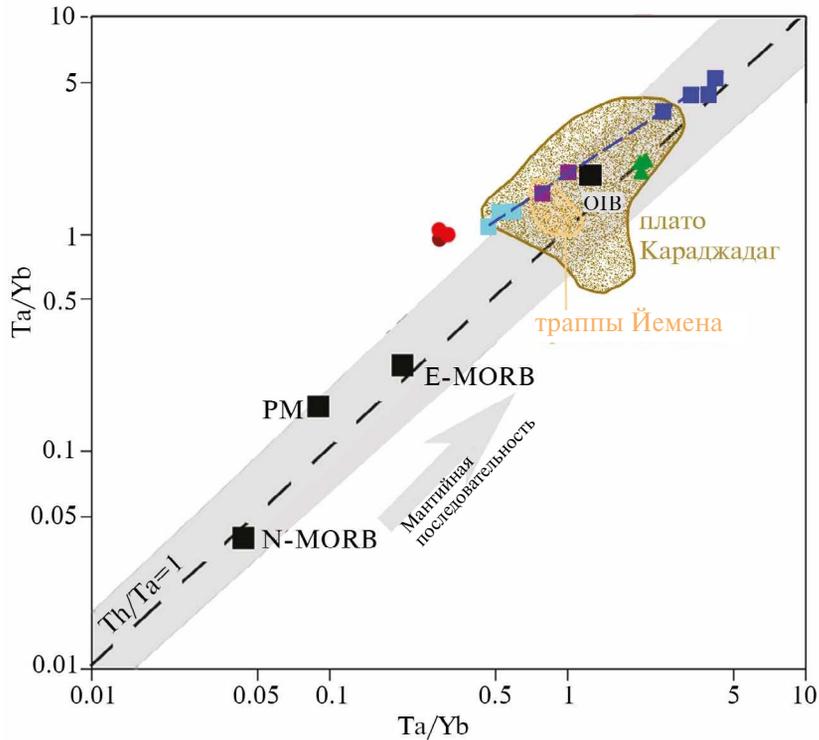


Рис. 9. Диаграмма Ta/Yb–Th/Yb (Pearce, 1983) для изученных лав Аравийской плиты. Данные для лав области Караджадаг взяты из работы (Keskin et al., 2012б), для кайнозойских траппов Йемена – из работ (Mattash et al., 2013, 2014). Условные обозначения – см. рис. 5.

более высоких концентраций этих элементов по сравнению со свинцом в магматических расплавах.

Таким образом, особенности Sr–Nd–Pb изотопных характеристик миоцен-четвертичных лав ареалов Батман, Курталан и Алемдаг позволяют заключить, что основными источниками вещества базитового внутриплитного магматизма являлись глубинная мантия типа PREMA и подкоровая континентальная литосферная мантия Аравийской плиты (SCLM). Контаминация исходных мантийных расплавов коровым веществом имела подчиненное значение и в большинстве случаев не влияла на изотопный состав Sr, Nd и Pb лав изученных ареалов. Корреляционная зависимость между изотопным составом Sr, Nd и Pb в вулканитах изученного региона, с одной стороны, и их возрастом свидетельствует о том, что роль этих источников во времени менялась. На начальном (миоценовом) этапе развития магматизма в регионе формирование субщелочных базитовых расплавов происходило преимущественно за счет плавления SCLM Аравийской плиты. Далее, начиная с плиоценового времени (~3.0 млн лет назад), в генерации магматических расплавов отчетливо фиксируется участие глубинного мантийного источника, доля вещества которого становится максимальной в раннеплейстоценовых (2.0–1.9 млн лет) вулканитах. На завершающем этапе магматизма, ко-

торый приходится на 1.5–1.3 млн лет, источник магматических расплавов имел промежуточные и неоднородные Sr–Nd–Pb изотопные характеристики, что, по-видимому, объясняется формированием регионального источника со смешанными характеристиками, образованного как за счет переработанной SCLM, так и за счет глубинной мантии. Отметим, что близкая схема эволюции мантийных источников ранее была установлена для миоцен-четвертичного внутриплитного базитового магматизма области Караджадаг (Keskin et al., 2012б).

Выводы, сделанные нами на основе изотопно-геохимических данных, хорошо подтверждает диаграмма Th/Yb–Ta/Yb (Pearce, 1983), показанная на рис. 9. Большинство точек изученных пород молодых вулканитов Аравийской плиты, за исключением лав ареала Курталан, формирует линейный тренд в области мантийных источников, генерирующих расплавы с характеристиками OIB-типа. При этом точки миоценовых гавайитов Батмана, маркирующие на диаграмме положение одного из источников (SCLM), располагаются выше линии мантийной последовательности, что подтверждает участие в петрогенезисе этих пород процессов коровой ассимиляции. Точки тефритов II фазы активности плато Алемдаг, расположенные в правом верхнем углу диаграммы, показывают на ней

положение состава второго, глубинного мантийного источника. Очевидно, что этот источник являлся обогащенным по геохимическим характеристикам (рис. 6, 9), но, в то же время, имел весьма деплетированный Sr–Nd–Pb изотопный состав (рис. 7, 8). Данное наблюдение, позволяет коррелировать его, скорее, с глубинным мантийным резервуаром близким по составу к таковому для плюма Афар, чем для типичных Красноморских MORB, имеющих одновременно обедненный элементный и изотопный состав (рис. 6–9). Остальные вулканы на диаграмме Th/Yb–Ta/Yb показывают промежуточные характеристики и располагаются в пределах поля лав области Караджадаг, рядом с полем кайнозойских траппов Йемена (рис. 9). Точки умеренно-щелочных базальтов Курталана лежат ниже линейного тренда, заданного точками всех других изученных лав. Как отмечалось выше, геохимические характеристики этих пород свидетельствуют о том, что данный факт, скорее всего, объясняется ассимиляцией материнскими магмами этого ареала специфического материала из кристаллического фундамента Аравийской плиты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные геохронологические и изотопно-геохимические данные, их корреляция с ранее опубликованными нами результатами для соседней вулканической области Караджадаг (Keskin et al., 2012b), позволяют в общих чертах проследить пространственно-временные закономерности развития молодого вулканизма в пределах северо-восточной части Аравийской плиты и эволюцию уровней магмогенерации в мантии под регионом в позднем миоцене – плейстоцене.

Вулканическая активность в пределах клина Аравийской плиты, очевидно, носила дискретный характер: периоды масштабных извержений базальтовых лав сменялись длительными периодами “затишья”, когда регион становился “амагматичным”. Как отмечено выше, магматизм каждый раз сначала возобновлялся в пределах расположенного к западу обширного плато Караджадаг, затем он мигрировал в северо-восточную часть Аравийской плиты. Таких “волн” магматической активности, пришедших в регион с запада, нами зафиксировано четыре (млн лет): 6.8–6.5 (плато Караджадаг, лавы комплекса *Siverek*) → 6.1–4.9 (ареал Батман), 4.0–3.7 (плато Караджадаг, ранние лавы комплекса *Karacadağ*) → ~3.0 (плато Алемдаг – I фаза), 2.8–2.6 (плато Караджадаг, средние по возрасту лавы комплекса *Karacadağ*) → 2.0–1.9 (плато Алемдаг – II фаза), 1.7–1.3 (плато Караджадаг, поздние лавы комплекса *Karacadağ*) → 1.5–1.3 (ареал Курталан, плато Алемдаг – III фаза). Последний, позднечетвертичный импульс молодого вулканизма в регионе (плато Караджадаг, ком-

плекс *Ovabağ*, 0.4–0.1 млн лет назад) к настоящему времени так и не достиг северо-восточной части Аравийской плиты, но, ориентируясь на наблюдающуюся ранее длительность временных периодов “задержки” в миграции активности с запада на восток (сотни тысяч лет), нельзя исключать возобновления магматизма в пределах района исследований в будущем. Таким образом, можно предположить, что каждый раз возобновление вулканической активности в пределах клина Аравийской плиты в течение миоцена-плейстоцена было связано с масштабным движением потока вещества в глубинной мантии с юго-запада из области Красноморского рифта и его продолжения – Левантской разломной зоны на север по направлению к Евразийско-Аравийской коллизионной зоне.

В конце миоцена (7–6 млн лет назад) первая “волна” глубинного мантийного потока достигла района современного плато Караджадаг. Под регионом начались разогрев и плавление субконтинентальной литосферной мантии, взаимодействие поднимающихся к поверхности расплавов с материалом мощной древней коры фундамента Аравийской плиты. В этой связи, основным источником вещества ранних лав Караджадага была SCLM; заметную роль в петрогенезисе пород играли процессы коровой ассимиляции и фракционирования в промежуточных магматических камерах. Аналогичная ситуация сложилась позднее (6–5 млн лет назад) в северо-восточной части Аравийской плиты, где были извержены гавайиты ареала Батман, имевшие своим основным источником SCLM.

Позднее, в плиоцене (3 млн лет назад), в течение следующего импульса эндогенной активности, на северо-востоке Аравийской плиты мантийные расплавы к поверхности поднимались уже по ранее сформированным магмоподводящим каналам и, очевидно, с высокой скоростью. Вследствие этого их фракционирования и ассимиляции коровым материалом практически не отмечено. Магмогенерация в этот период, скорее всего, происходила или в верхней части астеносферы или на уровне раздела астеносфера/литосфера, а расплавы имели промежуточные геохимические и изотопные характеристики в результате продолжающегося взаимодействия вещества глубинной мантии с SCLM (лавы I фазы активности плато Алемдаг).

В ходе третьего импульса магматизма (2.0–1.9 млн лет назад) в пределах плато Алемдаг к поверхности поднимались уже непосредственно расплавы из глубинного источника (резервуар PREMA), формирование которых происходило на больших глубинах в мантии и сопровождалось там кристаллизационной дифференциацией. Ассимиляции материала SCLM и коры при подъеме к поверхности не происходило.

В середине плейстоцена (1.5–1.3 млн лет назад) в северо-восточной части Аравийской плиты отмечается последний импульс эндогенной активности. В пределах плато Алемдаг расплавы повторно формировались при участии двух источников (SCLM и PREMA); подъем магм к поверхности происходил быстро, без фракционирования в промежуточных камерах. В то же время, в пределах ареала Курталан расплавы, имевшие тот же смешанный источник, на пути к поверхности ассимилировали материал верхней коры, что, вероятно, было связано с отсутствием под этим районом ранее сформированных магмоподводящих каналов.

Исходя из совокупности результатов проведенных исследований, можно предположить, что щелочной базальтовый вулканизм северного сектора Аравийской плиты генетически не связан с коллизией Евразийской и Аравийской плит и не является постколлизийным по своей природе. Магматическая активность в этой части Земли в конце миоцена–плейстоцене является следствием раскрытия Красноморского бассейна, распространением начальной рифтогенной обстановки на зону обрамления Левантийского и Восточно-Анатолийского трансформных разломов в результате конвекции потоков вещества в глубинной мантии из района подъема плюма Афар в северном направлении.

Авторы признательны С.А. Силантьеву и анонимному рецензенту за их замечания, что позволило улучшить статью.

Работы выполнены при финансовой поддержке РЦНИ (проект № 21-55-46006СТ) и TÜBİTAK (проект № 220N062).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Когарко Л. Н. (2006) Щелочной магматизм и обогащенные мантийные резервуары: механизмы возникновения, время появления и глубины формирования. *Геохимия*. (1), 5–13.
- Когарко Л. Н., Зартман Р. Э. (2011) Новые данные о возрасте Гулинской интрузии и проблема связи щелочного магматизма Маймеча-Котуйской провинции с Сибирским суперплюмом (данные по изотопии U-Th-Pb системы). *Геохимия*. (5), 462–472.
- Лазаренков В. Г. (2010) Щелочные плюмы континентов и океанов. *Геология и геофизика*. **51**(9), 1240–1248.
- Ларионова Ю. О., Самсонов А. В., Шатагин К. Н., Носова А. А. (2013) Изотопно-геохронологические свидетельства палеопротерозойского возраста золоторудной минерализации в архейских зеленокаменных поясах Карелии (Балтийский щит). *Геология рудных месторождений*. **55**(5), 374–396.
- Рябчиков И. Д., Когарко Л. Н. (2016) Физико-химические параметры материала глубинных мантийных плюмов. *Геология и геофизика*. **57**(5), 874–888.
- Толстихин И. Н., Каменский И. Л., Марти Б. (1999) Идентификация вещества нижнемантийного плюма в девонских щелочно-ультрасосновных-карбонатитовых комплексах Кольского п-ова на основании изучения изотопии благородных газов и радиоактивных элементов. Апатиты, КНЦ РАН, 97 с.
- Чернышев И. В., Лебедев В. А., Аракелянц М. М. (2006) К-Аг датирование четвертичных вулканитов: методология и интерпретация результатов. *Петрология*. **14**(1), 69–89.
- Чернышев И. В., Чугаев А. В., Шатагин К. Н. (2007) Высокоточный изотопный анализ Pb методом многоколлекторной ICP-масс-спектрометрии с нормированием по $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$: оптимизация и калибровка метода для изучения вариаций изотопного состава Pb. *Геохимия*. (11), 1155–1168.
- Чугаев А. В., Чернышев И. В., Лебедев В. А., Еремина А. В. (2013) Изотопный состав свинца и происхождение четвертичных лав вулкана Эльбрус (Большой Кавказ, Россия): данные высокоточного метода MC-ICP-MS. *Петрология*. **21**(1), 20–33.
- Чугаев А. В., Будяк А. Е., Чернышев И. В., Дубинина Е. О., Гареев Б. И., Шатагин К. Н., Тарасова Ю. И., Горячев Н. А., Скузоватов С. Ю. (2018) Изотопные (Sm-Nd, Pb-Pb и ^{34}S) и геохимические характеристики метаосадочных пород Байкало-Патомского пояса (Северное Забайкалье) и эволюция осадочного бассейна в неопротерозойское время. *Петрология*. **26**(3), 213–244.
- Abdel-Fattah M., Lease N. A. (2012) Petrogenesis of Cenozoic mafic-ultramafic alkaline lavas from the Tigris volcanic field, NE Syria. *Geological Magazine*. **149**(1), 1–18.
- Açlan M., Altun Y. (2018) Syn-collisional I-type Esenkoy Pluton (Eastern Anatolia-Turkey): An indication for collision between Arabian and Eurasian plates. *Journal of African Earth Sciences*. **142**, 1–11.
- Agostini S., Di Giuseppe P., Manetti P., Savaşın M. Y., Conticelli S. (2022) Geochemical and isotopic (Sr-Nd-Pb) signature of crustal contamination in Na-alkali basaltic magmas of South-East Turkey. *Ital. J. Geosci.* **141**(3), 363–384.
- Anzellini S., Dewaele A., Mezouar M., Loubeyre P., Morard G. (2013) Melting of iron at Earth's inner core boundary based on fast X-ray diffraction. *Science*. **340**, 464–466.
- Le Bas M. J., Le Maitre R. W., Streckeisen A., Zanettin B. (1986) A chemical classification of volcanic rocks based on the alkali-silica diagram. *J. Petrol.* **27**, 745–750.
- Bettinelli, M., Beone, G. M., Spezia, S., Baffi, C. (2000) Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*. **424**, 289–296.
- Boehler R. (2000) High pressure experiments and the phase diagram of lower mantle and core materials. *Rev. Geophys.* **38**, 221–245.
- Boynnton W. V. (1984) Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, 63–114.
- Caran Ş., Polat S. (2022) Petrology of Mt. Kira continental alkali lavas with arc-like signature, Batman, SE Anatolia, Turkey: Evidence for mafic juvenile lower crust assimilated intraplate basalts in the collision- and mantle flow-driven geodynamic setting of Arabian Foreland. *Lithos*, **416**, 106645. DOI: 10.1016/j.lithos.2022.106645
- Ekici T., Macpherson C. G., Oflu N. (2012) Polybaric melting of a single mantle source during the Neogene Siverek phase of the Karacadağ Volcanic Complex, SE Turkey. *Lithos*. **146–147**, 152–163.
- Ekici T., Macpherson C. G., Oflu N., Fontignie D. (2014) Foreland Magmatism during the Arabia-Eurasia Collision: Pliocene-Quaternary Activity of the Karacadağ Volcanic Complex, SW Turkey. *J. Petrology*. **55**, 1753–1777.

- Ercan T., Fujitani T., Matsuda J.-I., Notsu K., Tokel S., Ui T. (1990) Doğu ve Güneydoğu Anadolu Neojen-Kuvaterner volkanitlerine ilişkin yeni jeokimyasal, radyometrik ve izotopik verilerin yorumu. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*. **110**, 143–164.
- Faure G. (2001) Origin of igneous rocks: the isotopic evidence. Berlin, New York: Springer, 496.
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B. (1988) Nd and Sr isotopic systematic of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Letters*. **87**(3), 249–265.
- Hart S.R. (1984) A large-scale isotope anomaly in the Southern Hemisphere mantle. *Nature*. **309**(5971), 753–757.
- Hofmann A.W. (1997) Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. *Nature*. **385**(16), 219–229.
- Irvine T.M., Baragar W.R. (1971) A guide to the chemical classification of common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*. **8**, 523–548.
- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. (1984) Sm-Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**(2), 137–150.
- Karaođlan F., Parlak O., Thöni M., Klötzli U., Koller F. (2016) The temporal evolution of the active margin along the Southeast Anatolian Orogenic Belt (SE Turkey): Evidence from U–Pb, Ar–Ar and fission track chronology. *Gondwana Research*. **33**, 190–208.
- Keskin M. (2003) Magma generation by slab steepening and breakoff beneath a subduction-accretion complex: An alternative model for collision-related volcanism in Eastern Anatolia, Turkey. *Geophysical Research Letters*. **30**, 8046–8050.
- Keskin M., Чугаев А. В., Лебедев В. А., Шарков Е. В., Оян В., Кавак О. (2012а) Геохронология и природа мантийных источников позднекайнозойского внутриплитного магматизма фронтальной части Аравийской плиты (неовулканическая область Караджадаг, Турция). Сообщение 1. Результаты изотопно-геохронологических исследований. *Вулканология и сейсмология*. (6), 31–42.
- Keskin M., Чугаев А. В., Лебедев В. А., Шарков Е. В., Оян В., Кавак О. (2012б) Геохронология и природа мантийных источников позднекайнозойского внутриплитного магматизма фронтальной части Аравийской плиты (неовулканическая область Караджадаг, Турция). Сообщение 2. Результаты геохимических и изотопных (Sr-Nd-Pb) исследований. *Вулканология и сейсмология*. (6), 43–70.
- Lebedev V.A., Chugaev A.V., Unal E., Sharkov E.V., Keskin M. (2016) Late Pleistocene Tendurek volcano (Eastern Anatolia, Turkey). 2. Geochemistry and petrogenesis of the rocks. *Petrology*. **24**(3), 234–270.
- Lustrino M., Keskin M., Mattioli M., Lebedev V.A., Chugaev A.V., Sharkov E.V., Kavak O. (2010) Early activity of the largest Cenozoic shield volcano in the circum-Mediterranean area: Mt. Karacadag, SE Turkey. *Eur. J. Mineral.* **22**, 343–362.
- Le Maitre R.W. (1976) The Chemical Variability of Some Common Igneous Rocks. *J. Petrol.* **17**, 589–598.
- Marty B., Tolstikhin I.N. (1998) CO₂ fluxes from mid ocean ridges arcs and plumes. *Chem. Geol.* **115**, 233–248.
- Middlemost E.A.K. (1975) The basalt clan. *Earth Sci. Rev.* **11**, 337–364.
- Mattash M.A., Pinarelli L., Vaselli O., Minissale A., Al-Kadasi M., Shawki M.N., Tassi F. (2013) Continental flood basalts and rifting: geochemistry of Cenozoic Yemen volcanic province. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **4**, 1459–1466.
- Mattash M.A., Pinarelli L., Vaselli O., Minissale A., James-Viera M.C., Al-Kadasi M., Shawki M.N., Tassi F. (2014) Geochemical evolution of southern Red sea and Yemen flood volcanism: evidence for mantle heterogeneity. *Arab. J. Geosci.* **7**, 4831–4850.
- Nosova A.A., Kargin A.V., Sazonova L.V., Dubinina E.O., Chugaev A.V., Lebedeva N.M., Yudin D.S., Larionova Y.O., Abersteiner A., Gareev B.I., Batalin G.A. (2020) Sr-Nd-Pb isotopic systematic and geochronology of ultramafic alkaline magmatism of the southwestern margin of the Siberian Craton: Metasomatism of the sub-continental lithospheric mantle related to subduction and plume events. *Lithos*. **364–365**, 105509.
- Notsu K., Fujitani T., Ui T., Matsuda J., Ercan T. (1995) Geochemical features of collision related volcanic rocks in Central and Eastern Anatolia, Turkey. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **64**, 171–192.
- Okay A.I., Zattin M., Cavazza W. (2010) Apatite fission-track data for the Miocene Arabian-Eurasia collision. *Geology*. **38**, 35–38.
- Oyan V., Keskin M., Lebedev V.A., Chugaev A.V., Sharkov E.V. (2016) Magmatic evolution of the Early Pliocene Etrüsk stratovolcano, Eastern Anatolia collision zone, Turkey. *Lithos*. **256–257**, 88–108.
- Oyan V., Keskin M., Lebedev V.A., Chugaev A.V., Sharkov E.V., Ünal E. (2017) Petrology and Geochemistry of the Quaternary Mafic Volcanism in the northeast of Lake Van, Eastern Anatolian Collision Zone, Turkey. *J. Asian Earth Sci.* **58**, 1701–1728.
- Oyan V. (2018) Ar/Ar dating and petrogenesis of the Early Miocene Taşkapı-Mecitli (Erciş-Van) granitoid, Eastern Anatolia Collisional Zone, Turkey. *J. Asian Earth Sci.* **158**, 210–226.
- Oyan E., Oyan V., Özdemir Y., Güleç N. (2023) Origin and Petrogenesis of Magmatism in Collision-Related Environments: Evidence from the Melikler Volcanics on the Kars Plateau-Turkey in the Turkish-Iranian High Plateau. *J. Petrol.* **64**, 1–26.
- Özdemir Y., Güleç N. (2014) Geological and Geochemical evolution of Suphan Stratovolcano Eastern Anatolia, Turkey: Evidence for the lithosphere-asthenosphere interaction on post collisional volcanism. *J. Petrol.* **55**, 37–62.
- Özdemir Y., Mercan Ç., Oyan V., Özdemir A. (2019) Composition, pressure, and temperature of the mantle source region of quaternary nepheline-basanitic lavas in Bitlis Massif, Eastern Anatolia, Turkey: A consequence of melts from Arabian lithospheric mantle. *Lithos*. **328–329**, 115–129.
- Pearce J.A. (1983) Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins. *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*. Shiva Press, U.K, 230–249.
- Philip H., Avagyan A., Karakhanian A., Ritz J.-F., Rebai S. (2001) Slip-rates and recurrence intervals of strong earthquakes along the Pambak-Sevan-Sunik Fault (Armenia). *Tectonophysics*. **2001**. **343**, 205–232.
- Pik R., Deniel C., Coulon C., Yirgu G., Marty B. (1999) Isotopic and trace element signatures of Ethiopian flood basalts: evidence for plume-lithosphere interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **63**, 2263–2279.
- Rehkämper M., Halliday A.M. (1998) Accuracy and long-term reproducibility of Pb isotopic measurements by MC-ICP-MS using an external method for correction of mass discrimination. *Int. J. Mass Spec.* **181**, 123–133. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(98\)14170-2](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(98)14170-2)
- Rooney T.O., Hanan B.B., Graham D.W., Furman T., Blichert-Toft J., Schilling J.G. (2012) Upper mantle pollution during Afar plume–continental rift interaction. *J. Petrol.* **53**(2), 365–389.

- Steiger R. H., Jäger E. (1977) Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **36**, 359–362.
- Stern R. J., Ren M., Ali K., Forster H.-J., Al Safarjalani A., Nasir S., Whitehouse M. J., Leybourne M. I., Romer R. L. (2014) Early Carboniferous (~357 Ma) crust beneath northern Arabia: Tales from Tell Thannoun (southern Syria). *Earth Planet. Sci. Lett.* **393**, 83–93.
- Stoeser D. B., Frost C. D. (2006) Nd, Pb, Sr, and O isotopic characterization of Saudi Arabian Shield terranes. *Chem. Geol.* **226**, 163–188.
- Sun S. S., McDonough W. F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geol. Soc. London.* **42**, 313–345.
- Tappe S., Steenfelt A., Nielsen T. (2012) Asthenospheric source of Neoproterozoic and Mesozoic kimberlites from the North Atlantic craton, West Greenland: New high-precision U–Pb and Sr–Nd isotope data on perovskite. *Chemical Geology.* **320–321**, 113–127.
- Trieloff M., Kunz J., Clague D. A., Harrison D., Alle'gre C. J. (2000) The nature of pristine noble gases in mantle plumes. *Science.* **288**, 1036–1038.
- Trifonov V. G., Dodonov A. E., Sharkov E. V., Golovin D. I., Chernyshev I. V., Lebedev V. A., Ivanova T. P., Bachmanov D. M., Rukieh M., Ammar O., Minini H., Al Kafri A.-M., Ali O. (2011) New data on the Late Cenozoic basaltic volcanism in Syria, applied to its origin. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **199**, 177–192.
- Türkecan A. (2015) Türkiye'nin Senozoyik volkanitleri. MTA yayınları. Ankara. Ankara. 258 p.
- Turner S. P. (2002) On the time–scales of magmatism at island–arc volcanoes. *Phil. Trans. R. Soc.* **360**(1801), 2853–2871.
- Van der Hilst R. D., Widiyantoro S., Engdahl E. R. (1997) Evidence of deep mantle circulation from global tomography. *Nature.* **386**(6625), 578–584.
- Volker F., McCulloch M. T., Altherr R. (1993) Submarine basalts from the Red Sea: new Pb, Sr, and Nd isotopic data. *Geophys. Res. Lett.* **20**, 927–930.
- Yeşilova Ç., Helvacı C. (2012) Stratigraphy and Sedimentology of North of Batman and Siirt, Turkey. *TAPG Bulletin.* **23**(2), 7–49.
- Zindler A., Hart S. (1986) Chemical geodynamics. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* (14), 493–571.

SOURCES AND EVOLUTION OF MIOCENE-PLEISTOCENE ALKALINE MAGMATISM IN THE NORTH-EAST PART OF THE ARABIAN PLATE (DATA FROM Sr–Nd–Pb ISOTOPIC SYSTEMATICS AND K–Ar GEOCHRONOMETRY)

A. V. Chugaev^{a,*}, A. V. Parfenov^a, V. A. Lebedev^a, I. V. Chernyshev^a,
V. Oyan^b, Y. Özdemir^c, E. Oyan^c, Ju. V. Gol'cman^a, I. V. Rassohina^a, B. I. Gareev^d,
G. A. Batalin^d, C. B. Pavlidis^a

^a*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Staromonetnyj pr., 35, Moscow, 119017 Russia*

^b*Van Yüzüncü Yil University, Faculty of Engineering, Department of Mining Engineering, Zeve Campus, Van, 65080 Turkey*

^c*Van Yüzüncü Yil University, Faculty of Engineering, Department of Geological Engineering, Zeve Campus, Van, 65080 Turkey*

^d*Kazan Federal University, Kremlyovskaya Str., 18, Kazan, 420008 Russia*

*e-mail: vassachav@mail.ru

Received: July 30, 2023

Revised: September 7, 2023

Accepted: October 7, 2023

A geochronological and isotope-geochemical study of alkaline basalts from three areas of young magmatism within the northeastern part of the Arabian Plate (Southeastern Turkey), Batman, Kurtalan and Alemdağ, was carried out. The obtained isotope data have indicated that the volcanism in the studied region developed over 5 mln years from the end of Miocene to the mid of Pleistocene during four pulses separated by breaks in magmatic activity: 6.1–4.9 Ma (Batman area, hawaiiites), ~3.0 Ma (Alemdağ plateau, phase I, basalts), 2.0–1.9 Ma (Alemdağ plateau, phase II, tephrites), and 1.5–1.3 Ma (Alemdağ plateau, phase III, basalts; Kurtalan area, basalts). A comparison of spatial-temporal regularities of magmatic activity evolution in the studied part of the Arabian Plate and within the largest basalt plateau of Arabian foreland, Karacadağ plateau, located to the west, was carried out. The results of Sr–Nd–Pb isotope-geochemical studies show that the development of young basalt volcanism within the northern part of the Arabian Plate was characterized at different time by participation of various mantle sources in magma generation under this region. Initial pulses of magmatic activity are associated with melting of Arabian subcontinental lithospheric mantle (SCLM). The processes of fractional crystallization combined with crustal assimilation (AFC) have played an important role in the petrogenesis of lavas as well. In the subsequent time, a deep mantle source (PREMA) with a depleted isotopic composition of Sr and Pb played a

leading role in the formation of basaltic magmas of increased alkalinity. The melts generated by this source were mixed with the SCLM material in various proportions at different stages of magmatism with a limited participation of AFC processes in the petrogenesis of the rocks. It was concluded that young basalt volcanism of elevated alkalinity in the northeast of the Arabian Plate is not related to the collision of the Eurasian and Arabian plates genetically, but presumably manifested here as a result of the migration of the initial rift geodynamic set from the Red Sea basin to the north along Levantine and East Anatolian transform faults with associated convective wave flows in the lower part of mantle under this part of the Earth.

Keywords: Arabian Plate, Turkey, Neogene-Quaternary volcanism, alkaline basalts, K-Ar dating, Sr, Nd, Pb isotopic composition, evolution of magmatism, sources of melts

УДК 550.4.02

СТИШОВИТ – РАЗНООБРАЗИЕ ГЕНЕЗИСА В ЗЕМНЫХ УСЛОВИЯХ: ФИЗИКО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

© 2024 г. Ю. А. Литвин†, А. В. Спивак*, А. В. Кузюра

Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 17.10.2022 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 04.09.2023 г.

Разработана модель генезиса стишовита и других фаз SiO_2 в земном веществе, объединяющая физико-химические и геодинамические условия их образования. На основе экспериментальных данных построена *PT*-диаграмма полиморфных модификаций SiO_2 в сочетании с границами геосфер и геотермой. В период аккреции метеоритов (50 млн лет) стишовит и другие фазы SiO_2 космического импактного синтеза были захоронены в ранней Земле. Эти фазы SiO_2 полностью ассимилированы расплавами пиролитового глобального магматического океана, существовавшим 500 млн лет. К рубежу 2.0 млрд лет магматический океан раскристаллизовался, возникли земная кора, верхняя мантия, переходная зона, нижняя мантия со слоем *D*'' (с сейсмическими границами между ними). В этот период происходило обособление основной массы ядра Земли, завершённое к 2.7 млрд лет. В результате усилилось гравитационное поле, что способствовало фракционной ультрабазит–базитовой эволюции мантийных магм с перитектическими реакциями рингвудита–акимотоита переходной зоны и бриджменита нижней мантии с расплавами и образованием стишовита (установлены экспериментально при 20 и 26 ГПа). В алмазообразующих карбонат–силикат–углеродных расплавах эти реакции обеспечили образование стишовита, который был захвачен как парагенное включение алмазами и перемещен на поверхность Земли восходящими магмами. Генезис стишовита в земных условиях обусловлен также глобальной мантийной конвекцией. Субдукционное погружение литосферных плит до слоя *D*'' у жидкого ядра сопровождалось образованием стишовита, а затем его превращением в пост-стишовитовые фазы. При восхождении суперплюмов от слоя *D*'' до земной коры вероятны перитектические реакции пост-перовскита и бриджменита, а затем рингвудита–акимотоита с расплавами с образованием стишовита и последующим его превращением в фазы SiO_2 низкого давления. С возникновением земной коры возобновляется импакт–метеоритный генезис стишовита. На поверхности Земли стишовит, образующийся в земных условиях, появляется как включение в сверхглубинных алмазах. Стишовит космического импактного синтеза сохраняется в метеоритных кратерах. В обоих случаях стишовит – метастабильная фаза.

Ключевые слова: генезис стишовита, минералы кремнезема, полиморфизм, фазовая *PT*-диаграмма, бриджменит, рингвудит–акимотоит, перитектические реакции, нижняя мантия, переходная зона, субдукционное погружение, восходящие суперплюмы, эксперимент

DOI: 10.31857/S0016752524020021, EDN: KREALH

ВВЕДЕНИЕ

Высокоплотная модификация кремнезема SiO_2 -*P4*/*mm* с октаэдрической координацией кремния к кислороду впервые синтезирована в эксперименте при статических давлениях и температурах (Стишов, Попова, 1961; Стишов, Белов, 1962). Эта фаза обнаружена в песчанике Коконино в Метеоритном Кратере, штат Аризона, США как минерал импактного метаморфизма кремнезема, который назван стишовитом (Chao et al.,

1962). В ударно-волновых экспериментах (De Carli, Milton, 1965) стишовит синтезирован при давлении 15–28 ГПа и температурах 150–900 °С при продолжительности воздействия импактного импульса на песчаник Коконино в 10 мсек, затем давление снижалось до 1 атм за 0.1 сек. При этом стишовит сохранился в метастабильном состоянии. Сообщалось о последующих находках стишовита в породах метеоритных кратеров (Вишневецкий и др., 1975; Martini, 1978; Bohor et al., 1984; McHone et al., 1989; Tripathi et al., 2010).

В метеоритах Шергогги и Загами присутствуют пост-стишовитовые фазы кремнезема со структурой типа CaCl_2 и сейфертит – типа $\alpha\text{-PbO}_2$ (El Goresy et al., 2008; Sharp et al., 1999), которые идентифицированы при нормальном давлении. Стишовит и коэсит обнаружены в лунном грунте (Ohtani et al., 2011).

Во включении в сверхглубинном алмазе стишовит впервые идентифицирован *in situ* совместно с дейвмацитом CaSiO_3 , фазами ЭГГ $\text{AlSi}_3\text{O}_8\text{OH}$ и $\delta\text{-AlOOH}$ в россыпи Сорисо, Бразилия методами Раман-спектроскопии и электронной дифракции (Wirth et al., 2007). Парагенные включения стишовита в сверхглубинных алмазах свидетельствуют об их совместном генезисе в расплавах-растворах силикат-карбонат-углеродных систем на глубинах 400–1800 км мантии. Тем не менее, прямая структурная идентификация SiO_2 в герметических многофазовых включениях в сверхглубинных алмазах часто затруднена, а после вскрытия включений обнаруживаются ретроградные фазы – коэсит Coe^1 или кварц Qtz (Smith et al., 2022). Такие образцы встречаются в россыпях Бразилии (Harte et al., 1999; Kaminsky et al., 2001), Парагвая (Pressner et al., 2002), области Канкан в Западной Африке (Stachel et al., 2000), а также кимберлитах кратона Слэйв в Канаде (Davies et al., 2004; Tappert et al., 2005). С повышением объема ретроградных фаз стишовита во включениях возрастают пластические деформации алмаза и понижается общее давление (Зедгенизов и др., 2015). Включения SiO_2 в алмазах рассматриваются как измененный стишовит, если они ассоциированы с периклаз-вюститовыми твердыми растворами и дейвмацитом (CaSiO_3) *Dvm* (Tschauer et al., 2021), устойчивыми выше 14–16 ГПа. При этом учитываются и экспериментальные данные о *PT*-условиях стабильности стишовита.

Открытие стишовита и доказательство изменения плотности SiO_2 на 64% для кварца с ростом давления коренным образом изменило мотивацию геофизических исследований вещественного состава и структурного состояния мантии (Ringwood, 1962). Оказалось, что октаэдрической координацией кремнезема к кислороду обладают и главные магнезиально-железистые силикатные фазы нижней мантии – орторомбический бриджменит (Vanpeteghem et al., 2006), ромбический пост-перовскит (Oganov, Ono, 2004), а также тригональный акимотоит переходной зоны (Horiuchi et al., 1982). Этим во многом определяется физическое состояние мантии от глубин 300 км и практически до границы с жидким железно-никелевым ядром.

Образование стишовита обнаружилось при выполнении экспериментальных исследований представительных многокомпонентных многофазовых систем нижней мантии и переходной зоны, включая алмазоносные (Литвин, Спивак, 2019). В результате установлена перитектическая реакция главного минерала нижней мантии бриджменита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ и расплава с образованием стишовита. Для *PT*-условий переходной зоны экспериментально исследованы сопряженные перитектические реакции рингвудита $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ и акимотоита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ с расплавами, в результате которых образовался стишовит (Litvin et al., 2020). Экспериментальными исследованиями алмазообразующих силикатно-карбонатных систем также установлены перитектические реакции бриджменита и рингвудита-акимотоита с образованием стишовита как фазы, парагенной с алмазом (Литвин и др., 2016).

Целью настоящей работы является исследование и систематизация условий генезиса стишовита и пост-стишовитовых фаз SiO_2 в мантии Земли.

ОБОБЩЕННАЯ *PT*-ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ КРЕМНЕЗЕМА

На рис. 1 представлена *PT*-диаграмма термодинамически стабильных полиморфных модификаций кремнезема до 350 ГПа и 3200 °С в полном разрезе Земли по экспериментальным данным с обозначением границ оболочек мантии и ядра, а также геотермы (рис. 1).

К модификациям кремнезема низких давлений относятся гексагональный α -кварц (2.52 г/см^3), моноклинный α - β - γ -тридимит *Trd* ($2.23\text{--}2.31 \text{ г/см}^3$), тетрагональный α - β -кристобалит *Crs* ($2.22\text{--}2.39 \text{ г/см}^3$), гексагональный β -кварц (2.65 г/см^3) и моноклинный коэсит *Coe* (2.92 г/см^3). Для них характерна четверная тетраэдрическая координация кремния к кислороду. Главное в их полиморфных превращениях выше 10 ГПа в стишовит со структурным типом рутила (Стишов, Белов, 1962) – это уникальный скачок плотности до 4.287 г/см^3 . Плотность стишовита выше, чем β -кварца (2.65 г/см^3) на 64%, а коэсита (2.92 г/см^3) на 47.3%.

С повышением давления и температуры экспериментально установлены превращения кремнезема в более плотные пост-стишовитовые фазы: орторомбическую со структурой типа CaCl_2 при 70 ГПа и 1600 °С (Tsuchida, Yagi, 1989; Kingma et al., 1995; Andrault et al., 1998), а затем – типа $\alpha\text{-PbO}_2$ (сейфертит *Sff*) при 121 ГПа и 2400 К (Dubrovinsky et al., 1997; Murakami et al., 2003). Эти фазы могут быть наиболее глубинными в мантии и литосферных плитах при их субдукции в нижнюю мантию и слой D” у границы с жидким железно-никелевым ядром.

¹Использованы символы минералов по рекомендации Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (Warr, 2021).

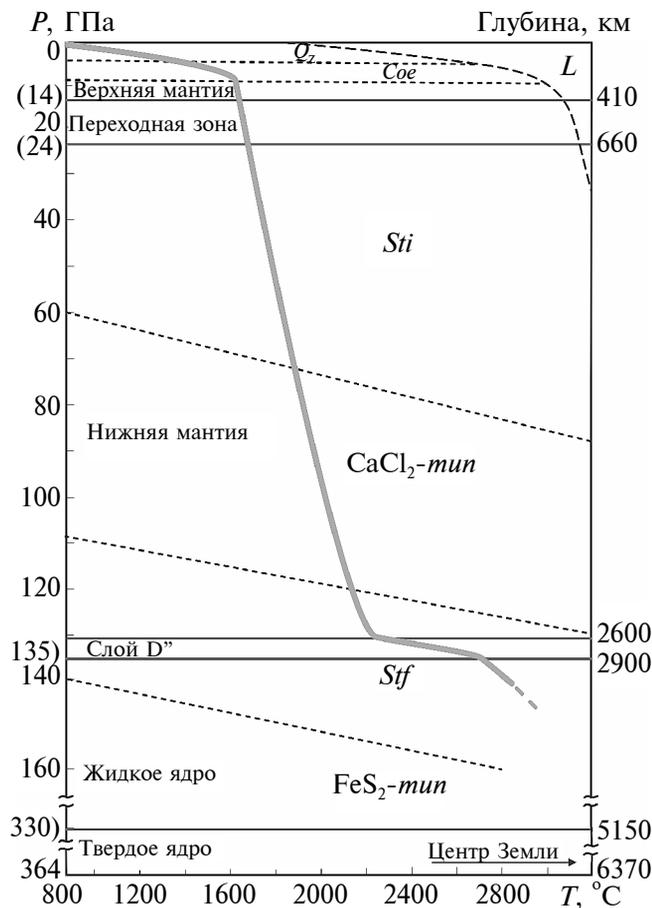


Рис. 1. *PT*-диаграмма состояния SiO_2 : соотношение границ полей полиморфных модификаций кремнезема (сплошные линии). Для *PT*-границ кварц/коэзит и коэзит/стишовит использованы данные (Akimoto, Suono, 1969; Akaogi, Navrotsky, 1981; Zhang et al., 1993). Границы стишовит/ $(\text{SiO}_2$ со структурой CaCl_2), $(\text{SiO}_2$ со структурой CaCl_2)/сейфертит и сейфертит/ $(\text{SiO}_2$ со структурой пирита) по данным (Murakami et al., 2003; Kuwayama et al., 2005 и др.). Пунктирными линиями обозначены главные разделы мантии ядра Земли, а серой линией — геотермальный градиент по данным (Katsura et al., 2010).

Более плотная фаза кремнезема с кубической структурой типа пирита FeS_2 плотностью 6.576 г/см³ получена в аппарате с алмазными наковальнями и лазерным нагревом выше 268 ГПа и 1300–2000 К (Ono et al., 2001; Kuwayama et al., 2005). У нее по отношению к сейфертиту изменяется координационное число кремния к кислороду от 6 до 6+2 (длина шести связей 1.602 Å, еще двух 2.372 Å), а плотность возрастает на 5%. Но *PT*-условия генезиса SiO_2 со структурой пирита выходят за пределы мантии и слоя D'' на уровень жидкого железо-никелевого ядра. Ее генезис маловероятен в этих условиях, недоступных для субдукцион-

ного транспорта фаз кремнезема. Однако импактный генезис на поверхности Земли не исключен.

ГЕНЕЗИС СТИШОВИТА В ИЗМЕНЧИВЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Импактный генезис стишовита в период аккреции метеоритов и его ассимиляция глобальным магматическим океаном

Формирование Земли начиналось твердофазовой аккрецией метеоритов всех типов — преимущественно каменных хондритов и ахондритов, а также каменно-железных и железных. В возрастающем объеме ранней планеты твердое метеоритное вещество накапливалось по мере поступления. При этом его оксид-силикатный и железо-никелевый металлический определяющий химический состав соответствовал многокомпонентной многофазовой системе $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{C} \pm (\text{C}-\text{O}-\text{H})$ с более 100 главных и примесных минеральных фаз преимущественно ультрабазитовой ассоциации. К главным минералам периода аккреции метеоритов принадлежат оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, энстатит $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$, гиперстен $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ с $\text{FeO} > 14\%$, клинопироксен $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$, пижонит $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$, авгит $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{SiO}_3)_2$, плагиоклаз $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_x(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)_{1-x}$, юриит $\text{NaCr}(\text{SiO}_3)_4$, камасит Fe, тэнит (Fe, Ni) , графит C, а также вода H_2O и водосодержащие фазы — гипс $\text{CaSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и бледит $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в углистых хондритах (Frye, 1981); аренсит $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (Ma et al., 2016), алмаз C, карбид углерода SiC и графит C в примитивном хондрите (Huss, Lewis, 1995). В начале аккреции метеоритов температура зародышевой Земли не превышала 100 °C (Сафронов, 1969; Сорохтин и др., 2010).

Минералы кремнезема SiO_2 низкого давления в метеоритах редки и в основном представлены кварцем, кристобалитом и тридимитом (Frye, 1981). По данным (Юдин, Коломенский, 1987) в энстатитовом хондрите Св. Марк до 1.4% зерен кварца, в том числе поликристаллических, имеются кварцевые хондры; в хондрите Крымка — зерна до 0.2×0.1 мм бесцветного или розоватого кварца; в хондрите Аби и в эвкритях Джонтаг, Перамихо и Стонаров — незначительные количества кварца. Уникальный примитивный углеродистый хондрит Ямато-793261 обнаружен на льдах ледника Ямато в горах Королевы Фабиолы (Антарктида) японской экспедицией в 1979 г. (Komatsu et al., 2018). Он содержит кварц с изотопным составом кислорода, близким к солнечному, что свидетельствует о его небулярном происхождении. Минералы кремнезема принадлежат к базитовым минеральным ассоциациям метеоритов.

Импакт-метеоритное происхождение стишовита реалистично для границы формирующейся Земли и космоса. В ранний аккреционный период стишовит мог синтезироваться в *PT*-условиях его термодинамической стабильности при ударно-волновых полиморфных превращениях кварца и других фаз кремнезема низкого давления метеоритов и пород мишени. Однако минимально необходимое для образования стишовита импактное давление оценено в 15–19 ГПа; его кратковременное воздействие составляет менее 10 мсек (De Carli, Milton, 1965). При этом совместно с ударным давлением генерируется и высокая температура, которая стремительно понижается вместе с давлением, создавая эффективный режим закалки. Такие условия закалки обеспечивают частичную фиксацию стишовита в кинетически устойчивом термодинамически метастабильном состоянии, подобном состоянию в метеоритных кратерах на Земле, так и в ударно-волновых экспериментах. Микрористаллы стишовита, коэсита и кварца импактного происхождения (до 30 ГПа) идентифицированы в зернах аморфного кремнезема, формирующихся при затвердевании расплава кристобалит-содержащего базальта лунного метеорита Асука-881757 (Ohtani et al., 2011).

Первоначально по результатам ударно-волновых опытов по миллисекундному сжатию кварца выше 10 ГПа до 900 °С сообщалось об обнаружении аморфной или частично структурно-упорядоченной “SRO”-фазы SiO₂ (De Carli, Jamieson, 1959). После синтеза стишовита в статических условиях (Стишов, Попова, 1961) в ударно-волновом эксперименте выше 14 ГПа был получен стишовит, структура которого с шестерной координацией кремния к кислороду сопоставлялась с “SRO”-фазой (Wackerle, 1962). В иной интерпретации допущены две фазы SiO₂ с кремнием в шестерной координации – стишовит и “SRO”-фаза (McQueen et al., 1963). Это считалось подтвержденным в ударно-волновом эксперименте при 12–39 ГПа (De Carli, Milton, 1965). Однако об обнаружении “SRO”-фазы SiO₂ не сообщалось по результатам анализов фаз кремнезема в метеоритных кратерах и в продуктах статических экспериментов по синтезу стишовита.

На поверхности формирующейся Земли стишовит после ударно-волнового синтеза испытывает “закалку” и приобретает кинетически устойчивое метастабильное состояние, в котором сосуществует с сопутствующими фазами кремнезема низкого давления от кварца до коэсита. По экспериментальным данным (Brazhkin et al., 1991) метастабильный стишовит при 1 атм и 670 °С превращается в аморфный кремнезем; при 3.5 ГПа стишовит превращается в коэсит. Аккреционное накопление массы оксид-силикат-металлического вещества планеты продолжается около 50 млн лет.

С ростом температуры возникает частичное плавление недр, при этом глубинная конвекция сосуществующих силикатных и металлических расплавов сопровождается их расслоением как несмешиваемых. В результате в гравитационном поле планеты формируются силикатная оболочка и металлическое ядро. Это завершается формированием глобального магматического океана (Ringwood, 1962; Abe, 1997; Добрецов, 2010; Armstrong et al., 2019; Bajgain et al., 2022), состав которого оценивается как ультрабазитовый пиролитовый (Ringwood, 1975; Lyubetskaya, Karenada, 2007) или карбонатно-хондритовый (McDonough, Sun, 1995; Carlson et al., 2014). При появлении ультрабазитовых расплавов происходит растворение и полная ассимиляция стишовита и других фаз кремнезема в них, в результате чего он исчезает как самостоятельная твердая фаза. Формирование глобального магматического океана завершается в последующие 500 млн лет с окончательным обособлением железно-никелевого ядра. При этом продолжающиеся импакт-метеоритные атаки его жидкой поверхности безрезультатны в отношении генезиса стишовита и пост-стишовитовых фаз.

Образование стишовита и пост-стишовитовых фаз в процессах формирования мантии при кристаллизации магматического океана

Эпоха кристаллизации глобального магматического океана продолжается 2.0 млрд лет и завершается стратификацией мантии с образованием сейсмических границ между верхней мантией, переходной зоной, нижней мантией и слоем D”, в котором бриджменит испытывает полиморфный переход в пост-перовскит (Oganov, Ono, 2004). От переходной зоны (500 км) до границы слоя D” с жидким ядром (2900 км, 126 ГПа) солидусные температуры возрастают от 2300 до 4200 К, а ликвидусные – от 2500 до 4700–5300 К (Fiquet et al., 2010; Andraut et al., 2011).

Состав магматического океана без Fe-Ni-металлической фазы ядра по главным компонентам соответствует системе MgO – FeO – CaO – Na₂O – Al₂O₃ – SiO₂ – (C-O-H). Гравитационное поле Земли способствует фракционной кристаллизации глобального магматического океана. Об этом свидетельствуют минералы перидотитов и эклогитов во включениях в алмазах переходной зоны и нижней мантии (McGregor, Carter, 1970; Wirth et al., 2007; Tschaurer et al., 2021). К продуктам фракционного механизма генезиса относятся также ксенолиты мантийных перидотитов и эклогитов, включая алмазоносные, которые ассоциированы в кимберлитовых трубках взрыва (Литвин и др., 2020).

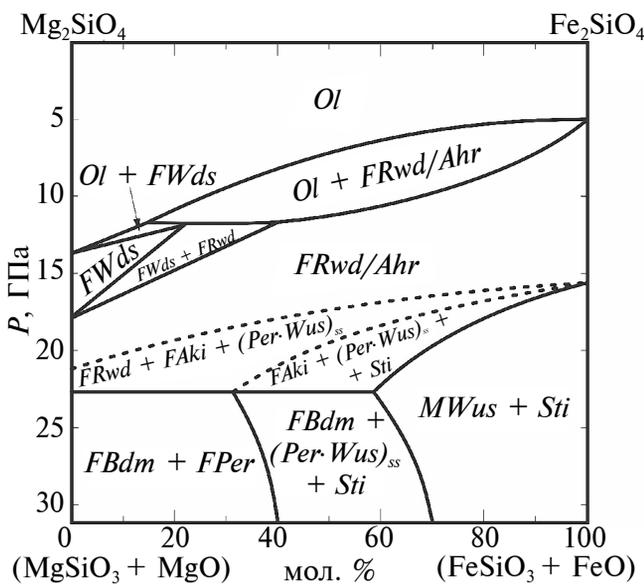


Рис. 2. Схематическая диаграмма субсолидных фазовых превращений системы $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ при $1400^\circ C$ для верхней мантии и переходной зоны (5–16 ГПа) с перемещением к системе $(MgSiO_3 + MgO) - (FeSiO_3 + FeO)$ при $1600^\circ C$ для переходной зоны и нижней мантии, содержащей стишовит (16–30 ГПа). Фазовые поля, обозначенные сплошными линиями, — по данным (Akaogi, 2007; Kojitani et al., 2022). Поля с пунктирными границами, учитывающие существование минерала акимотоита, введены авторами статьи. Символы фаз: *Ol* — оливин; *FWds* — ферровадслеит; *FRwd* — феррорингвудит; *Ahr* — аренсит; *FRwd/Ahr* — фазовый переход феррорингвудита в аренсит; *FAki* — ферроакимотоит; *Per*, *FPer* — периклаз, ферропериклаз; *Wus*, *MWus* — вюстит, магнезиовюстит; *(Per · Wus)ss* — неограниченный твердый раствор периклаз-вюстит; *Sti* — стишовит; *FBdm* — ферробриджменит.

Определяющее значение в физико-химических процессах генезиса стишовита принадлежит Fe-содержащей системе форстерит-фаялит, граничных фазы которой изменяются на (бриджменит + периклаз) — (ферросилит + вюстит) с повышением давления до 30 ГПа (рис. 2). Главные ее особенности связаны с реакционным появлением в переходной зоне Fe-акимотоита и в нижней мантии — Fe-бриджменита. Этим минералам принадлежит главная роль в осуществлении физико-химических процессов генезиса стишовита в сопряженных перитектических реакциях Fe-рингвудита-акимотоита в переходной зоне, а также Fe-бриджменита нижней мантии. Реализация этих процессов становится возможной в условиях плавления указанных систем, инициирования природных механизмов их фракционной кристаллизации при воздействии гравитационного поля Земли с повышением железистости расплавов и фаз, испытывающих фракционную кристаллизацию.

СТИШОВИТ на глубинах переходной зоны (410–670 км, 14–24 ГПа) является стабильной формой кремнезема.

В условиях переходной зоны стишовит образуется в совмещенных перитектических реакциях рингвудита и акимотоита, исследованных экспериментально (Litvin et al., 2020; Литвин и др., 2021). При этом сначала рингвудит $(Mg,Fe)_2SiO_4$ испытывает перитектическую реакцию с расплавом, в результате которой образуется акимотоит $(Mg,Fe)SiO_3$. Затем в перитектической реакции акимотоита с расплавом образуется стишовит совместно с магнезиовюститом $(Mg,Fe)SiO_3 + L \rightarrow (Fe,Mg)O$ (магнезиовюстит) + SiO_2 (стишовит). На рис. 3 показано, что фракционная ультрабазит-базитовая эволюция магматизма переходной зоны (исходный состав вещества переходной зоны обозначен крестиком в кружке) последовательно контролируется следующей цепочкой элементов ликвидуса: от граничной эвтектики $e_2 (= L + Rwd + Aki + Dvm)$ вдоль моновариантной котектики 3 $(= L + FRwd + FAki + Dvm)$ до перитектики рингвудита, в которой он исчезает, а формируется акимотоит — $P_1 (= L + FRwd + FAki + FPer + Dvm)$, вдоль моновариантной котектики 4 $(= L + FAki + MWus + Dvm)$ до перитектики акимотоита, в которой он исчезает, а формируется стишовит — $P_2 (= L + FAki + Sti + MWus + Dvm)$, вдоль моновариантной котектики 5 $(= L + MWus + Sti + Dvm)$ до граничной эвтектики $e_4 (= L + Wus + Sti + Dvm)$ с образованием субсолидной ассоциации $MWus + Sti + Dvm$ (см. рис. 1 в приложении). Таким образом, стишовит является минералом переходной зоны, продуктом совмещенных перитектических реакций рингвудита-акимотоита в процессе ультрабазит-базитовой эволюции ее магматизма. При этом данными физико-химическими механизмами обеспечен генезис стишовита на глубинах переходной зоны.

Затем кристаллизация магматического океана распространилась на глубины нижней мантии, на которых стишовит стабилен в интервале 670–1800 км (23–70 ГПа). Преобладающий ультрабазитовый состав пород нижней мантии описывается системой ферропериклаз $(Mg,Fe)O$ — бриджменит $(Mg,Fe)SiO_3$ — дейвмаоит $CaSiO_3$. Экспериментально подтверждено, что бриджменит с магнезиальным и маложелезистым составом в этих условиях стабилен (Knittle, Jeanloz, 1987; Tsuchiya, Yagi, 1989). Между тем, железистый компонент бриджменита $FeSiO_3$, неустойчив в *PT*-условиях нижней мантии и разлагается на вюстит и стишовит. При этом, начиная с содержания около 60 мол.% компонента $FeSiO_3$, высокожелезистый бриджменит также испытывает разложение с образованием ассоциации магнезиовюстита и стишовита (Irifune, Tsuchiya, 2007; Akaogi, 2007). Формирова-

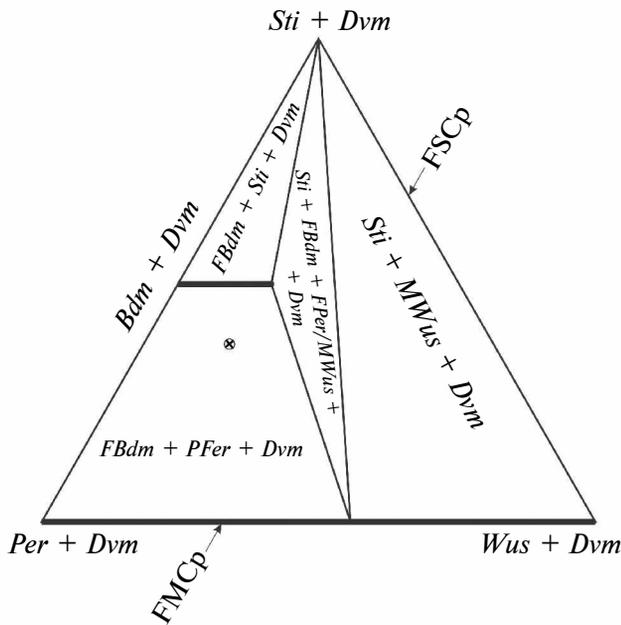


Рис. 4. Субсолидусный фазовый комплекс системы $Per - Sti - Wus - Dvm$ при 26 ГПа. Косой крестик в кружочке – состав исходной породы нижней мантии. Стрелками показана позиция политермического сечения $(MgO)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO_3)_{30} - (SiO_2)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO_3)_{30}$, данные экспериментальных исследований которого представлены на рис. 6. Жирные линии – твердые растворы. По данным (Spivak, Litvin, 2019).

Таким образом, к 2.0 млрд лет завершается кристаллизация глобального магматического океана, и возникает стратифицированная мантия, включая слой D'', с сейсмическими границами между верхней мантией, переходной зоной и нижней мантией. Если граница между верхней мантией и переходной зоной возникает из-за полиморфного превращения оливин-вадслеит, то сейсмическая граница между переходной зоной и нижней мантией – благодаря перитектической реакции рингвудита и расплава с образованием бриджменита и периклаза. В гравитационном поле кристаллизация магматического океана сопровождается эволюцией расплавов с образованием более железистых базитовых расплавов и образованием стишовита в перитектических реакциях рингвудита-акимотоита в переходной зоне, а также перитектической реакцией бриджменита в нижней мантии до глубины 1800 км.

На больших глубинах нижней мантии в перитектической реакции бриджменита и расплава осуществляется генезис пост-стишовитовой фазы SiO_2 со структурой типа $CaCl_2$, а в слое D''-сейфертита в перитектической реакции пост-перовскита и расплава. Стишовит и пост-стишовитовые минераль-

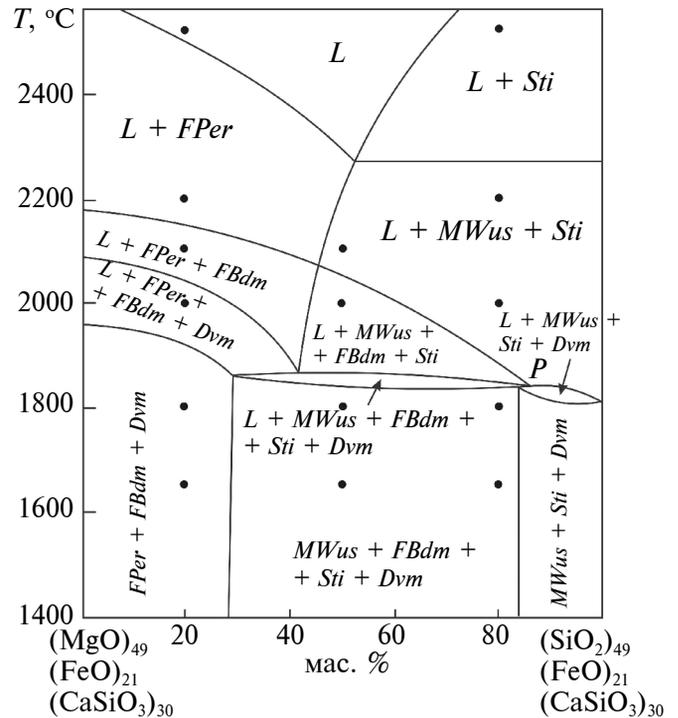


Рис. 5. Фазовые отношения при плавлении системы $Per - Sti - Wus - Dvm$ в ее политермическом сечении $(MgO)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO_3)_{30} - (SiO_2)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO_3)_{30}$ при 26 ГПа. Экспериментальные точки показаны черными кружками. P – перитектическая реакция $FBdm$ и расплава L с образованием $MWus$ и Sti . По данным (Spivak, Litvin, 2019).

ные фазы в данных случаях приурочены к глубинам их образования, и их транспорт к поверхности Земли неизвестен. С завершением фракционной кристаллизации магматического океана эти фазы кремнезема сохраняется *in situ* как постоянные минералы пород переходной зоны и нижней мантии, которые являются своеобразным устойчивым вещественным каркасом, обеспечивающим глобальную устойчивость планеты, глубины которой становятся ареной различных геодинамических процессов.

Генезис стишовита в алмазообразующих очагах переходной зоны и нижней мантии

Составы сингенетических включений в сверхглубинных алмазах позволяют определить граничные составы алмазообразующих систем мантии. Поскольку силикатные компоненты алмазообразующих сред генетически связаны с коренными минералами пород мантии (Litvin, 2017; Spivak, Litvin, 2019), становится возможным установить системы, характеризующие составы вещества мантии на глубинах переходной зоны и нижней мантии. В ре-

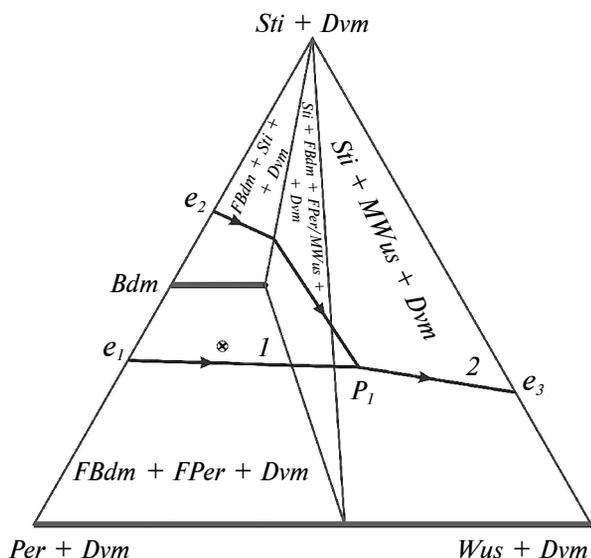


Рис. 6. Проекция структуры ликвидуса системы *Per – Dvm – Wus – Sti* на ее изотермическое сечение в условиях нижней мантии Земли при 26 ГПа и 1700 °С. Обозначения для структуры ликвидуса – граничных эвтектик: $e_1 = L + Per + Bdm + Dvm$, $e_2 = L + Bdm + Sti + Dvm$, $e_3 = L + Wus + Sti + Dvm$; базовых моновариантной котектики $1 = L + FBdm + FPer + Dvm$, псевдононвариантной перитектики $P_1 = L + FBdm + FPer/MWus + Sti + Dvm$, а также моновариантной котектики $2 = L + MWus + Sti + Dvm$. Косой крестик в кружочке показывает примерный состав ультрабазитовой породы нижней мантии. Моновариантная котектика между e_2 и P_1 ($= L + FBdm + Sti + Dvm$) в процессе эволюции ниже-мантийного магматизма не задействована. Жирные линии – твердые растворы. По данным (Spivak, Litvin, 2019).

шении задач, раскрывающих механизмы генезиса алмазов, первостепенное значение имеют экспериментальные исследования многокомпонентных систем, составы которых отвечают критерию сингенезиса (Litvin, 2007). Согласно этому критерию, определяемые составы алмазообразующих сред должны обеспечивать образование алмазов и парогенных минеральных фаз, а также ростовой захват алмазами ксеногенных минералов.

Алмазообразующие очаги переходной зоны и нижней мантии формируются по нашему представлению следующим образом (Litvin, 2017; Spivak, Litvin, 2019). Главными ультрабазитовыми минералами переходной зоны являются рингвудит, Na-содержащий мейджорит, дейвмаоит, а нижней мантии – ферропериклаз, бриджменит, дейвмаоит, Na-содержащие фазы $(Na, Mg)_3(Al, Si)_6O_{12}$ и $(Na, Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+}, Si)_6O_{12}$ (Kaminsky, 2017). Формирование материнских карбонат-силикат-углеродных сред сверхглубинных алмазов связано

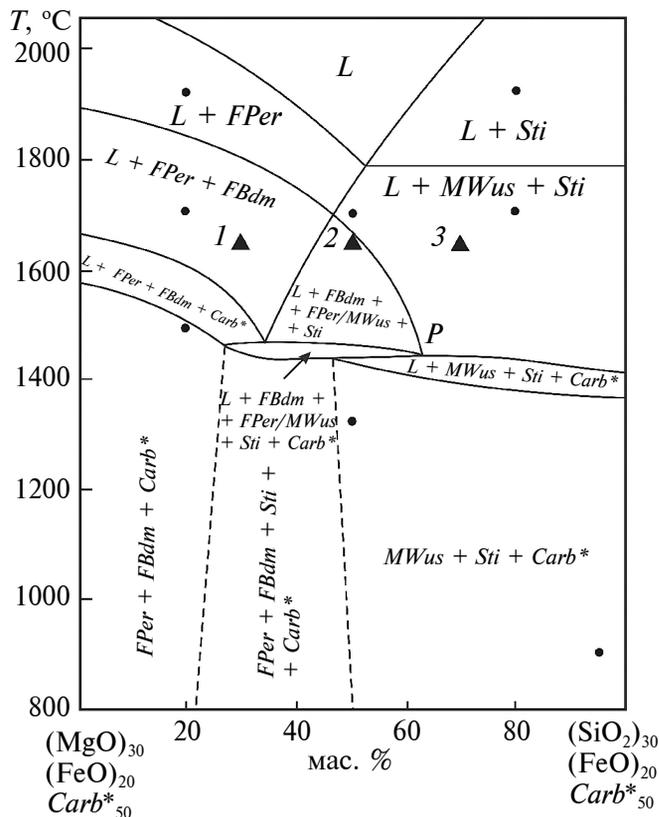


Рис. 7. Фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении $(MgO)_{30}(FeO)_{20}Carb^*_{50} – (SiO_2)_{30}(FeO)_{20}Carb^*_{50}$ алмазообразующей системы нижней мантии *Per – Wus – Sti – Carb** при 26 ГПа. *P* – перитектическая точка $L + FBdm + FPer/MWus + Sti + Carb^*$. Экспериментальные составы для кристаллизации алмаза отмечены черными треугольниками 1, 2 и 3 (источник углерода – графит). Стартовые составы для треугольных обозначений: 1 – $(MgO)_{12.6}(FeO)_{12}(SiO_2)_{5.4}Carb^*_{30}Gr_{40}$; 2 – $(MgO)_9(FeO)_{12}(SiO_2)_9Carb^*_{30}Gr_{40}$; 3 – $(MgO)_{5.4}(FeO)_{12}(SiO_2)_{12.6}Carb^*_{30}Gr_{40}$. *Gr* – графит. По данным (Spivak, Litvin, 2019).

с воздействием потоков высокотемпературного сверхкритического С-О-Н-флюида на минералы верхней мантии в области формирования алмазообразующих очагов. При этом осуществляются реакции CO_2 -метасоматической карбонатизации силикатных минералов мантии (Литвин и др., 2016). Температуры при воздействии водосодержащих флюидов выше температур плавления карбонатов, и в результате образуются расплавы карбонатов Mg, Fe, Ca, Na, в которых растворяются те же минералы мантии, а также кинетически устойчивый метастабильный графит. Образовавшиеся вначале локализованные расплавы объединяются в очаги полностью смешимых силикат-карбонат-углеродных расплавов, насыщенных углеродом. С понижением температуры возникают лабильно пересыщенные к алмазу расплавы, что необходимо для его

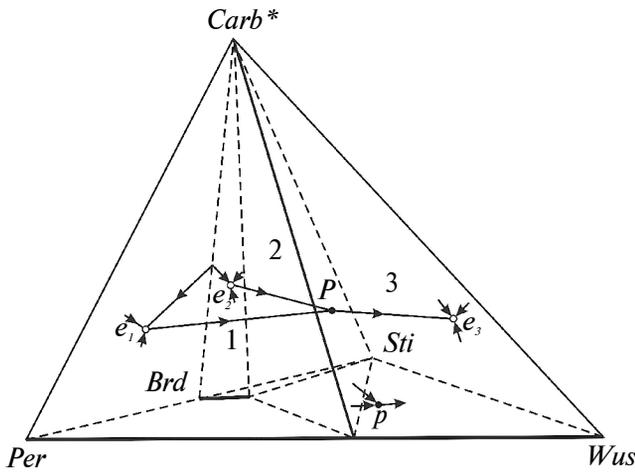


Рис. 8. Схематическая диаграмма фазовых отношений при плавлении алмазообразующей системы нижней мантии $Per - Sti - Wus - Carb^*$ при 26 ГПа. Условные обозначения: P – перитектическая точка $L + FBrd + FPer/MWus + Sti + Carb^*$ при $\sim 1500^\circ\text{C}$; p – перитектическая точка $L + FBrd + FPer/MWus + Sti$; e_1 – эвтектическая точка $L + Brd + Per + Carb^*$; e_2 – эвтектическая точка $L + Brd + Sti + Carb^*$; e_3 – эвтектическая точка $L + Wus + Sti + Carb^*$. По данным (Spivak, Litvin, 2019).

массовой нуклеации. Дальнейший рост кристаллов алмаза продолжается при понижении степени пересыщения. Гравитационное поле Земли способствует режиму фракционной кристаллизации алмазообразующих расплавов, чем обеспечивается их ультрабазит-базитовая эволюция. При этом силикатные фазы воспроизводят перитектические реакции рингвудита-акимотоита и бридженита с образованием стишовита, рассмотренные выше для коренных минералов мантии. Об этом также свидетельствуют парагенные включения стишовита и магнезиовюстита в сверхглубинных алмазах.

Развитие процессов ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих расплавов системы $Per - Wus - Sti - Dvm - Carb^*$ нижней мантии раскрывается в результате экспериментальных исследований фазовых отношений в политермическом сечении $(\text{MgO})_{30}(\text{FeO})_{20}(\text{CaSiO}_3)_{15} \text{Carb}^*_{50} - (\text{SiO}_2)_{20}(\text{FeO})_{15}(\text{CaSiO}_3)_{15} \text{Carb}^*_{50}$ алмазообразующей системы нижней мантии на рис. 7 (Литвин, Спивак, 2019).

Эти процессы контролируются ликвидусной структурой системы (рис. 8), построенной по экспериментальным данным. В приложении на рис. 3 представлены СЭМ изображения экспериментальных образцов, демонстрирующие парагенное образование алмаза и минералов нижней мантии, включая стишовит. Таким образом, формирующимся алмазообразующим силикат-карбонат-углеродным средам совместно с веществом коренных силикатных

пород мантии транслируется их способность к перитектическим реакциям рингвудита-акимотоита переходной зоны, а также бридженита нижней мантии.

В обоих случаях эти перитектические реакции с расплавами завершаются образованием стишовита и магнезиовюстита в алмазообразующих средах. Показательно, что стишовит, образованный в стратифицированных коренных базитовых породах переходной зоны и нижней мантии, сохраняется *in situ* как самостоятельная минеральная фаза. Между тем, при кимберлитовом транспорте сверхглубинных алмазов с герметическими парагенными включениями стишовита возможны различные сценарии. Стишовит может либо превращаться в фазы кремнезема низких давлений во включениях, либо сохраняться в них в метастабильном состоянии вплоть до условий земной поверхности (Wirth et al., 2007). Это зависит от размеров включений стишовита и температурных условий транспорта (Зедгенизов и др., 2015). При небольших размерах разрушающие алмаз внутренние напряжения на контактах стишовит-алмаз могут не создаваться. В этих случаях стишовит, извлеченный из включения в алмазе в нормальных условиях, может сохраняться как кинетически устойчивая термодинамически метастабильная фаза. Особенности минералогии включений SiO_2 в сублитосферных алмазах изучены в работе (Зедгенизов и др., 2019). Они ассоциируют с омфацитом, мейджоритовым гранатом, CaSiO_3 , джеффбенитом и ферропериклазом. Включения SiO_2 представлены коэситом, который, возможно, является ретроградным стишовитом.

Образование и полиморфные превращения стишовита в режимах глобальной мантийной конвекции

Режим глобальной мантийной конвекции характерен для последних 2 млрд лет (Добрецов, 2010; Кузьмин, Ярмолюк, 2016). Нисходящей ветвью конвекции является погружение в зонах субдукции литосферных плит в стратифицированную мантию до слоя D'' с повышением давления и температуры. Восходящая ветвь конвекции представляет собой медленное продавливание из слоя D'' суперплюмами вещества геосфер до земной коры с понижением давления и температуры (Литвин и др., 2021). В завершение в литосфере формируются области горячих точек, а на поверхности Земли – океанические острова и плато.

При субдукционном погружении кремнезем последовательно испытывает полиморфные превращения от коровых до пост-стишовитовых модификаций по цепочке: α -кварц \rightarrow кристобалит \rightarrow тридимит \rightarrow β -кварц \rightarrow коэсит \rightarrow стишовит \rightarrow фаза SiO_2 со структурой типа CaCl_2 \rightarrow сейфертит. При этом сти-

шовит, возникающий на границе коэсит/стишовит, прекращает свое существование на границе стишовит/фаза SiO_2 со структурой CaCl_2 . Таким образом, стишовит существует, постоянно обновляясь, пока работает механизм субдукции.

Метаморфический полиморфизм кремнезема с образованием стишовита в условиях субдукции воспроизводится в статическом эксперименте при высоких давлениях и температурах. (Стишов, Попова, 1961; Sclar et al., 1962; Zhang et al., 1993). О формировании стишовита при погружении базальта сообщалось по результатам экспериментов при 25–37 ГПа (Grifune, Ringwood, 1993; Ono et al., 2001; Liu et al., 2007).

При восхождении суперплюмов от слоя D” до земной коры в режиме понижающегося давления кремнезем последовательно испытывает полиморфные превращения от пост-стишовитовых до коровых полиморфных фаз. При этом стишовит, возникающий на границе (фаза SiO_2 со структурой типа CaCl_2 /стишовит), прекращает свое существование на границе стишовит/коэсит. Таким образом, стишовит существует, постоянно обновляясь, пока работает механизм восхождения суперплюмов.

Однако в условиях восхождения суперплюмов реализуются несколько тесно связанных механизмов генезиса стишовита и других фаз кремнезема – перитектические реакции пост-перовскита, бриджменита, рингвудита-акимотита, а также полиморфные превращения от “пост-стишовитовых” до коровых полиморфных фаз.

Восхождение частично или полностью расплавленных суперплюмов, более высокотемпературных и менее плотных, чем окружающее вещество мантии, осуществляется в форме последовательно взаимосвязанных конвективных ячеек (Кирдяшкин и др., 2016). Сферическая головная часть суперплюмов подпитывается через хвостовую часть веществом и теплом из слоя D”, при этом реагируя с веществом нижней мантии и сближаясь с ним по составу. Это происходит в диффузионном и конвективном режимах в фронтальных головных и хвостовых термоградиентных зонах (Коваленко и др., 2006; Литвин и др., 2021). В гравитационном поле при подъеме за 3–5 млн лет со скоростью 0.6–1.1 м/год (Добрецов, 2010) возможно фракционное удаление минеральных фаз не только в маловязких частичных расплавах суперплюмов, но и в расплавах, поступающих в их фронтальную и хвостовую зоны из вмещающей мантии.

В *PT*-условиях слоя D” в режиме фракционной кристаллизации вероятна перитектическая реакция железистого пост-перовскита и расплава с образованием сейфертита и магнизовюстита. С перемещением в *PT*-условия нижней мантии

сейфертит превращается в фазу SiO_2 со структурой типа CaCl_2 , а пост-перовскит в бриджменит. Режим фракционной кристаллизации обогащает бриджменит железистым компонентом, что приводит к его перитектической реакции с расплавом с образованием фазы SiO_2 со структурой типа CaCl_2 . Эта фаза кремнезема, имеющая двойное происхождение, с понижением давления превращается в стишовит, а в результате новой перитектической реакции бриджменита стишовит появляется дополнительно. В *PT*-условиях переходной зоны стишовит образуется в перитектической реакции Fe-акимотоита и увеличивает общую массу стишовита в суперплюме. Перитектические реакции Mg, Fe-силикатов в этих условиях прекращаются в связи со “стишовитовым парадоксом” (Литвин, 2014; Литвин и др., 2017), когда исчезает их причина – диспропорционирование железистых компонентов на окислы железа и кремния. С дальнейшим понижением давления “суммарный” стишовит полиморфно превращается в коэсит, который затем – в фазы кремнезема низких давлений.

Таким образом, в условиях глобальной мантийной конвекции стишовит существует как постоянно обновляемый полиморфный минерал кремнезема в *PT*-условиях его стабильности. Это состояние стишовита реализуется в статических полиморфных превращениях кремнезема низких давлений при субдукционном погружении кремнезем-содержащих плит земной коры с повышением давления до слоя D”, а также в его перитектическом и полиморфном генезисе при восхождении суперплюмов с понижением давления из слоя D” с участием пост-стишовитовых фаз кремнезема.

Возобновление импактного генезиса стишовита и пост-стишовитовых фаз кремнезема

Кристаллизация силикатного глобального магматического океана начинается с образования первоначальной коры. Метеоритные атаки первоначально разрушают ее. Со временем земная кора упрочняется, а импактное образование стишовита возобновляется и в дальнейшем становится менее интенсивным. Оно продолжается до настоящего времени.

Кристаллической структурой с шестерной координацией кремнезема к кислороду, подобно стишовиту, обладают пост-стишовитовые фазы, к которым относятся SiO_2 со структурой CaCl_2 и сейфертит. Маловероятно, чтобы эти фазы могли устойчиво существовать в составе ультрабазитового вещества нижней мантии и слоя D”, окружающего ядро Земли на глубинах 2700–2900 км (Sidorin et al., 1999). Однако, их появление становится возможным в перитектических реакциях с расплавами пост-перовскита в слое D”, а также бриджменита

в нижней мантии. Нельзя исключить, что совместно со стишовитом пост-стишовитовые фазы могли формироваться в период аккреции метеоритов, самого раннего в геотектонической истории Земли, но были ассимилированы магмами при наступлении периода глобального магматического океана.

В экспериментах при более 268 ГПа обнаружена и сохранена в метастабильном состоянии также самая плотная фаза SiO_2 со структурой пирита (Kuwayama et al., 2005). По экспериментальным данным (Murakami et al., 2003), полиморфный переход фазы SiO_2 со структурой типа CaCl_2 в сейфертит вероятен при 113–130 ГПа, что близко совпадает с границей слоя D” и жидкого железно-никелевого ядра. При этом сейфертит стабилен до 150–260 ГПа, т.е. поле его стабильности в основном лежит в области жидкого ядра (граница с твердым ядром на глубине 5150 км при 330 ГПа). Существование фазы SiO_2 со структурой пирита, условия появления которой выходят за пределы давлений на глубинах мантии Земли, не исключено в условиях других планет солнечной системы (Kuwayama et al., 2005).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В экспериментах при высоких давлениях и температурах раскрыты условия полиморфного генезиса стишовита на глубинах 400–1800 км переходной зоны и мантии Земли. Экспериментально в этих же *PT*-условиях установлено образование стишовита в перитектических реакциях рингвудита-акимотоита и бриджменита с расплавами в мантийных и алмазообразующих системах на глубинах переходной зоны и нижней мантии Земли. Однако на этих глубинах термодинамически стабильный стишовит базитовых пород мантии и включений в алмазах является глобально распространенным, но недоступным *in situ*. На поверхности Земли доступен только мало распространенный метастабильный стишовит в двух случаях — как парагенное включение в “сверхглубинных” алмазах, перемещенных кимберлитами из нижней мантии (Wirth et al., 2007), и как закалочная фаза в веществе метеоритных кратеров (Chao et al., 1962).

В генезисе стишовита важны тесные физико-химические и геотектонические связи. Образование стишовита происходило во все геотектонические эпохи Земли. В период аккреции метеоритов ударно-волновое происхождение стишовита на поверхности формирующейся планеты было обусловлено космическими факторами. Оно начинается с накопления метастабильного стишовита в аккрецированном гетерогенном оксид-силикат-металлическом веществе, которое постепенно разогревалось. В итоге это вещество расплавлялось, дифференци-

ровало на металлическое ядро и оболочку в виде глобального магматического океана, в расплавах которого стишовит мог ассимилироваться и исчезнуть как самостоятельная минеральная фаза.

Кристаллизация глобального магматического океана привела к последовательному образованию пород земной коры, верхней мантии, переходной зоны, нижней мантии и зоны D” на границе с жидким железно-никелевым ядром. Химический состав мантии Земли определяется шлавным образом многокомпонентной системой $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. С обособлением железно-никелевого ядра усилилось гравитационное поле Земли, что способствовало фракционной ультрабазит-базитовой магматической эволюции с переходом от формирования перидотитовых пород к эклогитовым (Литвин, Кузюра, 2021). В режиме фракционной эволюции обеспечивается повышение концентраций железистых компонентов в рингвудите и акимотоите переходной зоны и бриджмените нижней мантии.

Собственно, земная история стишовита началась в условиях ультрабазит-базитовой эволюции мантийного магматизма и связана с его генезисом в перитектических реакциях высокожелезистых рингвудита-акимотоита (Litvin et al., 2020) и бриджменита (Литвин, 2014; Litvin, 2017; Spivak, Litvin, 2019). Вероятно, при этом образовано и сохраняется основное количество стишовита на Земле. Генезис стишовита известен также для алмазообразующих процессов в очагах карбонат-силикат-углеродных расплавов, которые формировались на основе главных минералов переходной зоны и нижней мантии; при этом силикатным компонентам алмазообразующих сред транслирована способность к перитектическим реакциям рингвудита-акимотоита и бриджменита с расплавами.

В стишовите создается октаэдрическая координация кремнезема Si^{6+} с кислородом, которая сохраняется в “пост-стишовитовых фазах” SiO_2 . Шестерную координацию кремния с кислородом имеет структура самого распространенного в нижней мантии бриджменита. На этой основе объяснены проблемные геофизические свойства нижней мантии и разработана ее непротиворечивая силикатная модель.

С появлением и развитием глобальной мантийной конвекции новые возможности для генезиса стишовита и других полиморфных фаз кремнезема в самых широких интервалах как возрастающего, так и понижающегося давления (и глубинности Земли). Субдукционное погружение литосферных плит до слоя D” сопровождается метаморфическим полиморфизмом фаз кремнезема низких давлений с образованием стишовита, а затем превращением

стишовита в “пост-стишовитовые” фазы. С другой стороны, при восхождении термохимических суперплюмов от слоя D” перитектические механизмы образования сверхплотных фаз кремнезема совмещены с их метаморфическим полиморфизмом от “пост-стишовитовых” фаз до стишовита. Затем осуществляются полиморфные превращения от стишовита до кварца. Таким образом, в условиях восходящих и нисходящих режимов глобальной конвекции стишовит является постоянно обновляемым, но недоступным минералом.

Полиморфные фазы кремнезема являются самостоятельными минералами на всех глубинах земной коры и мантии, включая слой D”. Они представляют собой своеобразные индикаторы возрастающего давления вплоть до границы с расплавленной железно-никелевой оболочкой ядра Земли. Стишовит – стабильная фаза базитовых пород стационарной мантии на глубинах 400–1800 км.

Формирование достаточно прочной земной коры при затвердевании магматического океана обеспечило возобновление космического ударно-метеоритного генезиса стишовита. Однако продуктивность этого процесса значительно снижена по сравнению с периодом аккреции метеоритов на ранних этапах формирования Земли. Тем не менее, исследование процессов образования стишовита и других полиморфных фаз кремнезема как в ударно-метеоритных кратерах, так и в ударно-волновых экспериментах позволяет более реалистично оценить их генезис в период аккреции метеоритов, вещественные свидетельства которого стерты при формировании глобального магматического океана.

*Авторы искренне признательны рецензентам и научному редактору статьи 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. Выражаем благодарность академику С. М. Стишову, предложившего проф. Ю. А. Литвину к 60-летию открытия стишовита подготовить очерк “Гость из мантии Земли”, опубликованный в популярной Независимой газете, 28 апреля 2021 г. Приложение НАУКА. [HTTPS://WWW.NG.RU/НАУКА](https://WWW.NG.RU/НАУКА). Материалы и иллюстрации из нее использованы в статье Liebermann R. C. (2022) My research connections with Russian Scientists over the past half Century. *International Journal of Geosciences* 13, 155–173.*

Исследование выполнено в Институте экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вишневский С.А., Долгов Ю.А., Ковалева Л.Т., Пальчик Н.А. (1975) Стишовит в породах Попигайской структуры. *ДАН СССР* 221 (5), 1167–1169.
- Добрецов Н.Л. (2010) Глобальная геодинамическая эволюция Земли и глобальные геодинамические модели. *Геология и геофизика*. 51 (6), 761–784.
- Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С., Панин А.В., Евтушенко О.В., Рагозин А.Л., Каги Х. (2015) Свидетельства фазовых переходов минеральных включений в сверхглубинных алмазах из месторождения Сао-Луис (Бразилия). *Геология и геофизика*. 56 (1–2), 384–396.
- Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Каги Х., Юримото Х., Шацкий В.С. (2019) Включения SiO₂ в сублитосферных алмазах. *Геохимия*. 64 (9), 948–957.
- Zedgenizov, D.A., Ragozin, A.L., Kagi, H., Yurimoto H., Shatsky V.S. (2019) SiO₂ inclusions in sublithospheric diamonds. *Geochem. Int.* 57, 964–972.
- Кирдяшкин А.А., Кирдяшкин А.Г., Дистанов В.Э., Гладков И.Н. (2016) Геодинамические режимы мантийных термохимических плюмов. *Геология и геофизика*. 57 (6), 1092–1105.
- Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Андреева И.А., Ашихмина Н.А., Козловский А.А., Кудряшова Е.А., Кузнецов В.А., Листратова Е.Н., Лыхин Д.А., Никифоров А.В. (2006) Типы магм и их источники в истории Земли. Ч. 2. М., ИГЕМ РАН. 280 с.
- Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В. (2016) Тектоника плит и мантийные плюмы – основа эндогенной тектонической активности Земли последние 2 млрд. лет. *Геология и геофизика*. 57 (1), 11–30.
- Литвин Ю.А. (2014) Стишовитовый парадокс в генезисе сверхглубинных алмазов. *ДАН*. 455 (1), 76–81.
- 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 the mantle carbonatite concept of diamond genesis. *Geochem. Int.* 54 (10), 839–857.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Симонова Д.А., Дубровинский Л. (2017) Стишовитовый парадокс в эволюции нижнемантийных магм и алмазообразующих расплавов (эксперимент при 24 и 26 ГПа). *ДАН*. 743 (5), 596–599.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В. (2019) Генезис алмазов и парагенных включений в условиях нижней мантии: строение ликвидуса материнской системы при 26 ГПа. *Геохимия*. 64 (2), 128–144.
- Litvin Yu.A., Spivak A.V. (2019) Genesis of diamonds and paragenetic inclusions under lower mantle conditions: the liquidus structure of the parental system at 26 GPa. *Geochem. Int.* 57 (2), 134–150.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Дубровинский Л.С. (2016) Магматическая эволюция вещества нижней мантии Земли: стишовитовый парадокс и происхождение сверхглубинных алмазов (эксперимент при 24–26 ГПа). *Геохимия*. (1), 970–983.
- Litvin Yu.A., Spivak A.V., Dubrovinsky L.S. (2016) Magmatic evolution of the Earth’s lower mantle: stishovite paradox and ori-

- gin of superdeep diamonds (experiments at 24–26 GPa). *Geochem. Int.* **54** (11), 936–947.
- 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.
- 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 system at 6 GPa as the key mechanism of the magmatic evolution of the upper mantle. *Geochem. Int.* **59** (9), 813–839.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2021) Физико-геохимическая эволюция расплавов суперплюмов при подъеме из нижней мантии в переходную зону Земли (эксперимент при 26 и 20 ГПа). *Геохимия*. **66** (7), 607–629.
- Litvin Yu.A., Spivak A.V., Kuzyura A.V. (2021) Physicogeochemical evolution of melts of superplumes uplift from the lower mantle to the transition zone: experiment at 26 and 20 GPa. *Geochem. Int.* **59** (7), 661–682.
- Сафронов В.С. (1969) Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М., Наука. 224 с.
- Сорохтин О.Г., Чилингар Дж. Б., Сорохтин Н.О. (2010) Теория развития Земли (происхождение, эволюция и трагическое будущее). Москва-Ижевск. Изд-во “Институт компьютерных исследований”. 751 с.
- Стишов С.М., Белов Н.В. (1962) О кристаллической структуре новой плотной модификации кремнезема. *ДАН СССР*. **143** (4), 951–954.
- Стишов С.М., Попова С.В. (1961) Новая плотная модификация кремнезема. *Геохимия*. (10), 923–926.
- Юдин И.А., Коломенский В.Д. (1987) Минералогия метеоритов. Свердловск. 74 с.
- Abe Y. (1997) Thermal and chemical evolution of the terrestrial magma ocean. *Phys. Earth Planet. Inter.* **100** (1–4), 27–39.
- Akaogi M. (2007) Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. In: *Advances in High-Pressure Mineralogy* (Ohtani E., Ed.). *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper* (421), 1–15.
- Akaogi M., Navrotsky A. (1984) The quartz-coesite-stishovite transformations: new calorimetric measurements and calculation of phase diagrams. *Phys. Earth Planet. Inter.* **36** (2), 124–134.
- Akimoto S.-i., Syono Y. (1969) Coesite-stishovite transition. *J. Geoph. Res.* **74** (6), 1653–1659.
- Andraut D., Fiquet C., Guot F., Hanfland M. (1998) Pressure-induced Landau-type transition in stishovite. *Science* **282** (5389), 720–724.
- Andraut D., Bolfan-Casanova N., Nigro G.L., Boufild M.A., Garbarino G., Mezouar M. (2011) Solidus and liquidus profiles of chondritic mantle: Implication for melting of the Earth across its history. *Earth Planet. Sci. Lett.* **304** (1), 251–259.
- Armstrong K., Frost D.J., McCammon C.A., Rubie D.C., Boffa Balagan T. (2019) Deep magma ocean formation set the oxidation state of Earth’s mantle. *Science*. **365** (6456), 903–906.
- Bajgain S.K., Ashley A.W., Mookherjee M., Ghosh D.B., Kariki B.B. (2022) Insights into magma ocean dynamics from the transport properties of basaltic melt. *Nature Communications*, **13**, 7590, 1–10.
- Bohor B.F., Foord E.E., Modreski P.J., Triplehorn D.M. (1984) Mineralogical evidence for an impact event at the Cretaceous-tertiary boundary. *Science* **234**, 867–869.
- Brazhkin V.V., Voloshin R.N., Popova S.V. (1991) The kinetics of the transition of the metastable phase of SiO₂, stishovite and coesite to the amorphous state. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **136**, 241–248.
- Carlson R.W., Garner E., Harrison T.M. (2014) How did early Earth become our modern world? *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **42**, 151–178.
- Chao E.C.T., Fahey J.J., Littler J., Milton D.J. (1962) Stishovite, SiO₂, a very high pressure new mineral from Meteor Crater, Arizona. *J. Geophys. Res.* **67** (1), 419–421.
- Davies R.M., Griffin W.L., O’Reilly S.Y., et al. (2004) Mineral inclusions and geochemical characteristics of microdiamonds from the D027, A154, A21, A418, D018, DD17 and Ranch Lake kimberlites at Las de Gras, Slave Craton, Canada. *Lithos*. **77** (1–4), 39–55.
- De Carli P.S., Jamieson J.C. (1959) Formation of an amorphous form of quartz under shock conditions. *J. Chem. Phys.* **31**, 1675–1676.
- De Carli P.S., Milton D.J. (1965) Stishovite: Synthesis by shock waves. *Science*. **147**, 144–145.
- Dubrovinsky L.S., Saxena S.K., Lazor P., Ahuja R., Eriksson O., Wills J.M., Johansson B. (1997) Experimental and theoretical identification of a new high-pressure phase of silica. *Nature*. **388**, 362–365.
- El Goresy A., Dera P., Sharp T.G., Prewitt C.T., Chen M., Dubrovinsky L., Wopenka B., Voctor N.Z., Hemley R.Z. (2008) Seifertite, a dense polymorph of silica from the Martian meteorites Shergotty and Zagami. *Eur. J. Mineral.* **20**, 523–528.
- Fiquet G., Auzende A.L., Siebert J., Corgne A., Bureau H., Ozaiva H., et al. (2010) Melting of peridotite to 140 Gigapascals. *Science*. **329**, 1516–1518.
- Frye K., ed. (1981) *Encyclopedia of Earth Sciences*, v. IVB. The Encyclopedia of Mineralogy. Stroudsburg, Pennsylvania: Hutchinson Ross Publ. Comp. (Перевод: Фрей К., ред. (1985) Минералогическая Энциклопедия. Л., Недра. 512 с.).
- Harte B., Harris J.W., Hutchison M.T. et al. (1999) Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. In: *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd* (Eds. Fey Y. et al.). *Geochim. Soc. Spec. Publ.* **6**, 125–153.
- Horiuchi H., Hirano M., Ito E., Matsui Y. (1982) MgSiO₃ (ilmensite-type) single crystal X-ray diffraction study. *Amer. Mineral.* **67**, 788–793.
- Huss G.R., Lewis R.C. (1995) Presolar diamond, SiC and graphite in primitive chondrites: Abundances as a function of meteorite class and petrologic type. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **59**, 115–160.
- Irifune T., Ringwood A.E. (1993) Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600–800 km in the mantle. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **117**, 101–110.

- Irifune T., Tsuchiya (2007) Mineralogy of the Earth-phase transitions and mineralogy of the lower mantle. In: *Treatise on Geophysics*. Elsevier, pp. 33–62.
- Ishii T., Kojitani H., Akaogi M. (2011) Post-spinel transitions in pyrolite and Mg₂SiO₄ and akimotoite-perovskite transition in MgSiO₃: Pressure comparison by high-pressure high-temperature experiments with multi-sample cell technique. *Earth Planet. Sci. Lett.* **309** (3–4), 185–197.
- Kaminsky F.V. (2017) *The Earth's Lower Mantle. Composition and Structure*. Springer, 331 p.
- Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., et al. (2001) Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140** (6), 734–753.
- Katsura T., Yoneda A., Yamazaki D., Goshino T., Ito E. (2010) Adiabatic temperature profile in the mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **183**, 212–218.
- Kingma K.J., Kohen R.E., Hemley R.J., Mao H.-k. (1995) Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures. *Nature* **374**, 16 March, 243–245.
- Knittle E., Jeanloz R. (1987) Synthesis and equation of state of (Mg, Fe)SiO₃-perovskite to over 100 Gigapascals. *Science* **235**, 668–670.
- Kojitani H., Yamazaki M., Tsunekama Y., Katsuragi S., Noda M., Inoue T., Inaguma M., Akaogi M. (2022) Enthalpy, heat capacity and thermal expansivity measurements of MgSiO₃ akimotoite: Reassessment of its self-consistent thermodynamic data set. *Phys. Earth Planet. Interiors* **333**(B10):106937. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **115** (29), 2497.
- Kuwayama Y., Hirose K., Nagayoshi S., Ohishi Y. (2005) The pyrite-type high-pressure form of silica. *Science*. **309**, 5 August, 107–109.
- Litvin Yu.A. (2007) High-pressure mineralogy of diamond genesis. In: *Advances in High-Pressure Mineralogy* (E. Ohtani, ed.). *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **421**, 83–103.
- Litvin Yu.A. (2017) *Genesis of Diamonds and Associated Phases*. Springer, 137 p.
- Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Spivak A.V. (2020) Evolution of the mantle magmatism and formation of ultrabasic-basic rock series: importance of peritectic reactions of the rock-forming minerals. In: *Advances in Experimental and Genetic Mineralogy* (Litvin Yu.A. and Safonov O.G., eds), Springer Mineralogy, Springer, Cham., p. 165–199.
- Liu L., Zhang J., Green H.W., Jin Z., Bozhilov K.N. (2007) Evidence of former stishovite in metamorphosed sediments, implying subduction to >350 km. *Earth Planet. Sci. Letters* **263**, 180–191.
- Lyubetskaya N.T., Korenaga I. (2007) Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance. *J. Geophys. Res.* **112**, B03211.
- Ma C., Tschauner O., Beckett J.R., Liu Y., George R. Rossman G.R., Sinogeikin S.V., Smith J.S., Taylor L.A. (2016) Ahrensite, c-Fe₂SiO₄, a new shock-metamorphic mineral from the Tissint meteorite: Implications for the Tissint shock event on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **184**, 240–256.
- Macgregor I.D., Carter J.L. (1970) The chemistry of clinopyroxenes and garnets of eclogite and peridotite xenoliths from the Roberts Victor Mine, South Africa. *Phys. Earth Planet. Interiors*. **3**, 391–397.
- Martini J.E.J. (1978) Coesite and stishovite in the Vredefort Dome, South Africa. *Nature* **272**, 715–717.
- McDonough W.F., Sun S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, **120**, 223–253.
- McHone J.E.J., Nieman R.A., Lewis C.F., Yates A.M. (1989) Stishovite at the Cretaceous-Tertiary boundary, Raton, New Mexico. *Science*, **243**, 1182–1184.
- McQueen R.G., Fritz J.N., Marsh S.R. (1963) On the equation of state of stishovite. *J. Geophys. Res.* **68** (8), 2319–2322.
- Murakami M., Hirose K., Ono S., Ohishi Y. (2003) Stability of CaCl₂-type and α-PbO₂-type SiO₂ at high pressure and temperature determined by in-situ X-ray measurements. *Geophys. Res. Lett.* **30** (5), 1207(4 p.).
- Oganov A.R., Ono S. (2004) Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO₃ in Earth's D" layer. *Nature*. **430**, 445–448.
- Ohtani E., Ozawa S., Miyahara M., Ito Y., Mikouchi T., Kimura M., Arai T., Sato K., Hiraga K. (2011) Coesite and stishovite in a shocked lunar meteorite, Asuka-881757, and impact events in lunar surface. *PHAS.* **108** (2), 463–466.
- Ono S., Ito E., Katsura T. (2001) Mineralogy of subducted basaltic crust (MORB) from 25 to 37 GPa, and chemical heterogeneity of the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Letters*. **190**, 57–63.
- Pressner J.L.B., Sikder A.M. (2002) Raman spectroscopic analysis of diamonds and their mineral inclusions from "lamproites" in the Capibary, San Pedro Dpto, Paraguay. Reprint, p. 1–18.
- Ringwood A.E. (1962) Mineralogical constitution of the deep mantle. *J. Geophys. Research.* **67** (10), 4005–4010.
- Ringwood A.E. (1975) *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*. New York McGraw-Hill, 618 p.
- Scar C.B., Young A.P., Carrison L.C., Schwarte C.M. (1962) Synthesis and optical crystallography of stishovite, a very high pressure polymorph of SiO₂. *J. Geophys. Res.* **67** (10), 4049–4054.
- Sharp T.G., El Goresy A., Wopenka B., Chen M. (1999) A post-stishovite SiO₂ polymorph in the meteorite Shergotty: implications for impact events. *Science*. (284), 325–327
- Shim S.-H., Duffy T.S., Shen G. (2001) Stability and structure of MgSiO₃ perovskite to 2300-kilometer depth in Earth's mantle. *Science*. (293), 2063–2066.
- Sidorin I., Gurnis M., Helmberger D.V. (1999) Evidence for a ubiquitous discontinuity at the base of the mantle. *Science*. (286), 1326–1331.
- Smith E.M., Krebs M.Y., Genzel P.-T., Brenker F.E. (2022) Raman identification of inclusions in diamond. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America. **88**, 451–474.
- Spivak A.V., Litvin Yu.A. (2019) *Evolution of Magmatic and Diamond-Forming Systems of the Earth's Lower Mantle*. Springer Geology, 95 p.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. (2000) Kankan diamonds (Guinea) II. Lower mantle inclusion parageneses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140** (1), 16–27.
- Tappert R., Stachel T., Harris J.W., et al. (2005) Mineral inclusions in diamonds from the Slave Province, Canada. *Eur. J. Mineral.* **17** (3), 423–440.

- Tripathi R. P., Mathur S. C., Truppt G., Chandracheknaram D. (2010) Occurrence of stishovite in the Precambrian Siwana Volcanic Province, Western Rajasthan, India. *Current Science*. **98** (1), 30–32.
- Tschauner O., Hujano S., Yang S., Humayun M., Stephanie W. L., Corer M. O., Bechtel H. A., Tischler J., Rossman G. (2021) Discovery of davemaoite, CaSiO₃-perovskite, as a mineral from the lower mantle. *Science*. **374**, 6569, 891–894.
- Tsuchiya Y., Yagi T. (1989) A new, post-stishovite high-pressure polymorph of silica. *Nature*. **340**, 217–220.
- Wackerle J. (1962) Shock-wave compression of quartz. *J. Appl. Phys.* **55**, 922–937.
- Warr L. N. (2021) IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*. **85** (3), 291–320.
- Wirth R., Vollmer C., Brenker F., Matsyuk S., Kaminsky F. (2007) Nanocrystalline hydrous aluminum silicate in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brazil). *Earth Planet. Sci. Lett.* **259** (3–4), 384–399.
- Zhang J., Liebermann R., Gasparik T., Herzberg C. T. (1993) Melting and subsolidus relations of SiO₂ at 9–14 GPa. *J. Geophys. Res.* **98** (B11), 19785–19793.

STISHOVITE – THE VARIABILITY OF GEHESIS UNDER EARTH’S CONDITIONS: PHYSICO-GEOCHEMICAL ASPECTS

Yu. A. Litvin†, A. V. Spivak*, A. V. Kuzyura

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences
Academika Osipyan Str., 4, Moscow District, Chernogolovka, 142432 Russia*

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

Received: October 17, 2022

Revised: May 23, 2023

Accepted: September 4, 2023

Experimental data of studying the stishovite (SiO₂) genesis under the Earth’s conditions are systemized. The *PT*-diagram of SiO₂ state up to 350 GPa and 3200 °C was drawn. The phase fields of quartz, coesite, stishovite, phase SiO₂ of CaCl₂-type, seifertite (α-PbO₂-type) and phase SiO₂ of pyrite-type were designated. The early accumulation of the Earth’s mass in the period of meteorite accretion was accompanied with impact-in-waves genesis and underground disposal of stishovite which was completely assimilated with the global magma ocean of pyrolite composition. Crystallization of the magma ocean has been completed with a stratification of the mantle with the seismic boundaries between upper mantle, transition zone and lower mantle. The fractional ultrabasic-basic evolution of the mantle magmas was accompanied by peritectic reactions of ringwoodite+akimotoite and bridgmanite with stishovite formation. These reactions are revealed in physical-chemical experiments at 20 and 26 GPa. These reactions in the diamond-parental carbonate-silicate-carbon melts provided formation of stishovite with its capturing into diamonds as paragenic inclusions. The stishovite genesis is also connected with the global mantle convection as at subduction of the lithospheric plates with silica to the layer D”, so at uplift of the superplumes from the layer D” up to the Earth’s crust. The impact-meteoritic genesis of stishovite is restarted with formation of the Earth’s crust.

Keywords: stishovite genesis, silica minerals, polymorphism, phase *PT*-diagram, bridgmanite, ringwoodite, akimotoite, peritectic reaction, lower mantle, transition zone, subduction, superplumes, experiment

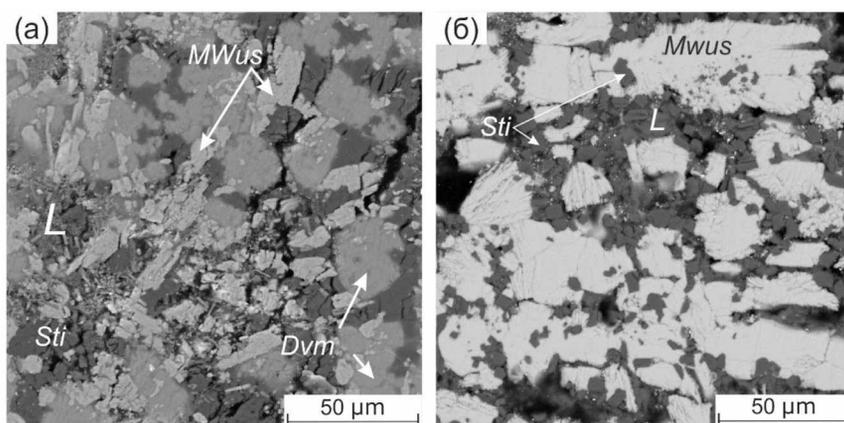


Рис. 1. Снимки СЭМ фаз базитовых ассоциаций переходной зоны $L + MWus + Sti + Dvm$ при 1200 °С: (а) $L + MWus + Sti$ при 1400 °С; (б) в результате закалки экспериментальных образцов с составами, соответствующими моновариантной котектике $L + MWus + Sti + Dvm$ при 20 ГПа. По данным (Литвин и др., 2021).

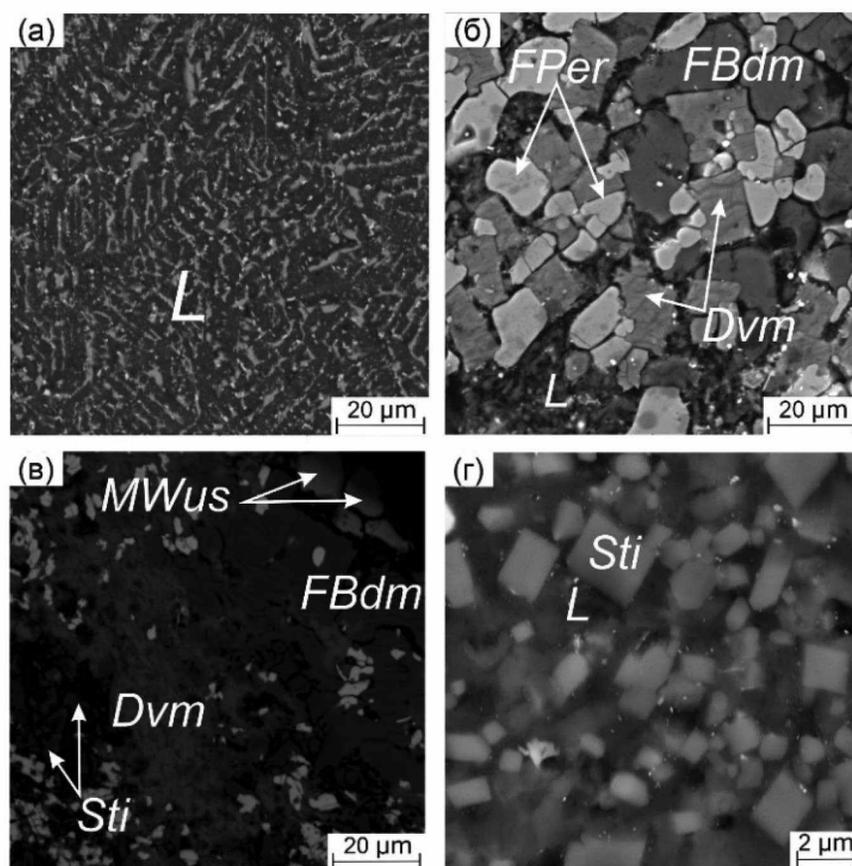


Рис. 2. Снимки СЭМ экспериментальных образцов при плавлении системы $Per - Sti - Wus - Dvm$ при 26 ГПа после закалки, в том числе: (а) полный расплав L при 2500 °С, (б) фазовая ассоциация симплекса $FPer + FBdm + Dvm$ при частичном плавлении (L) при 2000 °С, (в) фазовая ассоциация симплекса $FBdm + MWus + Sti + Dvm$ с промежуточными продуктами перитектической реакции бриджменита при 1650 °С, (г) ликвидусный стишовит Sti в расплаве L при 2500 °С. По данным (Spivak, Litvin, 2019).

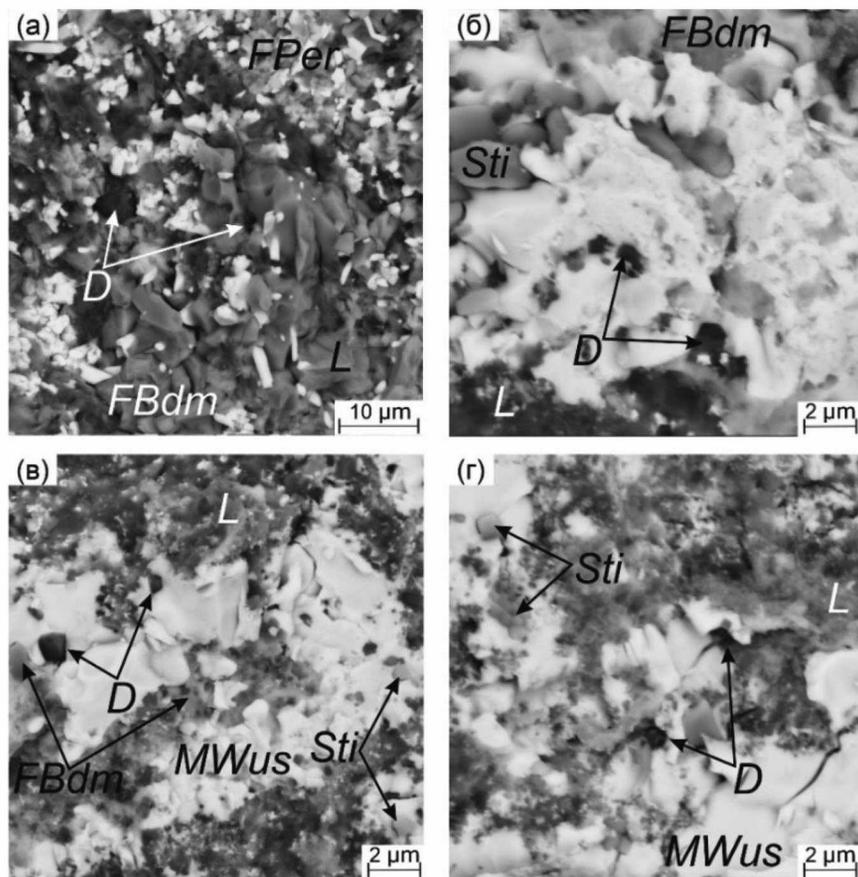


Рис. 3. СЭМ снимки экспериментальных образцов, полученных при кристаллизации алмазов и ассоциированных минеральных фаз в расплавах, пересыщенных растворенным углеродом, в политермическом сечении $(\text{MgO})_{30}(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50} - (\text{SiO}_2)_{30}(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50}$: (см. рис. 9 с алмазообразующими составами 1, 2 и 3 при 26 ГПа и 1700 °С). Алмазоносные образцы после закалки: (а, состав 1) – $L + \text{алмаз } D + \text{FPer} + \text{FBdm}$; (б и в, состав 2) – $L + D + \text{FBdm} + \text{Sti}$ и $L + \text{FBdm} + \text{MWus} + \text{Sti}$; (г, состав 3) – $L + D + \text{MWus} + \text{Sti}$. По данным (Spivak, Litvin, 2019).

УДК 552.3, 552.11

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПАРГАСИТА $\text{NaCa}_2(\text{Mg}_4\text{Al})[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ ПРИ $T = 1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ И ДАВЛЕНИИ ДО $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ кбар

© 2024 г. В. Н. Девятова*, А. Н. Некрасов, Г. В. Бондаренко

*Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, г. Черноголовка, Московская область, 142432 Россия*

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

Поступила в редакцию 02.06.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

В статье представлены материалы по экспериментальному изучению устойчивости паргасита. На примере кальциевого амфибола было проведено экспериментальное моделирование процессов, происходящих в условиях вулканического очага при давлениях до 5 кбар. Уточнена фазовая диаграмма паргасита. Выявлены протекающие реакции и их параметры. На основании полученных экспериментальных данных стабильность паргасита контролируется тремя реакциями. Первая – в области низкого водного давления менее 1 кбар – реакция дегидратации: $\text{Prg} = \text{Fo} + \text{Sp} + \text{Di} + \text{Ne} + \text{An} + \text{H}_2\text{O}$. Вторая – в области водного давления более 1.2–1.5 кбар и температуре около 1100°C . Разложение паргасита контролируется инконгруэнтным плавлением: $\text{Prg} = \text{Fo} + \text{Sp} + \{\text{Di} + \text{Ne} + \text{An}\}^L + \text{H}_2\text{O}$. Третья – в том же интервале давлений, что и предыдущая, но при меньших температурах $\sim 1050^\circ\text{C}$. Эта реакция определяет ликвидус паргасита в расплаве и связана с взаимодействием амфибола и сосуществующего расплава: $\text{Prg} + L = \text{Fo} + \text{Sp} + \text{Di} + \{\text{Ne} + \text{Pl}\}^L + \text{H}_2\text{O}$. Предположительно, активность кремнезема расплава a^{SiO_2} оказывает наибольшее влияние на ликвидус паргасита.

Ключевые слова: кальциевые амфиболы, паргасит, инконгруэнтное плавление, реакция амфибола с расплавом

DOI: 10.31857/S0016752524020035, **EDN:** KRAMGC

ВВЕДЕНИЕ

Кальциевые амфиболы являются типичными темноцветными минералами эффузивных пород. В общем виде амфиболы описываются формулой $\text{A}(\text{M}4)_2[(\text{M}2)_2(\text{M}1)_2(\text{M}3)]\{(\text{T}1)_4(\text{T}2)_4\text{O}_{22}\}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$, где существуют 7 неэквивалентных катионных позиций. Магматические амфиболы – распространенные породообразующие минералы, отражающие наличие и состав летучих расплава. Из-за широкого спектра изоморфизма амфиболы продолжают оставаться слабоизученными твердыми растворами.

Существование амфиболов ограничено по давлению воды дегидратацией (Gilbert, 1966) или реакцией разложения (breakdown reaction) (Boyd, 1959). Реакция имеет небольшой положительный наклон $dP_{\text{H}_2\text{O}}/dT \sim 5$ бар/град при $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. По температуре устойчивость амфибола контролируется инконгруэнтным плавлением, обычно малозависящим от давления $dP_{\text{H}_2\text{O}}/dT \sim 300\text{--}400$ бар/град (Holloway, 1973; Merrill, Wyllie, 1975; Frost, 2006) (рис. 1).

Реакции, ограничивающие стабильность, в магматических роговых обманках проявляются в виде кайм вокруг амфибола или полностью опациitized зерен. Впервые дегидратация амфибола была получена при нагревании в 1927 году (Kozu, Yoshiki, 1927) и за последние 100 лет изучена большим числом исследователей. (Boyd 1959; Gilbert 1966; Holloway 1973; Rutherford, Hill, 1993). Каймы амфибола, возникающие при нагревании при давлении $P_{\text{H}_2\text{O}} \geq 1.4$ кбар, были получены только в нескольких работах (De Angelis et al., 2015; Rutherford, Devine, 2003; Rutherford, Hill, 1993). О механизме их образования нет единого мнения. Де Ангелис с соавторами (2015) детально изучили состав новообразованной оторочки и не выявили различий между декомпрессионными каймами амфибола и полученными при подъеме температуры.

Таким образом, на сегодняшний день отсутствуют критерии, позволяющие разделить декомпрессионные каймы и возникающие при повышении температуры. Недостаточное внимание уделено еще одному возможному способу образования

оторочек магматических роговых обманок – взаимодействии с расплавом другого состава. Такой механизм может иметь место в условиях вулканических очагов в случае поступления новых порций магмы. Это обсуждается в ряде работ (Плечов и др., 2008; Buckley et al., 2006; Rutherford, Hill, 1993), но экспериментальные исследования на сегодняшний день отсутствуют.

Работа посвящена исследованию устойчивости амфибола при нагревании и изучению взаимодействия амфибола и расплавов различной кремнекислотности. Для моделирования поведения амфибола мы использовали паргасит – крайний член изоморфного ряда кальциевых амфиболов (ферро)эденит-(ферро)паргасит. Это типоморфный минерал метаморфизованных карбонатных и ультраосновных пород. Но в редких случаях его находки встречаются в гранитах (Barboni, Bussy, 2013), щелочных базальтах, перидотитах (Martin, 2007; Shaw, Eyzaguirre, 2000).

Таблица 1. Химический состав и кристаллохимическая формула синтезированного амфибола (р6) из расчета на 16 катионов

р6{7}			
Компонент	мас. %	Атом	ф.е.
SiO ₂	42.82 (1.29)	Si	6.09
Al ₂ O ₃	16.69 (1.71)	Al ^{IV}	1.91
		Al ^{VI}	0.88
FeO ^{tot}	0.17 (0.24)	Fe ^{tot}	0.02
MgO	18.84 (0.48)	Mg	3.99
CaO	14.02 (0.42)	Ca	2.13
Na ₂ O	3.65 (0.30)	Na	0.98
Total	96.37		
H ₂ O*	2.28 (0.11)	ОН	2.12

Примечания. ф.е. – формульные единицы; { } – количество анализов; () – стандартное отклонение; * – вода по данным КФТ.

Таблица 2. Химические составы модельных расплавов (мас. %)

Компонент	AbDi{6}	Ne{5}
SiO ₂	60.24(1.52)	44.65(0.91)
Al ₂ O ₃	8.7(0.5)	32.05(0.74)
FeO	–	0.59(0.30)
MgO	13.43(0.38)	–
CaO	13.5(0.87)	0.71(0.46)
Na ₂ O	4.0(0.66)	16.09(0.78)
K ₂ O	–	3.89(0.25)
total	99.44	100
H ₂ O*	2.7 (0.15)	–

Примечания. { } – количество анализов; () – стандартное отклонение; – менее предела обнаружения; * – вода по данным КФТ, описание в тексте.

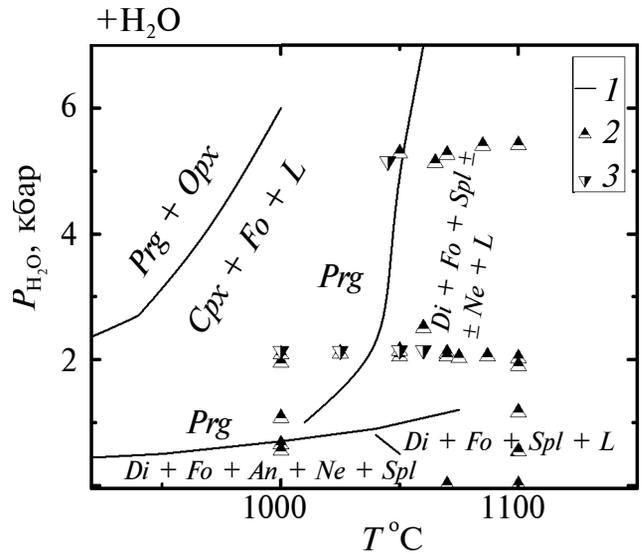


Рис. 1. Фазовая диаграмма паргасита NaCa₂(Mg,Al)[Si₆Al₂O₂₂](OH)₂ по литературным данным. 1 – Holloway, 1973; Boyd 1959; Lykins, Jenkins 1992; 2, 3 – опыты серии 1: 2 – подход по температуре снизу; 3 – сверху, описание в тексте; Cpx – клинопироксен; Opx – ортопироксен; L – расплав; обозначения минералов см. табл. 3.

МЕТОДИКА

Опыты проводились с синтетическим магниевым паргаситом. Отсутствие железа в составе амфибола позволяет избежать миграции железа в стенки ампул и изменения Fe³⁺/Fe²⁺ в течении опытов. Для синтеза паргасита были использованы реактивы CaCO₃ (осч), MgO (хч), Al₂O₃ (хч), SiO₂ (синт.), альбит (м-е Калба, Казахстан). Вещества предварительно прокаливались 12 часов при 1000°C в печи КО-14. Навески брались в соответствии со стехиометрией паргасита. Взвешивание производилось на аналитических весах AUW220D, Япония, точность измерения ± 0.1 мг. Смесь гомогенизировали в ступке 10–15 мин, просушивали 60 мин при 120°C и загружали в Au ампулу. Добавлялось 20 мас. % дистиллированной воды. Синтез проводился по методике Шармы (Sharma, 1996) (табл. 3). Были получены таблитчатые кристаллы белого цвета. Средний размер зерен 30 × 10 мкм. В табл. 1 и 3 состав синтезированного амфибола обозначен р6.

Паргасит исследован на сканирующем электронном микроскопе методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (SEM-EDS) По данным микрозондового анализа амфибол однороден и отвечает стехиометрии паргасита (табл. 1). На рентгенограмме посторонних пиков не выявлено.

При моделировании взаимодействий амфибола с расплавами использовались (табл. 2): нефелин, в дальнейшем обозначен как Ne (Вишневые горы,

Таблица 3. Таблица опытов. Серия 1

№ опыта	Исх.	$T_1-T_2-T_3$	P_1-P_2	$t_1-t_2-t_3$	Фазы после опыта
р6*	ох	930	4-1	96-144	<i>Prg (Di)</i>
термическая устойчивость паргасита					
р50	р6	1070	0.001	96	<i>Fo, Di, Ne, Pl₉₀₋₉₁</i>
р19	р6	1100	0.001	0.6	<i>Fo, Di, G</i>
р38а	р6	1000	0.65	96	<i>Prg, Fo, Di, (Sp), Pl₈₆, Ne</i>
р46	ох	1000	0.55	168	<i>Fo, Di, Sp, Pl₈₅₋₉₁, Ne</i>
р17	р6	1100	0.54	0.58	<i>Fo, Di, G</i>
р29	р6	1000	1.07	24	<i>Prg</i>
р24*	р6	1100	1.16	0.04	<i>Fo, Di, Pl₈₇, G</i>
р28	р6	1000	1.95	4	<i>Prg, Fo, Di, (Sp), (G)</i>
р35	р6	1000	2.08	72	<i>Prg, (Fo), Di, (Pl₈₀₋₈₅), (G)</i>
р33*	р6	1025	2.1	4	<i>Prg, Di</i>
р32	р6	1050	2.05	4	<i>Prg, (Di)</i>
р54	р6	1050	2.14	24	<i>Fo, G</i>
р130	р6	1060	2.5	24	<i>Fo, G</i>
р55	р6	1070	2.1	11	<i>Prg, Fo, Di, (Sp), (G)</i>
р48	р6	1070	2.05	96	<i>Fo Di, G</i>
р36	р6	1075	2.03	4	<i>Prg, (Fo), Di, (G)</i>
р37	р6	1087	2.05	4	<i>Prg, Fo, Di, G</i>
р27, р38	р6	1100	2.02	0.05	<i>Fo, Di, G</i>
р12, р14	р6	1100	1.9	4	<i>Fo, G</i>
Р124	р6	1050	5.28	4.1	<i>Prg, Fo, (Di), G</i>
р90	р6	1065	5.13	0.25	<i>Prg, Fo, Di, G</i>
р87	р6	1070	5.26	4	<i>Fo, G</i>
Р126	р6	1085	5.4	2.3	<i>Fo, G</i>
р98	р6	1100	5.41	0.03	<i>Fo, G</i>
кристаллизация паргасита					
р83, р85	ох	1250-1000	2.14	2-1	<i>Prg, Fo, Di, G</i>
р60	ох	1250-1025	2.14	2-1	<i>(Prg), Fo, Di, G</i>
р61	ох	1250-1050	2.15	4-0.25	<i>Fo, G</i>
р113	р6	1250-1000-1050	2.15	2-1-24	<i>Fo, G</i>
р66, р67	ох	1250-1010-1060	2.15	2-1-0.33	<i>Fo, G</i>
р88, р89	ох	1250-1045	5.15	2-1	<i>Prg, Fo, Di, G</i>

Примечания. исх. – составы, заложенные в опыты: ох – смесь окислов, р6 – синтетический паргасит; T – температура °C, P – давление, кбар, t – время, часы, $_{1,2,3}$ – изменение параметров в течение опыта, () – незначительное количество фазы, * – закалка 300°С/мин, название опытов через запятую – несколько экспериментов при одинаковых параметрах; Фазы: *AbDi* – альбит-диопсидовое стекло, *Di* – диопсид, *Fo* – форстерит, *G* – стекло, G_o – реликт первичного стекла, *Ne* – нефелин, *Pl* – плагиоклаз, индекс – аноритовый минал (мол.), *Prg* – паргасит, *Sp* – шпинель.

Урал), и альбит-диопсидовый состав (*AbDi*), приготовленный из безжелезистой гелевой смеси. Первоначально гелевая смесь наплавлялась в высокотемпературной печи СНОЛ 12/16 при 1450°C (табл. 2). Затем, для получения водосодержащего стекла *AbDi* состава, переплавлялась на УВГД при 1250°C, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар. Стекло, использовавшееся в опытах, частично раскристаллизовано. В его составе присутствует закалочный диопсид.

Паргасит закладывался в Pt-ампулу диаметром 3 мм и длиной 15 мм, в количестве ~20–30 мг. Для опытов с предварительной выдержкой при 1250°C использовалась оксидная смесь паргаситового состава. Опыты велись в водонасыщенных условиях. Добавлялась дистиллированная вода 10–20% от веса навески и ампула заваривалась. Соотношение амфибол/модельный расплав составляло (8–10)/1 по массе. Содержание воды и герметичность ампул контролировалась весовым методом.

Опыты проводились на установке высокого газового давления УВГД-10000 с быстрой закалкой. Скорость остывания 100–150°C/сек. В течение эксперимента ампула была подвешена на вольфрамовой проволоке в безградиентной зоне УВГД. После завершения опыта на проволоку подавался электрический импульс, проволока пережигалась и ампула падала в холодную зону установки с температурой 15–30°C. Время экспериментов 2.5 мин – 3 суток.

При изучении разложения, поведения при нагревании и взаимодействия с расплавами использовался подход к равновесию по температуре “снизу”. При этом образец под давлением, заданным в опыте, за 20–30 мин выводился до температуры эксперимента и выдерживался. При моделировании кристаллизации амфибола из расплава использовался подход по температуре “сверху”. Образец предварительно выдерживался под давлением при 1250°C, 2–24 часа, и затем температура за 3–5 мин сбрасывалась до температуры опыта.

Равновесие достигнуто не во всех опытах. По нашим данным в опытах с подходом по температуре снизу при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кбар равновесие достигалось за 24 часа. В опытах с подходом по температуре сверху близкие к равновесию парагенезисы появлялись за 20 мин. Для 5 кбар равновесие снизу при температурах опыта 1050–1100°C достигалось менее, чем за 4 часа.

Температура калибровалась по точкам плавления при 2 кбар цинка 428°C и золота 1073°C (Cannon, 1974). Точность задания температуры составляла ± 5 –7°C, давление контролировалось с помощью манометра Бурдона (3–4% от измеряемой величины) и пьезорезистивного датчика давления, откалиброванного по поршнево-наружному манометру (точность 0.5% от измеряемой величины).

Продукты опытов изучались методом локального рентгеноспектрального микроанализа (SEM-EDS) с применением цифрового электронного сканирующего микроскопа Tescan VEGA II XMU, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским анализатором INCA Energy 450 (EDX) с полупроводниковым детектором Si(Li) INCA x-sight. Анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 kV, ток пучка 200 pA, время набора спектра 70 с. Состав стекол проводился путем анализа площадок. В случае небольших выделений стекла, анализ проводился в точке, что могло приводить к искажению состава за счет миграции натрия из точки анализа и захвата зоной рентгеновского возбуждения вмещающего минерала. Анализ изображений проводился с помощью программы Atlas ver. 3.5.20.0 программы INCA Suite ver. 4.15.

Спектры комбинационного рассеяния получены на спектрометре RM1000, оснащенный CCD камерой, краевым фильтром и микроскопом Leica. Для возбуждения спектров использовался твердотельный лазер с диодной накачкой и длиной волны 532 нм. Лазерный пучок фокусировался на образце 50-кратным объективом. Параметры эксперимента: мощность лазера 22 mW, спектральная ширина шели 50 микрон, время сканирования спектров – 5×10 сек. Обработка спектров производилась с помощью программы CrystalSleuth version 2008 RRUFF project (Lafuente et al., 2015).

Для определения содержания воды использовался метод Карл-Фишер титрования (КФТ) с использованием прибора AQUQ 40 с нагревательным модулем для твердых веществ. Образцы вводились в предварительно нагретую до 1000°C печь (Путилин и др., 1987). Дегидратация велась в аргоновой атмосфере.

Рентгеновское исследование образцов проводилось на настольном дифрактометре D2 PHASER (Bruker) с шагом 0.02°C. Анализ порошковых дифрактограмм проводился с использованием базы данных ICDD PDF-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были проведены 2 серии опытов. В серии 1 (рис. 1, табл. 3) изучены термическая устойчивость паргасита, время, за которое происходят изменения, и составы фаз. Опыты проводились как в поле устойчивости паргасита, так и превышали параметры предполагаемого Холлоуэем (1973) плавления паргасита. Эксперименты выполнялись при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.001$ –5 кбар, температурах 1000–1100°C, времени 2.5 мин – 4 дня.

В серии 2 (табл. 4) изучено поведение паргасита при взаимодействии с *Ne*- и *AbDi*-составами. Опы-

Таблица 4. Таблица опытов. Серия 2

№ опыта	Исх.	$T_1-T_2-T_3$ °C	P	$t_1-t_2-t_3$	Фазы после опыта
p101	p6 + AbDi	1050	2.18	4	<i>Prg, Fo, Di, Pl₈₅, G, GO</i>
p107	p6 + AbDi	1060	2.36	24	<i>(Prg), Fo, Di, Pl₈₇, G</i>
p100	p6 + Ne	1050	2.18	4	<i>Prg, (Fo), (Di), G</i>
p105	p6 + Ne	1060	2.36	24	<i>Prg, Fo, (Di), G</i>
P204	p6 + Ne	1080	2.0	4	<i>Prg, Fo, (Di), G</i>
p108, p110	p6 + Ne	1250–1050	2.23	24–2	<i>Fo, (Di), G</i>
p111, p112	p6 + Ne	1250–1000–1050	2.25	2–1–24	<i>Fo, G</i>
P127	p6 + Ne	1050	5.28	4.1	<i>Prg, Fo, (Di), G</i>
P129	p6 + Ne	1085	5.4	2.3	<i>Prg, Fo, G</i>

Примечания. Сокращения см. табл. 3.

ты проводились при 1050–1085°C, $P_{H_2O} = 2-5$ кбар, 2–24 часа. P , T -параметры экспериментов превышали параметры предполагаемого Холлоуэем (1973) инконгруэнтного плавления паргасита.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Продуктами опытов обычно являлись: столбик матового стекла или плотный спек порошка и капли воды. Условия и фазовый состав опытов представлены в табл. 3, 4. В продуктах экспериментов присутствовали паргасит, оливин, клинопироксен, шпинель, нефелин, плагиоклаз, стекло (рис. 3, 4).

Исходный паргасит оставался главной фазой в опытах серии 1 с подходом снизу в 4-часовых опытах в области собственной устойчивости, а для

2 кбар при температуре выше предполагаемой Холлоуэем температуры плавления. Его доля в образце без учета газовых пузырьков составляла ~95 об. %. Паргасит сохраняет идиоморфную форму. Помимо паргасита в образце появлялось стекло, клинопироксен, форстерит и шпинель. Стекло цементирует образец, образуя плотный спек. Стекло распределяется по образцу неравномерно. Присутствие в опыте около 20 мас. % воды приводит к снижению объемной доли стекла и сглаживанию кристаллов паргасита. Увеличение количества расплава с ростом температуры при 4-часовой выдержке при 2 кбар не происходит. После нагревания у некоторых амфиболов по границам появляются сростания с клинопироксеном (рис. 2а, 2б). Форстерит и шпинель образуют неограниченные вросстки внутри паргасита и не контактируют с расплавом.

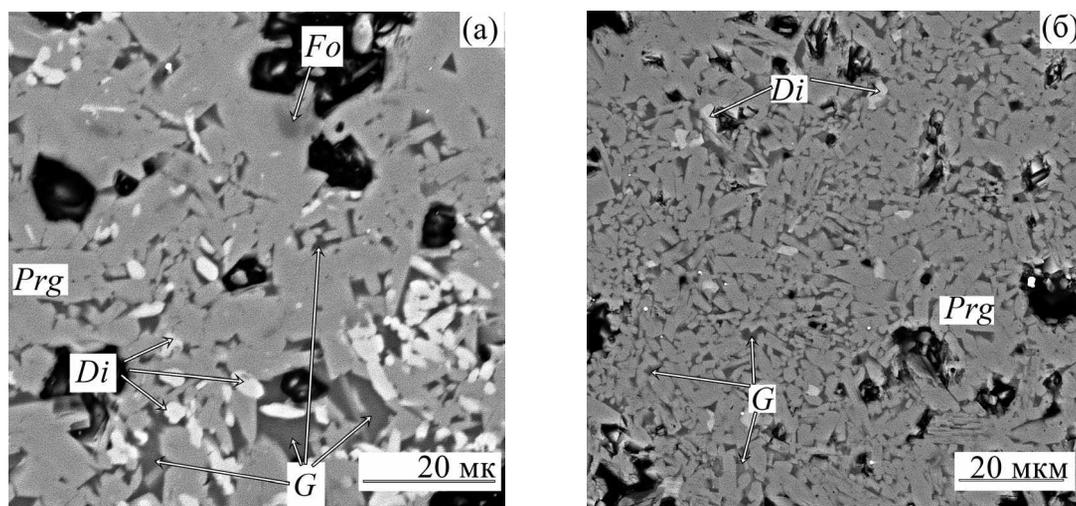


Рис. 2. BSE-фотографии продуктов опытов серии 1 после нагревания паргасита при $P_{H_2O} = 2$ кбар, 4 ч: а) 1000°C (p28); б) 1087°C (p37); обозначения минералов см. табл. 3.

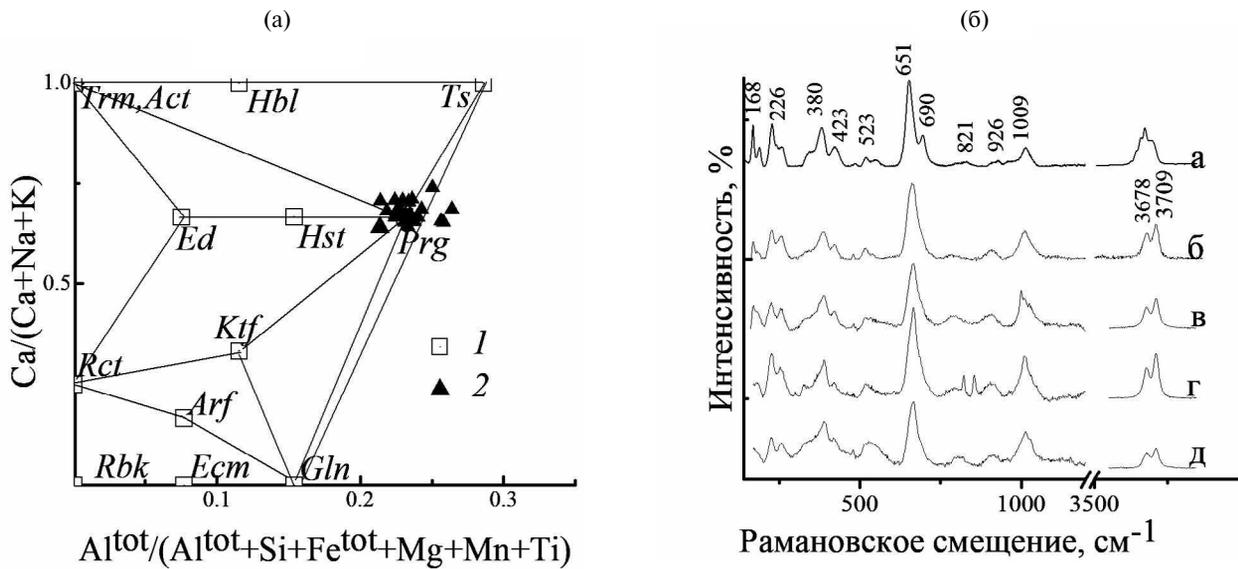


Рис. 3. а) Составы полученных амфиболов на классификационной диаграмме (ф. е.): 1 – миналы; 2 – опыты с паргаситом серий 1 и 2;
 Миналы: *Act* – актинолит, *Arf* – арфедсонит, *Eck* – экерманит, *Ed* – эденит, *Hbl* – роговая обманка, *Hst* – гастингсит, *Gln* – глаукофан, *Ktf* – катфорит, *Prg* – паргасит, *Trm* – тремолит, *Rbk* – рибекит, *Rct* – рихтерит, *Ts* – чермакит.
 б) КР-спектры неориентированных кристаллов паргасита после нагревания при $P_{H_2O} = 2$ кбар: а – паргасит RRUFF; б – 1000°C, (p28); в – 1075°C, (p36); г – 1070°C, (p55); д – 1087°C, (p37).

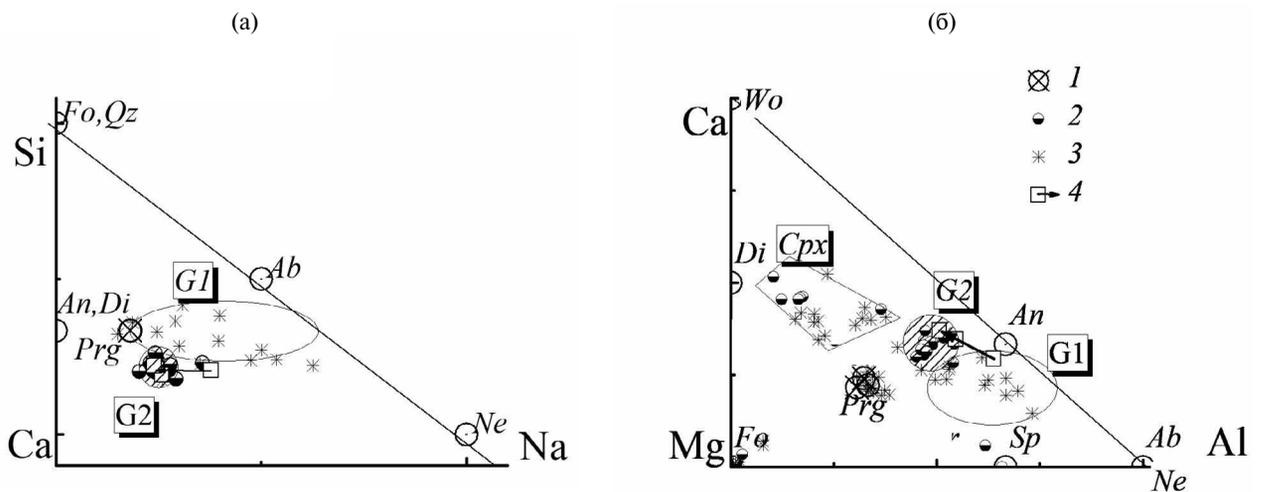


Рис. 4. (а, б) Диаграммы состав-парагенезис (ат. %). Продукты опытов серии 1, на рис. 4а только составы стекол. 1 – исходный паргасит, 2 – парагенезис с паргаситом, 3 – без паргасита, 4 – составы стекол опыта p90. Фазы: *Ab* – альбит, *An* – анортит, *G1*, *G2* – стекла с расчетным плагиоклазом и анортитовые, *Qz* – кварц, *Wo* – волластонит, обозначения минералов см. табл. 3, 5.

При длительности опыта 11-часов при 2 кбар грани кристаллов паргасита частично сглаживаются, что, видимо, связано с частичным растворением во флюиде, доля стекла уменьшается, увеличивается пористость образца.

При $T \geq 1050^\circ\text{C}$, что выше предполагаемой Холлуэем температуры плавления, за 24 часа равновес-

ным парагенезисом становятся форстерит, диопсид и расплав. Это согласуется с литературными данными (Holloway, 1973). Однако введение в систему нефелина в опытах серии 2 приводит к сохранению паргасита в новообразованном расплаве при аналогичных параметрах (рис. 5а). При введении более кремнекислого *AbDi*-состава амфибол сохраняется

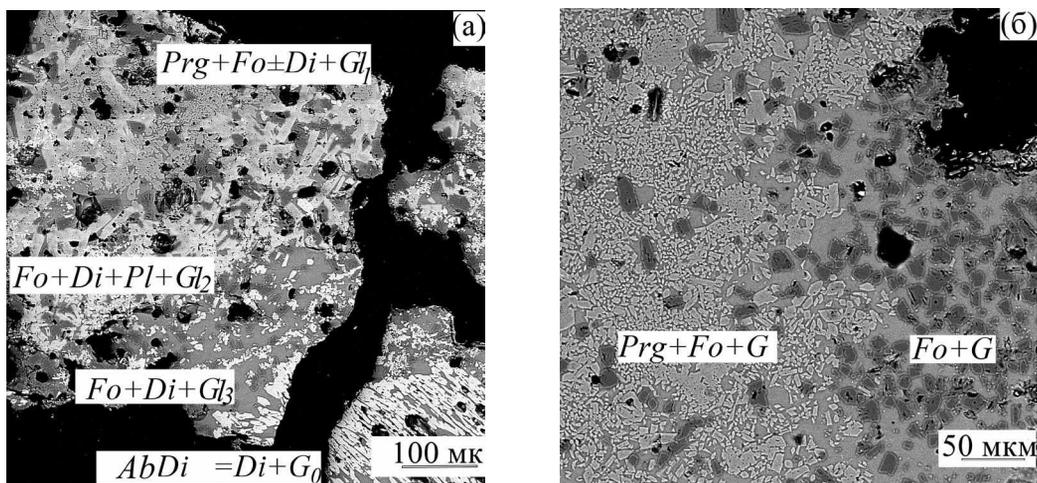


Рис. 5. BSE-фотографии продуктов опытов серии 2. Взаимодействие паргасита с а) *AbDi* при 1050°C, 4 ч (p101); б) *Ne* при 1060°C, 24 ч (p105); $Gl_{1,2,3}$ – стекла зон реакционной каймы, G_0 – реликтовое стекло *AbDi*-состава, обозначения минералов см. табл. 3.

в виде единичных округлых включений диаметром до 5 мкм в диопсиде. В случае меньшей временной выдержке вокруг реликтовой паргаситовой области формируются реакционные зоны: диопсид-плаггио-клазовая и форстерит-диопсидовая (рис. 5б).

После нагревания паргасита при $P_{H_2O} = 5$ кбар 1065°C и 15 мин зафиксирована неполная смена паргаситового парагенезиса на форстеритовый. В образце наблюдались три, примерно равные, зоны – паргаситовая с небольшим количеством расплава ~5 об. %, паргасит-диопсид-форстеритовая с содержанием расплава 30–40 об. %, и форстеритовая с 60–70 об. % расплава. Паргаситовая зона аналогична образцам, возникающим в опытах серии 1 при подходе по температуре снизу при нагревании паргасита (рис. 2б). В паргасит-диопсидовой зоне значительно возросло количество диопсида, паргасит-диопсидовых сростков и форстерита. В оливиновой зоне диопсид и паргасит отсутствовали.

Подъем температуры до 1100°C приводил к полному исчезновению паргасита за 2.5–3.5 мин и появлению форстеритового парагенезиса. За время опыта в стекле вырастают таблитчатые кристаллы форстерита, размером 10 × 10 мкм.

При кристаллизации амфибола из расплава, последний амфибол появляется при температурах 1025 и 1045°C при 2 и 5 кбар соответственно. Паргасит формирует призматические кристаллы. Доля и размер кристаллов амфибола увеличиваются с понижением температуры. При 1000°C размер кристаллов составляет 200 × 50 мкм, доля возрастает до 20–30 об. % Количество расплава в зависимости от температуры меняется, но составляет не менее 30–40 об. % при 1000°C. Диопсид формирует круп-

ные ромбовидные кристаллы, сростки 200 × 50 мкм. Форстерит обычно встречается в виде таблитчатых кристаллов 50 × 30 мкм, с ростом переохлаждения появляются фуляроидные кристаллы до 100 × 30 мкм. При добавлении нефелина *Ne* к заложенной в опыт оксидной паргаситовой смеси за 24 часа при $P_{H_2O} = 2$ кбар и 1050°C амфибол не кристаллизуется.

СОСТАВ ФАЗ ПОСЛЕ ОПЫТОВ

Паргасит. Состав паргасита после опытов серий 1 и 2 близок к чистому миналу (рис. 3а). По полученным спектрам комбинационного рассеяния структурные единицы амфибола после нагревания сохраняются (рис. 3б). Наблюдаемые высокочастотные пики 3678 и 3709 cm^{-1} свидетельствуют о присутствии гидроксильной группы в амфиболе при нагревании до 1087°C. По литературным данным (Della Ventura et al., 1999) наблюдаемые пики 3678 и 3709 cm^{-1} характерны для амфиболов с заселенной щелочами А-позицией.

В составе паргасита серии 2 в случае добавления нефелина содержание K_2O у части амфиболов сохранялось меньше предела обнаружения, у амфиболов вблизи предполагаемого контакта с нефелином возрастало до 0.44 ± 0.16 мас. % (приведено к $\Sigma 100$ мас. %).

Клинопироксен. В продуктах опытов можно выделить две группы клинопироксенов. Первая группа – клинопироксен с содержанием глинозема $Al_2O_3 = 9.9 \pm 1.7$ мас. %. Встречается в опытах с подходом по температуре снизу. По номенклатуре Моримото с соавторами (Morimoto et al., 1988) является

диопсидом. Вторая группа – с содержанием глинозема до $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19.7 \pm 1.3$ мас. % – диопсид с содержанием кушироитового минала до ~48–50 мас. % (Kimura et al., 2009). Содержание SiO_2 в клинопироксенах за счет гетеровалентного изоморфизма чермакитового типа $\text{Mg}_{\text{M1}}^{2+} + \text{Si}_{\text{T}}^{4+} = \text{Al}_{\text{M1}}^{3+} + \text{Al}_{\text{T}}^{3+}$ варьирует от 52 мас. % до 41 мас. %.

Оливин. Шпинель. Состав оливина отвечает форстериту. В кристаллах возможна примесь CaO до 0.98 ± 0.42 мас. %. Состав шпинели близок к обычной магнезиальной шпинели MgAl_2O_4 . BSE-изображения шпинели, получаемые с помощью электронного сканирующего микроскопа, плохо отличимы от форстерита. Это затрудняет идентификацию шпинели в продуктах опытов.

Нефелин. Плаггиоклаз. Большинство экспериментов выполнено выше параметров водонасыщенной *Ne–Pl–Di* тройной эвтектики. Нефелин встречался в опытах по дегидратационному разложению, плаггиоклаз либо при субсолидусных условиях, либо в составе реакционной каймы. Состав нефелина – $\text{Na}_{0.72}\text{Ca}_{0.12}\text{Al}_{0.96}\text{Si}_{1.0}\text{O}_4$, плаггиоклаза – An_{80-91} (мол. %).

Алюмосиликатное стекло. Стекло обнаружено в продуктах опытов при *P, T*-параметрах области устойчивости паргасита, и выше по температуре (рис. 2а, 2б).

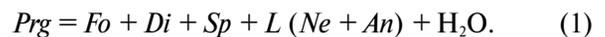
Алюмосиликатные стекла серий 1 и 2 по пересчету на нормативный минеральный состав *CIPW* – нефелин-нормативные (рис. 4а, 4б). Отличительной особенностью расплавов серии 1, ассоциирующих с паргаситом, является присутствие в их составе расчетного плаггиоклаза (*GI*), тогда как беспаргаситовые – анортитовые (*G2*). Стекла *GI*, равновесные с паргаситом в среднем содержат около $\text{SiO}_2 = 51.3 \pm 2.3$ мас. % (приведено к $\Sigma 100$ мас. %), тогда как беспаргаситовые стекла *G2* менее кремнистые $\text{SiO}_2 = 45.3 \pm 0.9$ мас. % (приведено к $\Sigma 100$ мас. %). Появление расчетного плаггиоклаза в составе стекол с паргаситом наблюдается для стекол, полученных как при подходе к равновесию по температуре сверху, так и снизу (табл. 5). Эволюция расплава зафиксирована в опыте р90. Переход от стекол *GI* к *G2* в опыте р90 сопровождался падением содержания в стекле SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O и ростом содержаний MgO и CaO (табл. 5).

Состав новообразованных стекол серии 2 представлен в табл. 6. В случае добавления нефелина в составе стекол появляется K_2O до 1.71 ± 0.15 мас. % (приведено к $\Sigma 100$ мас. %). Выше предполагаемых Холлоуэем параметров плавления паргасит сохраняется в стеклах, содержащих расчетный анортит (рис. 5б), в более кремнеземистых стеклах, с расчетным плаггиоклазом, формируются реакционные каймы (рис. 5а).

ДИСКУССИЯ

Для многокомпонентных соединений инконгруэнтная кристаллизация и плавление, в зависимости от числа фаз, принимающих участие в перитектической реакции, может иметь вариантность, отличную от $n = 0$. Изучаемый паргасит является шестикомпонентным соединением $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (NCMASH), что затрудняет анализ реакций, а также отображение в координатах *P(T)*-х. В связи с этим изученные в работе реакции анализируются с помощью диаграммы в интенсивных параметрах *P-T*. Наблюдавшиеся с амфиболом физико-химические процессы поделены на процессы скорость реакции которых, в соответствии с законом действующих масс, зависит от концентраций вступающих в реакцию веществ, и процессы, связанные с явлениями, не зависящими от концентрации, протекающие при достижении *P, T*-параметров фазового перехода.

P, T-диаграмма магнезиального паргасита известна по работам Бойда (Boyd, 1959) и Холлоуэя (Holloway, 1973). Линия инконгруэнтного плавления проходит $T = 1035-1053-1065^\circ\text{C}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2-5-10$ кбар и описывалась Холлоуэем реакцией (Holloway, 1973):



В работе подтверждены параметры стабильности паргасита. Дополнением к данным Холлоуэя является определение состава щелочного алюмосиликатного расплава равновесного с паргаситом. Появление силикатных расплавов в субликвидусной области при изучении систем H_2O -силикат отмечалось и ранее (Holloway, 1973; Smulovich et al., 2001; Manning et al., 2010; Ходоревская, Аранович, 2016).

Расплавы в равновесии с Fe-содержащим паргаситом исследованы при $T = 900^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ кбар и $X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ (Ходоревская, Аранович, 2016). Ходоревская и Аранович (2016) обнаружили два расплава, отличавшихся по химическому составу и размерам выделений. Ими описаны крупные сферулы расплава 50–100 мкм с содержанием $\text{SiO}_2 = 57.99 \pm 0.43$ мас. % ($\Sigma 90.68$ мас. %) и небольшие сферулы до 10 мкм $\text{SiO}_2 = 73.3 \pm 1.0$ мас. % ($\Sigma 89.36$ мас. %). Крупные сферулы расплава связывались Ходоревской и Арановичем (2016) с частичным инконгруэнтным плавлением паргасита, более мелкие сферулы с частичным растворением паргасита во флюиде. Как можно видеть, расплав, возникающий при осаждении силикатного вещества из флюидной фазы по данным Ходоревской и Арановича (2016), гораздо более кремнекислотный, по сравнению с обнаруженным в настоящей работе. Для обнаруженных расплавов из наших экспериментов с подходом по температуре снизу, с учетом небольшого количества заложенной в опыт воды, представля-

Таблица 5. Химические составы стекол (мас. %) для некоторых опытов серии 1

Компонент	p28{3}↑	p37{5}↑	p83{3}↓	p89{4}↓	88{4}↓	p86{3}↑	p90-1{4}↑	p90-2{4}↑	p90-3{3}↑
SiO ₂	47.52(1.18)	45.90(0.76)	45.78(0.88)	43.73(0.40)	49.57(1.03)	42.43(0.44)	39.22(1.03)	38.29(0.52)	40.15(0.98)
Al ₂ O ₃	21.58(0.24)	23.16(1.61)	24.01(0.62)	23.98(0.32)	26.46(0.63)	23.39(0.54)	23.83(0.77)	20.53(0.19)	21.44(0.93)
MgO	2.37(0.36)	8.99(1.55)	3.93(0.33)	2.59(0.24)	4.49(0.25)	7.19(0.97)	2.0(0.14)	3.23(1.41)	4.12(0.42)
CaO	7.02(1.41)	8.36(0.96)	7.67(1.50)	9.48(0.31)	10.33(0.71)	12.87(0.66)	12.12(0.82)	14.46(0.62)	17.37(0.56)
Na ₂ O	7.09(0.53)	5.17(0.60)	9.33(0.62)	8.68(0.08)	7.79(0.11)	5.13(0.16)	6.25(0.33)	4.24(0.17)	4.50(0.71)
total	85.99	89.86	90.72	88.51	98.63	91.2	83.3	80.75	87.3
CIPW									
An	27.1	40.0	23.6	26.5	39.3	40.8	37.0	37.0	38.3
Ab	38.8	24.9	21.6	15.6	12.8	4.4	6.9	3.9	-
Ne	11.5	10.2	31.1	31.3	48.2	21.1	24.9	17.3	20.6
Di	6.0	1.2	11.2	13.9	14.8	17.9	10.7	17.4	22.1
Fo	2.2	15.3	3.2	-	9.0	6.7	-	-	-
Wo	-	-	-	1.1	-	-	3.9	5.2	1.9
Lrn	-	-	-	-	-	-	-	-	4.6
Компонент	p54{5}↑	p130{3}↑	p48{3}↑	p61{5}↓	p113{4}↓↑	p66{6}↓↑	p87{5}↑	p12{7}↑	p14{4}↑
SiO ₂	41.25(0.97)	40.09(0.61)	43.84(0.79)	42.9(0.7)	43.39(0.50)	42.25(0.39)	39.66(0.76)	42.71(0.56)	43.81(0.82)
Al ₂ O ₃	21.71(0.54)	22.13(0.38)	23.79(0.35)	24.22(0.9)	22.75(0.53)	23.14(0.24)	21.23(0.42)	23.16(0.29)	23.53(0.33)
MgO	8.23(0.23)	4.49(1.15)	6.16(0.25)	4.38(1.02)	7.74(0.54)	8.69(0.18)	5.91(0.60)	6.58(0.40)	6.82(0.64)
CaO	15.52(0.30)	16.54(1.06)	13.71(0.28)	18.57(0.64)	17.63(0.39)	17.59(0.22)	16.22(0.29)	17.66(0.38)	17.54(0.35)
Na ₂ O	4.13(0.17)	4.85(0.41)	6.57(0.29)	4.47(0.31)	4.54(0.16)	4.09(0.21)	3.82(0.30)	4.73(0.22)	5.16(0.10)
total	90.85	88.34	94.28	94.77	96.37	95.79	87.15	95.17	97.19
CIPW									
An	40.7	38.6	35.4	46.0	41.7	44.8	40.8	42.0	41.0
Ab	-	-	1.4	-	-	-	-	-	-
Ne	18.9	22.2	29.3	20.5	20.8	18.7	17.5	21.7	23.7
Di	20.2	21.5	25.4	22.0	21.1	14.1	21.4	20.1	21.7
Fo	7.8	0.8	2.5	0.5	6.6	10.6	3.4	5.0	4.8
Lrn	3.2	4.9	-	5.5	5.8	7.5	3.8	6.1	5.6

Примечания. {} количество анализов для усреднения, () – среднеквадратичное отклонение; Ab – альбит, An – анортит, Lrn – ларнит, Wo – воластонит, образец p90-1, 2 – паргасит-диопсидовая, p90-3 – форстеритовая зона, описание в тексте; остальные сокращения см. табл.3; ↓,↑ – подход по температуре сверху, снизу.

Таблица 6. Химические составы стекол для некоторых опытов серии 2

Компонент	p101{3}-3↑	p101{3}-1↑	p100{3}↑	p105{3}↑	p108{6}↓	p111{3}↓
SiO ₂	48.38(0.89)	46.40(0.79)	43.37(0.31)	41.62(2.44)	42.63(0.93)	43.17(0.28)
Al ₂ O ₃	23.36(1.06)	23.38(0.10)	25.71(0.47)	23.39(1.37)	25.94(0.22)	22.51(0.31)
MgO	4.03(0.10)	4.33(1.74)	3.21(0.31)	3.88(1.23)	6.05(0.78)	6.36(0.74)
CaO	8.98(0.26)	8.51(0.76)	12.37(0.36)	9.55(0.29)	14.93(0.27)	14.69(0.47)
Na ₂ O	7.85(0.14)	8.58(0.69)	8.28(0.12)	8.87(1.09)	5.77(0.19)	5.61(0.38)
K ₂ O	—	—	1.21(0.11)	1.49(0.10)	0.17(0.16)	0.79(0.22)
total	92.62	91.20	94.15	88.80	95.43	93.13
CIPW						
<i>An</i>	30.3	25.7	29.4	22.1	46.5	36.4
<i>Ab</i>	29.5	23.0	—	—	—	—
<i>Or</i>	—	—	—	1.9	—	—
<i>Ne</i>	23.3	32.4	38.0	45.8	27.7	27.6
<i>Di</i>	13.8	15.8	17.3	23.5	15.5	25.9
<i>Fo</i>	3.1	3.1	—	—	6.0	3.5
<i>Wo</i>	—	—	3.5	0.5	—	—
<i>Lct</i>	—	—	5.6	6.3	0.8	3.9
<i>Lrn</i>	—	—	0.5	—	3.5	2.7

Примечания. {} количество анализов для усреднения, () – среднеквадратичное отклонение; *Or* – ортоклаз, *Lct* – лейцит, для образца p101: p101-3 – форстерит-диопсидовая, p101-1 – плагиоклаз-диопсидовая зона, описание в тексте; остальные сокращения см. табл.3, 5; ↓, ↑ – подход по температуре сверху, снизу.

ется маловероятным закалочное осаждение растворенного вещества из флюидной фазы. Эти расплавы ближе по кремнекислотности к расплавам, которые Ходоревская и Аранович (2016) относили к продуктам частичного инконгруэнтного плавления амфибола. Вероятнее всего появление расплавов в наших опытах с подходом снизу и расплавы, описанные Ходоревской и Арановичем (2016), связаны с эффектом снижения температуры плавления для частиц размером от микрона и менее (Нагаев, 1992; Buffat, Borel, 1976). Используемый в наших экспериментах паргасит имел небольшое количество игольчатых кристаллов толщиной 1 и менее микронов. После опыта иголки паргасита исчезали.

По полученным в работе данным смена паргаситового на оливинный парагенезис при $P_{H_2O} = 2-5$ кбар выше 1035°C связана с реакцией паргасита с расплавом, а не с дегидратацией или процессом фазового перехода – плавлением. Об этом свидетельствует присутствие расплава в равновесии с паргаситом, сохранение состава амфибола после нагревания и устойчивость паргасита в равновесии с щелочным расплавом, образованным по нефелину при P , T -параметрах выше предполагаемого Холлоуэем (1973) инконгруэнтного плавления.

На отсутствие дегидратации указывают данные КР-спектроскопии (рис. 26). Гидроксильные группы в паргасите сохранились после 4 и 11 часов нагревания до 1070°C (p36, p55) и 4 часов до 1087°C (p37) при $P_{H_2O} = 2$ кбар. Признаки отсутствия плавления будут рассмотрены в следующем разделе.

Подтверждением реакционных отношений, а не фазового перехода является концентрационная зависимость скорости реакции от количества и состава расплава. Зависимость от количества расплава наблюдалась в опытах серии 1 (p36, p37, p66, p67). При 5 об. % расплава паргасит сохранялся 4 часа при перегреве относительно предполагаемого Холлоуэем (1973) плавления на 40–52°C (1070–1087°C). При 30 об. % стекла паргаситовый парагенезис сменялся оливинным менее, чем за 30 мин при перегреве на 25°C (1060°C). Механизм реакции паргасита в условиях малой объемной доли расплава при температурах выше 1050°C при 2 кбар с подходом по температуре снизу неясен. Предположительно реакция протекает в несколько стадий, и одна из них лимитирует скорость реакции. В работе наблюдались три из них – частичное инконгруэнтное плавление амфибола, частичное растворение расплава и других фаз во флюиде

Таблица 7. Коэффициенты возможных реакций с участием паргасита и кремнезема

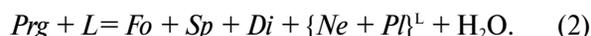
Исходные реагенты			Продукты реакции						
<i>Prg</i>	SiO ₂		<i>Di</i>	<i>Fo</i>	<i>Ab</i>	<i>An</i>	<i>Ne</i>	<i>Sp</i>	<i>En</i>
1	0	=	2	—	—	—	1	1	1
1	0		1.5	1	—	0.5	1	0.5	—
1	0.5		1.5	1	0.25	0.5	0.75	0.5	—
1	1		1.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	—
1	2		1.5	1	1	0.5	—	0.5	—
1	3		1.5	—	1	0.5	—	0.5	2

Примечания. *En* – энстатит; обозначения минералов см. в примечаниях к табл. 3 и 5.

и переход от паргаситового к форстеритовому парагенезису. Для процессов при $P_{H_2O} = 5$ кбар, скорее всего, лимитирующей стадии либо нет, либо последовательность реакций отличается из-за более высокой растворимости фаз во флюиде и диопсида в щелочном расплаве.

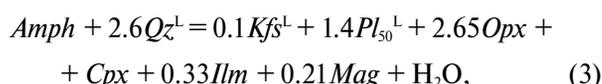
Концентрационная зависимость скорости реакции от кремнекислотности расплава была обнаружена в опытах серии 2 (p105, p107). В условиях перегрева относительно предполагаемого Холлоуэем (1973) температуры плавления на 25°C (1060°C) идиоморфные кристаллы паргасита сохранялись в новообразованном модельном уртитовом расплаве 24 часа. В расплаве большей кремнекислотности за 24 часа паргасит сохранялся в виде единичных округлых включений в диопсиде.

По полученным в работе данным, линия инконгруэнтного плавления паргасита, найденная Холлоуэем (1973) является перитектической реакцией или ликвидусом амфибола. Без учета коэффициентов реакцию паргасита и расплава можно записать:



Уменьшение температуры ликвидуса паргасита в присутствии кварца или пироксена продемонстрировано в работах Шармы (Sharma, 1996) и Ликинса и Дженкинса (Lykins, Jenkins, 1992) (рис. 1). Хорошо известно о снижении температуры ликвидуса амфиболов в зависимости от кремнекислотности расплава от щелочных и оливиновых базальтов к средним и кислым расплавам (Кадик и др., 1986; Merrill, Wyllie, 1975; Wyllie, Tuttle, 1961).

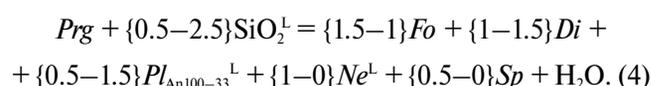
Полученные в работе данные позволяют предположить, что компонентом расплава, контролирующим стабильность паргасита, является кремнезем. Реакция амфибола с участием кварца хорошо известна (Boyd, 1959; Yoder, Tilley, 1962; Green, Ringwood, 1967; Sharma, 1996). О возможном взаимодействии амфибола с кремнеземом расплава, как о реакции, контролирующей стабильность амфибола, писали ранее (Allen, Boettcher, 1975; Eggler, 1972; Spear, 1981). Эгглер (1972) предлагал реакцию (в ф.е.):



где *Amph* – амфибол; *Cpx* – клинопироксен; *Kfs* – калиевый полевой шпат; *Ilm* – ильменит; *Mag* – магнетит; *Opx* – ортопироксен; *Qz* – кварц; ^L – компонент расплава; остальные минералы см. табл. 3.

Активность кремнезема в работе Эгглера (1972) принималась равной единице, что приводило к неверной трактовке протекания реакции. По данным работы Гиорсо, Карлмайкла (Гиорсо, Кармайкл, 1992) логарифм активности кремнезема для разных расплавов при ~1000°C составляет – для угандита $\lg a_{SiO_2} \sim -0.53$, базальта ~ -0.45 , андезита ~ -0.3 .

На основании полученных данных можно предположить реакцию, определяющую стабильность паргасита в расплавах различной кремнекислотности при давлении $P_{H_2O} \geq 1-1.5$ кбар (рис. 6, 7):



В соответствии с балансом масс рассчитаны возможные варианты коэффициентов реакции (табл. 7). Разное количество кремнезема в предлагаемой реакции отражает содержание SiO₂ = 40–70 мас. % в вулканических расплавах. Для основных пород коэффициент для кремнезема, вступающего в реакцию, будет минимален ~ 0.5 и менее. В гранитных составах коэффициент может вырасти до 2.5 и выше. Для кислых расплавов можно ожидать появление ортопироксена в каймах взаимодействия.

По полученным в работе данным (p100, p105, p108 и p111, p112) реакция паргасита с расплавом не всегда контролирует его ликвидус. Возможно, что это связано с кинетикой или конкуренцией двух реакций с кремнеземом. Первая – $Opx = Fo + SiO_2^L$ и вторая – $Prg + SiO_2^L = Fo + Di + Sp + \{Pl + Ne\}^L + H_2O$. Повышенная активность кремнезема сужает по температуре поля как амфибола, так и оливина. Низкая активность, наоборот, приводит к расширению, вплоть до перекрытия обоих полей. Возмож-

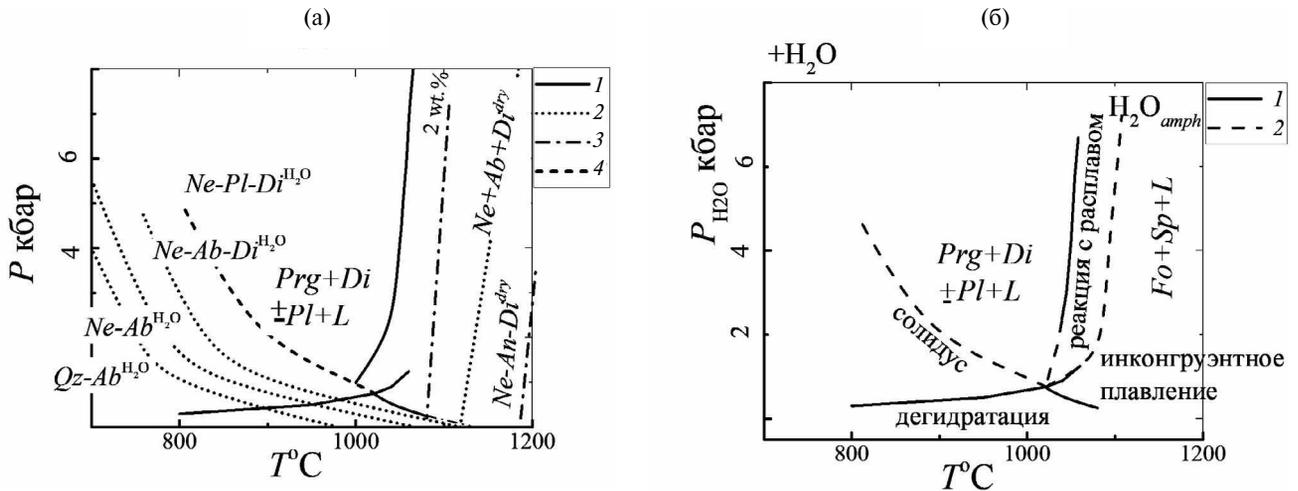


Рис. 6. а) Фазовая диаграмма паргасита. Литературные данные: 1 – дегидратация и инконгруэнтное плавление паргасита (Boyd, 1959; Holloway, 1973); 2 – водонасыщенные эвтектики $Ab-Qz$ (Holtz et al., 1992); $Ne-Ab$, $Ne-Ab-Di$ и сухое плавление $Ne-Ab-Di$ (Schairer, Yoder, 1960; Pati et al., 2000); 3 – предполагаемое плавление $Ne-An-Di$ системы: сухое и изоплета 2 мас. % H_2O ; 4 – предполагаемое водонасыщенное плавление $Ne-Pl-Di$; б) Фазовая диаграмма паргасита с учетом полученных нами данных. 1 – данные Бойда (1959) и Холлоуэя (1973); 2 – наши данные; L – расплав, H_2O_{amph} – плавление по изоплету содержания воды в амфиболе (~2 мас. %); обозначения минералов см. табл. 3.

но, что это явление может быть причиной резкого роста объемной доли амфибола, при достижении параметров Fo -out, в расплавах с низкой активностью кремнезема.

Инконгруэнтное плавление

Инконгруэнтное плавление амфибола является фазовым переходом 1 рода. Эндотермическое плавление протекает при постоянных P , T -параметрах с увеличением количества расплава, вплоть до полного его исчезновения. Такое явление при $P_{H_2O} = 2$ кбар на интервале 1050–1087°C отсутствует. Рост доли расплава на равных 4-часовых интервалах в опытах не наблюдался. Можно предположить метастабильное существование амфибола в перегретом состоянии. Это возможно в отсутствии зародышей стабильных фаз, но в присутствии расплава, оливина и диоксида (табл. 3) маловероятно.

Резкое увеличение доли расплава наблюдалось на интервале 1087–1100°C и $P_{H_2O} = 2$ кбар. При 1100°C доля расплава увеличивается с 5 до 60 об. % и паргаситовый парагенезис меняется на форстеритовый за 2.5–4 мин (р27, р38).

Скорость реакции, описывается уравнением Аррениуса:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{Ea}{RT}, \quad (5)$$

где K – константа скорости реакции, равна скорости реакции при единичных концентрациях реа-

гирующих веществ; K_0 – предэкспоненциальный множитель, численно равен константе скорости реакции при температуре, стремящейся к бесконечности; Ea – энергия активации; R – постоянная Больцмана, T – температура.

Для реакции, протекающей по единому механизму, согласно уравнению (5) константа скорости на интервале 1050–1100°C должна иметь линейную зависимость в координатах $\ln K - 1/T$. При допущении, что реакция протекла полностью, для кристаллов одного размера оценено отношение констант скорости для опытов при 1070 и 1100°C. Используя соотношение скорости и константы скорости для реакции, будет верно равенство:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{dt_2}{dt_1}, \quad (6)$$

где K_1 , K_2 – константы скоростей реакции при $T_1 = 1070^\circ C$, $T_2 = 1100^\circ C$ и $t_1 = 11$ ч, $t_2 = 2.5$ мин.

Полученная минимальная кратность констант скоростей исчезновения паргасита на 30°C составляет ~2–3 порядка. Резкое изменение констант скорости свидетельствует об изменении энергии активации процесса. Наблюдаемый скачок, вероятнее всего, свидетельствует о смене реакций и отражает процесс разрушения кристаллической решетки амфибола.

Мы полагаем, что при 1100°C и $P_{H_2O} = 2$ кбар происходит инконгруэнтное плавление паргасита.

Предположительно, при $1087 < T \leq 1100^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кбар достигается эвтектика диопсид-нефелин-анортитового состава:

$$\text{Prg} = \text{Fo} + 0.5\text{Sp} + \{1.5\text{Di} + \text{Ne} + 0.5\text{An}\}^{\text{L}} + \text{H}_2\text{O}. \quad (7)$$

На рисунок 6а нанесена линия сухой эвтектики $\text{Ne}-\text{An}-\text{Di}$. Параметры плавления рассчитаны с помощью программы MELTs Rhyolite 1.0.2 (Ghiorso, Sack, 1994). Линия наблюдаемого в работе плавления проведена по 1 точке при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кбар и $1087 < T < 1100^\circ\text{C}$, субпараллельно сухому плавлению. Линия нанесена условно и нуждается в уточнении (рис. 6а, 6б).

Полученные в работе параметры 1100°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кбар быстрого исчезновения паргасита меньше, чем расчетная сухая эвтектика $\text{Ne}-\text{An}-\text{Di}$ и меньше, чем параметры тройной эвтектики другого крайнего минерала плагиоклаза – альбита. Предположительно, наблюдаемое плавление паргасита связано с плавлением продуктов возможного разложения амфибола по изоплету воды, отвечающей содержанию воды в амфиболе, и является дегидратационным плавлением (Thompson, 1982).

Реакции природного амфибола

Предлагаемая модель паргасита, с тремя реакциями (рис. 6б), контролирующими его стабильность, описывает кальциевые магнезиальные амфиболы с заполненной катионной позицией А и тетраэдрическим Al. В природных амфиболах имеет место широкий спектр изоморфизма. Для роговой обманки характерен гетеровалентный изоморфизм с появлением вакансий в позиции А. По нашему мнению,

для магматических амфиболов с $\sum(\text{Na} + \text{K})^{\text{A}, \text{M}4} \geq 0.5$ три реакции будут иметь место. Об этом свидетельствуют данные по росту температур ликвидуса с 920 до 990°C близких по составу роговых обманок в близких по магнезиальности андезитовом и базальтовом расплавах (при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кбар и $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$) (Krawczynski et al., 2012; Grove et al., 2003), формирование дегидратационных кайм при декомпрессии в природных амфиболах (Brown, Gardner, 2006; Rutherford, Devine, 2003; Rutherford, Hill, 1993) и находка щелочного расплава в продуктах разложения титанистого магнезиогастингсита в гавайитах Камчатки (Колосков и др., 2014).

В зависимости от состава расплава и физико-химических условий положение линий реакций для магматических амфиболов могут значительно варьировать. Известно, что факторами, способствующими повышению температуры ликвидуса амфибола, являются: пониженная кремнекислотность расплава, повышенная щелочность, недосыщенность по воде и др. (Кадик и др., 1986; Wyllie, Tuttle, 1961; Egglar, 1972; Merrill, Wyllie, 1975 и др.).

На параметры дегидратации значительное влияние оказывает флюидный режим (Holloway, 1973), а для железосодержащих амфиболов фугитивность кислорода (Gilbert et al., 1982). Появление окси-компоненты в амфиболе, видимо, будет расширять P, T -поле амфибола. О чем свидетельствуют окси-керсутиты кристаллизовавшиеся из расплава, содержащего $100-1000$ ppm воды (Mysen et al., 1998).

По полученным в работе данным собственное плавление амфибола происходит за счет образования низкотемпературных расплавов из возможных продуктов распада, минуя дегидратацию. Предположительно, это происходит при достижении изоплеты плавления эвтектических составов и возможным наличием микропримесей. В тремолит-паргаситовых амфиболах наблюдали цепочки кремнекислородных тетраэдров с кратностями 1, 3, 4, 5 и 6 (Jenkins et al., 2003). Наличие дефектов может способствовать плавлению микроминеральных включений при достижении соответствующих P, T -параметров.

Если предположение, представленное в работе, верно, то на инконгруэнтное плавление оказывают влияние те же факторы, что и на дегидратацию. Железосодержащие амфиболы будут давать более низкотемпературные расплавы. Высокотемпературные расплавы можно ожидать для магнезиальных разновидностей или амфиболов с неполностью заполненной гидроксильной позицией. При гетеровалентном изоморфизме в амфиболах $\text{Na}^{\text{A}} + 2\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Al}^{\text{VI}} = [\]^{\text{A}} + \text{Mg}^{\text{IV}} + 2\text{Si}^{\text{VI}}$, возможно появление кварца в продуктах дегидратации и формирование эвтектического $\text{Qz}-\text{Ab}$ расплава (рис. 6а). В предель-

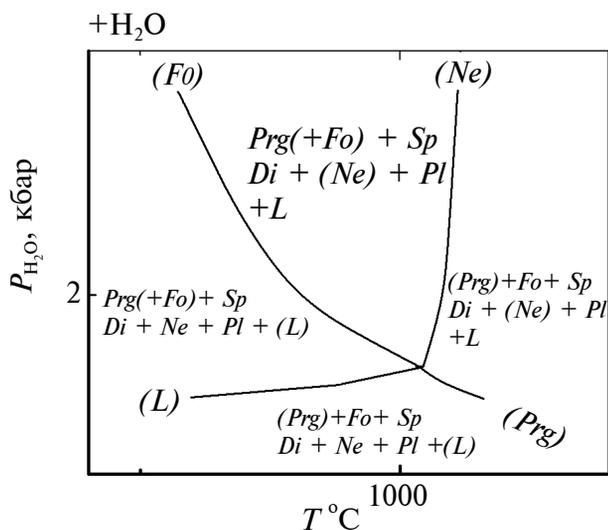


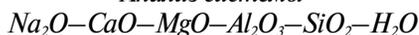
Рис. 7. Схематическая P, T -диаграмма $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (NCMASH) системы по экспериментальным данным; () – фаза отсутствует. Обозначения минералов см. табл. 3.

ном случае можно ожидать исчезновения реакции с кремнеземом расплава, но такие амфиболы нехарактерны для вулканических пород.

По нашему мнению, параметры инконгруэнтного плавления амфибола можно приблизительно оценить. Для этого необходимо составить уравнение дегидратации и определить наиболее легкоплавкий состав. Для низких давлений плавление предположительно протекает при достижении водонасыщенной эвтектики легкоплавкого состава продуктов дегидратации. Начиная с достижения параметров равенства содержания воды в амфиболе и растворимости воды в эвтектическом расплаве, плавление будет протекать в недосыщенных по воде условиях, вне зависимости от общего содержания воды в системе.

Существование трех реакций, ограничивающих стабильность магматических амфиболов – дегидратации, инконгруэнтного плавления и реакции с расплавом, имеют важное петрологическое значение. Опираясь на реакцию с кремнеземом расплава, можно объяснить увеличение температуры ликвидуса амфиболов от кислых к основным расплавам, стабильность амфиболов в щелочных породах при более высоких температурах, чем в породах нормальной щелочности, более высокотемпературный характер калиевых разновидностей амфибола и др.

Анализ системы



Системой $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (NCMASH) можно описать широкий спектр пород. В представленной работе шестикомпонентная система используется для описания модельных основных и средних щелочных вулканитов. Описание системы ограничено фазами, распространенными в этих породах: амфиболом (паргаситом), оливином, диопсидом, плагиоклазом, нефелином, шпиделью, расплавом.

В работе рассматривается водонасыщенная система. Вода присутствует во всех парагенезисах в виде обособленной фазы. В этом случае она может быть отнесена к индифферентным вполне подвижным компонентам (Жариков, 1976) и размерность системы понижена до $k = 5$. Согласно правилу фаз Гиббса $n = K + 2 - r$ рассматриваемая пятикомпонентная система для семи фаз $r = 7$ имеет $n = 0$ и относится к системам с одной нонвариантной точкой.

Стабильная нонвариантная точка лежит на пересечении стабильных лучей моновариантных реакций – дегидратации паргасита и водонасыщенного плавления продуктов реакции дегидратации. Последние две изучены в работе Бойда (1959). На

рис. 7 отмечены как безрасплавная (L) и беспаргаситовая (Prg) линии.

Без точного учета тангенсов наклона реакций дополнительно нанесено еще две линии. Первая – появление водонасыщенного расплава в равновесии с паргаситом. На рисунке 7 обозначена как бесфорстеритовая линия (Fo). Вторая – водонасыщенный ликвидус паргасита. Обозначена как безнефелиновая линия (Ne).

Бесфорстеритовая (Fo) отвечает возможному появлению $Ne-Pl-Di$ водонасыщенных расплавов. Линия экстраполирована из данных эвтектики для крайнего минала плагиоклаза – альбита и нанесена параллельно появлению $Ne-Ab-Di$ расплавов, со смещением в высокотемпературную область (рис. 6, 7). Существование щелочного расплава в равновесии с паргаситом подтверждено экспериментально.

Безнефелиновая линия (Ne) определяется реакцией $Prg + SiO_2^L = Fo + Di + L$. Линия нанесена по данным Холлоуэя (1973) и нашим. Инконгруэнтное плавление выше $P_{H_2O} > 1.2$ не отражено на диаграмме. Предположительно, процесс протекает в недосыщенных по воде условиях.

Диаграмма для системы $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (CMASH) представлена в работе Эллиса и Томпсона (Ellis, Thompson, 1985). Топологии P , T -диаграммы для этой водонасыщенной системы и представленной нами выше системы NCMASH схожи. Смена амфиболового парагенезиса на пироксеновый при $P_{H_2O} > 2$ кбар по интерпретации Эллиса и Томпсона (1985) происходит по реакции: $Amph + Qz = Cpx + Opx + L$.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Интерес к опациitized амфиболу связан с его способностью отражать физико-химические изменения, происходившие в вулканическом очаге. Опациитизация в магматическом процессе, протекает в открытой химической системе. Поэтому процессы дегидратации, инконгруэнтного плавления или реакции амфибола с расплавом необратимы. В случае дегидратации это происходит за счет ухода из системы одной из фаз реакции – воды. В случае реакции с расплавом – из-за роста устойчивых по отношению к интерстициальному расплаву фаз или изменения состава продуктов реакции (De Angelis et al., 2015).

Опациитизация амфиболов рассматривается как следствие изменения интенсивных параметров – $T^\circ C$ (Rutherford, Devine, 2003), P_{H_2O} (Kuno, 1950; Garcia, Jacobson, 1979), f_{O_2} (Garcia, Jacobson, 1979). Предложен реакционный способ образования кайм

за счет взаимодействия с расплавом (Rutherford, Hill, 1993) и биметасоматическая модель – за счет обмена компонентов расплава и амфибола (Плечов и др., 2008). Выделяют каймы “клинопироксенового” и габброидного типа, опациита по (Rutherford, Devine, 2003), типа 2,3 по (Murphy et al., 2000).

Безусловно, все выделенные типы оторочек имеют место в природе. Опираясь на полученные фазовые отношения, возможно систематизировать типы кайм. По предлагаемой в работе модели опациитизация сводится к двум процессам: разложению или взаимодействию амфибола с расплавом. По полученным данным инконгруэнтное плавление амфибола происходит по объему амфибола. Сохранение псевдоморфозы по амфиболу, претерпевшего плавление, из минеральных фаз и расплава на наш взгляд маловероятно, и возможно только в высокотемпературных щелочных эффузивах (Колосков и др., 2014). Основным критерием для выделения типа каймы является его изохимический или неизохимический по отношению к амфиболу состав. При декомпрессии, в случае пересечения солидуса и дегидратации, по амфиболу могут образовываться каймы смешанного типа.

ВЫВОДЫ

1. Устойчивость паргасита определяется тремя реакциями: инконгруэнтным плавлением, реакцией с кремнеземом расплава и дегидратацией.

2. Инконгруэнтное плавление паргасита связано с плавлением продуктов возможного разложения амфибола по изоплету воды, отвечающей содержанию воды в амфиболе, минуя фазу дегидратации.

3. Влияние активности кремнезема на ликвидус магматических амфиболов позволяет объяснить и предсказать некоторые особенности их кристаллизации. Все факторы, способствующие уменьшению активности кремнезема в расплаве, будут приводить к повышению температуры ликвидуса амфибола. Верно и обратное утверждение.

Авторы признательны д.г.м.н. А.Г. Симакину за обсуждение материалов статьи, Т.Н. Докиной, Н.А. Дрожжиной за проведение рентгеновского исследования образцов, д.г.м.н. А.В. Гирнису, д.г.м.н. А.Р. Котельникову, д.г.м.н. П.Ю. Плечову за справедливую критику и полезные рекомендации, позволившие значительно улучшить подачу материала, рецензентам ак.д.г.м.н. Л.Я. Арановичу, двум неизвестным рецензентам и научному редактору д.г.м.н. О.А. Луканину за полезные советы и конструктивные замечания, способствовавшие улучшению рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гиорсо М. С., Кармайкл И. С. Е. (1992) Моделирование магматических систем: петрологическое приложение. Термодинамическое моделирование в геологии (минералы, флюиды, расплавы) Ред.: Кармайкл И., Ойгстер Х. М.: Мир. 487–518.
- Жариков В. А. (1976) Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 420 с.
- Кадик А. А., Максимов А. П., Иванов Б. В. (1986) Физико-химические условия кристаллизации и генезис андезитов (на примере Ключевской группы вулканов). М.: Наука, 158 с.
- Колосков А. В., Ананьев В. В., Пузанков М. Ю. (2014) Амфибол в четвертичных гавайитах Кекукнайского вулканического массива (Камчатка) как показатель декомпрессионной эволюции расплавов повышенной щелочности. *Записки ВМО*. (2), 94–115.
- Нагаев Э. Л. (1992) Малые металлические частицы. *Успехи физических наук*. 162(9), 49–124.
- Плечов П. Ю., Цай А. Е., Щербаков В. Д., Дирксен О. В. (2008) Роговые обманки в андезитах извержения 30 марта 1956 г. вулкана Безьянный и условия их опациитизации. *Петрология*. 16(1), 21–37.
- Путилин Ю. М., Белякова Ю. А., Голенко В. П. (1987) Синтез минералов (асбест, слюда, гранат). М.: Недра. 256 с.
- Ходоровская Л. И., Аранович Л. Я. (2016) Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с флюидом H₂O–NaCl при 900°C, 500 МПа: к процессам плавления и массопереноса в гранулитовой фации. *Петрология*. 24(3), 235–254.
- Allen J. C., Boettcher A. L., Marland G. (1975) Amphiboles in andesite and basalt: I. Stability as a function of P–T–f_{O₂}. *Am. Mineral.*: *J. Earth Planetary Materials*. 60 (11–12), 1069–1085.
- Boyd F. R. (1959) Hydrothermal investigations of amphiboles. *Researches in geochem.* 1, 377–396.
- Browne, B. L., Gardner, J. E. (2006). The influence of magma ascent path on the texture, mineralogy, and formation of hornblende reaction rims. *Earth Planet. Sci. Lett.* 246(3–4), 161–176.
- Buckley V. J. E., Sparks R. S. J., Wood, B. J. (2006) Hornblende dehydration reactions during magma ascent at Soufrière Hills Volcano, Montserrat. *Contrib. Mineral. Petrol.* 151(2), 121–140.
- Buffat P., Borel J. P. (1976) Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*. 13(6), 2287–2298.
- Barboni, M., Bussy, F. (2013). Petrogenesis of magmatic albite granites associated to cogenetic A-type granites: Na-rich residual melt extraction from a partially crystallized A-type granite mush. *Lithos*. 177, 328–351.
- Cannon J. F. (1974). Behavior of the elements at high pressures. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 3(3), 781–824.
- De Angelis S. H., Larsen J., Coombs M., Dunn A., Hayden L. (2015) Amphibole reaction rims as a record of pre-eruptive magmatic heating: an experimental approach. *Earth Plan. Sci. Lett.* 426, 235–245.
- Della Ventura G., Hawthorne F. C., Robert J.-L., Delbove F., Welch M. F., Raudsepp M. (1999) Short-range order of cations in synthetic amphiboles along the richterite-pargasite join. *Eur. J. Mineral.* 11, 79–94.
- Ellis D. J., Thompson A. B. (1986) Subsolvus and partial melting reactions in the quartz-excess CaO + MgO + Al₂O₃ + SiO₂ + H₂O system under water-excess and water-deficient conditions to 10

- kb: some implications for the origin of peraluminous melts from mafic rocks. *J. Petrol.* **27**(1) 91–121.
- Eggler D. H. (1972) Amphibole stability in H₂O-undersaturated calc-alkaline melts. *Earth Plan. Sci. Lett.* **15**(1), 28–34.
- Frost D. J. (2006) The stability of hydrous mantle phases. *Rev. Mineral. Geochem.* **62**(1), 243–271.
- Garcia M. O., Jacobson S. S. (1979) Crystal clots, amphibole fractionation and the evolution of calc-alkaline magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* **69**(4), 319–327.
- Gilbert, M. C. (1966) Synthesis and stability relations of the hornblende ferropargasite. *Am. J. Sci.* **264**(9), 698–742.
- Gilbert M. C., Helz R. T., Popp R. K., Spear F. S. (1982) Experimental studies of amphibole stability. *Rev. Mineral.* **9B**, 229–353.
- Ghiorso, M. S., Sack, R. O. (1995). Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* **119**, 197–212.
- Green D. H., Ringwood A. E. (1967) The genesis of basaltic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* **15**, 103–190.
- Grove T. L., Elkins-Tanton L. T., Parman S. W., Chatterjee N., Müntener O., Gaetani G. A. (2003) Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends. *Contrib. Mineral. Petrol.* **145**(5), 515–533.
- Gupta A. K., Chattopadhyay S., Chattopadhyay B., Arima M. (2006) Experimental study of the system diopside-nepheline-sanidine at 0.1, 1 and 2 GPa [$P_{(H_2O)} = P_{(Total)}$]: Its significance in the genesis of alkali-rich basic and ultrabasic rocks. *Lithos.* **86**(1–2), 91–109.
- Jenkins D. M., Bozhilov K. N., Ishida K. (2003) Infrared and TEM characterization of amphiboles synthesized near the tremolite-pargasite join in the ternary system tremolite-pargasite-cummingtonite. *Am. Mineral.* **88**(7), 1104–1114.
- Johannes W. (1978) Melting of plagioclase in the system Ab–An–H₂O and Qz–Ab–An–H₂O at $P_{H_2O} = 5$ kbars, an equilibrium problem. *Contrib. Mineral. Petrol.* **66** (3), 295–303.
- Johannes W., Holtz F. (1996) Petrogenesis and Experimental Petrology of Granitic Rocks. Minerals and Rocks Series. Berlin: Springer-Verlag, 22, xiii + 335 p.
- Holloway J. R. (1973) The system pargasite–H₂O–CO₂: a model for melting of a hydrous mineral with a mixed-volatile fluid I. Experimental results to 8 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **37**(3), 651–666.
- Holtz F., Pichavant M., Barbey P., Johannes W. (1992) Effects of H₂O on liquidus phase relations in the haplogranite system at 2 and 5 kbar. *Am. Mineral.* **77**(11–12), 1223–1241.
- Kimura, M., Mikouchi, T., Suzuki, A., Miyahara, M., Ohtani, E., Goresy, A. E. (2009) Kushiroite, CaAlAlSiO₆: A new mineral of the pyroxene group from the ALH 85085 CH chondrite, and its genetic significance in refractory inclusions. *Am. Mineral.* **94**(10), 1479–1482.
- Kozu S., Yoshiki B. (1927) Die Dissoziationstemperatur von brauner Hornblende und ihre rasche Expansion bei dieser Temperatur. *Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser.* **3**(2), 7.
- Kuno H. (1950) Petrology of Hakone volcano and the adjacent areas, Japan. *Geol. Society of Am. Bull.* **61**(9), 957–1020.
- Krawczynski M. J., Grove T. L., Behrens H. (2012) Amphibole stability in primitive arc magmas: effects of temperature, H₂O content, and oxygen fugacity. *Contrib. Mineral. Petrol.* **164**, 317–319.
- Lafuente B., Downs R. T., Yang H., Stone N. (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: Highlights in Mineralogical Crystallography, Armbruster T., Danisi R. M., eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter. 1–30.
- Leake B. E., Woolley, A. R., Arps, C. E., Birch, W. D., Gilbert, M. C., Grice, J. D., Youzhi, G. (1997) Nomenclature of amphiboles; report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on new minerals and mineral names. *Mineral. Mag.* **61**(405), 295–310.
- Lykins R. W., Jenkins D. M. (1992) Experimental determination of pargasite stability relations in the presence of orthopyroxene. *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**(2), 405–413.
- Manning, C. E., Antignano, A., Lin, H. A. (2010). Premelting polymerization of crustal and mantle fluids, as indicated by the solubility of albite + paragonite + quartz in H₂O at 1 GPa and 350–620°C. *Earth Plan. Sci. Lett.* **292**(3–4), 325–336.
- Martin R. F. (2007) Amphiboles in the igneous environment. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* **67**(1), 323–358.
- Merrill R. B., Wyllie P. J. (1975) Kaersutite and kaersutite eclogite from Kakanui, New Zealand – water-excess and water-deficient melting to 30 kilobars. *Geol. Soc. Am. Bull.* **86**(4), 555–570.
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A. K., Ginzburg, I. V., Ross, M., Seifert, F. A., ... & Gottardi, G. (1988) Nomenclature of pyroxenes. *Miner. Mag.* **52**(367), 535–550.
- Murphy M. D., Sparks R. S. J., Barclay J., Carroll M. R., Brewer T. S. (2000) Remobilization of andesite magma by intrusion of mafic magma at the Soufriere Hills Volcano, Montserrat, West Indies. *J. Petrol.* **41**(1), 21–42.
- Mysen B. O., Virgo D., Popp R. K., Bertka C. M. (1998) The role of H₂O in Martian magmatic systems. *Am. Miner.* **83**(9–10), 942–946.
- Pati J. K., Arima M., Gupta A. K. (2000) Experimental study of the system diopside–albite–nepheline at $P_{(H_2O)} = P_{(Total)} = 2$ and 10 kbar and at $P_{(Total)} = 28$ kbar. *Can. Mineral.* **38**(5), 1177–1191.
- Rutherford M. J., Devine J. D. (2003) Magmatic conditions and magma ascent as indicated by hornblende phase equilibria and reactions in the 1995–2002 Soufriere Hills magma. *J. Petrol.* **44**(8), 1433–1453.
- Rutherford M. J., Hill P. M. (1993) Magma ascent rates from amphibole breakdown: an experimental study applied to the 1980–1986 Mount St. Helens eruptions. *J. Geophys. Research: Solid Earth.* **98**(B11), 19667–19685.
- Shaw, C. S., Eyzaguirre, J. (2000). Origin of megacrysts in the mafic alkaline lavas of the West Eifel volcanic field, Germany. *Lithos.* **50**(1–3), 75–95.
- Schairer J. F., Yoder H. S. (1960) The nature of residual liquids from crystallization, with data on the system nepheline–diopside–silica. *Am. J. Sci.* **258**, 273–283.
- Sharma A. (1996) Experimentally derived thermochemical data for pargasite and reinvestigation of its stability with quartz in the system Na₂O–CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O. *Contrib. Mineral. Petrol.* **125**(2), 263–275.
- Shmulovich, K., Graham, C., & Yardley, B. (2001). Quartz, albite and diopside solubilities in H₂O–NaCl and H₂O–CO₂ fluids at 0.5–0.9 GPa. *Contrib. Mineral. Petrol.* **141**, 95–108.
- Spear F. S. (1981) An experimental study of hornblende stability and compositional variability in amphibolite. *Am. J. Sci.* **281**(6), 697–734.

Thompson A. B. (1982) Dehydration melting of pelitic rocks and the generation of H₂O -undersaturated granitic liquids. *Am. J. Sci.* **282**(10), 1567–1595.

Wyllie P. J., Tuttle O. F. (1961) Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components; Part 2, The ef-

fects of NH₃ and HF, in addition to H₂O on the melting temperatures of albite and granite *Am. J. Sci.* **259**(2), 128–143.

Yoder H. S., Tilley C. E. (1962) Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems. *J. Petrol.* **3**(3), 342–532.

EXPERIMENTAL STUDY OF PARGASITE NaCa₂(Mg₄Al)[Si₆Al₂O₂₂](OH)₂ STABILITY AT $T = 1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ AND THE PRESSURE IS UP TO $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ kbar

V. N. Devyatova*, **A. N. Nekrasov**, **G. V. Bondarenko**

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences,
Akademika Osipyana str., 4, Moskovskaya oblast', Chernogolovka, 142432 Russia*

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

Received: June 6, 2023

Revised: September 26, 2023

Accepted: October 4, 2023

The paper presents materials on experimental study of pargasite stability. On the example of calcic amphibole, experimental modeling of the processes occurring in the conditions of volcanic hearth at pressures up to 5 kbar was carried out. The phase diagram of pargasite was clarified. The occurring reactions and their parameters are revealed. Based on the experimental data obtained, the stability of pargasite is controlled by three reactions. The first reaction takes place in the area of low water pressure less than 1 kbar – dehydration reaction: $Prg = Fo + Sp + Di + Ne + An + H_2O$. The second reaction takes place in the area of water pressure more than 1.2-1.5 kbar and temperature around 1100°C. Pargasite decomposition is controlled by incongruent melting: $Prg = Fo + Sp + \{Di + Ne + An\}^L + H_2O$. The third reaction takes place in the same pressure range as the previous one, but at lower temperatures ~1050 °C. This reaction determines the pargasite liquidus in the melt and is related to the interaction between the amphibole and the coexisting melt: $Prg + L = Fo + Sp + Di + \{Ne + Pl\}^L + H_2O$. Presumably, the activity of the melt silica a^{SiO_2} has the greatest impact on the pargasite liquidus.

Keywords: calcium amphiboles, pargasite, incongruent melting, reaction of amphibole with melt

УДК 552.311

КВАРЦЕВЫЕ ДИОРИТЫ ВОЛКОВСКОГО РУДОНОСНОГО МАССИВА (СРЕДНИЙ УРАЛ, РОССИЯ): U–Pb ВОЗРАСТ, Nd–Sr–Pb ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА, ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКИЕ И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

© 2024 г. Е. В. Аникина^{a,*}, Н. М. Кудряшов^b, Н. Г. Солошенко^a,
И. А. Русин^{a,**}, М. В. Червяковская^a

^aИнститут геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, ул. Академика Вонсовского,
15, г. Екатеринбург, 620110 Россия

^bГеологический институт КНЦ РАН, ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: td1963@live.ru

**e-mail: rusin@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 12.04.2023 г.

После доработки 27.06.2023 г.

Принята к публикации 18.09.2023 г.

Приводятся результаты U–Pb датирования, Nd–Sr–Pb изотопной систематики и геохимического изучения кварцевых диоритов, ассоциированных с рудоносными (Cu–Pd–Au–Ag) габбро Волковского массива, локализованного в пределах Платиноносного пояса Урала, у его восточной границы с силурийско-девонскими вулканогенными комплексами Тагильской мегазоны. Возраст кварцевых диоритов по данным U–Pb (TIMS) датирования 429 ± 9 млн лет, СКВО = 0.009. Sr–Nd–Pb изотопные характеристики ($\epsilon_{Nd}(T) = +5.5 \div +6.7$; $(^{87}Sr/^{86}Sr)_t = 0.70382–0.70392$; $^{206}Pb/^{204}Pb = 18.38–18.57$; $^{207}Pb/^{204}Pb = 15.56–15.58$; $^{208}Pb/^{204}Pb = 38.14–38.30$) указывают на ювенильный источник с модельным возрастом 570–760 млн лет. Полученные данные не выходят за пределы значений, характерных для базальтов энсиматических островных дуг. Геохимические особенности гранитоидов Волковского массива (низкая концентрация РЗЭ, дифференцированность их спектра ($La/Yb = 8–14$) при слабой положительной Eu-аномалии ($Eu/Eu^* = 0.9–1.4$)) согласуются с характеристиками расплавов, полученных в экспериментах по водному плавлению базитов в равновесии с амфибол-пироксеновым реститом. Аномальная концентрация стронция (более 1000 г/т) в кварцевых диоритах обусловлена высоким содержанием этого элемента в источнике. Таким источником могли служить наиболее ранние породы Платиноносного пояса Урала – оливиновые габбро и метаморфические породы их окружения. Одновозрастность кварцевых диоритов Волковского массива и монцонитоидов Кушвинского массива позволяет рассматривать эти породы как результат сближенного во времени плавления мантии и коры на завершающей стадии формирования Тагильской островодужной системы.

Ключевые слова: кварцевые диориты; U–Pb возраст; геохимия РЗЭ; Sr–Nd–Pb изотопные характеристики, Волковский массив, Платиноносный пояс Урала

DOI: 10.31857/S0016752524020045, EDN: KOZVQF

ВВЕДЕНИЕ

Волковский массив достаточно широко известен благодаря локализованному в габбро промышленному медь–железо–ванадиевому (с Pd, Au и Ag) и малосульфидному золото–палладиевому оруденению. Массив имеет длительную историю изучения, позволившую выявить основные черты его строения и состава слагающих его пород и руд. Чаще всего габбро и гранитоиды Волковского массива традиционно рассматриваются как единая дифференцированная серия (Кашин, 1948; Воро-

бьева и др., 1962; Штейнберг, Еремина, 1968; Полтавец, 2006; Ферштатер, 2013). Однако объем такой серии однозначно не определен. Остается неясной позиция ультрабазитов Южного блока Волковского массива, монцонитоидов, распространенных по его периферии и, наконец, кварцевых диоритов, образующих крупное тело в центре массива. Анализируя петрохимический состав пород, В.И. Маегов пришел к заключению о петрохимической дискретности слагающих массив оливиновых габбро, кварцевых диоритов и андезиновых монцогаббродиоритов и о принадлежности этих пород к самостоятельным

и, возможно, разновозрастным интрузиям (Маегов, 1999). Неопределенность сохраняется и в вопросах взаимосвязи рудообразования и магматизма. Большинство исследователей придерживается модели позднематического происхождения магнетитовых и медносульфидных руд (Фоминых, Клевцов, 1984; Полтавец и др., 2011). Не исключая происхождения пород массива в результате кристаллизационной дифференциации, Д.С. Штейнберг предположил, что текстурная полосчатость оливиновых габбро Центрального блока и согласные с полосчатостью участки мелкозернистых и крупнозернистых разностей одинакового состава (такситовые зоны) с титаномагнетитовой и медносульфидной вкрапленностью имеют метасоматическое происхождение (Штейнберг, Еремина, 1968). А.А. Ефимов считал, что широко проявленное в пределах Платиноносного пояса Урала преобразование “сухих” габброноритов в амфибол-, биотит- и кварцсодержащие диоритоподобные породы, формирование в них сульфидных руд волковского типа и внедрение плагиогранитов происходило синхронно (415 млн лет назад) и было обусловлено сменой тектонического сжатия в условиях гранулитовой фации низкого давления тектоническим растяжением, сопровождавшимся проникновением из глубинной зоны водного флюида и плагиогранитного расплава (Ефимов, 2006; Ефимов и др., 2010).

Дискуссионность многих вопросов петро- и рудогенеза Волковского массива определяет актуальность геохронологического и изотопно-геохимического изучения слагающих его пород. Изложенные в настоящей работе результаты U–Pb датирования (TIMS) и впервые полученные данные о микроэлементном и изотопном (Nd–Sr–Pb) составе кварцевых диоритов Волковского массива позволяют прояснить некоторые вопросы их петрогенезиса, а также дополнить существующие представления о гранитообразовании в пределах Платиноносного пояса Урала.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследований использован керновый материал поискового бурения на Волковском месторождении (коллекция каменного материала А.А. Ефимова) и на Баронском рудопоявлении. При подготовке статьи использовано около 60 авторских анализов пород.

Определение элементов-примесей проведено методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме на анализаторе ELAN9000 по стандартной методике (ЦКП “Геоаналитик”, ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, аналитики Н.В. Чердниченко, Л.К. Дерюгина, Д.В. Киселева). Состав пород определялся рентгенофлуоресцентным

методом на СРМ-18 и EDX-900 HS (ЦКП “Геоаналитик”, ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, аналитики Н.П. Горбунова и Л.А. Татарина).

Измерения изотопных отношений Sm–Nd и Rb–Sr выполнялись на термо-ионизационном масс-спектрометре TritonPlus (ThermoFinnigan) (ЦКП “Геоаналитик”, ИГГ УрО РАН, Екатеринбург). Чувствительность по ^{142}Nd и ^{152}Sm составляла 16 и 14 V/ppm, соответственно. Чувствительность по ^{88}Sr составляла порядка 30 V/ppm. Среднее значение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в стандарте J-Ndi-1 за период измерений составило 0.512104 ± 0.000007 (2σ , $n = 6$), а среднее значение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стандарте NIST SRM 987 составило 0.710257 ± 0.000013 (2σ , $n = 5$). Изотопные отношения нормализованы по экспоненциальному закону по отношению $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.241572$ для неодима, $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.3752$ для стронция, соответственно. Погрешность определения отношений $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$, рассчитанные по результатам регулярного анализа стандартных образцов AGV-2 и BHVO-2, составили 0.3 и 1% (2σ), соответственно. Погрешность определения концентраций элементов Rb и Sr, полученную аналогичным образом, составила 1% для Sm и Nd и 2% и 3% для Rb и Sr, соответственно (2σ).

Локальный анализ микроэлементного состава циркона выполнен на квадрупольном масс-спектрометре NexION300S (PerkinElmer) с приставкой для лазерной абляции NWR213 (ESI) (ЦКП “Геоаналитик”, ИГГ УрО РАН, Екатеринбург). Для определения микроэлементного состава использовался внутренний стандарт SiO_2 , в качестве внешнего первичного стандарта использовано стандартное стекло NISTSRM 610, в качестве вторичного – стандартное стекло NISTSRM 612.

Дооснащение и комплексное развитие ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680.

U–Pb изотопная система анализировалась с использованием разложения и химического выделения U и Pb (TIMS). Разложение и химическое выделение Pb и U для проведения U–Pb (TIMS) изотопных исследований проведено по методике Т. Кроу (Krogh, 1973). Уровень холостого опыта за период исследования не превышал 80 пг для Pb и 40 пг для U. Координаты точек и параметры изохрон рассчитывали по программам “PbDAT” (Ludwig, 1991) и “ISOPLOT” (Ludwig, 1999). Определения изотопного состава Pb и U выполнены на масс-спектрометрах МИ-1201-T и Finnigan MAT-262 (RPQ) (ГИ КНЦ РАН, г. Апатиты) в статическом режиме или с помощью электронного умножителя. Все изотопные отношения исправлены на масс-фракционирование, полученное при изучении параллельных анализов стандартов

SRM-981 и SRM-982, $0.18 \pm 0.06\%$ для МИ-1201-T и $0.12 \pm 0.04\%$ для Finnigan MAT-262 (RPQ). Аналитические погрешности в U-Pb отношениях составляли 0.5%. Поправки на обычный свинец введены в соответствии с модельными величинами (Stacey, Kramers, 1975). Все ошибки приведены на уровне 2σ .

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОЛКОВСКОГО МАССИВА

Волковский массив находится на северном продолжении крупного, сложно построенного Тагило–Баранчинского габбрового плутона (рис. 1), совмещающего в себе дунит–клинопироксенит–габбровую и габбровую (габброноритовую) серии (Ферштатер, 2013). В западном экзоконтакте Тагило–Баранчинского массива залегают аповулканогенные гнейсы и амфиболиты. По составу породы достаточно разнородны. Они относятся как к толейтовой, так и к известково–щелочной серии, обладают островодужными, рифтовыми и океаническими геохимическими характеристиками, а их природа и возраст являются предметом дискуссии (Смирнов, 2006; Петров, 2006; Пучков, 2010). На востоке в соприкосновение с габбро Тагило–Баранчинского массива приходят вулканы Тагильской вулканической зоны (ТВЗ). (Каретин, 2000; Язева, Бочкарев, 2003; Десятниченко и др., 2005; Смирнов и др., 2008).

Гранитоиды образуют цепь небольших тел вдоль восточной границы массива (рис. 1). В пределах этой гранитоидной полосы малокальциевые тоналиты и плагиограниты в направлении с юга на север сменяются монцодиоритами и сиенитами, с которыми связано промышленное скарново-магнетитовое оруденение (Ферштатер, 1984, 2013; Холоднов и др., 2021). Так же в пределах Тагило–Баранчинского массива были выявлены и детально описаны породы плагиоклазит-плагиогранитной серии, впоследствии установленные во многих массивах Платиноносного пояса Урала в виде небольших интрузий плагиогранитного состава, брекчий и жильных штокерков (Ферштатер, 1984, 2013; Ефимов, 2003; Попов, Никифорова, 2004). Характерная особенность состава этих пород состоит в высоком содержании алюминия (18–24 мас. % в разностях с содержанием $\text{SiO}_2 = 56\text{--}68$ мас. %) и стронция (860–1650 г/т), а также в низком содержании калия (менее 0.5 мас. % K_2O , иттрия (2–6 г/т) и редкоземельных элементов (сумма РЗЭ менее 30 г/т).

В строении Волковского массива принято выделять три самостоятельных габбровых блока – Центральный, Западный и Южный (рис. 1). Габбровые блоки имеют собственную концентрически-зональную структуру с центриклинальным падением элементов полосчатости (Фоминых, Клевцов, 1984). Согласно данным геологического картирова-

ния (Государственная геологическая карта..., 2006 и др.) Западный блок сложен преимущественно габброноритами, а в Центральном и Южном блоке преобладают анортитовые и битовнитовые оливиновые и оливинсодержащие габбро, характерная особенность состава которых состоит в аномально высоком содержании фосфора (табл. 1, рис. 2, 3). В Южном блоке габбро содержат тела оливинитов и клинопироксенитов. С этими породами связаны малотитанистые магнетитовые руды (Штейнберг, Фоминых, 1968) и Au–Pd минерализация (Золов и др., 2001; Zaccarini et al., 2004; Аникина и др., 2004). В Центральном блоке габбро более железистые, с более высоким содержанием щелочей (рис. 2). Среди текстурно однородных оливиновых габбро с офитовой структурой присутствуют участки, сложенные крупнозернистыми до пегматоидных и мелкозернистыми разновидностями с неравномерным распределением плагиоклаза и темноцветных минералов. С такими участками (такситовыми зонами) связано магнетитовое и медносульфидное оруденение (Штейнберг, Еремина, 1968; Полтавец и др., 2011). На северо-востоке Центрального блока оливиновые габбро контактируют с монцогаббро и монцодиоритами. Структура пород в контакте с оливиновыми габбро гранобластовая, иногда роговиковая. На удалении от контакта – офитовая. Это умеренно- и высококальциевые лабрадор-андезиновые ($\text{An}_{60\text{--}40}$), двупироксеновые породы, не отличающиеся по железистости от оливиновых габбро (табл. 1, рис. 2, 3).

Кварцевые диориты образуют изометричное тело, отчетливо выделяющееся на фоне габбрового окружения на гравиметрических картах локальным минимумом, а на картах магнитных аномалий – пониженными значениями интенсивности магнитного поля и изменением морфологии изолиний. Падение западного и восточного контакта гранитоидов с оливиновыми габбро юго-западное, на севере они погружаются под габбро. В северном экзоконтакте кварц-диоритовой интрузии габбро интенсивно амфиболизованы, а плагиоклаз в них приобретает лабрадор-андезиновый ($\text{An}_{70\text{--}50}$) состав (табл. 1, рис. 2, 3). В пользу интрузивного внедрения кварцевых диоритов свидетельствуют эруптивные брекчии, описанные в западном и южном контакте с габбро (Маегов, 1999), а также пересечение гранитоидами полосчатости габбро в районе Волковского месторождения (Воробьева и др., 1962).

СОСТАВ И ВОЗРАСТ КВАРЦЕВЫХ ДИОРИТОВ

Кварцевые диориты это – биотит–роговообманковые породы, массивные, преимущественно средне-крупнозернистые. Структура гипидиоморфнозернистая, иногда субофитовая за счет

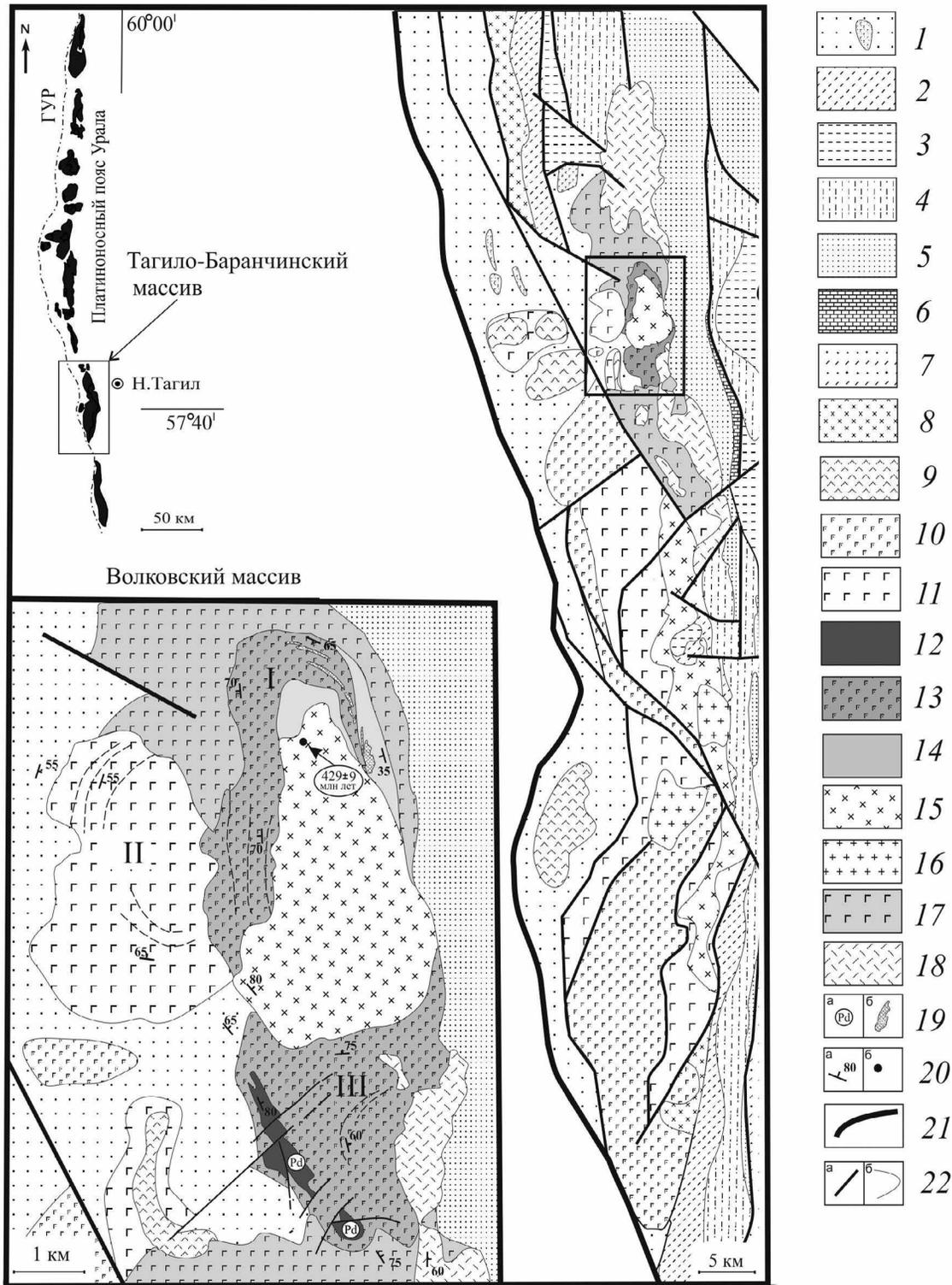


Рис. 1. Схема геологического строения Тагило-Баранчинского массива. Составлена с использованием материалов Государственной геологической карты Российской Федерации (масштаб 1:1000000, (2015), серия Уральская, лист О-40 – Пермь), Государственной геологической карты (масштаб 1:200000, (1999), серия Уральская, лист О-40 –XVIII) и Геологической карты Баронской площади (2005), масштаб 1:25000. Условные обозначения. Континентально-рифтовые, батияльные и субокеанические отложения западного склона Урала: 1 – металавы и метатUFFы базальтов толеитовой и щелочной серии с телами офиолитовых метагббро и долеритов, метапелиты и углеродистые сланцы (выйская свита, средний-поздний ордовик (?)). Островодужные комплексы Тагильской вулканоген-

ной зоны восточного склона Урала: 2 – толеитовые и известково-щелочные базальты и риолиты шемурской свиты (поздний ордовик- ранний лландовери), 3 – К-На известково-щелочные базальты, андезиты, дациты и риолиты павдинской свиты (лландовери - ранний венлок), 4 – калиевые известково-щелочные базальты и андезибазальты (Именновский комплекс) и калиевые известково-щелочные и субщелочные базальты, андезибазальты и андезиты (Гороблагодатский комплекс) именованной свиты (поздний венлок- пржидолий), 5 – трахиандезиты, трахиты, трахибазальты туринской свиты (пржидолий – локхов), 6 – туфоконгломераты, туфопесчаники, кремнистые туффиты, известняки с прослоями пепловых туфов, углисто-кремнистые алевролиты перевозской свиты (ранний девон), 7 – туфопесчаники, туфоалевролиты, кремнистые сланцы тальтийской свиты (средний девон). Магматические комплексы: Арбатский (O3-S1?) (8 – диориты, кварцевые диориты, плагиограниты низкостронциевые); Качканарский (O3?) (9 – дуниты, верлиты, клинопироксениты; 10 – оливиновые габбро); Тагило-кытлымский (S1) (11 – габбронориты, габбро); Волковский (S2?) (12 – клинопироксениты, оливиниты; 13 – габбро оливиновые; 14 – габбро); Северорудничный (S3-4?) (15 – диориты, кварцевые диориты; 16 – гранодиориты, граниты); Кушвинский (S4-D1?) (17 – монцогаббро; 18 – сиениты). 19 – Pd-рудопоявления (а) и медь-железо-ванадиевые руды (б); 20 – плоскостная ориентировка минералов, полосчатость (а) и место отбора пробы на определение возраста (б); 21 – Главный Уральский разлом; 22 – геологические границы тектонические (а) и нормальные (б). Римскими цифрами обозначены блоки в структуре Волковского массива: I – Центральный, II – Западный, III – Южный.

Таблица 1. Содержание петрогенных (мас. %) и редких (г/т) элементов в породах Волковского массива

Компонент	26567	25671	26574	26587	26533	22467	5п-70	22099	ПЕ589
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	58.35	60.29	62.13	69.40	44.65	40.61	37.95	47.09	39.96
TiO ₂	0.67	0.56	0.54	0.38	0.83	0.62	1.057	1.44	0.895
Al ₂ O ₃	16.81	17.25	16.95	14.61	14.90	23.38	18.12	16.97	14.01
FeO _{общ.}	6.29	5.88	5.30	2.76	13.83	9.65	12.75	10.98	10.17
MnO	0.12	0.09	0.10	0.03	0.19	0.10	0.17	0.29	0.11
MgO	2.72	2.36	2.30	1.23	7.77	6.36	7.28	5.01	8.49
CaO	5.99	5.65	5.52	4.66	11.05	14.68	15.40	9.85	21.49
Na ₂ O	4.47	4.18	4.43	5.70	2.17	1.48	1.31	3.35	0.80
K ₂ O	1.56	1.61	1.03	0.17	0.68	0.25	0.24	1.20	0.07
P ₂ O ₅	0.49	0.33	0.32	0.18	0.32	0.56	1.62	1.23	2.70
ппп	2.1	1.7	1.0	0.9	2.20	1.30	3.00	1.60	0.9
сумма	99.57	100.28	99.62	100.01	98.60	98.99	98.90	99.01	99.60
Rb	19*	18.6	9.91**	9*	15*	16	4	16.5**	1
Sr	1151	1285	1139	1200	993	1910	1200	2259	2484
Ba	400	638	433	180	178	118	80	525	55
V	279	273	223	90	572	436	700	613	577
Cr	0.5	2	4	1	17	1	28	10	4
Ni	4	3	5	4	19	19	8	8	18
Cu	234	116	59	8	146	2487	5000	136	880
Y	10	7	7	10	8	5	9	32	7
Nb	2	1.9	1.8	4	0.6	0.2	0.2	2	0.2
Zr	23	19	17	130	12	4	4	12	5
Hf	0.81	0.81	0.61	1.7	0.44	0.19	–	0.58	0.35
Pb	2.2	2.7	1.8	2.1	0.9	0.5	0.4	1.6	0.9

Таблица 1. Окончание

Компонент	26567	25671	26574	26587	26533	22467	5п-70	22099	ПЕ589
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Th	1	0.6	0.6	2.2	0.4	0.1	0.1	0.9	0.2
U	0.37	0.41	0.25	0.7	0.14	0.05	0.05	0.29	0.08
La	6	7	8	7	4	3	5	22	7
Ce	14	16	16	14	8	6	11	51	21
Pr	1.9	2.2	2.1	1.6	1.2	0.9	1.6	7.4	3.5
Nd	9	9	8	7	6	5	8	35	20
Sm	2.2	2.1	1.8	1.5	1.7	1.2	2.1	8.5	5.3
Eu	0.8	0.7	0.6	0.5	0.6	0.6	0.7	2.5	1.7
Gd	2.2	1.8	1.7	1.8	1.8	1.2	2.5	8.2	4.7
Tb	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.9	0.5
Dy	1.6	1.3	1.1	1.1	1.3	0.8	1.3	5.2	2.4
Ho	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.1	0.24	0.9	0.3
Er	0.9	0.7	0.6	0.7	0.7	0.4	0.6	2.5	0.7
Tm	0.13	0.09	0.09	0.11	0.10	0.05	0.07	0.33	0.09
Yb	0.8	0.7	0.6	0.8	0.7	0.3	0.4	1.9	0.4
Lu	0.12	0.09	0.09	0.13	0.10	0.04	0.05	0.29	0.06
La/Yb	8	10	14	9	6	9	12	11	15
Sr/Y	112	176	156	120	118	423	133	70	332
Eu/Eu*	1.08	1.07	1.14	0.9	1.05	1.4	0.93	0.9	1.02
сумма РЗЭ	41	43	43	36	27	19	33	148	69
f	0.70	0.64	0.70	0.69	0.64	0.60	0.64	0.69	0.38

Примечания. В таблице приведены частные анализы горных пород. Центральный блок: 1–3 – кварцевый диорит, 4 – плагиогранит, 5 – габбро лабрадорное, 6, 7 – габбро оливинное, 8 – монцогаббро; Южный блок: 9 – габбро оливинное. * по данным рентгено-флуоресцентного анализа; ** по данным анализа на многоколлекторном масс-спектрометре Triton Plus; $f = \text{FeO}_{\text{общ}} / (\text{MgO} + \text{FeO}_{\text{общ}})$; $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eun} / ((\text{Smn} + \text{Gdn}) / 2)$.

отчетливо ксеноморфного кварца и калиевого полевого шпата. Плагиоклаз образует зональные призматические кристаллы (ядро An_{40} – кайма An_{25}). Биотит ($\# \text{Fe} = 40\text{--}45$; 4–5 мас.% TiO_2) отчетливо ксеноморфен по отношению к плагиоклазу. Главный темноцветный минерал – Mg-горнблендит ($\# \text{Fe} = 35\text{--}36$; 0.9–1.5 мас.% TiO_2 ; 5–8 мас.% Al_2O_3) образует неправильные зерна с извилистыми границами, в отдельных случаях – призматические кристаллы с идиоморфными сечениями. Кварц (10–20%) и калиевый полевой шпат (2–10%) находятся в интерстициальной позиции по отношению к плагиоклазу. Магнетит (0.3–2.0 мас.% TiO_2 ; 0.7–1.5 вес.% V_2O_5) в сростаниях с ильменитом (до 10 мас.% MnO) образует интерстициальные скопления неправильных зерен в тесной ассоциации с биотитом и амфиболом. Апатит (1–1.4 мас.% Cl; 1.5–2.0 мас.% F; 0.1 мас.% SO_3) присутствует по-

всеместно в виде мелких идиоморфных включений в плагиоклазе, биотите, амфиболе, калиевом полево-м шпате и кварце, а также в сростаниях с интерстициальным магнетитом и ильменитом.

По составу это низко- и умереннокалиевые (0.4–1.63 мас.% K_2O) породы известково-щелочного ряда. Индекс железистости по (Frost et al., 2001) составляет $\text{FeO}_{\text{общ}} / (\text{FeO}_{\text{общ}} + \text{MgO}) = 0.59\text{--}0.71$ (табл. 1, рис. 2). По соотношению нормативного альбита (51–56% *Ab*), анортита (30–34% *An*) и ортоклаза (14–15% *Or*) в калиевой части порода соответствует тоналиту (O'Connor, 1965).

Параметры кристаллизации кварцевых диоритов по амфибол-плагиоклазовому термобарометру (Holland, Blundy, 1994) $T = 700\text{--}650^\circ\text{C}$, $P = 2\text{--}3$ кбар и по биотиту (Henry et al., 2005) $T = 700\text{--}650^\circ\text{C}$. Незначительные вторичные преобразования

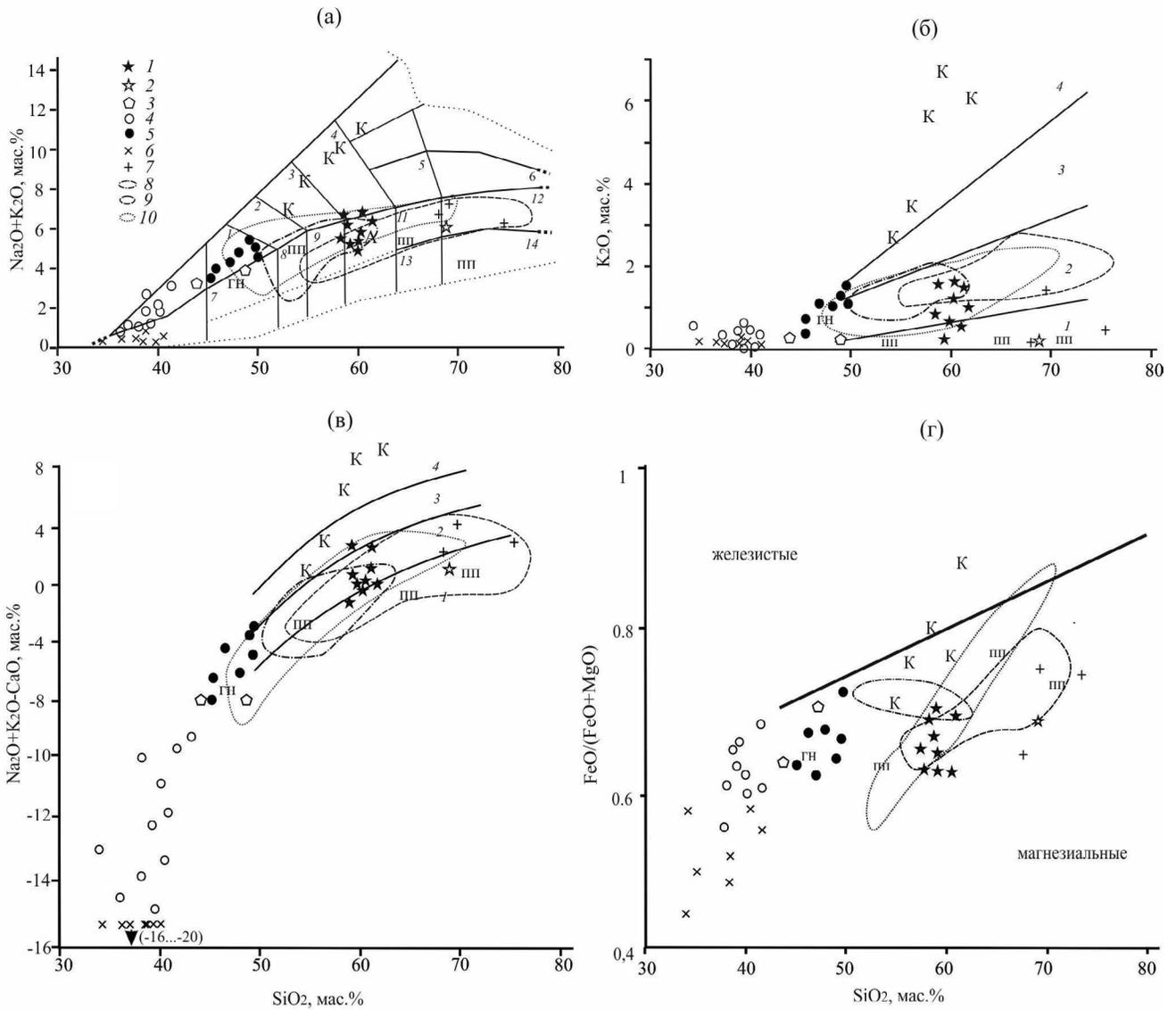


Рис. 2. Диаграммы $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (TAS) (Петрографический..., 2008) (а), $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (Peccerillo, Taylor, 1976) (б), $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-\text{CaO} - \text{SiO}_2$ (Frost et al., 2001) (в) и $\text{FeO}_{\text{общ}}/(\text{FeO}_{\text{общ}}+\text{MgO}) - \text{SiO}_2$ (Frost et al., 2001) (г) для пород Волковского массива и гранитоидов Платиноносного пояса Урала. 1–5 – Волковский массив, Центральный блок: 1 – кварцевый диорит, 2 – плагиогранит, 3 – габбро лабрадорное, 4 – габбро оливиновое, 5 – монцогаббро. 6, 7 – Волковский массив, Южный блок: 6 – габбро оливиновое, 7 – гранитоиды жильные. 8–10 – гранитоиды Платиноносного пояса Урала: 8 – диориты массивов Денежкин Камень и Кумба, 9 – тоналиты и плагиограниты Тагило-Баранчинского и Сертыньинского массива, 10 – габбро и тоналиты Талтминского массива. Буквами обозначены составы пород: К – Кушвинского монцодиорит-сиенитового массива, ПП – Черноисточинского плагиогранитного массива, ГН – габбронориты Кумбы. 8 – по (Ефимов и др., 2010), 9, К, ПП, ГН – по (Ферштатер и др., 1984; Ферштатер, 2013), 9, 10 – по (Бочкарев, 1990; Шмелев, 2005). Арабскими цифрами обозначены поля составов: (а) монцогаббро (1), монцогаббродиорита (2), монцодиорита (3), монцонита (4), граносиенита (5), умеренно-щелочного гранита (6), габбро (7), габбродиорита (8), диорита (9), кварцевого диорита (10), гранодиорита (11), гранита (12), низкощелочного гранодиорита (13), низкощелочного гранита (14); (б) низко-К толеитовой серии (1), умеренно-К известково-щелочной серии (2), высоко-К известково-щелочной серии (3), субщелочной (шошонитовой) серии (4); (в) известковой серии (1), известково-щелочной серии (2), щелочно-известковой серии (3), щелочной серии (4).

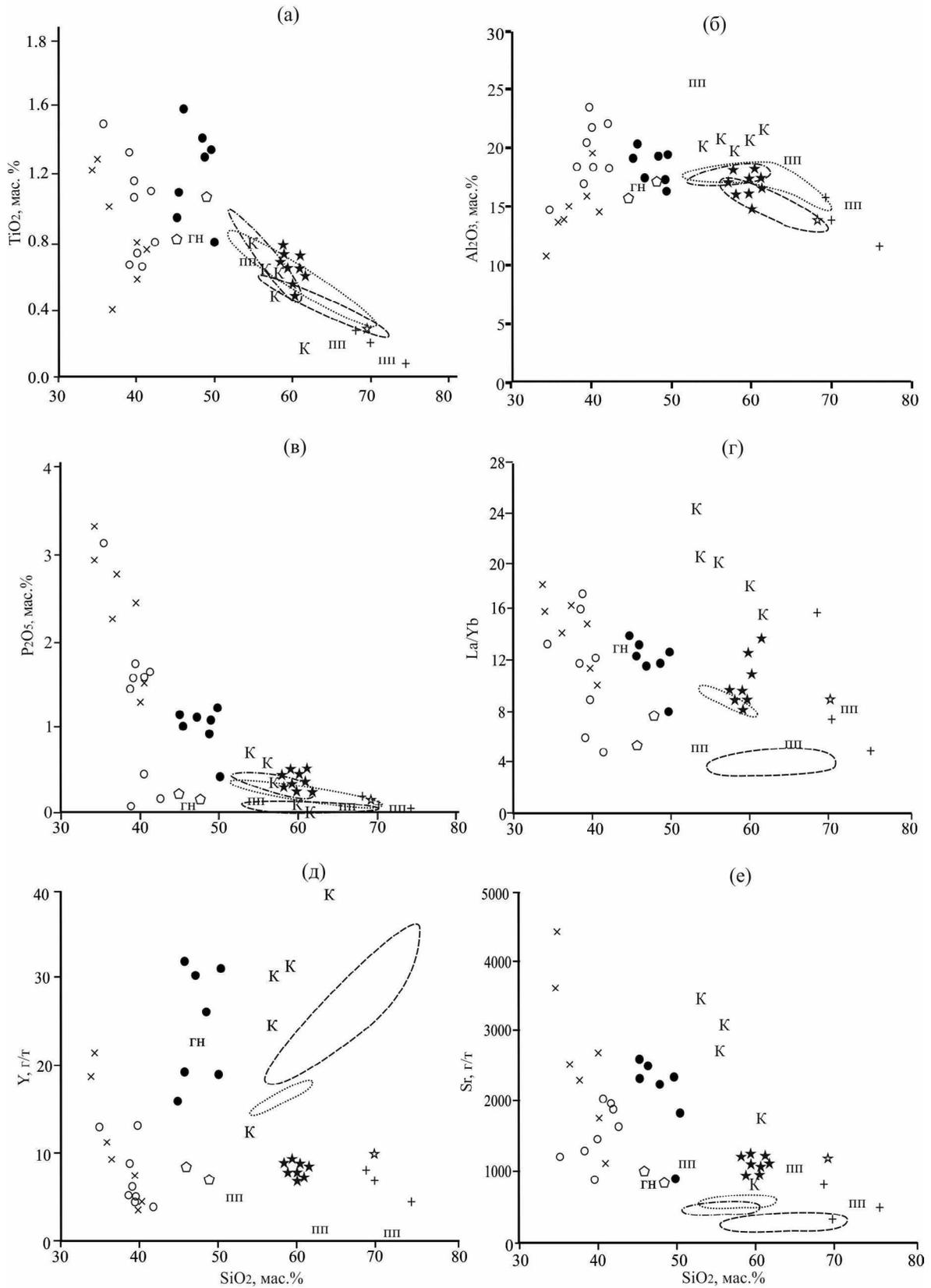


Рис. 3. Вариационные диаграммы для пород Волковского массива и объектов сравнения. Условные обозначения как на рис. 2.

(зеленосланцевая фация) выражены в хлоритизации биотита, развитии актинолита по амфиболу, альбитизации калишпата и плагиоклаза.

Плагиограниты (табл. 1, рис. 2, 3) присутствуют в резко подчиненном количестве и наблюдались нами только в керне скважин. Фрагментарность наблюдений не позволяет надежно оценить их геологические взаимоотношения с кварцевыми диоритами. По составу породы различаются количеством феррического компонента и содержанием кварца. Калиевый полевой шпат в плагиогранитах отсутствует.

Для определения возраста из кривой пробы слабо измененных кварцевых диоритов весом 10 кг,

обработанной по стандартной методике, было выделено около 50 мг циркона крупностью 50–200 мкм. Акцессорный циркон представлен прозрачными, розоватого цвета, дипирамидально-призматическими трещиноватыми обломками кристаллов. Характерно присутствие включений кварца, калиевого полевого шпата, альбита, апатита, хлорита, эпидота и торита. В катодных лучах отчетливо проявлена эвгедральная зональность (рис. 4).

Места измерения микроэлементного состава обозначены залитыми кругами. Номера изображений на рисунке соответствуют номерам анализов в табл. 2.

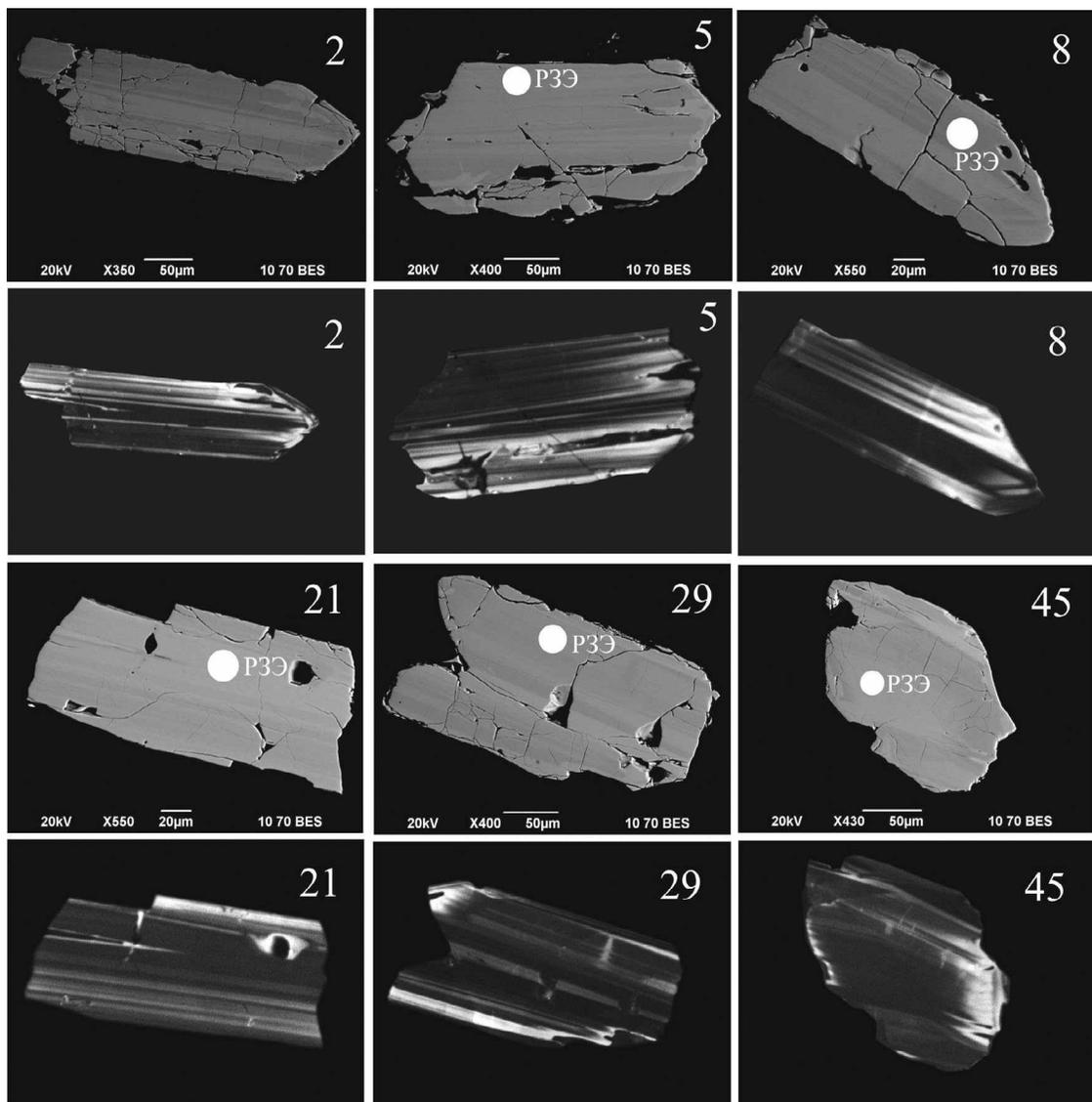


Рис. 4. Морфология и внутреннее строение кристаллов циркона из кварцевого диорита (проба 26561). Фото в обратно рассеянных электронах (BSE) выполнены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV. Катодолуминесцентные изображения циркона получены на микроанализаторе Cameca SX 100.

По данным локального анализа микроэлементного состава (табл. 2) циркон имеет высокие значения $\text{Th}/\text{U} = 0.7\text{--}1.3$ и $\text{Zr}/\text{Hf} = 61\text{--}68$. Спектр распределения РЗЭ дифференцированный, с хорошо выраженной положительной Ce-аномалией и отрицательной Eu-аномалией (рис. 5). Циркон обладает морфологическими и геохимическими признаками, подтверждающими его магматическое происхождение.

Для проведения U–Pb (TIMS) изотопных исследований были использованы четыре навески кристаллов циркона, отобранные из размерных фракций, содержащих наименьшее количество включений. Аналитические точки изотопного состава циркона всех фракций располагаются на дискордии, рассчитанный возраст которых по верхнему пересечению с конкордией составил 429 ± 9 млн лет, СКВО = 0.009 (табл. 3, рис. 6). Нижнее пересечение отражает современные потери свинца.

Таблица 2. Микроэлементный состав циркона из кварцевого диорита Волковского массива, г/т

Компоненты	26561-5	26561-8	26561-21	26561-29	26561-45
Sc	500.3	498.1	536.3	509.2	597.7
Ti	3.0	3.6	н.о.	4.4	4.4
Y	1468.9	1041.4	3050.0	1256.4	2282.3
Zr	784786.6	854581.1	745690.3	765447.0	761460.6
Nb	0.6	0.5	1.3	0.8	1.1
La	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ce	4.6	3.3	11.0	3.5	7.0
Pr	0.1	0.0	0.3	0.0	0.1
Nd	2.2	1.3	6.0	0.9	1.3
Sm	5.4	2.9	13.1	2.3	3.8
Eu	1.8	1.2	5.8	1.0	1.3
Gd	25.4	16.0	74.3	14.3	23.6
Tb	9.6	5.7	21.0	5.6	11.4
Dy	112.4	79.7	266.1	84.9	150.7
Ho	47.2	33.1	99.2	38.0	68.1
Er	239.5	162.5	473.6	195.7	369.6
Tm	62.1	41.1	116.1	54.8	93.6
Yb	665.4	462.8	1236.9	627.3	1027.4
Lu	151.5	107.7	252.7	154.5	241.8
Hf	12412.2	14010.9	11045.5	11311.3	11192.5
Ta	0.2	0.3	0.3	0.2	0.4
Th	185.2	115.8	485.5	184.3	414.9
U	220.1	152.5	408.6	230.5	437.4
Th/U	0.8	0.8	1.2	0.8	0.9
Zr/Hf	63.2	61.0	67.5	67.7	68.0
U/Yb	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4
U/Y	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
сумма РЗЭ	1327.1	917.4	2576.1	1182.8	1999.6

Примечания. Номера анализов соответствуют номерам зерен на рис. 4.

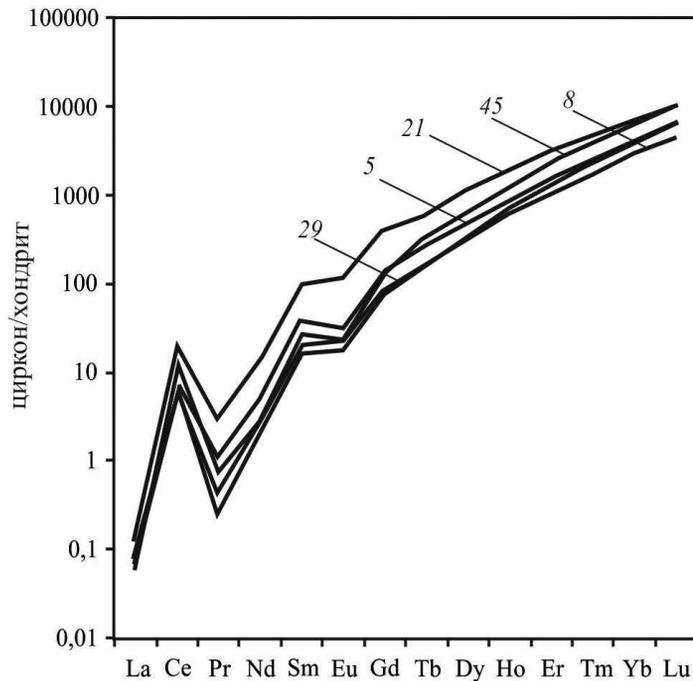


Рис. 5. Нормированное к хондриту распределение РЗЭв цирконе (проба 26561). Номера графиков соответствуют номерам зерен на рис. 4 и номерам анализов в табл. 2.

Таблица 3. U–Pb изотопные данные (TIMS) для циркона из кварцевого диорита Волковского массива

№ обр.	Размер фракции, м навеска, мг	Содержание, мкг/г		Изотопные отношения					Rho	Возраст, млн лет		
		Pb	U	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}^*$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^*$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^*$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
K-26561/1	-100+70, 0.5	19.6	219	269	0.10933±10	0.3467±2	0.067690±20	0.5171±45	0.42	422.2±1.2	423.2±3.4	428.6± 3.0
K-26561/2	-100, 0.6	17.7	235	684	0.07642±8	0.2571±3	0.066078±20	0.5049±65	0.51	412.5±1.2	415.0±5.4	429.1± 5.1
K-26561/3	+100, 0.5	18.5	242	556	0.08128±8	0.2825±3	0.065489±20	0.5004±75	0.52	408.9±1.2	411.9± 8.6	428.9± 8.1
K-26561/4	-70, 0.6	16.5	220	402	0.09128±9	0.3025±3	0.061815±18	0.4721±71	0.57	386.7±1.2	208.5±5.9	428.1± 5.1

*Значения исправлены на масс-фракционирование, холостое загрязнение и обыкновенный свинец по модели Стейси-Крампера (Stacey, Kratgers, 1975). Погрешности соответствуют последним значащим цифрам после запятой.

Sm–Nd, Rb–Sr и Pb–Pb изотопные отношения в трех пробах кварцевых диоритов составили: $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_t = 0.512363–0.512425$; $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t = 0.70382–0.70392$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.38–18.57$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.56–15.58$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.14–38.30$ (табл. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По геологической позиции кварцевые диориты Волковского массива представляют собой аналог гранитоидов среднего состава массивов Денежкин Камень и Кумба, расположенных в северной ча-

сти Платиноносного пояса Урала (Воробьева и др., 1962; Ефимов, 2006). Во всех трех случаях гранитоиды локализованы в окружении габброидов, при этом диориты и габбро практически не различаются по железистости, содержанию калия и РЗЭ (рис. 2, 7), что противоречит представлениям об образовании этих пород в результате кристаллизационной дифференциации. Наиболее вероятно их образование из разных источников.

По содержанию петрогенных компонентов кварцевые диориты Волковского массива близки ма-

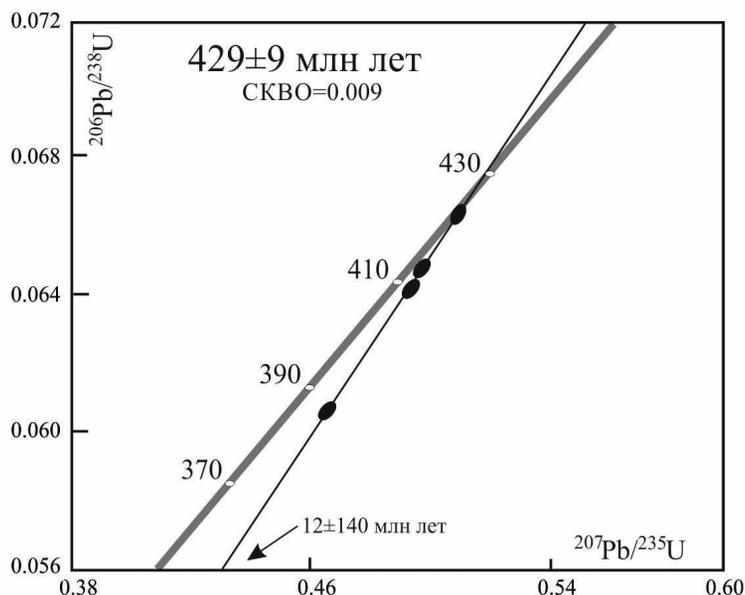


Рис. 6. Диаграмма с конкордией для кварцевого диорита Волковского массива. Аналитические данные U–Pb (ID TIMS), погрешности на уровне 2σ.

Таблица 4. Sr–Nd–Pb изотопный состав кварцевых диоритов Волковского массива

Параметры	26561	26574	22027
Rb, г/т	19.97	9.91	19.77
Sr, г/т	1423	1178	1321
⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	0.04059±0.00041	0.02432±0.00024	0.04330±0.00043
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.70417±0.00001	0.70399±0.00001	0.70408±0.00001
(⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr) _t	0.70392	0.70384	0.70382
εSr(T)	−1.01	−2.20	−2.49
Sm, г/т	2.99	2.53	3.25
Nd, г/т	12.3	12.2	13.27
¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	0.1465±0.0004	0.1251±0.0004	0.1480±0.0004
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	0.512800±0.000010	0.512777±0.000005	0.512780±0.000020
(¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd) _t	0.512387	0.512425	0.512363
εNd(T)	5.92	6.65	5.45
T(Nd)DM	0.70	0.57	0.76
T(Nd)DM2st	0.65	0.58	0.70
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	38.214±0.003	38.144±0.005	38.296±0.004
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	15.581±0.001	15.569±0.002	15.582±0.001
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	18.431±0.001	18.384±0.002	18.572±0.002

Примечания. Начальные изотопные отношения и εSr(T), εNd(T) рассчитаны на возраст 430 млн лет. Модельный возраст в млрд лет.

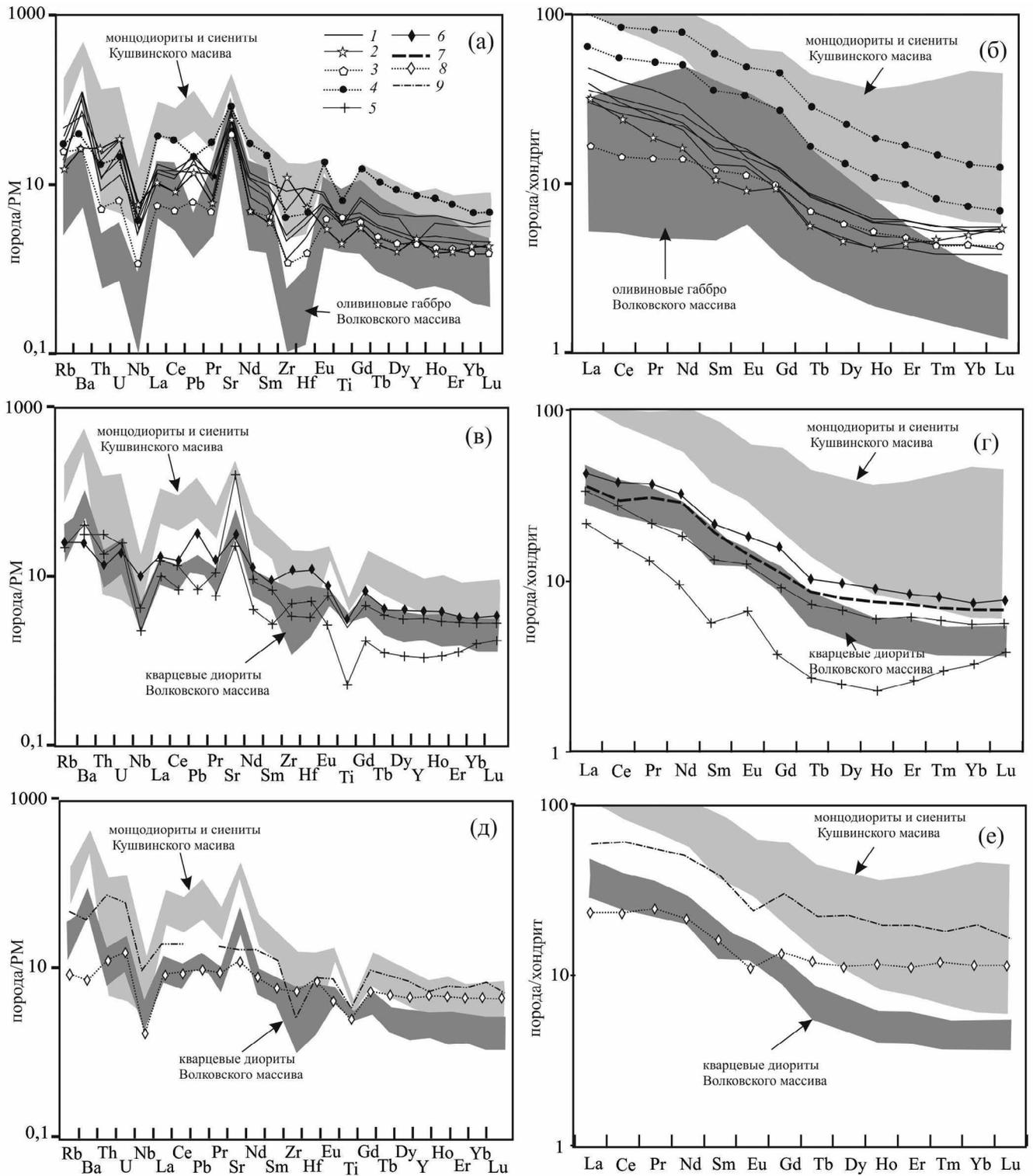


Рис. 7. Распределение нормированных (McDonough & Sun, 1995) к примитивной мантии (PM) (а, в, д) и хондриту (б, г, е) редких и редкоземельных элементов в породах Волковского массива и в гранитоидах объектов сравнения. Условные обозначения: (а, б) – Волковский массив: кварцевый диорит (1); плагиогранит (2); габбро лабрадорное (3); монцогаббро (4). (в, г) – жильный плагиогранит Южного блока Волковского массива (5); кварцевый диорит Талтминского массива (6), диорит массива Денежкин Камень (7). (д, е) – гранодиорит Сертыньинского массива (8), диорит Тагильского массива (9). 6, 9 – (Шмелев, 2005); 7 – (Ефимов и др., 2010); 8, 9 – (Ферштатер, 2013).

локалиевым гранитоидам восточного обрамления Платиноносного пояса Урала (рис. 2). Вместе с тем, сравнение этих пород на геохимическом уровне выявляет ряд существенных различий (рис. 3, 7).

Кварцевые диориты Волковского массива и тоналиты Талтминского массива (Бочкарев, 1990; Шмелев, 2005) характеризуются крутым наклоном спектра РЗЭ ($La/Yb = 8-14$) и отсутствием Eu-аномалии (рис. 7). Для диоритов и плагиогранитов Тагило-Баранчинского (Ферштатер, 1984, 2013) и Сертыньинского массивов (Бочкарев, 1990; Шмелев, 2005) характерна слабая дифференциация РЗЭ ($La/Yb = 3-4$) и отчетливо проявленная отрицательная Eu-аномалия ($Eu/Eu^* < 0.7$).

По содержанию стронция (более 1000 г/т), иттрия (менее 10 г/т) (рис. 3) и $Sr/Y = 120-160$ кварцевые диориты Волковского массива сопоставимы лишь с высокоглиноземистыми гранитоидами плагиоклазит-плагиогранитной серии Черноисточинского массива ($Sr/Y = 120-400$) (Ферштатер, 2013).

Различия в характере распределения РЗЭ в гранитоидах увязываются слитостатическим и/или водным давлением, влияющим на стабильность плагиоклаза в процессе фракционной кристаллизации базальтовых магм или плавления пород коры (Macpherson et al., 2006; Richards, Kerrich, 2007; Moyn, 2009).

Модель образования плагиогранитов и тоналитов в результате плавления пород коры получила надежное экспериментальное обоснование (Beart, Lofgren, 1991; Rapp, Watson, 1995; Sen, Dunn, 1994; Winther, 1996). Анализ состава модельных расплавов, полученных экспериментально, позволяет методом сравнения судить о глубине плавления, типе рестита и составе источника гранитоидов (Туркина, 2000). На диаграмме Eu–Yb (рис. 8) состав кварцевых диоритов Волковского массива соответствует расплаву, полученному дегидратационным плавлением базитового источника в равновесии с гранатосодержащим ($> 7\% Gar$) реститом ($Hbl + Cpx \pm Pl$) при давлении выше 15 кбар. В экспериментах с водным плавлением сходный по составу РЗЭ расплав в равновесии с амфиболовым реститом образуется при более низких параметрах ($P = 9$ кбар). Близкая величина давления в области магмогенерации ($P = 6-7$ кбар), определенная с помощью амфибол-плагиоклазового геобарометра (Ферштатер, 1990), приводится для плагиогранитов Черноисточинского массива (Ферштатер, 2013). Соответствующая этим оценкам давления глубина генерации расплава менее 30 км выглядит более реалистичной с учетом представлений об энсиматическом характере Тагильской островодужной системы (Пучков, 2010) и согласуется с малой глубиной кристаллизации кварцевых диоритов Волковского массива ($P = 2-3$ кбар по амфибол-плагиоклазовому термобарометру (Holland, Blundy, 1994)).

Высокая концентрация стронция (более 1000 г/т при $Sr/Y = 120-150$) в кварцевых диоритах Волковского массива предполагает, с точки зрения модели частичного плавления в условиях отсутствия граната в рестите ($P < 9$ кбар), высокое (более 350 г/т) содержание Sr в источнике плавления (Туркина, 2000). Учитывая геологическое положение гранитоидов и их возраст, возможным источником расплава могли служить высокостронциевые (350–900 г/т Sr (Ефимов и др., 1993; Шмелев, 2005; Ферштатер, 2013)) оливиновые габбро дунит–клинопироксенит–габбровой серии – самые ранние образования в Платиноносном поясе Урала. Возрастные оценки пород в составе серии существенно варьируют в интервале 574–441 млн лет (Попов, Беляцкий, 2006; Петров и др., 2010). Давление при их становлении, определенное амфибол–плагиоклазовым барометром по амфиболовым габбро и амфиболитам окружения, составляет 10–13 кбар в западной части Платиноносного пояса Урала и 3–4 кбар в восточной его части (Ферштатер, 2013). Среди метаморфических пород (амфиболитов и гранулитов) в окружении ультрабазитов и габбро так же известны разности с концентрацией стронция 450–500 г/т (Петров и др., 2010; Пушкарев, Готтман, 2010).

Возраст кварцевых диоритов Волковского массива 429 ± 9 млн лет с учетом погрешности определения совпадает с возрастом габброноритов Платиноносного пояса Урала (424.9 ± 2.7 млн лет (Bosch et al., 2006)), петротип которых описан в Кумбинском массиве (Ферштатер, 2013). Близкий возраст (428 ± 3 млн лет) установлен для сиенитов Кушвинского массива (Ферштатер, 2013; Холоднов и др., 2021).

Оливиновые габбро Центрального (Краснобаев и др., 2007; Ферштатер, 2013) и Южного (Аникина и др., 2014) блоков Волковского массива содержат несколько совпадающих возрастных групп циркона ($2682 \pm 37-655 \pm 15$ млн лет; 565 ± 9 млн лет; 450 ± 12 млн лет и 343 ± 8 млн лет), что позволяет, хотя и с большой долей условности, говорить о их позднеордовикском возрасте, т.е. более древнем по отношению к кварцевым диоритам и монцонитоидам.

Большинство имеющихся определений возраста гранитоидов, ассоциированных с габбро Платиноносного пояса Урала, укладываются в интервал 440–430 млн лет (табл. 5), и перекрываются во времени с формированием известково-щелочных вулканогенных комплексов Тагильской островной дуги. Исключение составляют более молодые датировки пород плагиоклазит–плагиогранитной серии (410–420 млн лет), сопоставимые с возрастом вулканических шошонит-латитового типа, завершающих островодужный магматизм ТВЗ (Язева, Бочкарев, 2003; Десятниченко и др., 2005; Смирнов и др., 2008).

Таблица 5. Возрастные датировки гранитоидов Платиноносного пояса Урала

Массив	Порода	Характеристики породы	Метод	Возраст, млн лет	Ссылка
Волковский	Кварцевый диорит	SiO ₂ = 59–62 мас. %; K ₂ O = 0.6–1.7 вес. %; f = 0.64–0.70; La/Yb = 10; Sr/Y = 120; 1000–1200 г/т Sr	U–Pb, TIMS	429 ± 9	данные этой статьи
Денежкин Камень	Габбродиорит	SiO ₂ = 52 мас. %; K ₂ O = 1.18 вес. %; f = 0.73; La/Yb = 8; 532 г/т Sr	Sm–Nd, TIMS	416 ± 15	Ефимов и др., 2010
	Гранодиорит	Нет данных	U–Pb, SHRIMP	424.8 ± 7.4	Маегов, 2008
Тагильский	Кварцевый диорит	SiO ₂ = 60 мас. %; K ₂ O = 1.49 вес. %; f = 0.70; La/Yb = 3; Sr/Y = 14; 370 г/т Sr	U–Pb, NORDSIM	443 ± 5	Ферштатер, 2013
Маньинский	Кварцевый диорит	Нет данных	U–Pb, LA ICP-MS	436 ± 5	Петров и др., 2016
	Гранодиорит	Нет данных		439.1 ± 1.3	
Южно-Помурский	Гранит	Нет данных	U–Pb, LA ICP-MS	423.4 ± 4.4	Петров и др., 2016
Волковский	Плагиигранит	SiO ₂ = 69 мас. %; K ₂ O = 1.75 вес. %; f = 0.75; La/Yb = 7; Sr/Y = 37; 260 г/т Sr	U–Pb, LA ICP-MS	409 ± 2.3	Аникина и др., 2018
Черносточинский	Диорит	SiO ₂ = 52–55 мас. %; K ₂ O = 0.1–0.2 вес. %; f = 0.70–0.75; La/Yb = 4–5; Sr/Y = 200–400; 1000–1500 г/т Sr	U–Pb, NORDSIM	422 ± 11	Ферштатер, 2013
	Плагиигранит	SiO ₂ = 72–74 мас. %; K ₂ O = 0.1–0.2 вес. %; f = 0.70–0.80; La/Yb = 6; Sr/Y = 400; 580 г/т Sr*	U–Pb, SHRIMP	411.7 ± 6.5	Иванов и др., 2014
Кытлымский	Диорит	SiO ₂ = 56 мас. %; K ₂ O = 1.34 вес. %; f = 0.70; La/Yb = 64; Sr/Y = 400; 640 г/т Sr	U–Pb, SHRIMP	416.2 ± 6	Ферштатер, 2013
	Плагиигранит	SiO ₂ = 68 мас. %; K ₂ O = 0.09 вес. %; f = 0.80; La/Yb = 6; Sr/Y = 460; 929 г/т Sr	U–Pb, TIMS	413 ± 2	Ферштатер, 2013
	Плагиигранит	SiO ₂ = 70 мас. %; K ₂ O = 0.1 вес. %; f = 0.75; La/Yb = 15; 500–630 г/т Sr	U–Pb, TIMS	415 ± 10 416.6 ± 1.6	Ефимов и др., 2005
Каменушенский	Гранит	SiO ₂ = 72.9 мас. %; K ₂ O = 0.7 вес. %; f = 0.64; La/Yb = 13; Sr/Y = 119; 284 г/т Sr	U–Pb, SHRIMP	384.9 ± 0.6	Степанов и др., 2021

* Данные приведены по (Ферштатер, 2013); f = FeO_{обш}/(MgO + FeO_{обш}).

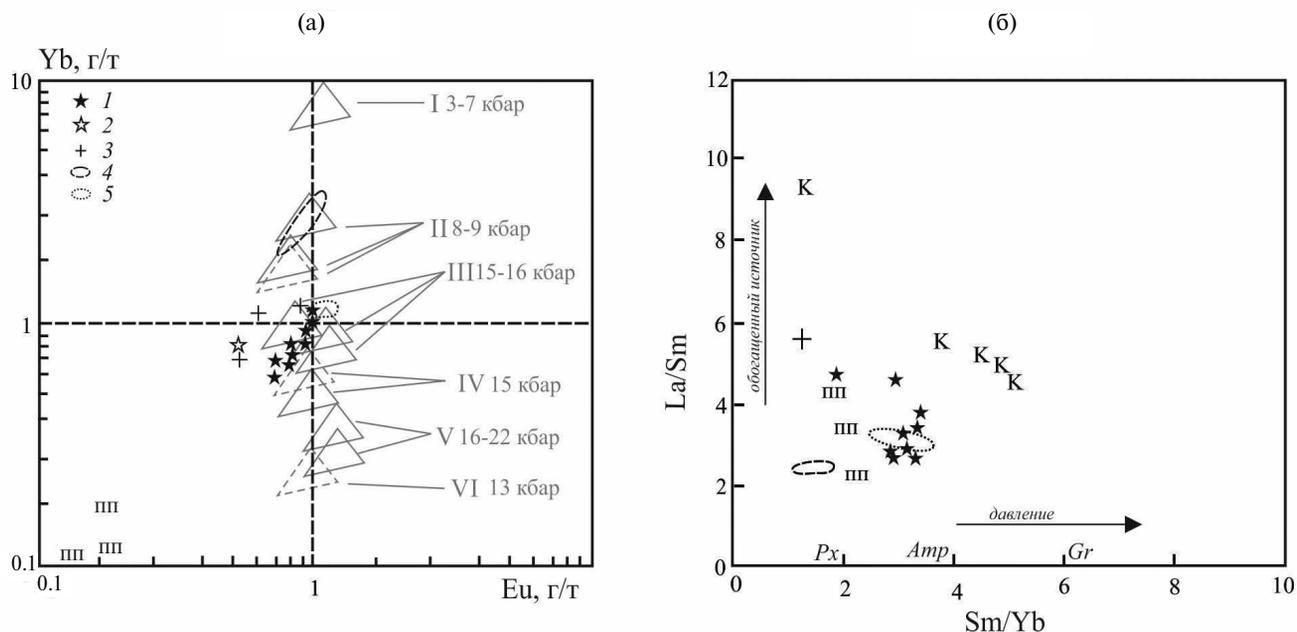


Рис. 8. Диаграммы Yb–Eu (Туркина, 2000) (а) и La/Sm – Sm/Yb (Zarasvandi et al., 2016) (б) для гранитоидов Волковского массива и объектов сравнения. Условные обозначения как на рис. 2. Треугольниками обозначены области составов расплавов при дегидратационном (сплошные линии) и водном (пунктирные линии) плавлении базальтов в равновесии с пятью типами реститов: I – $Pl + Cpx + Opx$, II – $Hbl + Pl \pm Cpx \pm Opx$, III–IV – $Hbl + Cpx + Pl \pm Gar$, V, VI – $Cpx + Gar \pm Hbl$ (Туркина, 2000). *Pl* – плагиоклаз; *Cpx* – клинопироксен; *Opx* – ортопироксен; *Gar* – гранат; *Hbl* – амфибол.

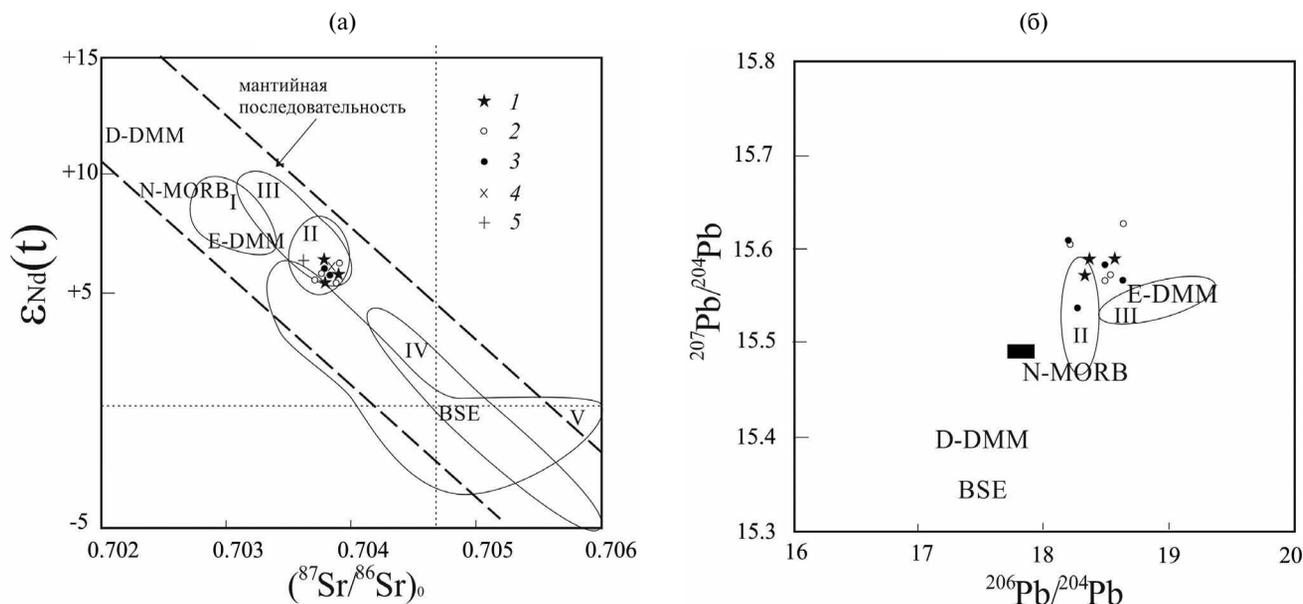


Рис. 9. Изотопный состав Sr, Nd (а) и Pb (б) в породах Волковского массива. Центральный блок: 1 – кварцевый диорит; 2 – оливиновое габбро; 3 – монцогаббро. Южный блок: 4 – габбро; 5 – плагиогранит. Прямоугольником обозначено поле изотопного состава Pb в габбро Платиноносного пояса Урала (Chugaev et al., 2022). Римскими цифрами на рисунке показаны области изотопного состава: I – андезита и дацита Алеутских островов (Romiek et al., 1992); II – базальт-андезит-дацит-риолитовых лав южных Филиппин (Castillo et al., 1999; Sajona et al., 2000); III – базальтов дуги Тонга (Escrig et al., 2009), IV – пород батолита Кордильера Бланка (Перу) (Petford et al., 1996), V – андезита и гранитоидов Балкано-Карпатской дуги (Kolb et al., 2013). Изотопный состав источников D-DMM, N-MORB, E-DDM, BSE по (Workman, Hart, 2005).

Ключевым вопросом остается возраст Cu–Pd–Au–Ag оруденения, локализованного в оливиновых габбро по периферии кварцдиоритовой интрузии и, очевидно, связанного с процессом перекристаллизации рудовмещающих пород, сопровождающейся амфиболитизацией и биотитизацией (Полтавец и др., 2011).

Sr–Nd изотопные характеристики кварцевых диоритов ($\epsilon_{Nd}(T) = +5.9 \div +6.7$; $^{87}Sr/^{86}Sr_t = 0.70382 - 0.70392$) указывают на ювенильный источник с модельным возрастом 560–780 млн лет (табл. 4, рис. 9а). Близкие значения демонстрируют оливиновые габбро и монцогаббро Центрального габбрового блока Волковского массива, а также изученные ранее (Аникина и др., 2018) габбро и плагиограниты Южного блока Волковского массива. В целом, сходные Sr–Nd параметры, отвечающие деплетированному верхнемантийному источнику, характерны для базальтов срединно-океанических хребтов и энзиматических островных дуг. Похожие изотопные характеристики имеют, например, известково-щелочные базальт–андезит–дацит–риолитовые лавы Центрального Минданао (южные Филиппины) (Castillo et al., 1999; Sajona et al., 2000), островов Тонга (Escrig et al., 2009) и Центральных Алеут (Romiek et al., 1992). Напротив, окраинно-континентальные андезиты и адакиты, например (Petford et al., 1996; Kolb et al., 2013), имеют менее радиогенный изотопный состав неодима и более радиогенный изотопный состав стронция, что объясняется влиянием сиалической континентальной коры.

Величины отношений изотопов свинца в кварцевых диоритах ($^{206}Pb/^{204}Pb = 8.38-18.57$; $^{207}Pb/^{204}Pb = 15.56-15.58$; $^{208}Pb/^{204}Pb = 38.14-38.30$), а также в оливиновых габбро и монцогаббро Волковского массива (рис. 9б) не выходят за пределы статистического разброса значений этих параметров для деплетированной верхней мантии ($DMM \pm 2\sigma$ (Workman, Hart, 2005)) и, соответственно, не вступают в противоречие с распространенными представлениями о надсубдукционной природе Платиноносного Пояса Урала и Тагильской вулканогенной зоны. Близкие значения отношений изотопов свинца определены, например, в вулканитах Южных Филиппин (Castillo et al., 1999; Sajona et al., 2000) и островов Тонга (Escrig et al., 2009). Спектры распределения нормированных на примитивную мантию концентраций редких элементов в кварцевых диоритах с характерными минимумами Nb, Ti и максимумом Sr (рис. 4а) так же не противоречат их островодужной природе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кварцевые диориты Волковского массива с возрастом 429 ± 9 млн лет сформировались позднее оливиновых габбро, возраст которых считается

позднеордовикским. Геохимические характеристики кварцевых диоритов и оливиновых габбро указывают на образование этих пород из разных источников.

Высокая (> 1000 г/т) концентрация Sr, низкая концентрация Y (< 10 г/т) и P3Э (< 60 г/т), обеднение тяжелыми P3Э ($La/Yb = 8-14$) при слабой положительной Eu-аномалии ($Eu/Eu^* = 0.9-1.4$) в кварцевых диоритах согласуется с результатами экспериментов по плавлению базитового источника в водонасыщенных условиях, в равновесии с амфибол–пироксеновым реститом и свидетельствует о их коровом происхождении.

Sr–Nd–Pb изотопные характеристики кварцевых диоритов ($\epsilon_{Nd}(T) = +5.5 \div +6.7$; $^{87}Sr/^{86}Sr_t = 0.70382-0.70392$; $^{206}Pb/^{204}Pb = 18.38-18.57$; $^{207}Pb/^{204}Pb = 15.56-15.58$; $^{208}Pb/^{204}Pb = 38.14-38.30$), отвечающие ювенильному источнику с модельным возрастом 570–760 млн лет, близки соответствующим параметрам габброидов. Полученные данные согласуются с представлениями об островодужной природе Платиноносного пояса Урала.

Одновозрастность кварцевых диоритов Волковского массива (429 ± 9 млн лет) с монцитоидами и пространственная совмещенность тех и других на современном эрозионном срезе позволяет рассматривать эти породы как результат одновременного мантийно-корового плавления на завершающей стадии формирования Тагильской островной дуги.

Авторы признательны научному редактору О.А. Луканину и рецензентам В.С. Антипину и С.Ю. Степанову за ценные замечания и конструктивную критику.

Исследования выполнены в рамках госзадания ИГГ УрО РАН, тема № 123011800009-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аникина Е.В., Краснобаев А.А., Ронкин Ю.Л., Алексеев А.В., Бушарина С.В., Капитонов И.Н., Лохов К.И. (2014) Изотопная геохимия и геохронология габбро Волковского массива на Урале. *Геохимия*. (2), 99–123.
- Anikina E.V., Krasnobaev A.A., Ronkin Y.L., Alexeev A.V., Busharina S.V., Kapitonov I.N., Lohov K.I. (2014) Isotope geochemistry and geochronology of the gabbro of the Volkovsky massif, Urals. *Geochem. Int.* **52** (2), 89–110.
- Аникина Е.В., Малич К.Н., Белоусова Е.А., Баданина И.Ю., Солошенко Н.Г., Русин И.А., Алексеев А.В. (2018) U–Pb возраст и Hf–Nd–Sr изотопная систематика жильных пород Волковского массива (Средний Урал, Россия). *Геохимия*. (3), 209–221.
- Anikina E.V., Malitch K.N., Badanina I.Y., Soloshenko N.G., Rusin I.A., Alekseev A.V., Belousova E.A. (2018) U–Pb Age and Hf–Nd–Sr isotopic systematics of vein rocks of the Volkovsky massif, Middle Urals, Russia. *Geochem. Int.* **56** (3), 199–210.

- Аникина Е. В., Русин И. А., Кнауф В. В., Гарути Дж., Заккарини Ф., Пушкарев Е. В., Берсенев С. Я. (2004) Новые данные о составе золото-палладиевого оруденения в ультрамафит-мафитовом разрезе южного блока Волковской интрузии на Среднем Урале. *ДАН*. **396** (3), 377–382.
- Бочкарев В. В. (1990) Магматические формации северной части Приполярного Урала. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 67 с.
- Воробьева О. А., Самойлова Н. В., Свешникова Е. В. (1962) Габбро-пироксенит-дунитовый пояс Среднего Урала. *Тр. Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии*. **65**. М.: Изд-во АН СССР, 318 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. (2006) Масштаб 1: 200 000. Издание второе. Серия Среднеуральская. Лист О-40-ХVIII (Кушва). Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 227 с.
- Десятниченко Л. И., Фадеичева И. Ф., Смирнов В. Н., Медведева Т. Ю., Бороздина Г. Н. (2005) Позднеордовикско-силурийские вулканические комплексы Тагильской зоны (восточный склон Среднего Урала): вещественный состав, возраст, уточненная схема расчленения. *Литосфера*. (2), 68–96.
- Ефимов А. А. (2003) Генезис жильных плагиогранитов Черноисточинского ареала в Тагильском массиве (Платиноносный пояс Урала): десиликация плагиогранитного протолита в габбро. *Литосфера*. (3), 41–62.
- Ефимов А. А., Ронкин Ю. Л., Зиндерн С., Крамм У., Лепихина О. П., Попова О. Ю. (2005) Новые U-Pb данные по цирконам плагиогранитов Кытлымского массива: изотопный возраст поздних событий в истории Платиноносного пояса Урала. *ДАН*. **403** (4), 512–516.
- Ефимов А. А. (2006) Гранитоиды в структуре Платиноносного массива Денежкин Камень (Северный Урал). *Тр. Института геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого*. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, **153**. 149–154.
- Ефимов А. А., Ронкин Ю. Л., Лепихина О. П. (2010) Гранитоидный магматизм и водный метаморфизм в истории Платиноносного пояса Урала: Sm-Nd (ID-TIMS) изотопные ограничения. *ДАН*. **435** (6), 770–775.
- Ефимов А. А. (2006) Платино-палладиевое медно-титаномагнетитовое оруденение в габбро Серебрянского Камня (Северный Урал). *Региональная геология и металлогения*. **28**, 113–121.
- Золоев К. К., Волченко Ю. А., Коротеев В. А., Малахов И. А., Мардиросьян А. Н., Хрыпов В. Н. (2001) Платинометальное оруденение в геологических комплексах Урала. Екатеринбург: Изд-во ДПР по Уральскому округу, ОАО УГСЭ, ИГТ УрО РАН, УГГА, 199 с.
- Иванов К. С., Наставко Е. В. (2014) Новые данные о возрасте Тагильского комплекса Платиноносного пояса Урала. *Литосфера*. (3), 77–87.
- Кашин С. А. (1948) Медно-титаномагнетитовое оруденение в основных интрузивных породах Урала. М.: Изд-во АН СССР, 132 с.
- Краснобаев А. А., Беа А., Ферштатер Г. Б., Монтеро П. (2007) Полихронность цирконов габброидов Платиноносного пояса Урала и проблема докембрия в Тагильском мегасинклинории. *ДАН*. **413** (6), 785–790.
- Маегов В. И. (1999) К петрологии Волковского месторождения медносульфидных и апатит-титаномагнетитовых руд (Средний Урал). *Уральский геологический журнал*. (5), 57–71.
- Маегов В. И. (2008) Петрология дунит-клинопироксенит-габбровой ассоциации Денежкинского массива, Платиноносный пояс Урала. Екатеринбург: Изд-во ОАО УГСЭ, 75 с.
- Петров Г. А. (2006) Геология и минералогия зоны Главного Уральского разлома на Среднем Урале. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 195 с.
- Петров Г. А., Ронкин Ю. Л., Гердес А., Маслов А. В. (2016) Новые данные о составе и возрасте гранитоидов северной части Тагильской структуры (Урал). *ДАН*. **271** (4), 465–469.
- Петров Г. А., Ронкин Ю. Л., Маегов В. И., Тристан Н. И., Маслов А. В., Пушкарев Е. В., Лепихина О. П. (2010) Новые данные о составе и возрасте комплексов основания Тагильской палеоостроводужной системы. *ДАН*. **432** (4), 499–505.
- Петрографический кодекс (2009). СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 198 с.
- Полтавец Ю. А., Полтавец З. И., Нечкин Г. С. Волковское месторождение титаномагнетитовых и медно-титаномагнетитовых руд с сопутствующей благороднометальной минерализацией (Средний Урал, Россия). *Геология рудных месторождений*. **53** (2), 143–157.
- Попов В. С., Беляцкий Б. В. (2006) Sm-Nd возраст дунит-клинопироксенит-тылаитовой ассоциации Кытлымского массива, Платиноносный пояс Урала. *ДАН*. **409** (1), 104–109.
- Попов В. С., Никифорова Н. Ф. (2004) Ультрамафиты, габброиды и титаномагнетитовые руды Качканара (Средний Урал): интегральная петрологическая модель. *Геохимия*. (1), 15–32.
- Popov V. S., Nikiforova N. F. (2004) Ultramafic rocks, gabbroids, and titanomagnetite ore at Kachkanar, the Central Urals: an integrated petrological model. *Geochem. Int.* **42** (1), 11–25.
- Пучков В. Н. (2010) Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: Изд-во ИГ УНЦ РАН, 280 с.
- Пушкарев Е. В., Готтман И. А. (2010) Гранат-ферросилит-пижонитовые гранулиты в обрамлении дунит-клинопироксенитового массива Светлый Бор (Средний Урал) – фрагмент нижнекорового метаморфического комплекса, выведенного на поверхность. *Тр. Института геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого*. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, **157**, 181–186.
- Смирнов В. Н., Бороздина Г. Н., Десятниченко Л. И., Иванов К. С., Медведева Т. Ю., Фадеичева И. Ф. (2006) О времени раскрытия Уральского палеоокеана (биостратиграфические и геохимические данные). *Геология и геофизика*. **47** (6), 755–761.
- Смирнов В. Н., Фадеичева И. Ф., Иванов К. С. (2008) Геохимические особенности вулканитов Тагильской зоны Урала как показатель геодинамических условий их образования. *ДАН*. **422** (6), 807–810.
- Степанов С. Ю., Кутырев А. В., Лепехина Е. Н., Шарпенко Н. С., Антонов А. В., Кутырева М. Э. (2021) Возраст образования дайкового комплекса в дунитовом “ядре” Каменушенского клинопироксенит-дунитового массива (Платиноносный пояс Урала, Средний Урал). *Геохимия*. **66** (6), 499–517.
- Stepanov S. Y., Kutyrev A. V., Lepekhina E. N., Sharpenok L. N., Antonov A. V., Kutyreva M. E. (2021) Age of the dike complex in the dunite “core” of the Kamenushinsky clinopyroxenite–dunite massif, Ural Platinum Belt, Middle Urals. *Geochem. Int.* **59** (6), 559–576.

- Туркина О. М. (2000) Модельные геохимические типы тоналит-трондьемитовых расплавов и их природные эквиваленты. *Геохимия*. (7), 704–717.
- Turkina O. V. (2000) Modeling geochemical types of tonalite-trondhjemite melts and their natural equivalents. *Geochem. Int.* **38**(7), 640–651.
- Ферштатер Г. Б. (1990) Эмпирический плагиоклаз-роговообманковый барометр. *Геохимия*. (3), 328.
- Ферштатер Г. Б. (2013) Палеозойский интрузивный магматизм Среднего и Южного Урала. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 368 с.
- Ферштатер Г. Б., Малахова Л. В., Бородина Н. С., Раппопорт М. С., Смирнов В. Н. (1984) Эвгеосинклинальные габбро-гранитоидные серии. М.: Наука, 264 с.
- Фоминых В. Г., Клевцов Е. И. (1984) Волковское месторождение. *Формации титаномагнетитовых руд и железистых кварцитов: Железорудные месторождения Урала*. Свердловск: УНЦ АН СССР, 72–91.
- Холоднов В. В., Шардакова Г. Ю., Пучков В. Н., Петров Г. А., Шагалов Е. С., Салихов Д. Н., Коровко А. В., Прибавкин С. В., Рахимов И. Р., Бородина Н. С. (2021) Палеозойский гранитоидный магматизм Урала как отражение этапов геодинамической и геохимической эволюции коллизионного орогена. *Геодинамика и тектонофизика*. **12** (2), 225–245.
- Шмелев В. Р. (2005) Магматические комплексы зоны Главного Уральского разлома (Приполярный сектор) в свете новых геохимических данных. *Литосфера*. (2), 41–59.
- Штейнберг Д. С., Еремина М. В. (1963) Новые данные по петрологии Волковского месторождения. *Магматизм, метаморфизм и металлогения Урала*. Свердловск: УФАН СССР, **1**. 431–438.
- Штейнберг Д. С., Фоминых В. Г. (1968) О генезисе титаномагнетитов. *Эндогенные рудные месторождения. Международный геологический конгресс. 23 сессия. Доклады советских геологов*. М.: Наука, 15–26.
- Язева Р. Г., Бочкарев В. В. (2003) Платиноносный пояс Урала и Тагильская палеодуга: соотношения магматизма и геодинамики. *Геотектоника*. (2), 75–86.
- Beard J. S., Lofgren G. E. (1991) Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic green-stones and amphibolites at 1, 3, 6.9 Kbar. *J. Petrol.* **32**, 365–401.
- Bosch D., Bruguier O., Efimov A. A., Krasnobayev A. A. (2006) U-Pb Silurian age for a gabbro of the Platinum-bearing Belt of the Middle Urals (Russia): evidens for beginning of closure of the Uralian Ocean. *In Memoirs Geol. Soc, London*. **32**, 443–448.
- Castillo P. R., Janney P., Solidum R. U. (1999) Petrology and geochemistry of Camiguin Island, southern Philippines: insights to the source of adakites and other lavas in a complex arc setting. *Contrib. Mineral. Petrol.* **134**, 33–51.
- Chugaev A. V., Plotinskaya O. Yu., Dubinina E. O., Stepanov S. Yu., Gareev B. I., Batalin G. A., Rassokhina I. V., Chizhova Ju. V. (2022) Mixed crustal-mantle source of porphyry Cu Mo deposits of the Urals: Pyrite trace element geochemistry and Pb – S isotope data. *J. Geochem Explor.* **242**. 107075.
- Escrig S., Be'zos A., Goldstein S. L., Langmuir C. H., Michael P. J. (2009) Mantle source variations beneath the Eastern Lau Spreading Center and the nature of subduction components in the Lau basin–Tonga arc system. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **10**, Q04014. doi:10.1029/2008GC002281.
- Frost B. R., Arculus R. J., Barnes C. G., Collins W. J., Ellis D. J., Frost C. D. (2001). A Geochemical Classification of Granitic Rocks. *J. Petrol.* **42** (11), 2033–2048.
- Henry D. J., Guidotti C. V., Thomson J. A. (2005) The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms. *Am. Mineral.* **90**, 316–328.
- Holland, T., Blundy, J. (1994) Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.* **116**, 433–47.
- Kolb M., Von Quadt A., Peytcheva I., Heinrich C. A., Fowler S. J., Cvetkovic V. (2013) Adakite-like and normal arc magmas: distinct fractionation paths in the East Serbian Segment of the Balkan-Carpathian arc. *J. Petrol.* **54** (3), 421–451.
- Krogh T. E. (1973) A low-contamination method for hydrothermal dissolution of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochim. Cosmohim. Acta.* **37**, 485–494.
- Ludwig K. R. (1999) ISOPLOT/Ex – A geochronological toolkit for Microsoft Excel, Version 2.05. Berkeley Geochronology Center Special Publication, (1a).
- Macpherson C. G., Dreher S. T., Thirlwall M. F. (2006) Adakites without slab melting: High pressure differentiation of island arc magma, Mindanao, the Philippines. *Earth Planet. Sci. Lett.* **243**, 581–593.
- McDonough W. F., Sun S.-s. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223–253.
- Moyen J.-F. (2009) High Sr/Y and La/Yb ratio: The meaning of the “adakitic signature”. *Lithos.* **112**, 556–574.
- O'Connor J. T. (1965) A classification for quartz-rich igneous rocks based on feldspar rations. *U.S. Geol. Surv., Prof. Paper.* **525B**, 79–84.
- Pecerillo A., Taylor S. R. (1976) Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rock from the Kastamoon area, Northern Turkey. *Contrib. Mineral. Petrol.* **58**, 63–81.
- Petford N., Atherton M. P., Halliday A. N. (1996) Na-rich partial melts from newly underplated basaltic crust: the Cordillera Blanca Batholith, Peru. *J. Petrol.* **37**, 1491–1521.
- Rapp R. P., Watson E. B. (1995) Dehydration melting of metabasalt at 8–32 Kbar: Implications for continental growth and crust-mantle recycling. *J. Petrol.* **36**, 891–931.
- Richards J. R., Kerrich R. (2007) Special paper: Adakite-like rocks: their diverse origins and questionable role in metallogenesis. *Econ. Geol.* **102** (4), 537–576.
- Romiek J. D., Kay M. S., Kay R. W. (1992) The influence of amphibole fractionation on the evolution of calc-alkaline andesite and dacite tephra from the central Aleutians, Alaska. *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**, 101–118.
- Sajona F. G., Maury R. C., Pubellier M., Leterrier J., Bellon H., Cotton J. (2000) Magmatic source enrichment by slab-derived melt in young post-collision setting, central Mindanao (Philippines). *Lithos.* **54**, 173–206.
- Sen C., Dunn T. (1994) Dehydration melting of a basaltic composition amphibolites at 1.5 and 2.0 GPa: implications for the origin of adakites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **117**, 394–409.
- Stacey J. S., Kramers J. D. (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **26** (2), 207–221.
- Winther T. K., Newton R. C. (1991) Experimental melting of anhydrous low-K tholeiite: vidence on the origin of Archaean cratons. *Bull. Geol. Soc. Den.* **39**.

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.

Zaccarini F., Anikina E. V., Pushkarev E. V., Rusin I. A., Garuti G. (2004) Palladium and gold minerals from the Baronskoc-

Cluevsky ore deposit (Volkovsky complex, Central Urals, Russia). *Mineral. Petrol.* **82**, 137–156.

Zarasvandi A., Rezaei M., Sadeghi M., Lentz D., Adelpour M., Pourkaseb H. (2016) Rare Earth Element Signatures of Economic and Sub-Economic Porphyry Copper Systems in Urumieh–Dokhtar Magmatic Arc (UDMA), Iran. *Ore Geol. Rev.* **70**, 407–423.

QUARTZ DIORITES OF THE VOLKOVSKIY ORE-BEARING MASSIF (MIDDLE URALS, RUSSIA): U–Pb AGE, Nd–Sr–Pb ISOTOPE SYSTEMATICS, GEOCHEMICAL FEATURES, PETROGENETIC AND GEODYNAMIC IMPLICATIONS

E. V. Anikina^{a,*}, N. M. Kudryashov^b, N. G. Soloshenko^a,
I. A. Rusin^{a,**}, M. V. Chervyakovskaya^a

^aZavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch (UB) of the Russian Academy of Sciences (IGG UB RAS), Akademika Vonsovskogo str., 15, Yekaterinburg, 620110 Russia

^bGeological Institute of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Fersmana str., 14, Apatity, Murmansk reg., 184209 Russia

*e-mail: td1963@live.ru

**e-mail: rusin@igg.uran.ru

Received: April 12, 2023

Revised: June 27, 2023

Accepted: September 18, 2023

The results of U–Pb age determination, Nd–Sr–Pb isotope systematics and geochemical study of quartz diorites associated with ore-bearing (Cu–Pd–Au–Ag) gabbro of the Volkovskiy massif localized within the Ural Platinum Belt, at its eastern border with Silurian–Devonian volcanogenic complexes of the Tagil megazone are presented. The age of quartz diorites by U–Pb (TIMS) age determination is 429 ± 9 mln years, MSWD = 0.009. Sr–Nd–Pb isotope characteristics ($\epsilon_{Nd}(T) = +5.5 \div +6.7$; $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i = 0.70382–0.70392$; $^{206}Pb/^{204}Pb = 18.38–18.57$; $^{207}Pb/^{204}Pb = 15.56–15.58$; $^{208}Pb/^{204}Pb = 38.14–38.30$) indicate a juvenile source with a model age of 570–760 mln years. The obtained data do not go beyond the values typical for basalts of enzymatic island arcs. The geochemical features of the granitoids of the Volkovskiy massif (low REE concentration, differentiation of their spectrum ($La/Yb = 8–14$) with weak positive Eu-anomaly ($Eu/Eu^* = 0.9–1.4$)) are consistent with the characteristics of melts obtained in water melting experiments for mafic rocks in equilibrium with amphibole-pyroxene restite. The anomalous strontium concentration (more than 1000 g/t) in quartz diorites is due to the high content of this element in the source. Such source could be the earliest rocks of the Ural Platinum Belt – olivine gabbro and surrounding metamorphic rocks. The same age of quartz diorites of the Volkovskiy massif and monzonitoids of the Kushvinskiy massif allows us to consider these rocks as a result of the mantle and crust melting converged in time at the final stage of the Tagil island-arc system formation.

Keywords: quartz diorites, U–Pb age, REE geochemistry, Sr–Nd–Pb isotope characteristics, Volkovskiy massif, Ural Platinum Belt

УДК 550.426:550.89

АТАКАМИТ ИЗ ПАЛЕОФУМАРОЛ КОНУСА ВЫСОТА 1004 (ВУЛКАН ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА): ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Ю. Д. Гриценко^{a, b, *}, М. О. Булах^a, Л. П. Огородова^{a, **},
М. Ф. Вигасина^a, Л. В. Мельчакова^a, Д. А. Ксенофонтов^a

^aМосковский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова Геологический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bМинералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

*e-mail: ygritsenko@rumbler.ru;

**e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

Принята к публикации 26.09.2023 г.

Атакамит с эмпирической формулой $(\text{Cu}_{1,97}\text{Zn}_{0,01})\text{Cl}_{0,94}(\text{OH})_{3,02}$, происходящий из палеофумарол моногенного вулкана – конус Высота 1004 (Толбачик, Камчатка, Россия), изучен методами термического и электронно-зондового анализов, порошковой рентгенографии, ИК и КР спектроскопий, микрокалориметрии Кальве. С привлечением методов рентгенографии и ИК спектроскопии исследован процесс термического разложения атакамита. Методом расплавной калориметрии растворения определена энтальпия образования из элементов атакамита теоретического состава $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (-810.2 ± 7.7 кДж/моль) и рассчитана энергия Гиббса образования (-657.0 ± 7.7 кДж/моль). На основании полученных данных проведено термодинамическое моделирование устойчивости атакамита в системе Cu–O–Cl–H, рассчитаны границы его устойчивости в условиях высокой щелочности и высокой кислотности минералообразующей среды.

Ключевые слова: атакамит, фумаролы, порошковая рентгенография, электронно-зондовый анализ, ИК спектроскопия, КР спектроскопия, термический анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия образования, энергия Гиббса, термодинамическое моделирование, поля устойчивости

DOI: 10.31857/S0016752524020057, EDN: KOWMED

ВВЕДЕНИЕ

Атакамит – природный основной хлорид меди $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ – был открыт в пустыне Атакама (Чили) во второй половине XVIII века и получил свое название по месту обнаружения. Атакамит образуется преимущественно как вторичный минерал в зоне окисления медных месторождений; он известен в Чили, Китае, России, Чехии, США, Австралии, где встречается в ассоциации с другими минералами меди: теноритом, купритом, брошантитом, линаритом, каледонитом, малахитом, хризоколлой. Кроме того, атакамитовая минерализация обнаруживается в продуктах деятельности наземных вулканических фумарол (Stoiber, Rose, 1974; Valassone et al., 2019; Житова и др., 2020; Силаев и др., 2021) и их подводных аналогов – гидротермальных источников срединно-океанических хребтов (т.н. “черных курильщиков”), где атакамит, как показано в (Dekov et al., 2011; Добрецова, Яговкина, 2022), является также и первичным минералом, часто сингенетич-

ным с сульфидами, и поэтому служит минералогическим поисковым признаком при разведке глубоководных полиметаллических сульфидных рудных тел (Bonatti et al., 1976; Hannington, 1993; Добрецова, 2020). В числе других минералов, обнаруженных в фумаролах, атакамит рассматривается в работе (Вергасова, Филатов, 1993); эти авторы выделяют особый – фумарольный – генетический тип атакамитовой минерализации.

В природе известны четыре полиморфные модификации основного хлорида меди $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$: ромбический атакамит (пр. гр. $Pnam$), моноклинные боталлакит и клиноатакамит (пр. гр. $P2_1/m$) и тригональный паратакамит (пр. гр. $R\bar{3}$), который устойчив при замещении части атомов меди магнием, никелем, кобальтом или цинком (Pollard et al., 1989; Zheng et al., 2005; Dekov et al., 2011).

В структуре атакамита атомы меди располагаются в трех неэквивалентных кристаллографических позициях. Часть Cu^{2+} занимает искаженные октаэдры

двух типов, где в вершинах находятся соответственно $4\text{OH}^- + 2\text{Cl}^-$ или $5\text{OH}^- + 1\text{Cl}^-$, при этом четыре связи Cu-OH являются более сильными. Половина этих полиэдров связана OH-группами в параллельные оси *a* цепочки, которые, в свою очередь, соединены между собой в единый каркас оставшимися атомами меди, располагающимися между этими цепочками (Wells, 1949; Parise, Hyde, 1986).

Физико-химическому изучению атакамита, главным образом, синтетического происхождения, посвящен целый ряд публикаций: рентгенографические исследования выполнены авторами работ (Витовская, 1960; Герман, 1960; Sharkey, Lewin, 1972; Zheng et al., 2005; Holakooei, Karimy, 2015; Xie et al., 2016); ИК и КР спектроскопические исследования проведены в (Sharkey, Lewin, 1972; Frost, 2003; Martens et al., 2003; Holakooei, Karimy, 2015); результаты термического анализа представлены в (Иванова и др., 1974; Витовская, 1960; Герман, 1960; Sharkey, Lewin, 1972; Xie et al., 2016; Wang et al., 2021). Сведения о физико-химических характеристиках атакамита фумарольного происхождения приводятся в работах (Серафимова и др., 1994; Силаев и др., 2021). Информация о термодинамических свойствах атакамита ограничивается данными измерения низкотемпературной теплоемкости (Kawaji et al., 1986; Bisengalieva et al., 1997) и расчетами произведения растворимости из экспериментальных данных по растворимости атакамита (Barton, Bethke, 1960).

Настоящее исследование является продолжением серии проводимых авторами статьи работ по физико-химическому изучению минералов меди различного состава, среди которых брошантит (Бисенгалиева и др., 1990), хризokolла (Киселева и др., 1991), малахит, азурит (Киселева et al., 1992), диоптаз (Киселева et al., 1993), халькантит (Bisengalieva et al., 2016), псевдомалахит (Огородова и др., 2018).

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Атакамит, изученный в настоящей работе, происходит из палеофумарол моногенного вулкана – конуса Высота 1004 (или Гора 1004), являющегося частью Толбачинского вулканического комплекса. Базальтовый Толбачинский вулканический комплекс относится к Ключевской группе Восточного вулканического пояса п-ова Камчатка и включает потухший стратовулкан Острый Толбачик, действующий Плоский Толбачик, а также обширную зону ареального вулканизма, именуемую Толбачинским долом. Конус Высота 1004 располагается в срединной части Толбачинского дола, рядом с конусами Северного прорыва Большого трещинного Толба-

чинского извержения 1975–76 гг.; возраст этой вулканической постройки оценивается в 1.5–2 тыс. лет (Большое..., 1984). К периоду формирования этого конуса, вероятно, относятся и проявления фумарольной деятельности, следы которой сохранились в пределах трех площадок на краях двойного кратера Высоты 1004. Общие сведения об этих палеофумарольных полях, названных соответственно расположению Южным, Западным и Юго-Западным, даны в работах (Набоко, Главатских, 1992; Серафимова и др., 1994). Первые описания атакамита с конуса Высота 1004, в том числе результаты рентгенографического изучения этого минерала, приведены в статье (Серафимова и др., 1994).

Атакамит наиболее распространен на Западном поле, где он находится в ярких зеленовато-голубых минеральных плитах мощностью до 30 см, покрывающих на этом участке поверхность конуса. Эти плиты состоят из мелкого пирокластического материала (в том числе иногда опализованного), цементированного бархатисто-черным землистым теноритом, белым порошковатым флюоритом и скрытокристаллическими темно-сине-зелеными (иногда почти черными из-за включений тенорита) агрегатами хризokolлы и атакамита (рис. 1а, 1б). На РЭМ-фотографиях срезов такой породы видно, что атакамит в составе цемента тесно ассоциирует с теноритом, обрастая, а нередко и почти полностью замещая его выделения (рис. 2а). Кроме того, атакамит наблюдается на поверхности плит и в пустотах внутри них, где он образует тонкокристаллические корочки (толщиной до 1 мм) сине-зеленого цвета с матовым блеском, а также полные и частичные псевдоморфозы по пластинчатым кристаллам тенорита (рис. 1в, 1г). Плиты также инкрустированы массивными корками и почками (диаметром до 3 мм) густо-голубовато-зеленой и светло-голубой, иногда полупрозрачной, хризokolлы, пластинчатыми кристаллами и двойниками прорастания тенорита (размером около 1–2 мм), перламутровыми жемчужно-белыми скорлуповатыми агрегатами флюорита. Здесь же встречаются скопления мелких (менее 0.5 мм) темно-лазурно-синих зерен линарита $\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ и такие же мелкие единичные бледно-желтые зерна виллемита $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$. В работе (Серафимова и др., 1994) сообщается также о нахождении англезита, вульфенита и пироморфита.

На Южном поле атакамит широко развит только в восточной части палеофумарольной площадки, где он совместно с хризokolлой образует тонкие (до 0.3 мм) матовые сине-зеленые корочки на пластинчатых кристаллах тенорита (рис. 1б), которые здесь достигают толщины 5 мм. Здесь же встречается белесый порошковатый геарксутит $\text{CaAl}(\text{F}, \text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ гипергенного происхождения, а также минералы, относящиеся к высокотемпературному

(>450°C) эксгалационному парагенезису (Булах, 2022) – гематит, шпинель, купрошпинель, форстерит Fo_{99} и санидин (рис. 2б).

Образцы изученного в настоящей работе атакамита были отобраны в 2022 г. на Западном палеофумарольном поле и представляют собой фрагменты массивных корочек этого минерала с поверхности и из цемента описанных выше минеральных плит. При исследовании были применены методы тер-

мического и электронно-зондового анализов, порошковой рентгенографии, ИК и КР спектроскопий, микрокалориметрии Кальве. Характеристики установок и экспериментальных методик приведены в (Гриценко и др., 2023а; Гриценко и др., 2023б), конкретные условия проведения исследований указаны под соответствующими рисунками.

При термохимическом исследовании было определено значение суммарного теплового эффекта

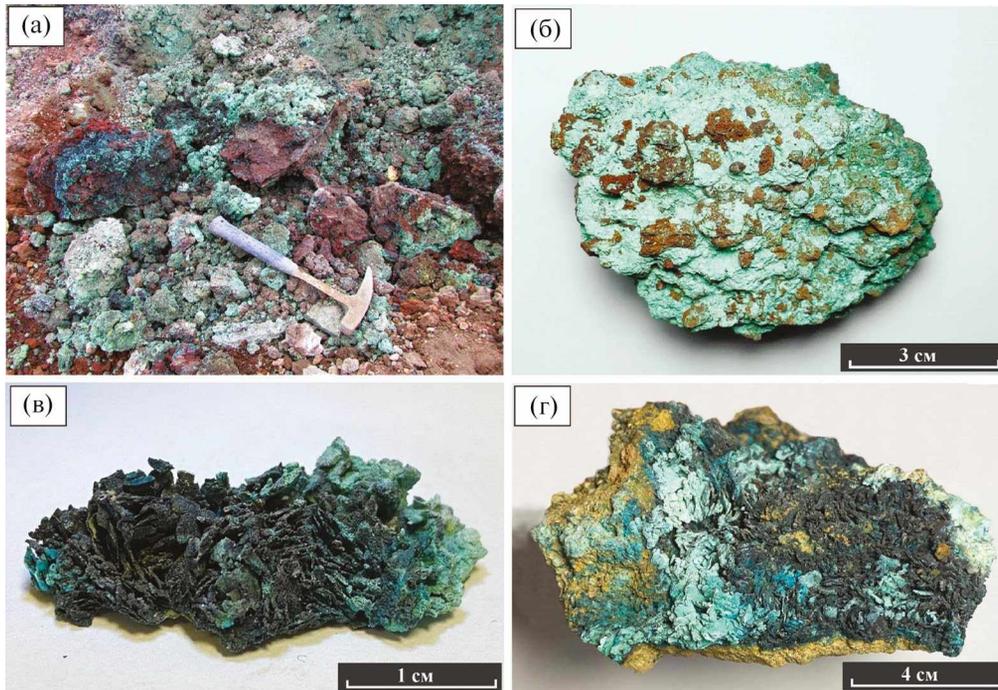


Рис. 1. Выделения атакамита (Конус Высота 1004, Толбачинский дол, Камчатка): (а) – фрагмент восточной части Южного палеофумарольного поля, содержащий обильные скопления тенорита с корочками атакамита и хризоколлы; (б) – порошковые скрытокристаллические агрегаты атакамита (зеленый) на куске базальтового шлака; (в, г) – пластинчатые кристаллы тенорита (черный), частично замещенные атакамитом.

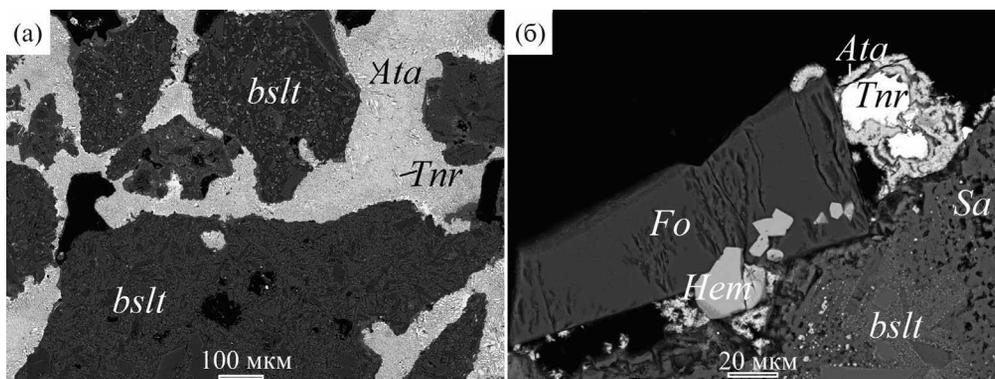


Рис. 2. Выделения атакамита на базальтовом шлаке: (а) – агрегаты атакамита с реликтами тенорита (*Tnr*), цементирующие частицы базальта (*bslt*); (б) – атакамит (*Ata*), обрастающий зерна тенорита (*Tnr*), в ассоциации с форстеритом (*Fo*), санидином (*Sa*) и гематитом (*Hem*). РЭМ-изображения в отраженных электронах.

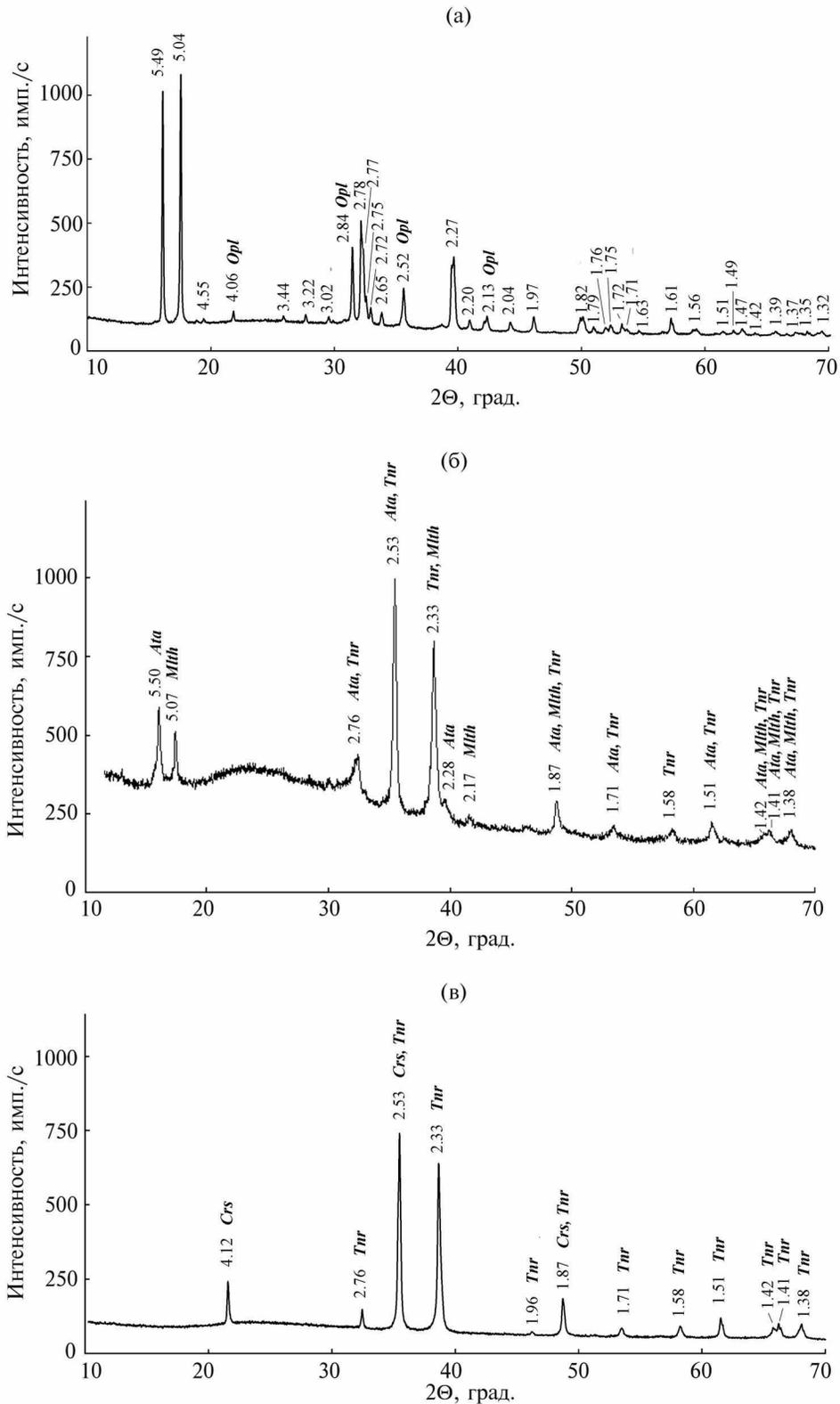


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы (Cu-K α -излучение $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$): (а) – изученный атакамит, все межплоскостные расстояния соответствуют атакамиту, отмечены рефлексы, совпадающие с опалом; (б) – продукты нагрева атакамита до 465°C; (в) – продукты нагрева атакамита до 1000°C. *Opl* – опал, *Crs* – кристобалит, *Mlth* – меланоталит, *Tnr* – тенорит. Межплоскостные расстояния указаны в \AA .

$[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$, включающего приращение энтальпии атакамита при 973 К и энтальпию его растворения при этой температуре.

Все использованное при выполнении данной работы оборудование установлено на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика образца

Рентгендифракционный спектр изученного порошкового образца (рис. 3а) показал соответствие исследуемого вещества атакамиту согласно базе данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-071-2027) с незначительной примесью опала (ICDD карточка № 00-038-0448). Определены параметры ромбической элементарной ячейки атакамита (пр. гр. *R* *nam*): $a = 6.0100 \text{ \AA}$, $b = 9.1300 \text{ \AA}$, $c = 6.8400 \text{ \AA}$, $V = 375.32 \text{ \AA}^3$; эти значения согласуются с данными (Parise, Hyde, 1986; Zheng et al., 2005).

На основании результатов электронно-зондового анализа по четырем измерениям изученный образец имеет следующий химический состав (мас. %): 71.10 CuO, 0.21 ZnO, 0.10 FeO, 0.32 Al₂O₃, 0.28 SiO₂, 17.26 Cl. Рассчитанная на 4 заряда формула имеет вид: $(\text{Cu}_{1.97}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 1.98}\text{Cl}_{0.94}(\text{OH})_{3.02}$ (количество гидроксильных групп получено по балансу заряда).

Упрощенная формула $\text{Cu}_{2.0}\text{Cl}(\text{OH})_{3.0}$ соответствует атакамиту теоретического состава.

Спектр комбинационного рассеяния изученного минерала (рис. 4) аналогичен спектрам, полученным для природных образцов атакамита (Frost, 2003; Martens et al., 2003; Buse et al., 2019). С использованием результатов вышеупомянутых работ полученный спектр может быть расшифрован следующим образом: интенсивные линии рассеяния с частотами 3340 и 3435 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям OH-групп; группа линий средней интенсивности, состоящая из трех компонент с частотами 824, 911 и 976 cm^{-1} , соответствует либрационным колебаниям гидроксильных групп, связанных с катионами меди; линии рассеяния с частотами 585, 512, 449 cm^{-1} приписываются валентным (трансляционным) колебаниям Cu–O; линии с частотами 412 и 357 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям Cu–Cl (Накамото, 1991).

Полученный спектр инфракрасного поглощения (рис. 5а) соответствует атакамиту и согласуется с данными (Chukanov, 2014) для образца № C130 из рудника Капо Каламита (о. Эльба, Италия) и с данными (Martens et al., 2003) для природного образца, отобранного на Горе Гансон (Южная Австралия). Также было обнаружено присутствие незначительной примеси водосодержащего кремнезема, к спектру которого относятся полосы поглощения при 1030, 1658 и 3575 и 3628 cm^{-1} , предположительно принадлежащие согласно (Chukanov, 2014, спектр № O194) опалу, что также согласуется с результата-

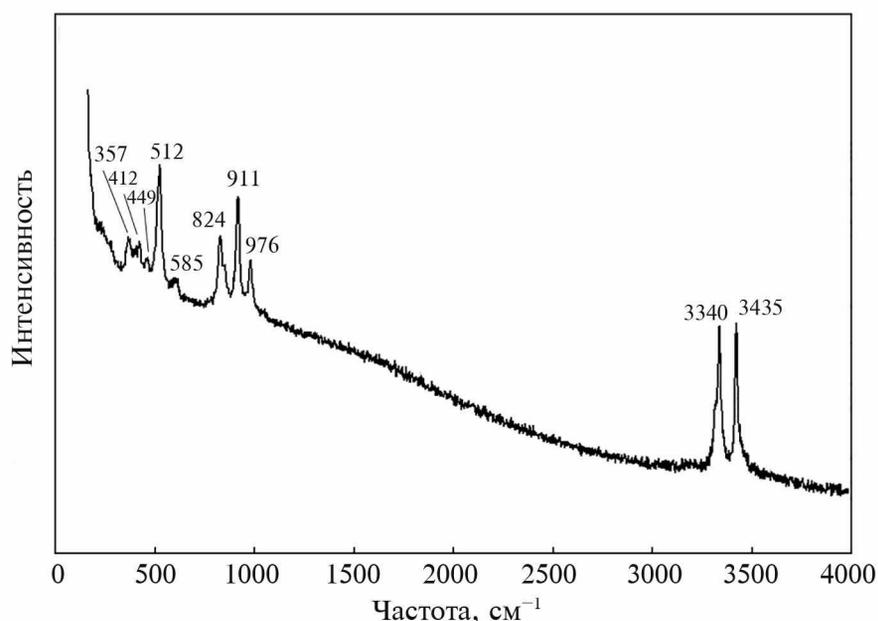


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния изученного атакамита (выходная мощность лазерного луча — 5 мВт, диаметр лазерного пятна — 10 мкм при увеличении 40х, накопление сигнала осуществлялось в течение 1 с при усреднении по 100 экспозициям).

ми рентгенофазового анализа. К спектру атакамита относятся полосы поглощения при 3447, 3333 и 3225 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям гидроксильных групп (Martens et al., 2003); в спектральном диапазоне от 990 до 580 см^{-1} зарегистрированы полосы, относящиеся к либрационным колебаниям ОН-групп атакамита; в области ниже 520 см^{-1} зарегистрированы полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям Cu–O при 510 и 480 см^{-1} и Cu–Cl при 450 см^{-1} .

Термогравиметрический анализ

Результаты изучения поведения атакамита при нагревании представлены на рис. 6. Общий вид термических кривых аналогичен представленным практически во всех работах, касающихся изучения устойчивости атакамита (Витовская, 1960; Герман, 1960; Иванова и др., 1974; Xie et al., 2016; Wang et al., 2021). Однако в большинстве этих публикаций отсутствует информация о количестве как летучих компонентов, так и оставшихся в твердой фазе продуктов разложения. На ТГ кривой (рис. 6) зафиксирован многостадийный процесс потери массы: на первом этапе в интервале температур от 100 до 300°C потеря массы составила ~3.1 мас. %; второй этап, регистрируемый в диапазоне 300–420°C, характеризуется потерей массы ~16.5%; в интервале от 420 до 515°C вещество теряет около 5.4%; наиболее значительная потеря массы ~37.5% происходит в интервале от 515 до 1000°C. Суммарная потеря массы составила 62.5%. На кривой ДТА были зарегистрированы соответствующие эндотермические эффекты с максимумами при 340°C и 470°C, а также экзотермический эффект в интервале от 500 до 900°C с максимумом при 790°C.

Исследование термического преобразования минерала в ходе нагревания было проведено с привлечением методов ИК спектроскопии и порошковой рентгенографии. Спектр инфракрасного поглощения образца, нагретого до 170°C (рис. 5б), не претерпел существенных изменений за исключением уменьшения интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям воды, по-видимому, относящейся к примеси опала. Образец,

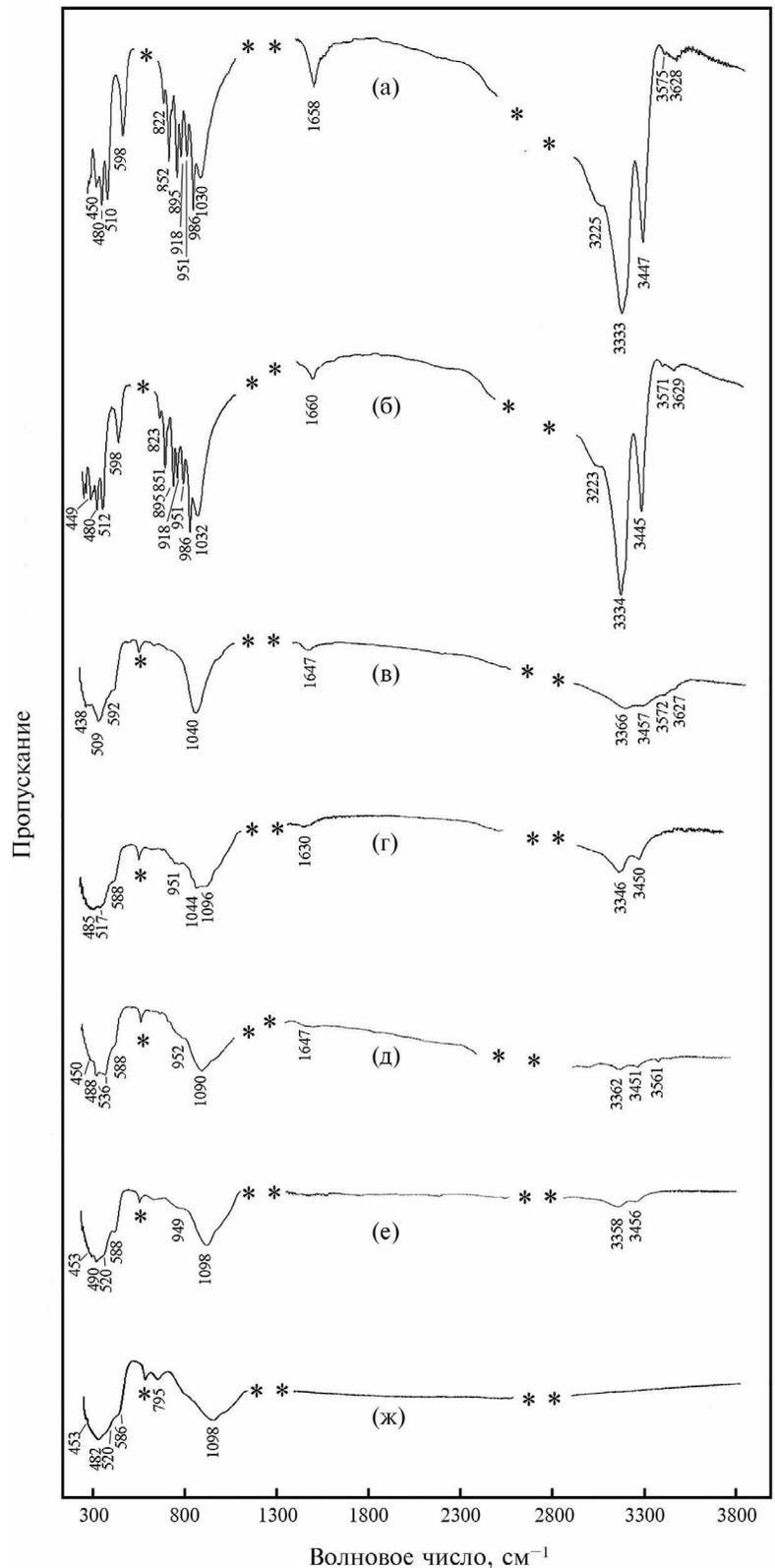


Рис. 5. Спектры ИК поглощения (спектральное разрешение 2 см^{-1}) изученного атакамита (а) и продуктов его нагревания: (б) – до 170°C, (в) – до 300°C, (г) – до 465°C, (е) – до 620°C, (ж) – до 1000°C; (д) – спектр образца, нагретого до 465°C и выдержанного при этой температуре в течение 1 часа.

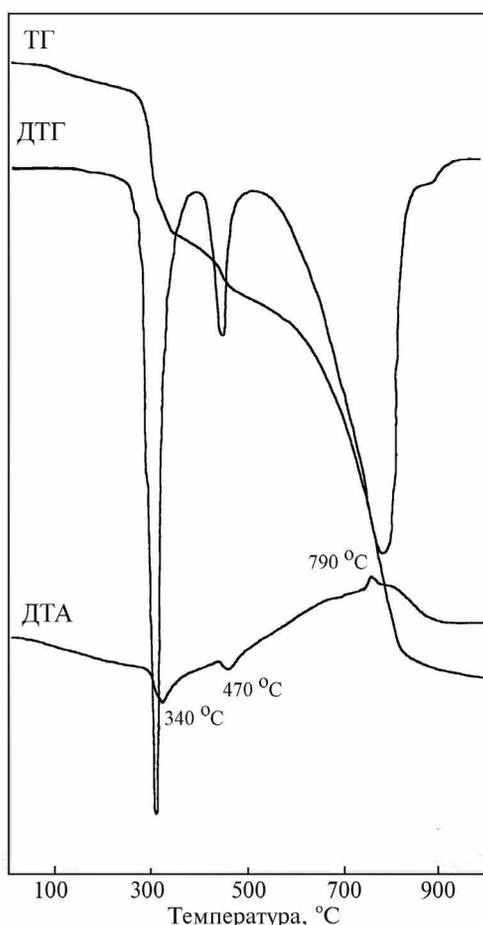


Рис. 6. Кривые нагрева изученного атакамита (скорость нагрева 20 град./мин, масса образца 19.2 мг).

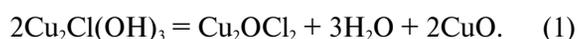
нагретый до 300°C, приобрел черный цвет, что сделало дальнейшее применение метода КР спектроскопии малоинформативным. В ИК спектре этого образца (рис. 5в) были зарегистрированы полосы поглощения при 438 и 592 см^{-1} , соответствующие согласно (Пен Веньши, Лю Гаокуй, 1982, спектр № 94) формирующемуся тенориту, а также полосы, относящиеся к спектру аморфного водосодержащего кремнезема – при 509, 1040, 1647, 3366, 3457, 3572, 3627 см^{-1} . В ИК спектрах образцов, нагретых до 465°C и 620°C (рис. 5г и 5е), отмечается дальнейшее уменьшение количества воды в образце и присутствие кремнезема и тенорита. В рентгенодифракционном спектре образца, нагретого до 465°C, были зарегистрированы тенорит, меланоталлит и остаточное количество атакамита (рис. 3б). В ИК спектре образца, нагретого до 465°C и выдержанного при этой температуре в течение 1 часа (рис. 5д), обнаружены полосы поглощения при 450, 536 и 588 см^{-1} , относящиеся к спектру тенорита, кроме того были зарегистрированы полосы поглощения при 488, 952 и 1090 см^{-1} и полосы слабой интенсивности

при 1647, 3362, 3451 и 3561 см^{-1} , относящиеся к спектру почти полностью обезвоженного опала.

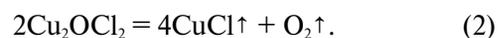
В спектре ИК поглощения продукта нагревания образца до 1000°C (рис. 5ж) зарегистрировано полное обезвоживание образца, присутствие тенорита и кристобалита. По данным порошковой рентгенографии в этом продукте разложения атакамита присутствуют ~85 мас. % тенорита и ~15 мас. % β -кристобалита (рис. 3в). Процентное содержание образовавшегося кристобалита было использовано для расчета количества примесного опала в исходном образце, исходя из предположения о наличии в опалах вулканического происхождения до ~4 мас. % H_2O по данным (Flörke et al., 1982; Pieva et al., 2007).

Наличие растянутого экзотермического эффекта на базовой линии ДТА (рис. 6) в интервале от ~540°C до ~1000°C вероятнее всего связано с продолжающейся кристаллизацией тенорита, образующегося в ходе разложения промежуточного соединения – меланоталлита, а пик экзотермического эффекта при ~790°C может быть отнесен к кристаллизации кристобалита из присутствующей в исходном образце незначительной примеси опала, что не противоречит данным (Сандалов и др., 2021).

Таким образом, в соответствии с полученными нами результатами и имеющимися литературными данными процесс преобразования атакамита при нагревании может быть описан следующим образом. При нагревании до 300°C начинается разложение атакамита с выделением воды, образованием тенорита и промежуточной фазы оксихлорида меди Cu_2OCl_2 – меланоталлита в соответствии с реакцией (1) (Sharkey, Lewin, 1972):



По данным исследования (Marin et al., 2011) оксихлорид меди разлагается в интервале 450–530°C в соответствии с предложенной этими авторами реакцией (2) с образованием кислорода и монохлорида меди – нантокита CuCl :



В соответствии с данными (Минералы, 1963; Иванова и др., 1974; Чураков и др., 2000) нантоцит начинает возгоняться при температуре выше 500°C и летит вплоть до температуры ~1000°C, при которой завершается процесс разложения промежуточной фазы – меланоталлита также с образованием тенорита.

Весь процесс термического преобразования атакамита при нагревании до 1000°C может быть описан суммарной химической реакцией:

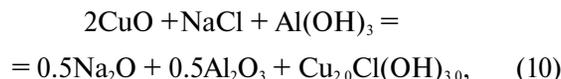


В соответствии с реакцией (3) общая потеря массы составляет 62.8% за счет удаления летучих компонентов, в том числе и нантокита CuCl , что согласуется с результатами проведенного нами термогравиметрического анализа изученного образца, при котором общая потеря массы составила 62.5% с учетом ~0.2% потери массы за счет незначительного содержания примеси опала в образце (~6%). Аналогичная схема разложения атакамита была предложена в (Иванова и др., 1974) на основании проведенных рентгенографических исследований продуктов разложения атакамита из зоны окисления медного месторождения Кальмакыр (Узбекистан).

Термохимическое исследование

На микрокалориметре Кальве было проведено 6 экспериментов по растворению атакамита. Среднее значение величины $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$ атакамита составило $1026 \pm 27 \text{ Дж/г} = 219.1 \pm 5.8 \text{ кДж/моль}$ ($M = 213.57 \text{ г/моль}$), погрешности определены с вероятностью 95%. При расчете была учтена поправка на энтальпию растворения диоксида кремния (Киселева и др., 1979), который присутствовал в количестве ~6% в исследованном атакамите в качестве механической примеси, как было отмечено выше.

На основании полученных калориметрических данных и термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов (табл. 1), по реакции (10) и уравнениям (11) и (12) была рассчитана энтальпия образования изученного атакамита из элементов.



$$\Delta_{\text{р-ции(10)}} H^0(298.15 \text{ K}) = 2\Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 - \Delta H_7 - 0.5\Delta H_8 - 0.5\Delta H_9, \quad (11)$$

$$\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{ атакамита} = \Delta_{\text{р-ции(10)}} H^0(298.15 \text{ K}) + 2\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{CuO} + \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{NaCl} + \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Al}(\text{OH})_3 - 0.5 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Na}_2\text{O} - 0.5 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Al}_2\text{O}_3. \quad (12)$$

Значения энтальпий образования из элементов $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ компонентов реакции (10) взяты из (Robie, Hemingway, 1995); При осуществлении 6–8 экспериментов в одной порции расплава (30–35 г) соотношение растворенное вещество – растворитель принималось соответствующим бесконечно разбавленному раствору с пренебрежимо малой энтальпией смешения. Полученное значение энтальпии образования атакамита из элементов приведено в табл. 2.

Таблица 1. Термохимические данные, использованные в расчете энтальпии образования атакамита

№ реакции	Реакции	ΔH , кДж/моль
(4)	CuO (к., 298.15 K) \rightarrow CuO (раствор, 973 K)	70.10 ± 0.84^a
(5)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (к., 298.15 K) \rightarrow $0.5 \text{Al}_2\text{O}_3$ (раствор, 973 K) + $1.5 \text{H}_2\text{O}$ (г., 973 K)	172.6 ± 1.9^b
(6)	NaCl (к., 298.15 K) \rightarrow NaCl (раствор, 973 K)	65.19 ± 1.42^b
(7)	$\text{Cu}_{2.0}\text{Cl}(\text{OH})_{3.0}$ (к., 298.15 K) \rightarrow $\text{Cu}_{2.0}\text{Cl}(\text{OH})_{3.0}$ (раствор, 973 K)	219.1 ± 5.8^c
(8)	Na_2O (к., 298.15 K) \rightarrow Na_2O (раствор, 973 K)	-111.8 ± 0.8^a
(9)	Al_2O_3 (к., 298.15 K) \rightarrow Al_2O_3 (раствор, 973 K)	107.38 ± 0.59^c

Примечания. ^{a,c} Рассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$: ^a (Kiseleva et al., 1992), ^c (Ogorodova et al., 2003). ^b По данным (Огородова и др., 2011). ^d По данным (Киселева и др., 1990). ^e Получено в настоящей работе. ^f По данным (Kiseleva et al., 2001).

Таблица 2. Термодинамические свойства атакамита ^a

Атакамит	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	$S^0(298.15 \text{ K})$, Дж/(моль·K)	$-\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})$, Дж/(моль·K)	$-\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$, кДж/моль
$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	810.2 ± 7.7^b	167.78 ± 0.66^b	513.79 ± 0.66^c	657.0 ± 7.7^a

Примечания. ^a Погрешности рассчитаны методом накопления ошибок. ^b Получено в настоящей работе методом расплавной калориметрии растворения. ^c По данным (Bisengaliev et al., 1997). ^d Рассчитано в настоящей работе с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ элементов, входящих в состав атакамита (Robie, Hemingway, 1995). ^e Рассчитано по формуле $\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \Delta_f S^0$.

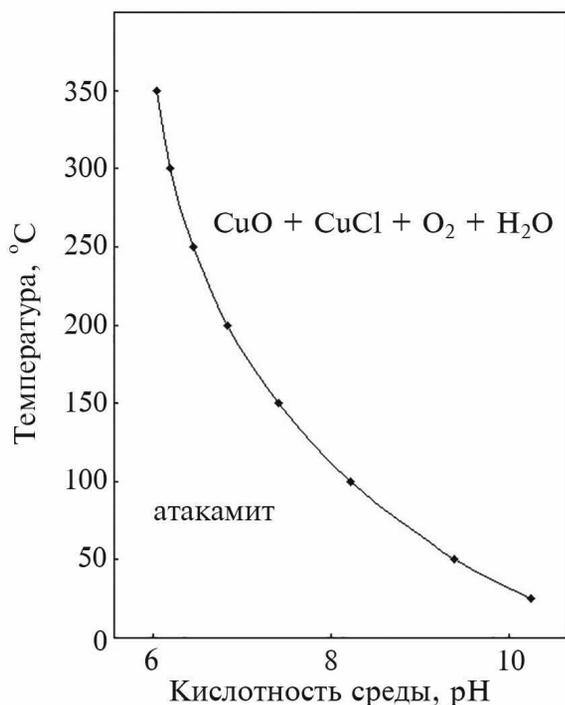


Рис. 7. Диаграмма стабильности атакамита в системе Cu–O–Cl–N в условиях повышенной щелочности.

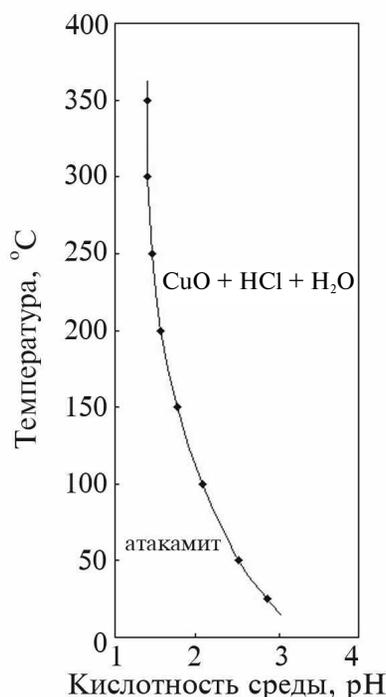


Рис. 8. Диаграмма стабильности атакамита в системе Cu–O–Cl–N в условиях повышенной кислотности.

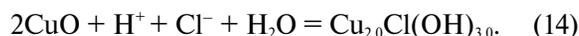
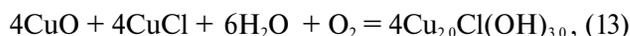
Величина $\Delta_r S^\circ(298.15 \text{ K})$ атакамита (табл. 2) была рассчитана с использованием полученных нами ранее данных по $S^\circ(298.15 \text{ K})$ атакамита (Bisengalieva et al., 1997) и элементов, входящих в его состав (Robie, Hemingway, 1995). Значение $\Delta_r G^\circ(298.15 \text{ K}) = -657.0 \pm \pm 7.7 \text{ кДж/моль}$, вычисленное с учетом полученных данных по энтропии и энтальпии образования, близко к рассчитанному нами из данных по растворимости атакамита (Barton, Bethke, 1960) и равному -670.65 кДж/моль .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе термодинамические характеристики атакамита дополняют существующую базу фундаментальных термодинамических констант минералов, необходимых для определения полей устойчивости, расчета условий образования минеральных фаз и формирования парагенетических ассоциаций.

Совместное нахождение атакамита и тенорита в агрегатах эксгальционного происхождения и характер пространственно-возрастных взаимоотношений между этими минералами свидетельствуют о том, что образование атакамита на конусе Высота 1004 происходило преимущественно за счет богатых медью и хлором возгонов (в первую очередь за счет тенорита) либо в низкотемпературных условиях в период активности фумарол, либо позднее,

когда минерализованные фумарольные полости полностью остыли и стали доступны для атмосферной влаги. На высоте 1004 фумаролы перестали действовать более 1.5 тыс. лет назад, так что за это время собственно эксгальционная минерализация несомненно подвергалась гипергенному воздействию. Источником хлора в данном случае, вероятно, служили водорастворимые эксгальционные хлориды – галит и сильвин. Возможным также было развитие атакамита по медным хлоридам, например, по толбачиту CuCl_2 . Новые данные по энтальпии и энергии Гиббса образования атакамита дают возможность осуществить термодинамическое моделирование его устойчивости в системе Cu–O–Cl–H. В работах (Murata, 1960; Чураков и др., 2000) ранее было показано, что газовый транспорт меди осуществляется в форме монохлорида, причем при охлаждении газа преобладающими формами становятся сначала димеры $(\text{CuCl})_2$, а при еще более низких температурах – тримеры $(\text{CuCl})_3$. С учетом этих данных наиболее вероятные химические реакции образования атакамита в палеофумаролах вулкана Толбачик могут быть представлены уравнениями (13) и (14):



С использованием этих уравнений был проведен расчет границ устойчивости атакамита в условиях высокой щелочности (рис. 7) и высокой кислотности (рис. 8) минералообразующей среды на основании полученных в настоящем исследовании термодинамических данных для атакамита и заимствованных в справочном издании (Наумов и др., 1971) термодинамических констант нантокита CuCl , а также данных по $\Delta_r G^\circ(T)$ в интервале температур 298.15–623 К для тенорита, воды, анионов OH^- и Cl^- .

В соответствии с рис. 7 атакамит в современных поверхностных условиях существования фузарольных отложений ($\text{pH} \sim 6-7$) находится в поле стабильности до температуры $\sim 200^\circ\text{C}$, что согласуется с результатами работ по изучению активных фузарол вулкана Толбачик (Пеков et al., 2018; Пеков и др., 2020), в которых показано, что OH^- -содержащие минералы не встречаются в тех фузарольных полостях, где температура превышает 180–200°C. Как показали расчеты возможности образования атакамита непосредственно из богатых теноритом возгонов, его образование возможно лишь при условиях высокой кислотности минералообразующей среды (рис. 8). Таким образом, кристаллизация атакамита непосредственно из компонентов вулканического газа возможна, хотя и мало вероятна в силу экстремальности условий минералообразования. Однако на возможность образования атакамита непосредственно в фузарольном процессе указывают находки этого минерала в активных фузаролах Толбачика. Возникающие при этом минеральные ассоциации, которые включают и атакамит, очень похожи на те, что развиваются в зоне окисления сульфидных руд. В работе (Пеков и др., 2020) для такой обстановки минералообразования предложен термин “горячий гипергенез”.

Авторы выражают благодарность научному редактору журнала член-корреспонденту РАН О.Л. Кускову и рецензентам за помощь в подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бисенгалиева М. Р., Киселева И. А., Мельчакова Л. В., Огородова Л. П. (1990) Термодинамические свойства брошангита. *Минералогический журнал*. **12** (6), 51–58.
- Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976. (Под редакцией С. А. Федотова) (1984). М.: Наука, 637 с.
- Вергасова Л. П., Филатов С. К. (1993) Минералы вулканических экструзий – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.). *Записки Российской Минералогического Общества*. **СХХII** (4), 68–76.
- Витовская И. В. (1960) Новые данные по минералогии зоны окисления месторождения Акчагыл в центральном Казахстане. *Кора выветривания*. Вып. 3. М.: Из-во АН СССР, 74–116.
- Герман Л. Д. (1960) Некоторые минералы зоны окисления Блявинского месторождения. *Кора выветривания*. Вып. 3. М.: Из-во АН СССР, 117–136.
- Гриценко Ю. Д., Огородова Л. П., Вигасина М. Ф., Косова Д. А., Дедушенко С. К., Мельчакова Л. В., Ксенофонов Д. А. (2023а) Термодинамические свойства кокимбита и алюминококкимбита. *Геохимия*. **68**(6), 622–628.
- Gritsenko Yu D., Ogorodova L. P., Vigasina M. F., Kosova D. A., Dedushenko S. K., Melchakova L. V., Ksenofontov D. A. (2023) Thermodynamic Properties of Coquimbite and Aluminocoquimbite. *Geochem. Int.* **61**(6), 643–649.
- Гриценко Ю. Д., Еремина Е. Н., Вигасина М. Ф., Вяткин С. В., Огородова Л. П., Мальцев В. В., Мельчакова Л. В. (2023б) Содалит: спектроскопические и термохимические исследования. *Геохимия*. **68**(7), 720–729.
- Gritsenko Yu D., Eremina E. N., Vigasina M. F., Vyatkin S. V., Ogorodova L. P., Maltsev V. V., Melchakova L. V. (2023) Sodalite: spectroscopic and thermochemical investigations. *Geochem. Int.* **61**(7), 735–743.
- Добрецова И. Г. (2020) Минералы группы атакамита со дна Атлантического океана. *Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2020)*. Сыктывкар: Геопринт, 38–40.
- Добрецова И. Г., Яговкина М. А. (2022) Минералы группы атакамита из рудопоявлений на дне Атлантического океана *Вестник института геологии Коми Научного Центра Уральского отделения РАН*. (2), 37–45.
- Житова Е. С., Аникин Л. П., Сергеева А. В., Исмагилова Р. М., Рашидов В. С., Чубаров В. М., Купченко А. М. (2020) Палеофузарольное проявление фольборрита и атакамита на вулкане Алайд (о. Атласова, Курильские острова, Россия). *Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2020)*. Сыктывкар: Геопринт, 43.
- Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. (1974) Термический анализ минералов и горных пород. Ленинград: Недра, 400с.
- Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д., Чигарева О. Г. (1979) Термохимическое исследование системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$. *Геохимия*. (12), 1811–1825.
- Киселева И. А., Огородова Л. П., Сидоров Ю. И., Ходаковский И. Л. (1990) Термодинамические свойства щелочных полевых шпатов. *Геохимия*. (3), 406–413.
- Киселева И. А., Огородова Л. П., Мельчакова Л. В., Бисенгалиева М. Р., Бектурганов Н. С. (1991) Термодинамические свойства хризоколлы. *Вестник МГУ, Сер. Геология*. (1), 55–64.
- Минералы (1963) (Под ред. Чухрова Ф. В. и Бонштедт-Куплетской Э. М.). Том II, вып. 1. М.: Издательство Академии Наук СССР, 295 с.
- Набоко С. И., Главатских С. Ф. (1993) Реликты постэруптивной деятельности на старых конусах Толбачинского дола, Камчатка. *Вулканология и сейсмология*. (5–6), 66–86.
- Накамото К. (1991) ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: “Мир”, 536 с.
- Наумов Г. Б., Рьженко Б. Н., Ходаковский И. Л. (1971) Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 230 с.

- Огородова Л. П., Киселева И. А., Мельчакова Л. В., Вигасина М. Ф., Спиридонов Э. М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита. *Журнал Физической Химии*. **85**(9), 1609–1611.
- Огородова Л. П., Мельчакова Л. В., Вигасина М. Ф., Гриценко Ю. Д., Ксенофонов Д. А. (2018) Калориметрическое изучение природного основного фосфата меди – псевдомалахита. *Геохимия*. (5), 485–489.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Vigasina M. F., Gritsenko Ju. D., Ksenofontov D. A. (2018) Calorimetric study of Natural Basic Copper Phosphate – Pseudomalachite. *Geochem. Int.* **56**(5), 484–487.
- Пеков И. В., Агаханов А. А., Зубкова Н. В., Кошлякова Н. Н., Щипалкина Н. В., Сандалов Ф. Д., Япаскерт В. О., Турчкова А. Г., Сидоров Е. Г. (2020) Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум *Геология и геофизика*. **61**(5–6), 826–843.
- Пен Веньши, Лю Гаокуй (1982) Атлас инфракрасных спектров минералов. Пекин: Наука, 473 с.
- Сандалов Ф. Д., Щипалкина Н. В., Пеков И. В., Кошлякова Н. Н., Бритвин С. Н., Сидоров Е. Г. (2021) Кристобалит и тридимит из отложений фумаролы Арсенатная (вулкан Толбачик, Камчатка). *Вестник МГУ, сер. Геология*. (2), 87–96.
- Серафимова Е. К., Семенова Т. Ф., Сулимова Н. В. (1994) Минералы меди и свинца древних фумарольных полей горы 1004 (Камчатка) *Вулканология и сейсмология*. (3), 35–49.
- Силаев В. И., Аникин Л. П., Рашидов В. А., Филиппов В. Н., Хазов А. Ф., Макеев Б. А., Петрова В. В. (2021) Атакамит как продукт фумарольного минералообразования на современных вулканах. *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении (Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского)*. Пермь: ПГНИУ, 207–216.
- Чураков С. В., Ткаченко С. И., Коржинский М. А., Бочарников Р. Е., Шмулович К. И. (2000) Термодинамическое моделирование эволюции состава высокотемпературных фумарольных газов вулкана Кудрявый, о. Итуруп, Курильские о-ва. *Геохимия*. (5), 485–501.
- Balassone G., Petti C., Mondeillo N., Panikorovskii T. L., de Genaro R., Cappelletti P., Altomaro A., Corriero N., Cangiano M., Dorazio L. (2019) Copper minerals at Vesuvius volcano (Southern Italy): a mineralogical review. *Minerals*. **9**(12), No. 730.
- Barton P. B., Bethke P. M. (1960) Thermodynamic properties of some synthetic zinc and copper minerals. *Am. J. Sci.* **258A**, 21–34.
- Bisengalieva M. R., Kiseleva I. A., Melchakova L. V., Ogorodova L. P., Gurvich A. (1997) The molar heat capacity of hydrous copper chloride: atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 345–352.
- Bisengalieva M., Ogorodova L., Vigasina M., Mel'chakova L., Kosova D., Bryzgalov I., Ksenofontov D. (2016) Enthalpy of formation of natural hydrous copper sulfate: Chalcantite. *J. Chem. Thermodyn.* **95**, 143–148.
- Bonatti E., Guerin –Honnorez B.-M., Honnorez J. (1976) Copper-iron sulfide mineralizations from the equatorial Mid-Atlantic Ridge. *Econ. Geol.* **71**, 1515–1525.
- Buse J., Otero V., Melo M. J. (2019) New Insights into Synthetic Copper Greens: The Search for Specific Signatures by Raman and Infrared Spectroscopy for Their Characterization in Medieval Artworks. *Heritage*. **2**, 1614–1629.
- Chukanov N. V. (2014) Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 1726 p.
- Dekov V., Boycheva T., Hälenius U., Petersen S., Billström K., Stummeyer J., Kamenov G., Shanks W. (2011) Atacamite and paratacamite from the ultramafic-hosted Logatchev seafloor vent field (14°45' N, Mid-Atlantic Ridge). *Chem. Geol.* **286**, 169–184.
- Flörke O. W., Köhler-Herbertz B., Langer K., Tönges I. (1982) Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: agates. *Contrib. Mineral. Petrol.* **80**, 324–333.
- Frost R. L. (2003) Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion. *Spectrochim. Acta.* **59**, 1195–1204.
- Hannington M. D. (1993) The formation of atacamite during weathering of sulfides on the modern seafloor. *Can. Mineral.* **31**, 945–956.
- Holakoeei P., Karimy A.-H. (2015) Micro-Raman spectroscopy and X-ray fluorescence spectrometry on the characterization of the Persian pigments used in the pre-seventeenth century wall paintings of Masjid-I Jāme of Abarqū, central Iran. *Spectrochim. Acta Part A* **134**, 419–427.
- Ilieva A., Mihailova B., Tsintsov Z., Petrov O. (2007) Structural state of microcrystalline opals: a Raman spectroscopic study. *Am. Mineral.* **92**, 1325–1333.
- Kawaji H., Atake T., Chimara H., Mori W., Kishita M. (1985) Synthetic atacamite, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$; a suspected spin glass behavior in low-temperature heat capacities. *Thermochim. Acta.* **88**, 195–198.
- Kiseleva I. A., Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Bisengalieva M. R., Becturganov N. S. (1992) Thermodynamic properties of copper carbonates – malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ and azurite $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. *Phys. Chem. Minerals.* **19**, 322–333.
- Kiseleva I. A., Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Bisengalieva M. R. (1993) Thermodynamic properties of copper silicate: diopside $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Thermodyn.* **25**, 621–630.
- Kiseleva I. A., Navrotsky A., Belitsky I. A., Fursenko B. A. (2001) Thermochemical study of calcium zeolites – heulandite and stilbite. *Am. Mineral.* **86**, 448–455.
- Marin G. D., Wang Z., Naterer G. F., Gabriel K. (2011) X-ray diffraction study of multiphase reverse reaction with molten CuCl and oxygen. *Thermochim. Acta.* **524**(1–2), 109–116.
- Martens W. N., Frost R. L., Williams P. (2003) Raman and infrared spectroscopic study of the basic copper chloride minerals: implications for the study of the copper and brass corrosion and “bronze disease”. *Neues Jahrb. Mineral. Abhand.* **178**(2), 197–215.
- Murata K. J. (1960) Occurrence of CuCl emission in volcanic flames. *Am. J. Sci.* **258**, 769–772.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Kiseleva I. A., Belitsky I. A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta.* **403**, 251–256.
- Parise J. B., Hyde B. G. (1986) The structure of atacamite and its relationship to spinel. *Acta Crystallogr.* **C42**, 1277–1280.
- Pekov I. V., Koshlyakova N. N., Zubkova N. V., Lykova I. S., Britvin S. N., Yapaskurt V. O., Agakhanov A. A., Shchepalkina N. V., Turchkova A. G., Sidorov E. G. (2018) Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. *Eur. J. Mineral.* **30**, 305–322.
- Pollard A. M., Tomas R. G., Williams P. A. (1989) Synthesis and stabilities of the basic copper (II) chlorides atacamite, paratacamite and botallakite. *Mineral. Magaz.* **53**, 557–563.
- Robie R. A., Hemingway B. S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pas-

- cals) pressure and at higher temperatures. *U. S. Geol. Surv. Bull.* **2131**, 461 p.
- Sharkey J. B., Lewin S. Z. (1972) Thermochemical properties of the copper(II) hydroxychlorides. *Thermochim. Acta.* **3**, 189–201.
- Stoiber R. E., Rose W. I. (1974) Fumarole incrustations at Central American volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **88**, 495–516.
- Wang H., Zhang Z., Yin H., Wu Y. (2021) Synthesis of $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ as facile and effective Fenton catalysts for mineralizing aromatic contaminants: Combination of σ -Cu-ligand and self-redox property. *Appl. Catal., A*, No. 118055
- Wells A.F (1949) The crystal structure of atacamite and the crystal chemistry of cupric compounds. *Acta Crystallogr.* **2**, 175–180.
- Xie H., Zhu L., Zheng W., Zhang J., Gao F., Wang Y. (2016) Microwave-assisted template-free synthesis of butterfly-like CuO through $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ precursor and the electrochemical sensing property. *Solid State Sci.* **61**, 146–154.
- Zheng X. G., Mori T., Nishiyama K., Higemoto W., Yamada H., Nishikubo K., Xu C. N. (2005) Antiferromagnetic transition in polymorphous minerals of natural cuprates atacamite and botallackite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. *Phys. Rev.* **B71**, No. 174404.

ATACAMITE FROM PALEOFUMAROLE CONE HEIGHT 1004 (TOLBACHIK VOLCANO, KAMCHATKA): THERMODYNAMIC PROPERTIES

Yu. D. Gritsenko^{a, b, *}, M. O. Bulakh^a, L. P. Ogorodova^{a, **}, M. F. Vigasina^a,
L. V. Melchakova^a, D. A. Ksenofontov^a

^aGeological Faculty, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1, Moscow, 119991 Russia

^bFersman Mineralogical Museum, Russian Academy of Sciences, Leninskij pr., 18, Moscow, 119692 Russia

*e-mail: ygritsenko@rumbler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Received: May 23, 2023

Revised: September 12, 2023

Accepted: September 26, 2023

Atacamite with the empirical formula $(\text{Cu}_{1.97}\text{Zn}_{0.01})\text{Cl}_{0.94}(\text{OH})_{3.02}$, originating from the paleofumaroles of the monogenic volcano Vysota 1004 (Tolbachik, Kamchatka, Russia), has been studied by thermal and electron microprobe analyses, X-ray powder diffraction, IR and Raman spectroscopy, Calve microcalorimetry. Using X-ray diffraction and IR spectroscopy, the process of thermal decomposition of atacamite was studied. The enthalpy of formation from the elements for atacamite of the theoretical composition $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (-810.2 ± 7.7 kJ/mol) was determined by melt dissolution calorimetry and the Gibbs energy of formation (-657.0 ± 7.7 kJ/mol) was calculated. Based on the data obtained, thermodynamic modeling of the stability of atacamite in the Cu–O–Cl–H system was carried out, and the boundaries of its stability were calculated under conditions of high alkalinity and high acidity of the mineral-forming medium.

Keywords: atacamite, fumaroles, X-ray powder diffraction, electron microprobe analysis, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy, thermal analysis, Calvet microcalorimetry, enthalpy of formation, Gibbs energy, thermodynamic modeling, stability fields

УДК 550.47, 550.42, 504.054

ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КОМПОНЕНТОВ СОСНЯКОВ ЛЕСОСТЕПИ ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТИ ПОД ВЛИЯНИЕМ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ

© 2024 г. Н. В. Терехина*, А. Д. Глинских**

Институт наук о Земле СПбГУ, В.О., 10 линия, 33/35, Санкт-Петербург, 199178 Россия

**e-mail: n.terehina@spbu.ru*

***e-mail: ana.glin@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.03.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принята к публикации 29.08.2023 г.

В работе дается комплексная оценка изменения интенсивности загрязнения почв и растений сосняков по мере удаления от основных источников загрязнения. В пределах лесостепной зоны Челябинской области выявлены зоны экологической напряженности по суммарным показателям загрязнения почв подвижными формами химических элементов и по уровню загрязнения корки сосны. Основными элементами-загрязнителями выступили Cr, Pb, Zn, Cd, содержание которых в почвах в десятки раз превосходило фоновые значения. Для корки сосны отмечены те же загрязнители и Cu, но их концентрации значительно ниже и превышают фоновые лишь в разы. Высокие значения коэффициентов корреляции между показателями загрязнения для почв и корки отмечены по Pb, Cu, Zn и суммарному показателю загрязнения. Содержание большинства изученных химических элементов в хвое сосны не превышает фоновые значения, но содержание Al и Ni на некоторых участках вблизи промышленных предприятий может в 2–4 раза превышать фоновые.

Ключевые слова: почвы, корка сосны, тяжелые металлы, экологическое зонирование лесостепи, Челябинская область

DOI: 10.31857/S0016752524020067, **EDN:** KOVXQR

ВВЕДЕНИЕ

Повышенная концентрация тяжелых металлов в почвах Южного Урала связана со сложной, мозаичной геохимической структурой ландшафтов, а также с воздействием антропогенных факторов. Челябинская область характеризуется высоким уровнем техногенной нагрузки, обусловленной многолетним влиянием крупных промышленных центров, преимущественно металлургических. Здесь находится 14035 источников загрязнения атмосферного воздуха, 99% из которых стационарные (Доклад ..., 2021). В 2019 г. Челябинская область занимала 3-е место в России по объему образующихся токсичных отходов, 5-е место по объему выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных источников и 10-е место по объемам сброса загрязняющих сточных вод в водные объекты (Улитина, 2020). По данным дистанционного зондирования техногенное загрязнение земель охватывает площадь 29.5 тыс. кв. км, то есть больше трети от площади области (Манторова, Зайкова, 2015). Челябинск входит в “черный список” природоохранной программы ООН.

Почвенный покров на западе области, вблизи промышленных зон, особенно в районах переработки руд цветных металлов (г. Карабаш), характеризуется высоким содержанием валовых форм Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, Co, превышающим фоновые концентрации в 2–20, 4–50, 10–20, 3–20, 2–3, 2–3 раза соответственно. В районе переработки руд черных металлов ситуация складывается лучше, но и там отмечено превышение фона по Cu, Zn, Cd в 14, 6 и 8 раз соответственно. Поступление металлов происходит в основном за счет аэропромвыбросов, и наряду с существующими геохимическими провинциями естественного происхождения образуются провинции техногенного происхождения (Головина, 2013; Зыбалов, Юдина, 2016; Макарова и др., 2022; Шабанов, Стрекулев, 2021).

В Челябинске в ряде районов, главным образом – в Металлургическом, для почв отмечается превышение ПДК по валовой форме более чем в 2 раза по Pb. В среднем по городу фоновые значения содержания Pb превышены в 1.7 раз. По Zn в Металлургическом районе отмечается превышение ПДК: по валовой форме в 1.8 раз, по подвижной – в 3 раза

(в среднем по городу – в 2.6 раз). Суммарный показатель загрязнения почв для Металлургического района равен 12.1 (допустимый уровень загрязнения) (Семенов и др., 2015). К Металлургическому району Челябинска примыкает Каштакский бор, где среднее превышение ПДК подвижных форм металлов в почве составляет по Zn 2.5 раза, по Mn 2 раза, по Pb 4 раза (Ищенко, 2021). Для Челябинского городского бора (памятника природы областного значения) – крупного соснового массива в западной части города – Т.А. Головина (2013) отмечает превышение ПДК по содержанию Zn в почве в 2 раза, Pb – в 1.5 раза.

Анализ почв сельскохозяйственных земель в трех районах лесостепной зоны, расположенных к северо-западу и северо-востоку от Челябинска, недалеко от наиболее мощных источников загрязнения, показал, что в Сосновском районе выявлено загрязнение Ni, Cr и Co на 8.1% территории. Превышение ПДК по Zn и Pb – в Красноармейском районе на 4.6% сельскохозяйственных угодий. В Аргаяшском районе превышение ПДК по Cu, Zn, Cr и Mn отмечено на 19.5% сельскохозяйственных угодий (Манторова, Зайкова, 2015).

Северо-восточнее города Челябинска располагается СНТ “Хлебосад”, территория которого находится в зоне действия промышленных зон металлургического и электрометаллургического комбинатов, а также ТЭЦ. Для почв там характерны превышения фоновой концентрации валовых форм металлов для Cr (в 8 раз), Ni (в 5.5 раз), Mo (в 2.5 раза), Cu и Pb (в 1.5 раза) (Грачева, Маркова, 2012). Южнее г. Челябинска, в СНТ “Локомотив-1” отмечается превышение ОДК (мг/кг) по содержанию Cu (в 3 раза), Ca и Fe (в 1.9 раза), Mn (в 1.5 раза) в ягодах облепихи, выращенной там. В ягодах, отобранных на территории СНТ “Дизелист-1” в окрестностях г. Троицк, расположенного в южной части лесостепной зоны, выявлены превышения ОДК по Mo и Sr (в 2–2.3 раза), Se (в 1.4 раза), Cr (на 76.2%) (Наумова, 2021). В районе г. Троицк так же отмечается незначительное повышение концентраций Pb, Cd, Ni в почве (Фаткуллин, Гизатулина, 2017).

Отмечается накопление тяжелых металлов в органах сельскохозяйственных животных, содержащихся в хозяйствах на территории области. Так, уровень Ni в разных органах животных превышал значения ПДК (для продуктов убоя животных) в 9.5–49.1 раза, содержание Pb – в 2.8–55.0 раз (Гертман и др., 2021).

Наряду с повышением общего содержания тяжелых металлов в загрязненных почвах происходит увеличение относительного содержания подвижных соединений металлов, что свидетельствует об ослаблении буферности почв по отношению к ним

и снижении способности почв защищать сопредельные среды от загрязнения. С показателями содержания подвижных соединений металлов непосредственно связано их токсическое воздействие на живые организмы (Мотузова, Карпова, 2013).

Все вышесказанное демонстрирует, что в достаточной мере изучено загрязнение территорий, прилегающих непосредственно к крупным промышленным центрам, и сельхозземли, но в меньшей степени исследованы лесные биогеоценозы. Цель данной работы – прояснить вопрос накопления элементов-загрязнителей в компонентах лесных сообществ подзоны лесостепи Челябинской области на примере сосняков, расположенных на разном удалении от источников загрязнения. В задачи входило: оценить количественные показатели подвижных форм химических элементов в поверхностных горизонтах почв и их пространственное распределение; рассмотреть особенности накопления химических элементов в корке и хвое сосны обыкновенной; на основе полученных биогеохимических данных провести экологическое зонирование изученной территории.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полевые работы проводились в период с 03.08.2021 по 03.09.2021. Общая протяженность маршрута составила 243 км. Данный маршрут проложен от северо-западной границы лесостепи Челябинской области к ее юго-восточной границе: это направление соответствует тенденции уменьшения количества промышленных предприятий. Выбор участков сосняков производился, по возможности, через 10 км – таким образом, чтобы участки были расположены на приблизительно равном друг от друга расстоянии (рис. 1). Однако следует отметить, что в настоящий момент доминирующей лесобразующей породой лесостепи Челябинской области является береза, а сосняки представлены главным образом островными и ленточными борами. В связи с этим на отдельных участках сосняки отсутствовали, поэтому шаг маршрута мог несколько увеличиваться.

Данный выбор был сделан с целью определения радиуса воздействия промышленных предприятий на естественные биогеоценозы, выделения импактной, буферной и переходной зон. В районах наиболее сильного промышленного воздействия закладывалось несколько пробных площадок (ПП). Началом маршрута явились окрестности г. Кыштым, располагающегося на северо-западной границе лесостепи, в предгорьях Урала. Главный загрязнитель атмосферного воздуха здесь – ЗАО “Кыштымский медеэлектролитный завод”. Основным поллютантом выступает двуокись серы, хотя

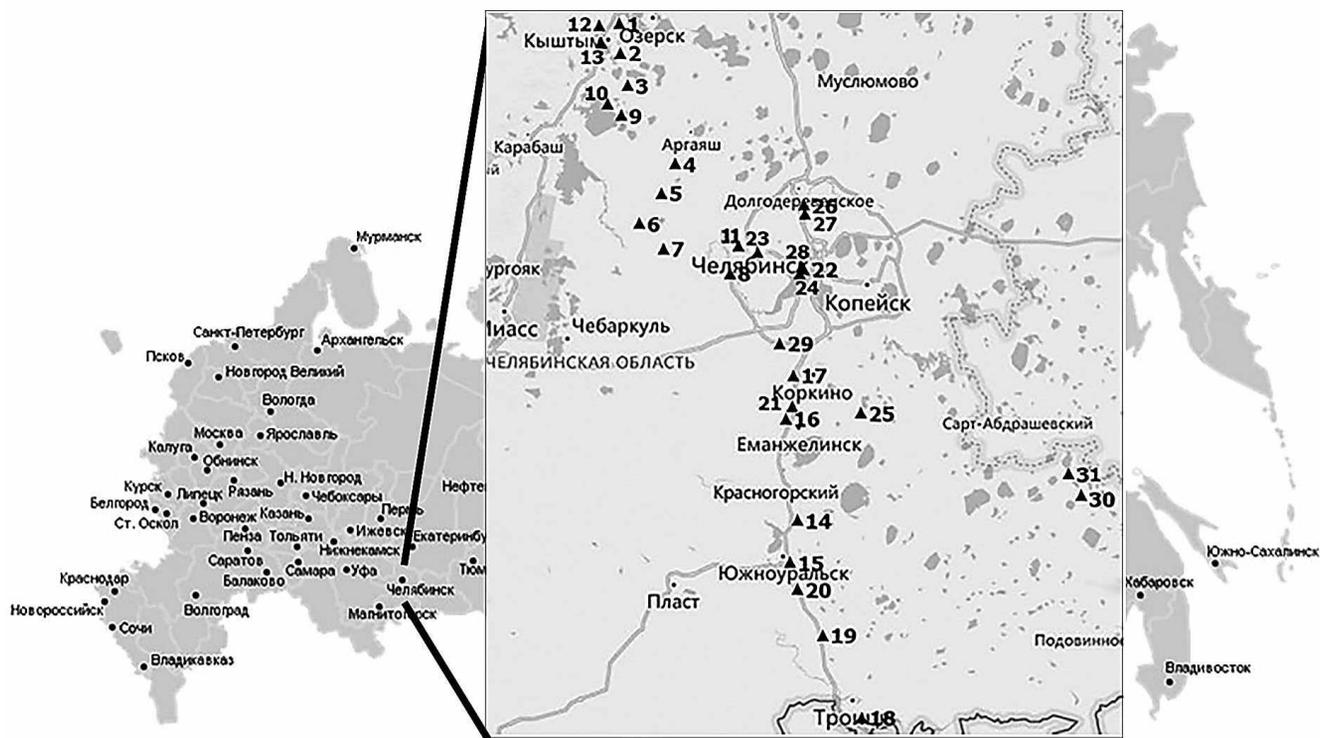


Рис. 1. Пробные площадки, заложенные на территории Челябинской области (цифрами обозначены номера пробных площадок).

недавно на предприятии были поставлены фильтры, резко снизившие количество ее выбросов. Также в Кыштыме широк спектр загрязняющих почву металлов, так как, начиная с 1757 г., здесь работал железодельный завод Никиты Демидова. Почвы города загрязнены Cu, Zn, Ni почти повсеместно, Pb, Co и Cd лишь локально. Среднее содержание Cu в четыре с лишним раза превышает довольно высокие для этой местности фоновые значения. Наиболее сильное загрязнение зафиксировано вокруг завода в радиусе 0.5–1.0 км (Левит, 2005). Затем маршрут проходил через г. Челябинск и далее на юг. Окончание маршрута – окрестности г. Троицк, который находится на юго-востоке лесостепи области, у границы с Казахстаном. Загрязнение атмосферного воздуха здесь связано в первую очередь с работой тепловой электростанции. Две ПП (№ 30, 31) заложены вне намеченного маршрута – на востоке области, в Октябрьском районе, где предполагались наименьшие показатели загрязнения почвы и растений – чтобы принять их за региональный фон.

Всего была заложена 31 ПП, на которых отбирались пробы почв и растений (корка и хвоя сосны *Pinus sylvestris* L.). Сбор образцов поверхностного горизонта почв (исключив подстилку) осуществлялся в 5-кратной повторности по методу конверта (ГОСТ 17.4.4.02-84) для каждой ПП. Корка и хвоя сосны

отбирались с пяти растений, характеризующихся достаточно высокими показателями жизнестойкости и располагающихся в разных частях исследуемых участков размером 20×20 м (Терехина, 2010). Таким образом, было отобрано по одному среднему образцу почв и частей растений с каждой ПП.

Согласно картографическим материалам, представленным в Национальном атласе почв Российской Федерации, ПП вблизи г. Кыштым, на пограничной с горно-лесной зоной территории, приурочены к серым лесным почвам. Наибольшее количество ПП расположено на территории, где распространены черноземы языковатые и карманистые выщелоченные с пятнами солончаков луговых (Национальный атлас..., 2011). В целом почвенный покров весьма пестрый. Как отмечает П.Л. Горчаковский (1968), массивы равнинных сосновых боров в Зауралье приурочены к древним песчаным наносам, располагающимся вблизи русел современных рек; нередко сосняки произрастают на сулинных наносах. Лесные посадки приурочены, как правило, к лесопригодным почвам, к которым относятся черноземы незасоленные и глубокослабосолончаковатые, темно-каштановые маломощные и среднемощные, а также остаточные солонцеватые и глубокосолончаковатые почвы (Фрейберг, 1968).

Пробоподготовка растений и почв осуществлялась по стандартным методикам и ГОСТам (Опекунова и др., 2015). Для каждой ПП пробы анализировались в двух повторностях. Растительные пробы подвергались сухому озолению при температуре 400–450 °С с последующим разложением 1n раствором азотной кислоты; вытяжка почв проводилась ацетатно-аммонийным буфером (рН = 4,8). Пробы анализировались в Ресурсном центре Научного парка СПбГУ “Методы анализа состава вещества” методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП–МС) на приборе ICP-E-9000. Во всех образцах определялось содержание тяжелых металлов (Fe, Ni, Cr, Co, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn) и Al. В почвах дополнительно определялось содержание следующих элементов: Hg, S и P.

Также в лаборатории геоэкологического мониторинга института Наук о Земле СПбГУ оценивались показатели значений актуальной и потенциальной кислотности почв.

На основе результатов анализа вычислены биогеохимические коэффициенты.

Коэффициент концентрации $K_k = C_r/C_f$, где C_r – концентрация элемента в пробе растений или почв (мг/кг сухого вещества), C_f – средняя концентрация того же элемента в соответствующих пробах фоновых участков. Во избежание ошибок, вносимых как при пробоподготовке, так и при проведении анализов, в качестве регионального фона (C_f) использовали собственные данные по четырем ПП: № 19, 20 и 30, находящимся вдали от промышленных предприятий, компоненты которых характеризовались наименьшими концентрациями химических элементов, и ПП № 18, которая расположена не далеко к юго-западу от г. Троицка (оказалось, что загрязнение там не значительно, что позволило включить ее в число фоновых точек).

Коэффициент биологического накопления $K_{bn} = C_a/C_p$, где C_a – концентрация элемента в золе растений (мг/кг), C_p – содержание подвижных форм химического элемента в почве той же ПП.

Суммарный показатель загрязнения $Z_c = \sum K_k - (n-1)$, где K_k – коэффициенты концентрации элементов, для которых $K_k > 1.5$ (для почв) и $K_k > 1.0$ (для растений), n – число анализируемых элементов-загрязнителей. По значению Z_c почвы делятся на четыре категории: 1) < 16 – допустимая; 2) $16-32$ – умеренно-опасная; 3) $32-128$ – опасная; 4) > 128 – чрезвычайно опасная (СанПиН 2.1.7.1287–03).

Также оценивались превышения ПДК подвижных форм металлов в почвах (ГН 2.1.7.2041–06). Статистическая обработка полученных данных проводилась с помощью пакета программ STATISTICA12. Вычислены коэффициенты корреляции Пирсона

(на 5% уровне значимости) между коэффициентами концентрации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Средние содержания подвижных форм химических элементов в почвах убывали в ряду: $Mn > Al > Fe > Pb > Cu > Cr > Co > Cd$. Содержания Ni и Hg во всех пробах, а также Cr, Cd и Co в ряде проб не достигали предела обнаружения. Сравнивая полученные результаты с региональным фоном, были получены значения коэффициентов концентрации, представленные в табл. 1.

Средние значения K_k для почв в целом по исследованной территории демонстрируют повышенное относительно фона содержание Cr (в 12.6 раз), Zn (в 9.6 раз), Pb (в 8.3 раза), Cd (в 4.1 раз), что может быть результатом как наличия естественных геохимических аномалий, так и техногенного воздействия. Для Cu и Fe превышения фоновых значений составляют около 2 раз, для таких элементов, как Al, Co, Mn, K_k варьирует в пределах 1–2 раза.

Корреляционный анализ содержаний химических элементов в почве позволил выявить тесные связи, существующие между некоторыми элементами (табл. 2). Так Al с Fe и Cr имеют высокие значения коэффициентов корреляции. ПП №№ 1, 2, 11, 12, почвы которых характеризуются максимальными показателями K_k по этим элементам, приурочены к г. Кыштым. Значимые коэффициенты корреляции имеют Cd, Zn, Pb, Cu. Эти элементы-загрязнители (а также Co), вероятно, имеют другие источники и связаны с тонкодисперсными частицами, переносимыми на большие расстояния от источника загрязнения, так как максимальные значения K_k по ним отмечены для почв ПП № 5, 6, 7, 9, 10, расположенных к югу от г. Кыштым, при том, что там преобладают ветра западного, юго-восточного и южного направлений. Особо выделяется ПП № 9 около пос. Увильды, находящегося на восточном берегу одноименного озера. Именно на ней почвы имеют максимальные K_k из всех изученных ПП, и превышения фоновых значений составляют: Zn (51.6 раз), Pb (87.1 раза), Cd (26.1 раза), Cu (18.6 раз). Также высокие значения K_k по этим элементам отмечены для почв ПП №№ 22, 23, 24, 26, 27, 28 в пределах г. Челябинска и его окрестностей. Обращает на себя внимание значительное превышение фоновых концентраций по содержанию Zn (более чем в 20–25 раз), Pb (в 4.9–6.2 раз), Cd (в 6.4–9.3 раз). Отдельно рассматриваются P и S, коэффициент корреляции между которыми составляет 0.59. Эти элементы не коррелируют ни с одним из металлов, а содержания их в почвах, по большей части, не превышают фоновые значения (об исключении будет сказано ниже).

Таблица 1. Коэффициенты концентрации, показатели суммарного загрязнения (Zc), pH водной и солевой вытяжек почв на ПП исследованной территории

№ПП	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	P	S	Zc	pH водн.	pH солев.
1	3.5	3.1	1.1	106.9	3.7	11.6	2.4	9.8	5.8	0.9	0.6	140.0	4.96	3.84
2	3.0	1.7	0.9	216.6	2.2	3.3	1.0	13.1	5.6	0.6	0.8	239.4	4.27	3.52
3	1.1	н/о	0.5	0.1	1.1	1.8	0.9	1.0	1.7	0.6	0.3	2.6	5.99	5.09
4	0.3	3.3	0.7	н/о	1.5	0.3	5.0	4.1	7.5	5.1	1.0	17.3	6.50	5.84
5	1.4	2.9	3.2	0.3	1.8	2.4	2.8	3.6	5.7	н/о	1.0	16.8	5.45	4.48
6	0.9	5.1	3.6	0.7	2.0	0.9	2.4	17.5	8.7	1.2	1.0	34.3	5.27	4.56
7	1.4	2.5	4.2	0.7	1.5	0.9	2.8	7.7	5.8	0.6	0.8	19.8	5.91	5.21
8	0.6	1.5	0.3	н/о	1.0	0.5	2.4	1.7	2.4	0.9	1.1	4.9	6.14	5.44
9	1.5	26.1	3.1	1.5	18.6	2.5	2.3	87.1	51.6	2.2	1.6	186.2	4.47	3.69
10	1.7	9.4	3.1	0.4	6.7	2.8	3.1	20.1	15.8	0.6	0.5	55.6	5.32	4.64
11	2.9	0.9	7.4	4.9	1.1	2.3	2.9	1.8	2.2	н/о	0.7	18.4	5.71	4.80
12	2.9	5.0	1.9	2.9	1.7	9.3	3.6	10.1	7.8	0.9	0.7	38.4	5.02	4.04
13	1.8	2.1	1.2	н/о	1.1	1.1	2.5	4.2	6.1	1.7	1.1	13.1	5.78	4.60
14	2.1	2.1	1.8	0.5	1.3	1.2	2.8	4.5	6.3	1.8	1.1	15.1	5.57	4.82
15	1.5	0.9	0.4	0.3	1.3	1.0	1.0	0.9	2.1	1.2	0.5	3.1	6.20	5.25
16	1.6	н/о	н/о	н/о	1.1	2.4	0.2	1.5	1.5	0.4	0.2	4.2	5.84	5.43
17	0.4	н/о	0.6	н/о	0.9	0.3	0.9	0.0	2.4	34.7	2.2	1.4	6.55	5.90
18	1.6	н/о	0.7	0.7	1.5	1.4	0.9	0.9	1.0	0.8	1.3	2.5	6.13	5.20
19	0.6	н/о	н/о	н/о	1.0	0.4	0.8	0.6	0.7	1.6	1.1	0.0	5.76	4.90
20	1.0	н/о	0.7	1.3	0.8	1.4	0.9	1.2	1.3	0.9	0.8	2.2	5.53	4.76
21	0.7	н/о	0.2	н/о	1.0	0.5	0.7	1.3	2.0	1.3	1.5	2.3	5.76	5.20
22	0.5	8.1	н/о	н/о	1.0	0.4	1.0	6.2	20.3	1.0	1.3	32.6	6.09	5.56
23	0.9	6.3	н/о	0.2	0.9	0.9	1.0	4.9	15.7	1.3	1.2	24.9	5.60	4.87
24	1.3	8.9	н/о	1.7	1.3	1.3	1.6	6.4	25.3	0.8	1.0	40.9	6.19	5.41
25	0.8	0.7	0.2	н/о	1.0	1.4	0.6	1.4	1.6	0.8	1.1	1.4	5.63	4.77
26	1.4	7.5	н/о	н/о	1.0	1.2	0.9	4.9	18.4	2.2	0.9	29.3	6.16	5.22
27	0.7	9.3	0.1	н/о	1.2	0.5	1.0	5.4	26.9	2.2	1.4	39.7	6.18	5.50
28	1.7	2.9	н/о	0.3	1.3	1.6	1.5	2.2	7.2	1.1	0.9	12.5	5.38	4.49
29	1.5	1.1	2.8	1.0	1.2	1.0	1.3	0.8	2.5	0.8	1.5	4.4	6.90	6.28
30	0.8	н/о	1.6	н/о	0.7	0.8	1.4	1.2	1.1	0.6	0.8	2.3	5.43	4.57
31	0.8	н/о	1.3	2.1	2.3	1.0	0.8	1.1	0.8	1.0	3.9	3.9	5.65	4.95
среднее	1.4	3.6	1.4	11.1	2.1	1.9	1.7	7.3	8.5	2.2	1.0	32.6	5.72	4.93

Примечания. Средние значения Кк вычислены не по "нулевым" значениям (н/о), а по значениям, полученным исходя из половины предела обнаружения (Зайцев, 2022).

Таблица 2. Коэффициенты корреляции Пирсона между содержаниями химических элементов в почве и показателями рН водной вытяжки почв

Химические элементы	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	P	Pb	S	Zn
Al	1										
Cd	0.02	1									
Co	0.38	0.12	1								
Cr	0.56	-0.07	-0.05	1							
Cu	0.15	0.83	0.26	0.05	1						
Fe	0.77	0.07	0.13	0.44	0.19	1					
Mn	0.27	0.21	0.53	-0.05	0.22	0.29	1				
P	-0.26	-0.09	-0.11	-0.07	-0.05	-0.15	-0.07	1			
Pb	0.13	0.88	0.27	0.08	0.97	0.15	0.23	-0.06	1		
S	-0.43	0.23	-0.1	-0.17	0.16	-0.36	-0.11	0.59	0.18	1	
Zn	-0.04	0.98	0.03	-0.06	0.74	-0.01	0.12	-0.07	0.80	0.27	1
pH	-0.53	-0.34	-0.22	-0.55	-0.46	-0.52	-0.14	0.30	-0.54	0.27	-0.25

Примечания. Полу жирным шрифтом отмечены значения (r), которые выше табличных критических значений коэффициента корреляции Пирсона для 5%-ного уровня значимости.

В ходе анализа данных отмечены значимые отрицательные величины коэффициентов корреляции между показателем кислотности почв и содержанием Al, Cr, Cu, Fe, Pb, то есть с группой основных элементов-загрязнителей. Этот факт подтверждает известное положение о том, что в почвах, подвергшихся антропогенной трансформации, особенно при подкислении почвенного раствора, многие химические элементы становятся более мобильны, резко увеличивается доля подвижных форм химических элементов, что отрицательно воздействует на растения (Ильин, Сысо, 2001; Опекунова, Опекунов, 2013).

Вычисленные показатели суммарного загрязнения Zc позволили сгруппировать ПП по сходным значениям, что нашло отражение в зонировании территории. На картосхеме загрязнения почв представлены три зоны (рис. 2, табл. 3), выделенные по категориям оценки степени химического загрязнения почв (СанПиН 2.1.7.1287–03).

Первая зона относится к опасной категории загрязнения. Сюда включена территория, приле-

гающая к г. Кыштым и находящаяся под воздействием выбросов со стороны г. Карабаш. Здесь среднее значение суммарного показателя загрязнения составляет 96.5, а местами (ПП № 2) достигает 239.4. Основными загрязнителями здесь выступают элементы с высокими значениями Кк: Cr(54.7) > Pb(20.8) > Zn(13.5) > Cd(7.9) > Cu(5.0) > Fe(4.6). Показатели кислотности продемонстрировали кислую и слабокислую реакции почв. Наиболее низкими значениями рН 4.27–4.96 характеризуются почвы (ПП №№ 1, 2, 9). Сопоставляя результаты с литературными данными по валовому содержанию металлов в почвах вблизи г. Карабаш (Шабанов, Стрекулев, 2021), надо отметить, что показатели превышения концентраций над фоновыми значениями: Cu (404), Cd (233), Zn (68), Co, Ni (2–3), – несколько отличаются от полученных нами для подвижных форм. Вероятно, это связано как с тем, что авторы отбирали пробы в непосредственной близости от промышленных предприятий, так и с особенностями используемых методов анализа проб.

Таблица 3. Средние значения Кк и Zc для почв в зонах экологической напряженности

Зона	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	P	Pb	S	Zn	Zc
1 зона	2.2	7.9	1.7	54.7	5.0	4.6	2.3	1.1	20.8	0.8	13.5	96.5
2 зона	1.2	4.6	2.5	1.0	1.3	1.1	2.1	1.3	5.2	1.1	11.4	23.5
3 зона	1.1	1.0	1.0	0.8	1.2	1.2	1.0	3.8	1.3	1.1	2.0	3.7

Примечания. Полу жирным шрифтом выделены значения Кк выше 1.5.

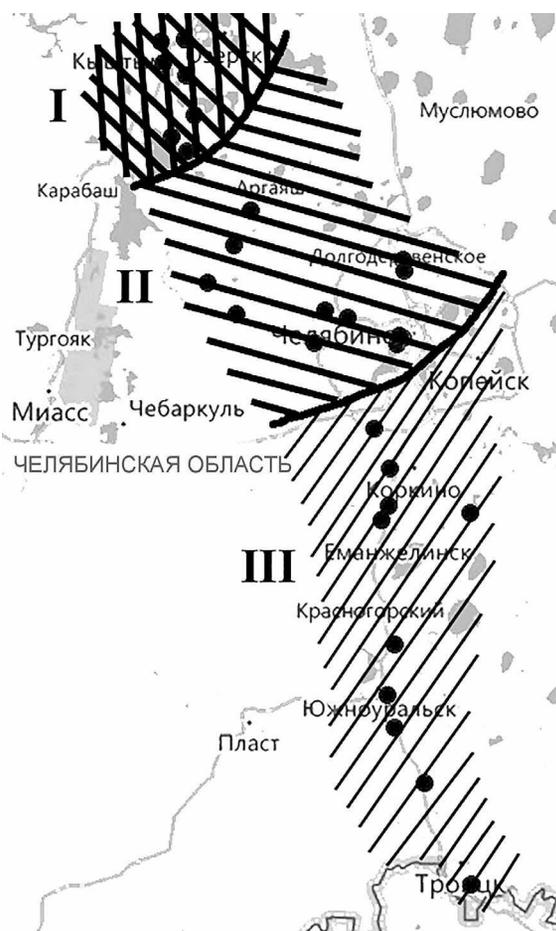


Рис. 2. Подразделение исследованной территории Челябинской области на зоны экологической напряженности по показателям суммарного загрязнения почв. I – опасная категория загрязнения (среднее значение $Z_c = 96.5$), II – умеренно опасная категория ($Z_c = 23.5$), III – категория с допустимым загрязнением почв ($Z_c = 3.7$).

Вторая зона относится к умеренно опасной категории. Средний суммарный показатель загрязнения составляет 23.5, а местами можно отметить повышение его до 40 и более. Элементы-загрязнители немного меняются местами, формируя следующий ряд показателей Кк: $Zn(11.4) > Pb(5.2) > Cd(4.6) > Co(2.5) > Mn(2.1) > Cu(1.3) > Al(1.2) > Fe(1.1) > Cr(1.0)$. В пределах этой зоны расположен г. Челябинск, промышленные предприятия и транспорт которого выступают основными загрязнителями. А.И. Семенов, А.В. Кокшаров, Ю.И. Погодин (2015) для г. Челябинск так же показали превышения значений валового содержания Pb и Zn над фоновыми значениями в 1.7 и 2.6 раз соответственно. Подобные значения приведены и в других работах (Головина, 2013; Ищенко, 2021). Для сравнения можно привести данные по Оренбургу – промышленному городу, расположенному в Южном Предуралье, и урбаноземы которого характеризуются следу-

ющим геохимическим рядом превышения фоновых значений для подвижных форм элементов: $Zn(3.3) > Pb(3.2) > Ni(1.5) > Cu(1.3) > Cd(0.9) > Cr(0.7)$ (Ложкин, 2014). Видно, что основными загрязнителями выступают Zn и Pb, но уровни загрязнения в г. Челябинске намного превышают аналогичные показатели для г. Оренбург.

Третья зона относится к категории с допустимым загрязнением почв. Для нее суммарный показатель весьма низок и составляет лишь 3.7. Элементами-загрязнителями выступает Zn (Кк = 2.0), а на некоторых ПП – Pb и Co. В целом зона однородна по химическому составу почв, но несколько выделяется ПП № 14, расположенная к югу от пос. Синий бор – там высокие значения Кк для Zn (6.3), Pb (4.5), Mn (2.8), Cd (2.1) и Al (2.1). Достоверно установить, чем обусловлены такие показатели для данной ПП, затруднительно. К востоку от нее расположен завод по переработке молока “Камэлла молочные продукты”, к западу, на расстоянии около 2 км, в пределах пос. Нагорный, – ОАО “Кварц” – крупный горно-обогатительный комбинат по переработке песка. Эти предприятия не являются металлообрабатывающими и не должны давать такого загрязнения. В качестве источника повышенных концентраций указанных элементов в почвах могут быть феррохромовые шлаки, которые, согласно М. Ершовой (2014), в прошлом могли использоваться здесь для раскисления почв.

Что касается фосфора, то для него количество ПП с небольшим в 1.5–2.0 раза превышением фоновых значений не многочисленно, и они равномерно распределены по экологическим зонам. Только почвы ПП № 17, расположенной к юго-западу от пос. Тимофеевка, характеризуются повышенным относительно фона содержанием P(34.7), S(2.2) и Zn(2.4). Причиной этого может являться расположенный на расстоянии 7.5 км к востоку от поселка Коркинский угольный разрез. Кроме того, Кк по P (5.2) имеет почва для ПП № 4, находящаяся во второй зоне и загрязненная Zn(7.5), Pb(4.1), Cd(3.3). Промышленные предприятия поблизости отсутствуют, загрязнение может быть вызвано атмосферным переносом, но так как повышенные относительно фона концентрации P на более северных ПП отмечено не было (лишь для ПП № 9 Кк = 2.2), то ведущим фактором, влияющим на этот показатель, возможно является наличие здесь естественной биогеохимической провинции, так как ранее отмечалось на территории, подчиненной г. Кыштым, наличие аномалии фосфора, титана, ванадия, молибдена (Доклад Челябинского..., 1994). Также возможна иная причина высоких концентраций тяжелых металлов: на ПП № 4 насаждения сосны являются искусственными и, вероятно, они были сделаны на субстрате антропогенного происхождения.

На гистограмме распределения средних показателей Кк для почв по экологическим зонам (рис. 3) видно, что первая зона имеет максимальные значения практически по всем исследованным элементам, а вторая – высокие значения лишь по Zn, Pb, и Cd.

Для установления степени опасности загрязнения почв для человека, были вычислены превышения ПДК по подвижным формам металлов. Для первой зоны экологической напряженности наблюдается превышение средних значений по Pb (в 4.7 раза), Cu (в 4.7 раза), Zn (в 2.7 раза), Mn (в 2.3 раза), Cr (в 2.3 раза). По Co превышения ПДК не обнаружено. Но надо отметить, что в пределах этой зоны находятся всего семь ПП, и не для всех из них отмечены чрезвычайно высокие показатели Кк. Так, например, по Cr только две ПП существенно загрязнены, для остальных пяти этого не наблюдается; для Zn так же две ПП характеризуются очень высокими значениями Кк, а для остальных этот показатель варьирует в пределах 0.3–1.6. Что касается Cu, Pb и Mn, то большинство ПП для этих элементов имеют превышения ПДК. Согласно данным А.А. Перваковой (2012), почвы под г. Карабаш имеют превышение ПДК по валовому содержанию Cu (в 4.4 раза), Zn (в 2 раза), Cr (в 20 раз), Co (в 1.7 раза), Pb (в 1.5 раза), что, в принципе, сходно с нашими данными (за исключением Cr).

Во второй зоне экологической напряженности превышение ПДК вдвое по Zn и Mn отмечено для половины ПП, по Pb – превышение ПДК в 4 раза для ПП № 6. Полученные данные согласуются с литературными: так в статье А.И. Ищенко (2021) указано, что для почв Каштакского бора (северо-вос-

ток Челябинска) отмечено превышение ПДК по Zn, Pb и Mn; в работе О.А. Гуменюк, М.А. Башкатова, И.С. Гуменюк (2020) указывают превышение ПДК для подвижных форм Ni, Zn, Cu, Pb, Cd, Mn в 7.2; 5.9; 5.1; 4.8; 3.0 и 1.3 раза соответственно в почвах Metallургического района г. Челябинска.

В пределах каждой выделенной зоны распределение интенсивности загрязнения неравномерно. Так в наиболее загрязненной зоне можно встретить ПП с относительно невысокими концентрациями тяжелых металлов в почве (ПП № 3 близ озера Акакуль – березово-сосновый лес с разнотравьем). А в относительно чистой зоне, наоборот, – ПП с повышенными концентрациями таких элементов-загрязнителей, как Zn, Pb, Mn (описанная выше ПП № 14 близ пос. Синий бор – сосняк мертвопокровный). Для установления причин этого необходимо проводить дополнительные исследования.

Анализ химического состава корки сосны, которая обычно выступает хорошим фитоиндикатором атмосферного загрязнения, позволил выявить высокие средние значения Кк по всем отобраным пробам для Cu(4.1) > Pb(3.9) > Cd(2.8) > Cr(2.4) (табл. 4), однако, не достигающие аналогичных величин Кк для почв.

Корреляционный анализ (коэффициент Пирсона) содержаний химических элементов в корке сосны продемонстрировал значимые коэффициенты между теми же элементами, что и для почв: Al–Fe, Cr–Fe, Cu–Pb, Pb–Zn (табл. 5). Отличие заключается в том, что для корки выявлены корреляции между Cr–Ni, Cr–Cd, Cr–Co при том, что Ni выступает связующим звеном между двумя группами, так как имеет значимые коэффициенты корреляции

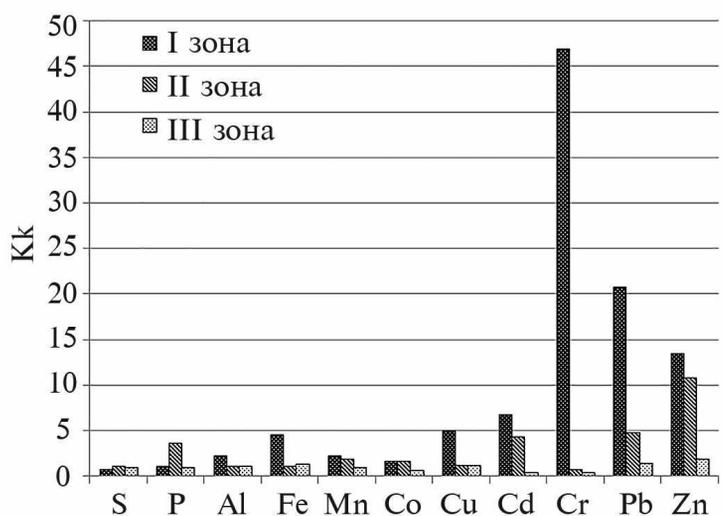


Рис. 3. Средние значения коэффициентов концентрации (Кк) подвижных форм химических элементов для почв в разных зонах экологической напряженности Челябинской области.

так же с Al, Fe, Zn и Mn. С представителями этой группы элементов коррелирует и показатель зольности корки сосны. Можно допустить, что многие из этих элементов попадают на корку деревьев с пылевидными частицами выбросов промышлен-

ных предприятий, что приводит к возрастанию показателя зольности.

Разница в содержании химических элементов в корке сосны для разных ПП позволила выделить

Таблица 4. Коэффициенты концентрации и показатели суммарного загрязнения (Zc) для корки сосны на ПП исследованной территории

№ПП	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni	Zc
1	1.5	4.7	1.2	2.48	17.7	1.2	0.9	7.5	1.1	1.7	31.1
2	2.8	0.2	н/о	0.09	4.4	1.3	1.4	4.2	1.3	1.5	10.8
3	0.8	0.1	н/о	0.05	5.2	0.8	0.7	5.7	1.3	1.1	10.3
4	0.6	0.2	н/о	0.04	6.1	0.7	0.7	6.4	2.5	1.3	13.3
5	0.8	7.4	2.5	2.24	5.3	0.9	0.8	4.6	2.8	1.5	20.4
6	0.9	7.5	2.6	2.97	8.2	1.2	0.5	9.9	2.8	1.6	29.8
7	0.5	0.2	н/о	0.07	3.6	0.6	0.4	2.5	1.8	1.3	6.2
8	0.7	1.7	0.6	1.53	1.8	0.6	0.5	2.0	1.0	0.8	4.2
9	0.8	0.4	н/о	0.07	18.9	1.3	1.2	15.3	4.4	1.6	37.7
10	0.9	3.0	1.2	2.73	12.9	1.5	0.6	11.4	1.6	1.2	28.5
11	1.1	5.2	2.9	3.66	3.4	1.2	0.6	4.1	1.5	1.5	16.6
12	0.9	3.8	2.1	2.11	2.3	0.6	0.9	2.3	0.7	1.5	8.9
13	0.7	5.0	1.9	1.68	3.6	0.5	0.8	3.5	1.0	1.3	11.9
14	1.5	4.6	3.4	3.95	1.9	1.2	1.6	1.6	1.3	1.9	13.9
15	1.7	1.8	2.5	3.95	1.0	1.6	1.1	1.3	0.9	2.2	9.2
16	1.2	4.8	3.2	3.47	2.2	1.4	1.1	2.3	1.7	1.2	13.6
17	1.3	2.2	2.0	3.00	1.8	1.5	0.9	1.8	1.4	1.0	7.9
18	1.1	0.1	н/о	0.07	1.4	1.2	0.9	0.6	1.0	1.5	2.3
19	1.1	0.1	н/о	0.07	0.6	0.9	1.5	0.8	0.9	1.0	1.7
20	1.5	4.2	3.6	3.37	2.0	1.8	0.7	1.8	1.0	1.9	12.9
21	1.3	1.7	2.3	2.65	1.2	1.3	0.9	1.4	1.4	1.2	6.4
22	1.0	0.1	0.0	0.40	1.7	1.2	0.8	2.0	1.8	1.3	3.9
23	1.1	6.5	2.6	7.75	2.0	1.1	1.0	3.0	2.3	1.9	20.3
24	1.5	0.3	н/о	0.67	2.7	1.7	1.4	5.3	2.9	1.9	11.3
25	1.4	1.8	1.5	2.61	1.3	1.1	1.2	1.5	1.2	1.1	5.7
26	1.9	0.5	н/о	0.58	3.3	2.2	2.1	5.1	4.9	2.2	15.7
27	1.4	8.7	2.0	12.54	2.6	1.9	1.5	4.5	5.3	1.9	33.3
28	1.7	0.1	н/о	0.16	1.8	1.3	1.3	1.9	1.5	1.0	4.5
29	1.7	5.6	3.4	5.75	2.9	1.6	0.8	3.2	2.0	1.7	20.0
30	1.0	1.4	1.2	2.03	0.9	1.0	0.7	1.2	1.0	0.8	2.9
31	0.7	2.4	0.8	1.83	1.1	0.8	0.9	1.4	1.1	0.6	3.8
среднее	1.2	2.8	2.0	2.4	4.1	1.2	1.0	3.9	1.9	1.4	13.5

Таблица 5. Коэффициенты корреляции Пирсона между содержаниями химических элементов в образцах корки сосны и их показателями зольности

Химические элементы	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Al	1									
Cd	-0.05	1.00								
Co	0.21	0.72	1.00							
Cr	0.15	0.78	0.65	1.00						
Cu	-0.14	0.08	-0.18	-0.13	1.00					
Fe	0.67	0.10	0.19	0.36	0.02	1.00				
Mn	0.63	-0.16	-0.16	0.09	-0.14	0.56	1.00			
Ni	0.43	0.32	0.30	0.37	0.15	0.60	0.40	1.00		
Pb	-0.17	0.11	-0.19	-0.07	0.89	0.11	-0.09	0.20	1.00	
Zn	0.05	0.21	-0.13	0.32	0.30	0.48	0.40	0.46	0.53	1.00
зольность	0.65	-0.08	0.10	0.31	-0.21	0.87	0.66	0.45	-0.15	0.32

Примечания. Полужирным шрифтом отмечены значения (г), которые выше табличных критических значений коэффициента корреляции Пирсона для 5%-ного уровня значимости.

на изучаемой территории зоны экологической напряженности. Если рассматривать зонирование по загрязнению почвенного покрова, то средние значения Z_c по корке сосны, вычисленные по этим зонам, хоть и отличаются, но не очень показательны: для I зоны $Z_c = 15.8$, для II зоны $Z_c = 12.0$, для III зоны $Z_c = 4.8$. Немного сместив границы зон и перераспределив ПП, входящие в зоны, удалось получить несколько иную картину (рис. 4, табл. 6).

Так, первая зона имеет среднее значение $Z_c = 20.3$ с тремя преобладающими элементами-загрязнителями, Кк которых составляет ряд – $Cu(8.5) > Pb(7.1) > Cd(3.2)$, а Cr и Zn, имеющие высокие показатели Кк для почв в первой зоне, для корки сосны не имели таковых. Вторая зона с $Z_c = 13.6$ характеризуется высокими показателями Кк у $Pb(3.4) > Cr(3.3) > Cd(3.2) > Cu(2.6) > Zn(2.5)$, что имеет большое сходство с загрязнением почв. Третья зона имеет немного меньшее значение $Z_c = 9.9$, а элементами-загрязнителями с высокими значениями Кк выступа-

ют $Cr(3.3) > Cd(3.0) > Co(2.6)$. Кроме того, четыре ПП, расположенные на юге исследованной территории, позволили выделить фоновый участок, так как практически по всем химическим элементам Кк оказались низкими. Таким образом, для корки сосны так же, как и для почв, наблюдается полиэлементное загрязнение. Для первой зоны общими элементами-загрязнителями выступают Pb и Cd, для второй Pb, Cd, Zn.

Анализ хвои сосны не показал результатов, ярко отражающих картину загрязнения окружающей среды (табл. 7).

Для первой экологической зоны суммарный показатель загрязнения хвои составил $Z_c = 4.4$ за счет Кк для $Ni(2.1) = Al(2.1) > Mn(1.5) > Zn(1.4)$; во второй зоне $Z_c = 3.0$ за счет тех же элементов, Кк которых варьирует в пределах Ni (0.9–3.2), Al (0,5–2.9), Zn (0.9–3.2); третья зона оказалось практически не загрязненной. Таким образом, хвою не рекомен-

Таблица 6. Средние значения коэффициентов концентрации и показателей суммарного загрязнения (Z_c) для корки сосны в разных зонах экологической напряженности Челябинской области

Зона	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Z_c
1 зона	1.1	3.2	1.1	1.5	8.5	1.0	0.8	1.4	7.1	2.0	20.3
2 зона	1.3	2.9	1.2	3.3	2.6	1.4	1.0	1.6	3.4	2.5	13.6
3 зона	1.4	3.0	2.6	3.3	1.6	1.4	1.1	1.5	1.7	1.3	9.9
4 зона	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.7

Примечания. Полужирным шрифтом выделены значения Кк выше 1.5.

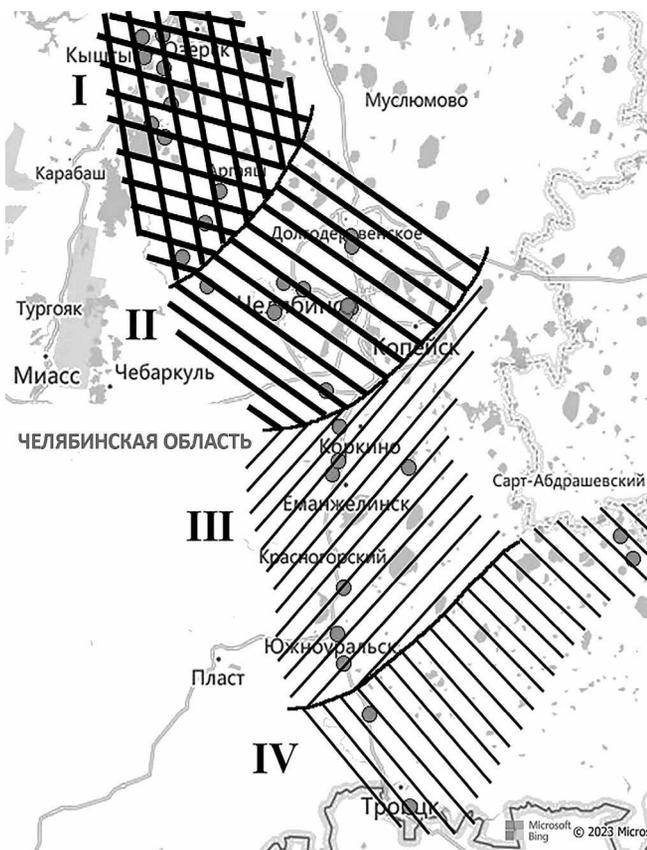


Рис. 4. Подразделение исследованной территории Челябинской области на экологические зоны по показателям суммарного загрязнения корки сосны. I зона ($Z_c = 20.3$), II зона ($Z_c = 13.6$), III зона ($Z_c = 9.9$), IV зона ($Z_c = 2.7$).

дугается использовать в качестве фитоиндикатора загрязнения окружающей среды химическими элементами.

На данный момент не существует законодательно утвержденных значений, характеризующих уровень опасности загрязнения растений, поэтому мы останавливаемся лишь на количественных показателях. Существуют средние значения содержания и шкалы допустимых для растений кон-

центраций химических элементов (Алексеев, 1987; Кабата-Пендиас, 1989; Markert, 1991), однако мы не сочли нужным использовать их, так как Уральский регион характеризуется весьма пестрой геохимической обстановкой, определяющей формирование естественных геохимических аномалий, где избыточные концентрации ряда химических элементов наблюдаются во всех компонентах биогеоценозов (Байтимилова, Медведев, 2010; Ложкин, 2014; Маричев, 2021).

Так как количество проб для каждой зоны было не велико, то удалось провести статистический анализ только для всех данных сразу. Значимые коэффициенты корреляции Пирсона на 5% уровне значимости между Кк для корки сосны и почв были получены для Pb (0.79), Cu (0.78), Al (0.77), Zn (0.75), Zc (0.54), что демонстрирует биогеохимические взаимосвязи компонентов биогеоценозов и отражает влияние промышленных предприятий на них. Для Mn коэффициент корреляции между почвами и коркой имел отрицательное значение (-0.40), так как Кк почв для Mn демонстрировал точки с повышенными относительно фона концентрациями данного элемента до 5 единиц, а для корки сосны не обнаружено точек с аномально высокими значениями Кк по Mn. Несмотря на то, что это биофильный элемент, в корке он не играет существенной роли, поэтому не накапливается. Хвоя же содержит в 2–6 раз больше Mn, чем корка, и значимый коэффициент корреляции показателей Кк его в почвах и хвое составляет 0.39. Так же значимые показатели корреляционной связи между Кк почвы и хвои отмечено для Al (0.42), Zn (0.59), Zc (0.67), что подтверждает влияние увеличения подвижных форм химических элементов в почве на вовлечение их в биологический круговорот.

Кбн корки сосны (рис. 5) позволяет оценить интенсивность вовлечения химических элементов в биологический круговорот.

Так, для разных экологических зон мы видим следующие закономерности: по большинству исследованных элементов наблюдается увеличение показателя Кбн от сильно загрязненных террито-

Таблица 7. Средние значения коэффициентов концентрации и показателей суммарного загрязнения (Z_c) для хвои сосны в разных зонах экологической напряженности Челябинской области

Зона	Al	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Zc
1 зона	2.1	1.0	0.5	1.5	2.1	1.4	4.4
2 зона	1.4	0.9	0.9	1.2	1.4	1.7	3.0
3 зона	1.0	0.8	1.0	1.0	1.3	1.0	1.8
4 зона	0.9	1.0	0.8	1.0	0.7	1.0	1.2

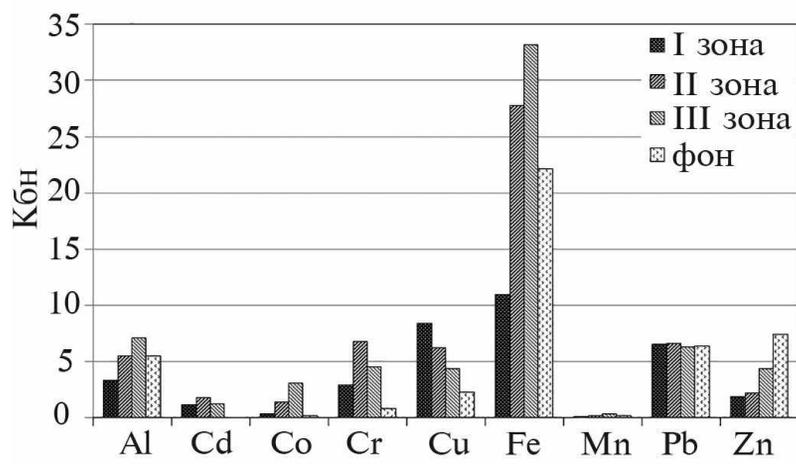


Рис. 5. Коэффициенты биологического накопления для корки сосны в разных экологических зонах.

рий к менее загрязненным; для Pb наблюдается отсутствие всякой тенденции – во всех зонах Кбн остается постоянным, что говорит о линейной зависимости между содержанием этого элемента в корке сосны и в почве. Для Cu и, частично, для Cr – другая картина: по мере продвижения в сторону условно чистых местообитаний Кбн уменьшается. Этот факт можно объяснить тем, что корка сосны накапливает элементы, которые поступают с выбросами предприятий, непосредственно из атмосферного воздуха, а та их часть, которая попадает в почву, пополняет ее валовое содержание, но в состав подвижных форм не входит, поэтому величина Кбн будет выше на загрязненном участке. Данное предположение подтверждается работой Ю.Н. Тация с соавторами (2015), где показано, что содержания основных элементов, присутствующих в пылевидных выбросах Карабашского медеплавильного комбината (As, Cd, Cu, Pb, Zn), многократно превышают локальный уровень фоновых содержаний, определенных для Карабашской геотехногенной зоны. Более того, эти содержания значительно выше максимальных концентраций в почвах Карабаша, существенно превышающих ПДК.

ВЫВОДЫ

1. Показатели кислотности почв имеют значимые отрицательные величины коэффициентов корреляции с такими элементами, как Al, Cr, Cu, Fe, Pb. Наиболее низкими значениями рН 4.27–4.96 характеризуются почвы для ПП с чрезвычайно высоким уровнем загрязнения почв.

2. На основе полученных данных проведено экологическое зонирование исследованной территории. Наиболее загрязненными оказались почвы

сосняков, приуроченные к северо-западной части лесостепной зоны Челябинской области, где сосредоточены металлургические предприятия. Средние показатели Кк для основных элементов-загрязнителей здесь являются: Cr(54.7) > Pb(20.8) > Zn(13.5) > Cd(7.9) > Cu(5.0) > Fe(4.6), а Zc = 96.5. Превышения ПДК составили: по Pb в 4.7 раза, по Cu в 4.7 раза, по Zn в 2.7 раза, по Mn в 2.3 раза, по Cr в 2.3 раза. Вторая экологическая зона с Zc = 23.5, включающая Челябинск и прилегающие территории, также характеризуется повышенными, по сравнению с фоновыми показателями, концентрациями химических элементов, но уже меньшей степени: Zn(11.4) > Pb(5.2) > Cd(4.6) > Co(2.5) > Mn(2.1) > Cu(1.3). Превышение ПДК вдвое по Zn и Mn отмечено для половины ПП в этой зоне, по Pb – превышение ПДК в 4 раза для ПП № 6. Третья зона с Zc = 3.7, расположенная на юго-восточной части лесостепи Челябинской области, условно чистая, лишь некоторые ПП имеют повышенное содержание тех или иных элементов.

3. Средние значения Кк во всех отобранных пробах корки сосны составили следующий ряд: Cu (4.1) > Pb(3.9) > Cd(2.8) > Cr(2.4). Зонирование исследованной территории по Zc корки сосны позволило выделить 4 зоны с различной степенью экологической напряженности: первая с Zc = 20.3, Кк Cu8.5 > Pb7.1 > Cd3.2; вторая с Zc = 13.6, Кк Pb(3.4) > Cr(3.3) > Cd(3.2) > Cu(2.6) > Zn(2.5); третья с Zc = 9.9, Кк Cr(3.3) > Cd(3.0) > Co(2.6); четвертая зона рассматривается как фоновая, условно чистая.

4. Значимые коэффициенты корреляции между Кк для корки сосны и почв были получены для Pb (0.79), Cu (0.78), Al (0.77), Zn (0.75), Zc (0.54). Для Mn коэффициент корреляции между почвами и коркой имел отрицательное значение (–0.40); Кк по Mn

для почв имеют повышенные значения до 5 единиц для некоторых ПП, а для корки сосны не обнаружено точек с аномально высокими значениями Кк по Мп. Несмотря на то, что содержание химических элементов в почве хорошо коррелирует с аналогичными показателями для корки сосны, существуют и определенные различия. Это связано, вероятно, с тем, что в почве определялись подвижные формы элементов, а корка анализировалась на общее содержание элементов. Принимая во внимание возможное осаждение пылевидных частиц на корке и влияние этого процесса на результат анализа, Кбн корки сосны для Си и Сг уменьшается по направлению с севера на юг, по мере снижения загрязнения воздуха промышленной пылью, в то время как для других элементов (кроме Pb) Кбн возрастает в этом направлении. Корка сосны позволяет выявить не столь контрастные, как для почв, но довольно наглядные картины распределения загрязнения.

5. Хвоя сосны не показала высокую индикаторную способность при оценке степени загрязнения сред, так как слабо накапливает загрязнители, но концентрации химических элементов в ней хорошо коррелирует с их содержанием в почве, что позволяет использовать ее при изучении миграционных способностей ряда элементов-загрязнителей.

6. На исследованной территории выявлены отдельные участки, выделяющиеся высокими или низкими концентрациями ряда химических элементов и резко отличающиеся от окружающих участков. Для объяснения этого явления требуются дополнительные исследования.

Авторы выражают глубокую признательность рецензентам и научному редактору Костицыну Юрию Александровичу за существенную помощь в работе над статьей.

Исследования были проведены в Ресурсном Центре СПбГУ “Методы анализа состава веществ” (номер проекта 108-25495).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев Ю. В. (1987) Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат, 260.
- Атлас Челябинской области (1976). М.: ГУГК, 27 с.
- Буйный Л. В., Зиновьева Е. Г. (2021) Экологическое загрязнение промышленных регионов российской федерации на примере Челябинской области. *Сборник докладов XV Международной конференции. Том 2.* Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 260–266.
- Гертман А. М., Самсонова Т. С., Максимович Д. М. (2021) Патоморфологические изменения в органах крупного рогатого скота, содержащегося в условиях техногенной провинции. *Вестник Красноярского государственного аграрного университета.* 2(167), 73–79.
- Головина Т. А. (2013) Влияние техногенного загрязнения на микобиоту почвы соснового леса. *Вестник Челябинского государственного университета.* 7(298), 160–161.
- Горчаковский П. Л. (1968) Растительность. *Урал и Приуралье.* М., 211–261.
- ГОСТ 17.4.4.02–84 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.
- Грачева И. В., Маркова Л. М. (2012) Экологическая оценка состояния и функционирования культурных ландшафтов. *Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.* 153–2, 113–117.
- Гуменюк О. А., Башкатов М. А., Гуменюк И. С. (2022) Влияние техногенных загрязнений на состояние почвенного покрова г. Челябинска. *Безопасный и комфортный город. Сборник научных трудов по материалам IV международной научно-практической конференции.* Челябинск, 439–442.
- Доклад об экологической ситуации в Челябинской области в 2020 году. Министерство экологии Челябинской области. 2021. 434 с.
- Доклад Челябинского областного комитета по экологии и природопользованию от 15.03.1994 “Комплексный доклад о состоянии окружающей природной среды Челябинской области в 1993 году” <https://zakon-region.ru/1/147138/> (дата обращения 22.05.2023)
- Ершова Маргарита (2014) Белит от ЧЭМК против раскисления почв // 74.ru. Челябинск онлайн 7 февраля 2014.
- URL: <https://74.ru/text/business/2014/02/07/59498171/> (дата обращения 16.05.2023)
- Зайцев В. А. (2022) Geochemical functions – надстройка для обработки минералого-геохимических данных в Microsoft Excel. *Вестник Московского государственного университета, Сер 4. Геология.* (3), 54–60.
- Зыбалов В. С., Юдина Е. П. (2016) Влияние ТМ на плодородие почв Челябинской области. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Химия”.* 8(3), 13–18.
- Ильин В. Б., Сысо А. И. (2001) Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 229 с.
- Ищенко А. И. (2021) Оценка экологического состояния Каштакского бора на основе комплексного физико-географического описания с применением данных дистанционного зондирования. *Степи Северной Евразии: материалы IX международного симпозиума.* 9, 341–343.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. (1989) Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 240 с.
- Колесников Б. П. (1961) Очерк растительности Челябинской области в связи с ее геоботаническим районированием. *Тр. Ильменск. гос. заповед. им. В. И. Ленина.* 8, 105–129.
- Колесников Б. П. (1964) Растительность Челябинской области. *Природа Челябинской области. Справочник.* Челябинск, 135–158.
- Куликов П. В. (2005) Конспект флоры Челябинской области (сосудистые растения). Екатеринбург; Миасс: Геотур, 537 с.
- Куликов П. В. (2006) Ботанико-географические районы и флористические границы в лесостепном и степном Заура-

- лье. *Степи и лесостепи Зауралья: материалы к исследованиям: тр. музея-заповедника "Аркаим"*. Челябинск: Крокус, 6–22.
- Левит А. И. (2005) Южный Урал: География, экология, природопользование. Челябинск, 246 с.
- Ложкин И. В. (2014) Геоэкологическая оценка почвенного покрова урбанизированных территорий Оренбуржья. *Оренбургская область: география, экономика, экология. Сборник научных статей*. Оренбург, 56–74.
- Макарова Т. Н., Чернышова Л. В., Макарова А. О. (2022) Загрязнение почвы тяжелыми металлами в агроценозах. *Проблемы и перспективы устойчивого развития агропромышленного комплекса. Мат-лы Всеросс. науч.-практ. конф. п. Молодежный: изд-во Иркутский гос. аграрный ун-т им. А. А. Ежовского*, 144–151.
- Манторова Г. Ф., Зайкова Л. А. (2015) Техногенное загрязнение почв Челябинской области и их мониторинг. *Евразийский Союз Ученых*. 4–11 (13), 76–79.
- Маричев М. С. (2021) Оценка техногенной трансформации почв в районе воздействия горно-металлургического комбината (на примере Красноуральского промузла). Диссертация к. б. н. Уфа. 208 с.
- Михеева Е. В., Байтимилова Е. А., Медведев О. А. (2010) Воздействие природного геохимического фактора на здоровье населения Среднего Урала. *Экология человека*. 1, 14–18.
- Мотузова Г. В., Карпова Е. А. (2013) Химическое загрязнение биосферы. М.: Изд-во МГУ, 304 с.
- Наумова Н. Л. (2021) Химический состав плодов облепихи (*Hipporhae rhamnoides* L.), выращиваемой в Челябинской области. *Вестник Московского Государственного Технического Университета*. 24 (3), 306–312.
- Национальный Атлас почв Российской Федерации. (2011) Главный редактор чл.-корр. РАН С. А. Шоба. М.: Астрель: АСТ, 632 с.
- Опекунова М. Г., Арестова И. Ю., Елсукова Е. Ю., Шейнерман Н. А. (2015) Методы физико-химического анализа почв и растений. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 84 с.
- Опекунов А. Ю., Опекунова М. Г. (2013) Геохимия техногенеза в районе разработки Сибайского медно-колчеданного месторождения. *Записки Горного института*. 203. 196–203.
- Первакова А. А. (2012) Эктомикориза сосны: сравнение уровня развития в сообществах с различной степенью техногенного загрязнения на территории Челябинской области. *Ломоносов – 2012: тез. докл. междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых*. М.: МАКС Пресс, 152–153.
- СанПиН 2.1.7.1287–03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы и грунтов.
- Семенов А. И., Кокшаров А. В., Погодин Ю. И. (2015) Содержание тяжелых металлов в почве г. Челябинска. *Медицина труда и экология человека*. 3, 184–191.
- Степи и лесостепи Зауралья: материалы к исследованиям: тр. музея-заповедника "Аркаим" (2006) (Под ред. Петрова Ф. Н.). Челябинск: Крокус, 190 с.
- Таций Ю. Г., Федотов П. С., Ермолин М. С., Иванеев А. И., Карандашев В. К. (2015) Оценка состава и свойств пыли в зоне воздействия Карабашского медеплавильного комбината. *Биохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии. Труды IX Международной биогеохимической школы*. 2. 170–174.
- Терехина Н. В. (2010) Методические указания к проведению фитогеохимических исследований. Учебно-методическое пособие. СПб, 26 с.
- Улитина Е. А. (2020) Анализ экологической ситуации в Троицком районе Челябинской области. *Modern science*. 6–3, 28–30.
- Фаткуллин Р. Р., Гизатулина Ю. А. (2017) Оценка загрязненности трофической цепи "Почва-растение-тело пчелы-продукция пчеловодства" тяжелыми металлами в условиях лесостепной зоны Южного Урала. *Известия Оренбургского государственного аграрного университета*. 3 (65), 251–253.
- Фрейберг И. А. (1968) О типах лесных культур для лесостепного Зауралья. *Леса Урала и хозяйство в них*. Вып. 1. Свердловск. М. 397–402.
- Шабанов М. В., Стрекулев Г. Б. (2021) Геохимические процессы накопления тяжелых металлов в ландшафтах южного Урала. *Известия Томского политехнического университета*. 1, 184–192.
- Markert B. (1991) Establishing of "Reference plant". Osnabruck, F.R.G., 533–538.

VARIABILITY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF PINE FORESTS COMPONENTS IN THE FOREST-STEPPE OF THE CHELYABINSK REGION UNDER THE INFLUENCE OF ANTHROPOGENIC LOAD

N. V. Terekhina*, A. D. Glinskikh**

St.-Petersburg University, Institute of Earth Sciences,
Vasilevskiy Island, 10th line, 33-35, St-Petersburg, 199178 Russia

*e-mail: n.terekhina@spbu.ru

**e-mail: ana.glin@yandex.ru

Received: March 1, 2023

Revised: August 1, 2023

Accepted: August 29, 2023

The work provides a comprehensive assessment of changes in the intensity of pollution of soils and plants of pine forests with distance from the main sources of pollution. Within the forest-steppe zone of the Chelyabinsk region,

zones of environmental tension have been identified based on the summary index of soil contamination with mobile forms of chemical elements and on the level of pine bark contamination. The main polluting elements were Cr, Pb, Zn, Cd, the content of which in soils was tens of times higher than the background values. The same pollutants and Cu were noted for pine bark, but their concentrations were significantly lower and exceeded the background only several times. High values of correlation coefficients between pollution indicators for soils and bark were noted for Pb, Cu, Zn and the total pollution indicator. The content of most of the studied chemical elements in pine needles does not exceed background values, but the content of Al and Ni in some plots near industrial enterprises can be 2-4 times higher than background values.

Keywords: soil, pine bark, heavy metals, ecological zoning of forest-steppe, Chelyabinsk region