

Том 69, Номер 3

ISSN 0016-7525

Март 2024



ГЕОХИМИЯ



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



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 3, 2024

Распределение редких элементов между минералами и расплавом: параметризация экспериментальных данных для оливина, пироксенов и полевых шпатов

А. В. Гирнис 227

Оценка возраста и условий метаморфизма высокобарных бластолитов Гонжинского блока Аргунского супертеррейна восточной части Центрально-Азиатского складчатого пояса

М. М. Фугзан, Т. И. Курнозова, В. М. Козловский, Р. О. Овчинников, И. К. Козаков 241

Геохимия и условия формирования мезоархейских полосчатых железистых кварцитов (BIF-1) Костомукшского зеленокаменного пояса Карельского кратона

А. И. Слабунов, Н. С. Нестерова, О. А. Максимов 252

Экспериментальное исследование устойчивости $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^\circ(\text{p-p})$ в гидротермальных растворах при 100–350 °С и давлении насыщенного пара

А. А. Якименко, А. Ю. Бычков 275

Дестинезит: физико-химическое и калориметрическое изучение

*Ю. Д. Гриценко, Л. П. Огородова, М. Ф. Вигасина, Л. В. Мельчакова,
Д. А. Ксенофонтов, С. К. Дедушенко* 283

Лито-, минерало- и геохимическая специфика формирования нижнеэотических отложений природного заповедника “Казантипский”, Крым

А. И. Антошкина, Л. В. Леонова, О. В. Валяева, Ю. С. Симакова 293

Хроника Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2023 года

Е. В. Жаркова 310

УДК 550.4.02

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ И РАСПЛАВОМ: ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ОЛИВИНА, ПИРОКСЕНОВ И ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

© 2024 г. А. В. Гирнис

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

e-mail: girnis@igem.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 15.11.2023 г.

Проведен анализ экспериментальных данных по распределению микроэлементов между минералами (оливином, ортопироксеном, клинопироксеном и полевыми шпатами) и силикатными расплавами. Используемые данные охватывают широкий интервал условий (от 1 атм до 10 ГПа и ~1000–2000 °С), а также составов расплавов (от ультраосновных до ультракислых) и минералов. Зависимости логарифмов коэффициентов распределения ($\ln D_i$) от условий и составов аппроксимированы линейными функциями от $1/T$, P/T (P – давление и T – абсолютная температура) и параметров состава минералов и расплава. Установлено также, что отношения D_i/D_j для большого количества пар элементов не зависят от экспериментальных параметров и варьируют в узких пределах. Параметры зависимостей D_i от условий и составов оценены минимизацией квадратичных отклонений модельных значений D_i и D_i/D_j от экспериментальных. Полученные зависимости позволяют рассчитывать D_i для большого количества элементов с точностью примерно до множителя 1.2–2.0. Используя полученные оценки, в качестве примера рассматривается модель образования мафических расплавов базальтов срединно-океанических хребтов при плавлении перидотитового источника и кристаллизации первичных магм в коровых условиях.

Ключевые слова: база экспериментальных данных, коэффициенты распределения, силикатный расплав, перидотит, базальт срединно-океанических хребтов

DOI: 10.31857/S0016752524030012, EDN: KKVPZI

ВВЕДЕНИЕ

Одно из главных условий для использования редких элементов в качестве индикаторов процессов образования и эволюции магм – наличие надежных данных по распределению элементов между минералами и расплавом. Поэтому уже более 50 лет исследование межфазового распределения элементов является одним из важнейших направлений экспериментальной петрологии. За эти годы накоплен огромный фактический материал, охватывающий широкие области условий и составов фаз (см. обзоры Irving, 1978; Green, 1994; Wood, Blundy, 2014; Jones, 2016). Большое количество информации предоставляет популярная база данных GERM (Geochemical Earth Reference Model; <https://earthref.org/GERM>). Более полные компиляции экспериментальных данных по распределению элементов между расплавом и гранатом, амфиболом и клинопироксеном доступны в библиотеке EarthChem (<https://earthchem.org/>) (Nielsen, Ustunisik, 2022a, 2022b, 2022c). Несмотря на обилие эксперимен-

тальных работ, даже для наиболее распространенных минералов и традиционных индикаторных элементов существуют малоизученные области условий и составов. Поэтому сохраняется потребность в построении теоретических и эмпирических зависимостей коэффициентов распределения от условий и состава фаз. Обобщение накопленных данных позволяет также оценить достоверность результатов исследований и выявить систематические отклонения. Не удивительно, что новые модели продолжают появляться в литературе (Navrotsky, 1978; Nielsen, 1988; Colson et al., 1988; Allan et al., 2003; Bedard, 2005, 2006, 2023; и др.).

В недавней работе (Cung et al., 2023) рассмотрены разнообразные аспекты обработки и аппроксимации экспериментальных коэффициентов распределения редких элементов в системах гранат–расплав, клинопироксен–расплав амфибол–расплав. Большое внимание авторы уделяли зависимости коэффициентов распределения от состава фаз и согласованию данных для разных элементов. Данное

исследование во многом перекликается с работой (Cung et al., 2023), но, помимо иного набора фаз, особое внимание уделено использованию отношений коэффициентов распределения разнообразных элементов. Последнее обстоятельство было рассмотрено в предыдущей работе, посвященной распределению элементов между оливином и расплавом (Гирнис, 2023). В данной статье применялся более строгий подход к обработке массива данных, была обновлена модель для оливина и получены зависимости для пироксенов и полевых шпатов. В качестве примера приложения результатов рассматривается обобщенная геохимическая модель образования и эволюции базальтовых магм срединно-океанических хребтов.

ПРИНЦИПЫ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

Анализ экспериментальных данных по распределению элементов между минералами и расплавами выявил следующие закономерности. (1) Коэффициенты распределения элементов ($D_i^{Min-L} = C_i(\text{минерал})/C_i(\text{расплав})$ в мас. %), как когерентных ($D_i > 1$), так и некогерентных ($D_i < 1$) варьируют в широких пределах. (2) Существуют значимые корреляции D_i с термодинамическими условиями и параметрами состава минералов и расплава. (3) С большой вероятностью часть вариаций D_i связана с методическими и аналитическими проблемами. (4) Отношения значений D_i/D_j для многих пар элементов характеризуются удивительным постоянством и не зависят от условий и составов фаз. Постоянство отношений D_i элементов одинаковой валентности (например, РЗЭ) не удивительно (напр., Philpotts, 1978) и может быть выведено из анализа диаграмм зависимости коэффициентов распределения от ионного радиуса (диаграммы Онумы; Onuma et al., 1968). Но сходные соотношения наблюдаются и для некоторых пар элементов разной валентности.

Эти закономерности иллюстрируются на примере распределения Hf и Ho между ортопироксеном и расплавом. На рис. 1а хорошо видно, что D_{Ho}^{Opx-L} и D_{Hf}^{Opx-L} варьируют более чем на порядок, причем существует отчетливая зависимость обоих коэффициентов от содержания Al в ортопироксене. Рисунок 1б показывает прямую корреляцию D_{Hf}^{Opx-L} и D_{Ho}^{Opx-L} , причем отношение D_{Hf}/D_{Ho} не зависит от экспериментальных параметров.

Применялся следующий подход к обработке экспериментальных данных. (1) Исходный массив включал все эксперименты. На первом этапе отбрасывались только наиболее явные ошибочные данные (главным образом, очень высокие значения D_i для сильно некогерентных элементов). (2) Эмпирические зависимости D_i от температуры, давления и параметров состава строились отдель-

но для каждого элемента. На этом этапе выявлялась основная часть выбросов, характеризующихся большими отклонениями от модели (обычно, не менее 3σ), но ординарными (близкими к средним) условиями и макрокомпонентными составами фаз. (3) Используя корреляционный анализ и бинарные диаграммы, выбирались пары элементов с практически постоянными отношениями коэффициентов распределения. На парных D_i-D_j диаграммах выбросы, связанные с аналитическими и экспериментальными ошибками видны наиболее отчетливо (рис. 1б). Такие эксперименты исключались в том случае, если по остальным параметрам они не выходили за рамки основного массива точек. (4) Окончательная модель строилась на основании минимизации отклонения модельных значений D_i от наблюдаемых и модельных значений отношений D_i/D_j от постоянного (среднего) значения.

Ниже процедура разбирается более детально.

БАЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ MELT

Имеющаяся экспериментальная информация по распределению элементов собрана в базе данных MELT (Гирнис, 2023), которая в настоящее время включает более 45000 экспериментов из ~2100 публикаций. Для данного исследования использовались анализы элементов-примесей в минералах и расплавах из более 1000 публикаций 1960–2020-х гг. (электронное приложение, табл. А1). Для унификации данных использовались следующие упрощения и допущения. (1) Рассматривались только элементы, входящие в состав минерала в следовых количествах (<1 мас. %). (2) Предварительный анализ показал, что влиянием летучих компонентов (H_2O и CO_2 в первую очередь) можно пренебречь (Гирнис, 2023). Влияние летучих компонентов при умеренных концентрациях (<5 мас. %) невелико. Кроме того, существуют проблемы с количественным описанием влияния летучих компонентов. В большинстве случаев концентрации летучих в расплавах не определялись или оценивались из дефицита суммы анализов стекол. Поэтому количественная оценка влияния CO_2 и H_2O является задачей будущих исследований. В данной работе все анализы расплавов приводили к сумам 100 мас. % следующих основных компонентов: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO (общее), MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , Cr_2O_3 и P_2O_5 . (3) Как и в предыдущей статье (Гирнис, 2023), влияние окислительно-восстановительного режима не рассматривалось. Для большинства элементов отсутствуют значимые корреляции D_i с легучестью кислорода (f_{O_2}), за исключением распределения V. Это касается даже таких элементов переменной валентности, как Cu, Mo или Eu. Нет сомнения, что f_{O_2} влияет на D_{Eu} (Drake, 1975

и др.), но в используемом массиве данных эта зависимость маскируется влиянием других параметров и аналитическими ошибками. В данном исследовании V не рассматривался. Кроме того, все железо в расплаве и минералах рассчитывалось в виде FeO . (4) Давление ограничивалось значениями $P \leq 10$ ГПа, чтобы исключить возможные эффекты, связанные со структурными переходами в оливине и пироксене. (5) Принималось, что значения D_i не зависят от содержания элемента в фазах (выполняется закон Генри).

В рамках этих допущений были сформированы массивы данных, включающие полные составы фаз и термодинамические параметры. Включались составы фаз, определенные любым методом. Для некоторых элементов основное количество данных получено на электронном зонде (например, Ti , Mn , K , P), в то время как для большинства редких элементов основным методом является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором (LA ICP MS). Во многих исследованиях приводится точность анализов, но эта информация не использовалась. В качестве основного критерия достоверности информации принималось согласование с данными других опытов.

Описание исходных массивов данных, включая список использованных источников, приведено в электронном приложении (табл. A1). В таблице приводятся статистические характеристики значений D_i , а также некоторых отношений, которые в пределах точности анализа можно считать постоянными. Кроме того, для каждого элемента приведены интервалы экспериментальных условий и содержаний главных компонентов в расплаве. Для большинства элементов и фаз интервал составов расплавов чрезвычайно велик и охватывает все разнообразие природных магм (рис. 2).

Давление в экспериментах варьирует от 1 атм до 10 ГПа, а интервал температур для многих элементов превышает 1000 °C (рис. 2). Но надо иметь в виду, что в этих рамках эксперименты распределены крайне неравномерно. *Cung et al.* (2023) обратили внимание на то, что средние составы экспериментальных расплавов для разных элементов могут существенно различаться; это необходимо учитывать при использовании средних значений D_i для геохимических приложений. Отметим также, что присутствие экстремальных составов расплавов (например, $\text{SiO}_2 < 30$ мас. %, Al_2O_3 до 38 мас. %, FeO , MgO и CaO 30 мас. % и даже больше) связано с наличием экспериментов в модельных системах, не имеющих близких аналогов среди природных составов. Для использования этой информации оптимальный подход заключается в построении моделей зависимости D_i от составов фаз и термодинамических условий (*Cung et al.*, 2023).

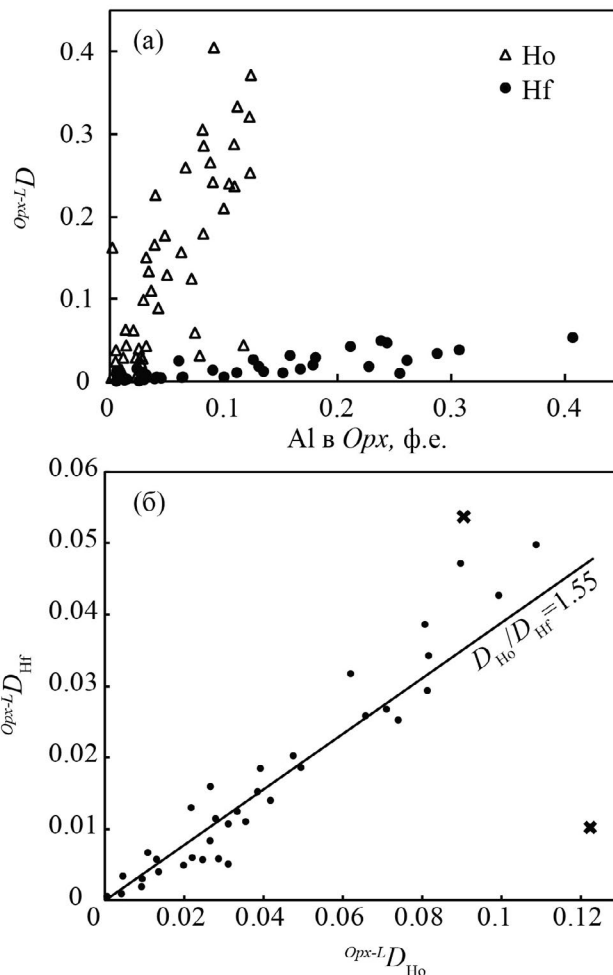


Рис. 1. Корреляция коэффициентов распределения элементов разной валентности на примере распределения Ho и Hf между ортопироксеном и расплавом. Диаграммы показывают экспериментальные данные для разных температур, давлений и составов фаз (табл. A1, электронное приложение). (а) Корреляция $O_{\text{px-L}} D_{\text{Hf}}$ и $O_{\text{px-L}} D_{\text{Ho}}$ с содержанием Al в пироксене. (б) Прямая корреляция значений $O_{\text{px-L}} D_{\text{Hf}}$ и $O_{\text{px-L}} D_{\text{Ho}}$ с наклоном ~ 1.55 . Два эксперимента, отмеченные крестиками, выбиваются из общей зависимости, хотя по обоим элементам не выходят за пределы интервалов значений, полученных в других опытах. Такие точки отбрасывались при обработке массивов данных, если в отношении остальных параметров они не выходили за пределы экспериментально изученной области.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для описания зависимости коэффициентов распределения от термодинамических параметров и составов фаз предложены различные эмпирические и полуэмпирические уравнения (*Bedard*, 2005, 2006; *Cung et al.*, 2023 и др.). В настоящее время не существует общепринятой обоснованной модели. Весьма перспективной представляется теория де-

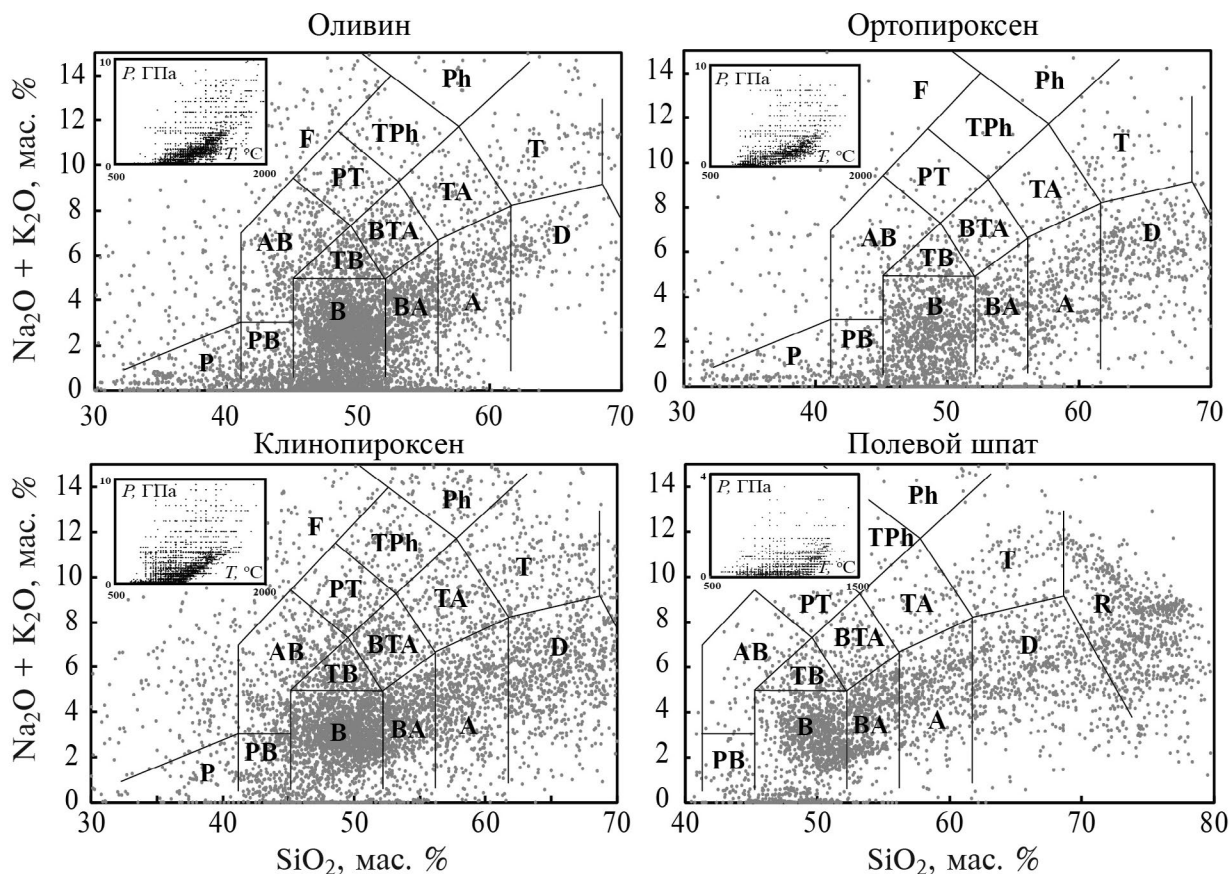


Рис. 2. Составы экспериментальных расплавов на классификационной диаграмме $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и P – T параметры экспериментов (на врезках), использованных при анализе коэффициентов распределения элементов между минералами и расплавом. Линиями показаны границы полей магматических пород (Le Bas et al., 1986): P – пикриты, PB – пикробазальты, B – базальты, BA – андезибазальты, A – андезиты, D – дациты, R – риолиты, AB – щелочные базальты, TB – трахибазальты, BTA – трахиандезибазальты, TA – трахиандезиты, T – трахиты, F – фойдиты, PhT – фонотефриты, TPh – тейрофонолиты, Ph – фонолиты.

формации кристаллической решетки (Nagasawa, 1966; Blundy, Wood, 1994; и др.), которая очень хорошо описывает зависимость D_i от размера иона для одновалентных элементов (одной валентности и расположенных в эквивалентных позициях). Но этот подход предполагает отсутствие явной зависимости от состава расплава. В то же время, распределение редких элементов между несмешивающимися силикатными расплавами (Watson, 1976; Veksler et al., 2006) свидетельствует о том, что такая зависимость существует. Необходимость учета влияния состава расплава на коэффициенты распределения редких элементов подчеркивалась в ряде экспериментальных работ (Miller et al., 2006; Schoneveld, O'Neill, 2019).

В данной статье не ставилась задача вывести «наилучшее» уравнение, а использовалась простая линейная зависимость:

$$\ln D_i = A(1/T) + B + C(P/T) + \phi_1(Y^{Min}) + \phi_2(Y^L), \quad (1)$$

где $\phi_1(Y^{Min})$ и $\phi_2(Y^L)$ – функции параметров состава минерала и расплава, соответственно. В качестве параметров состава расплава использовались атомные доли главных компонентов, т.е. отношения количества грамм-атомов элемента к сумме $(\text{Si} + \text{Ti} + \text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Na} + \text{K} + \text{Cr} + \text{P})$. Влияние второстепенных элементов (Ti, Mn, Cr, P) на D_i не значительно (особенно в интервале природных составов) и игнорировалось. Для описания влияния щелочей использовался параметр $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$. Составы минералов задавались следующими параметрами: оливин: $\text{Mg\#} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$; ортопироксен: Al и Ca в формульных единицах при расчете на 6 атомов O и Mg#; клинопироксен: Al, Na и Ca в формульных единицах и Mg#; полевой шпат: $X_{\text{Na}} = \text{Na}/(\text{Na} + \text{K} + \text{Ca})$ и $X_{\text{K}} = \text{K}/(\text{Na} + \text{K} + \text{Ca})$.

Значения D_i полевых шпатов достаточно хорошо описываются едиными зависимостями для плагиоклазов и K–Na полевых шпатов с учетом влияния X_{K} .

Вследствие значительных корреляций между параметрами, вычисление всех коэффициентов уравнения (1) не целесообразно. Более того, многие параметры не оказывают значимого влияния на значения D_i . Поэтому для каждого элемента предварительно подбиралась модель с небольшим количеством параметров методом пошаговой регрессии. Помимо определения вида уравнения, предварительная модель использовалась для определения весовых множителей (см. ниже).

Постоянство значений D_i/D_j для большого количества пар элементов можно использовать для согласования параметров модели, рассчитывая одновременно коэффициенты уравнений для всех элементов (или элементов, которые входят в отношения). Процедура расчета состояла из следующих последовательных операций.

(1) После формирования исходной матрицы и отбраковки заведомо неправильных значений, для каждого элемента подбиралась оптимальная модель (уравнение 1), которая включала от 0 до 4–6 параметров состава. Для каждого элемента определялась остаточная дисперсия $\sigma^2(x_i) = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (x_i^{exp} - x_i^m)^2$. (x^{exp} и x^m – экспериментальные и модельные значения $\ln D$ соответствующего элемента, n – количество использованных экспериментов, p – количество параметров в уравнении).

(2) На основании корреляционного анализа выбирались значения D_i/D_j , которые можно считать постоянными. Анализ диаграмм D_i-D_j (рис. 1б) позволял выявить и отбросить “сомнительные” эксперименты. Для отношений элементов рассчитывалась дисперсия отклонения модельного значения $\ln(D_i/D_j)$ от среднего.

(3) Расчет окончательной модели проводился одновременно для всех элементов минимизацией следующей целевой функции:

$$Y = \sum_{p=1}^k \sum_{i=1}^n \left[(\ln D_p)^{exp} - (\ln D_p)^m \right]_i^2 w_p + \sum_{uv} \sum_{q=1}^r \left[\left(\ln \frac{D_u}{D_v} \right)^m - \overline{\left(\ln \frac{D_u}{D_v} \right)} \right]^2 w_{uv}. \quad (2)$$

Суммирование в первом слагаемом производится по всем экспериментам (i меняется от 1 до n , где n – число опытов для данного элемента), а во втором слагаемом суммируются квадраты отклонений расчетного значения логарифмов каждого $\left[\ln \frac{D_u}{D_v} \right]$ из выбранных отношений от среднего значения для всех экспериментов, в которых данное отношение определено (r – количество экспериментов для данного отношения). Надстрочные индексы: exp –

измеренное значение, m – расчетное значение. w_p и w_{uv} – весовые множители, применение которых обусловлено двумя факторами. (1) Необходимость масштабирования, учитывающего большой интервал значений D_i (от $\sim 10^{-5}$ до 10^3) и D_i/D_j . В большой степени эта разница нивелируется при переходе к логарифмическим величинам, но и в этом случае измеренные значения различались более чем на порядок. (2) Использование весов позволяет до некоторой степени учесть разную достоверность используемых данных. Эта задача заслуживает более подробного обсуждения.

Используемые массивы данных характеризуются значительной качественной и количественной неоднородностью. (1) В разных работах используются разные аналитические методы, обладающие разной точностью, во многих случаях неизвестной. (2) Помимо исследований, специально посвященных распределению определенного элемента, во многих случаях значения D_i получены в качестве “побочного продукта”. Достоверность таких данных может быть сомнительной. (3) Количество экспериментов для разных элементов варьирует от единичных измерений до нескольких тысяч (табл. А1). Использование всех имеющихся данных неизбежно приводит к тому, что выборки содержат измерения с низкой точностью и систематическими ошибками. Поэтому остаточная дисперсия не может полностью характеризовать достоверность результатов при одновременной оптимизации данных для разных элементов и отношений. В предыдущей работе (Гирнис, 2023) предполагалось, что количество измерений является благоприятным фактором, и весовой коэффициент был пропорциональным корню из количества опытов. Но такое предположение не вполне оправдано. Очевидно, что в публикациях, содержащих большое количество определений, также могут присутствовать систематические ошибки. В этом случае увеличение вклада исследований с большим количеством измерений может приводить к смещенным оценкам. Более важным представляется не число отдельных измерений, а согласованность результатов, полученных разными авторами и на разных приборах. Для оценки такой согласованности использовалась межгрупповая остаточная дисперсия (σ_g^2) значений D_i и D_i/D_j , которая рассчитывалась, как дисперсия средних отклонений от модельных значений для отдельных работ. Весовые множители рассчитывались для каждого элемента и отношения и включали полную и межгрупповую остаточную дисперсию: $w = 1/(\sigma^2 + \sigma_g^2)$, вычисленную для предварительной модели, основанной на обработке данных отдельно по каждому элементу и отношению. Значения w варьировали в пределах примерно одного порядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные коэффициенты уравнений (1) для всех элементов представлены в электронном приложении (табл. A2). Коэффициенты распределения для базальта показаны на рис. 3. На этой диаграмме элементы отсортированы в порядке возрастания значений $^{Cpx-L}D_i$. Интервал значений $^{Cpx-L}D_i$ составляет примерно 3 порядка — от ~ 0.0003 для Ba и Cs до >1 для Zn, Ge, Ni и Sc. Коэффициенты распределения для ортопироксена и оливина возрастают примерно в той же последовательности, но значения, как правило, на один порядок ниже. Для большинства элементов значения $^{Esp-L}D_i$ также ниже $^{Cpx-L}D_i$, но есть отклонения, связанные с обогащением полевых шпатов щелочными и щелочноземельными элементами (Ba, Cs, Rb, Sr, Be), а также, в меньшей степени, Pb и Ga.

Как показывает табл. A2, наибольший эффект на коэффициенты распределения оказывают следующие параметры состава минералов и расплава: Ca и Al в расплаве для оливина; Al и Ca в ортопироксене; Al, Ca и Na в клинопироксене; K в полевом шпате, а также Al, Fe и Mg в расплаве для полевых шпатов. Зависимость от температуры и давления устанавливается только для 20–30 % элементов. Большинство элементов не чувствительны к замещению $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg$ в оливине и пироксене, а также к вариациям щелочности расплавов. Более подробно характер полученных зависимостей здесь не рассматривается, поскольку все они являются чисто эмпирическими. Кроме того, значительные корреляции между измеренными значениями условий экспериментов и параметрами составов приводят к тому, что полученные зависимости мо-

гут быть ложными (наведенными). Так, существует положительная корреляция между содержаниями Ca в оливине и расплаве, особенно при незначительных вариациях температуры и давления. С другой стороны, устанавливается зависимость $^{Ol-L}D_i$ от X_{Ca} в расплаве для многих элементов, включая Ba, Nb, РЗЭ и др. (табл. A2). На самом деле, вполне вероятно, что эта зависимость связана с эффектом кальциевости оливина, который не учитывался при расчетах. Для проверки этого предположения надо провести опыты с разными содержаниями Ca в оливине при постоянных прочих условиях, включая содержание Ca в расплаве. Очевидно, это практически не достижимо. Важно также, что при микрозондовом анализе Ca в расплаве определяется точнее, чем в оливине, поэтому использование в качестве независимого параметра содержания Ca в оливине вместо X_{Ca} в расплаве увеличивает ошибки аппроксимации.

В табл. A2 приводятся стандартные отклонения модельных значений D_i от экспериментальных, характеризующие точность воспроизведения экспериментальных измерений предложенными выражениями. Среднеквадратичные отклонения (1σ для значений $\ln D_i$ почти никогда не превышают 1, а в большинстве случаев попадают в интервал 0.2–0.7. Это означает, что модели аппроксимируют экспериментальные значения D_i с точностью до множителя 1.2–2.0. Учитывая, что для многих элементов значения $D_i \ll 0.01$, ошибка в 2 раза не скажется существенно при геохимическом моделировании.

Анализ диаграмм корреляции экспериментальных и модельных значений D_i выявил интересную

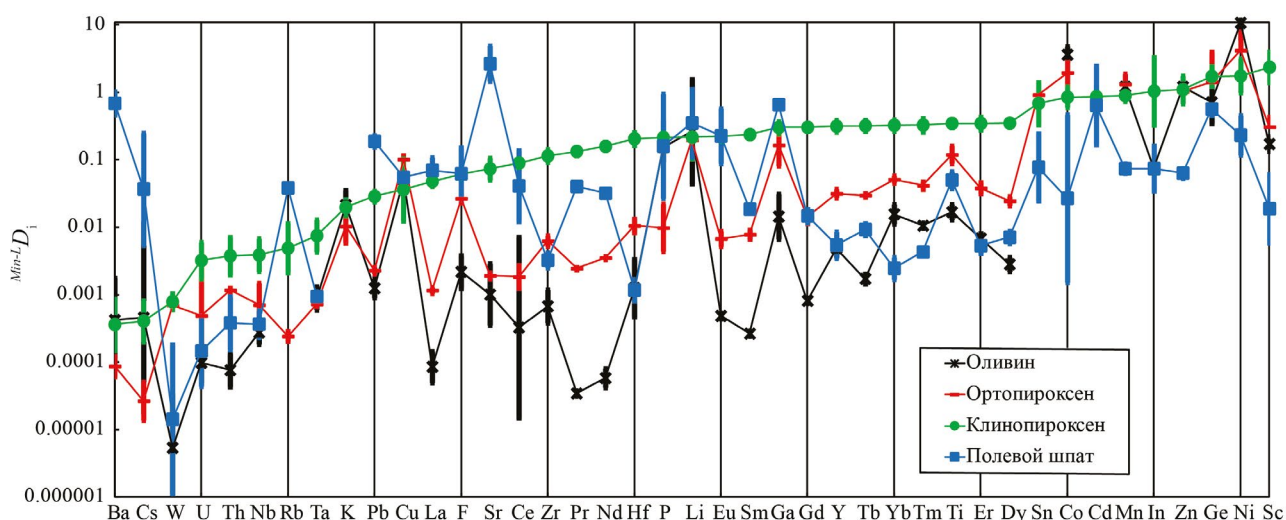


Рис. 3. Рассчитанные коэффициенты распределения элементов для базальта при 1 атм и 1200 °С. Вертикальные отрезки соответствуют одному стандартному отклонению значений $\ln D_i$. Элементы отсортированы в порядке возрастания значений $^{Cpx-L}D_i$.

особенность (рис. 4). При построении модели для одного элемента методом наименьших квадратов, точки на подобной диаграмме выстраиваются строго вдоль линии 1:1. Расчет по использованной схеме с привлечением данных по отношениям элементов изменяет наклон зависимостей, так, что интервал расчетных значений становится несколько меньше интервала исходных экспериментальных данных. Этот эффект особенно заметен для распределения РЗЭ между оливином и расплавом и ортопироксеном и расплавом (рис. 4б). Подобный эффект отмечали и Sung et al. (2023). Интересно, что сходный результат будет получен при отбрасывании точек с максимальными и минимальными значениями D_i , среди которых весьма вероятно находятся измерения с высокими аналитическими ошибками. Можно предположить, что использованная процедура расчета снижает до некоторой степени влияние аналитических и экспериментальных погрешностей.

Таблица А2 предназначена также для расчета D_i для произвольного давления, температуры и параметров состава расплава и минералов. Для каждого коэффициента модели приводится также стандартное отклонение. Используя эти значения, в табл. А2 рассчитываются также точность оценки D_i для произвольного состава и P – T условий на основании общей формулы стандартного отклонения произвольной функции $F(x_1...x_k)$ при известных стандартных отклонениях аргументов (Bevington, Robinson, 2003):

$$\sigma_F^2 = \sum_{i=1}^k \sigma_{x_i}^2 \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \sigma_{x_i x_j}^2 \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \right), \quad (3)$$

где $\sigma_{x_i x_j}$ — ковариация x_i и x_j .

В качестве одного из возможных критериев правильности модельных зависимостей значений D_i от состава расплава логично использовать упоминавшиеся выше экспериментальные данные по распределению элементов между двумя несмешивающимися силикатными расплавами, поскольку оба расплава равновесны с кристаллическими фазами одинакового состава. Результаты таких экспериментов предоставляют уникальную возможность наблюдать “в чистом виде” влияние состава расплава на коэффициенты распределения. Попытка провести сравнение экспериментальных и расчетных данных дала скорее отрицательный результат. К сожалению, данные по распределению редких элементов между двумя силикатными расплавами пока очень ограничены, и составы расплавов далеки от области, в которой получены данные для равновесия расплавов с оливином и пироксенами. Тем не менее, для отдельных элементов наблюдается прямая корреляция между экспериментальными и расчетными значениями. Пример такой корреляции для распределения Hf и Zr показан на рис. 5.

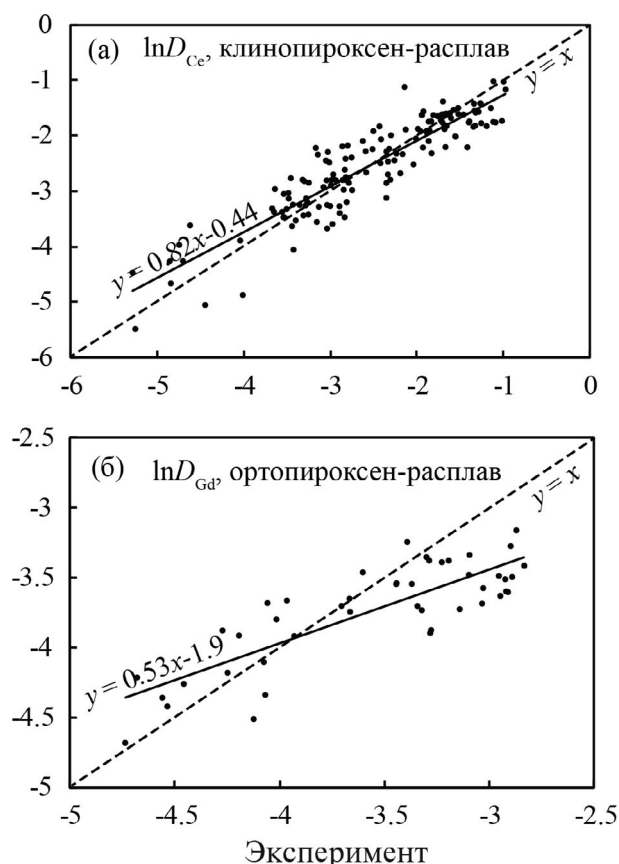


Рис. 4. Корреляция экспериментальных и модельных значений $\ln D_i$ на примере (а) $_{\text{Срх-Л}} D_{\text{Ce}}$ и (б) $_{\text{Орх-Л}} D_{\text{Gd}}$. Отклонение зависимостей от идеального наклона 1:1 связано с тем, что в моделях минимизируются отклонения не только $\ln D_i$, но и $\ln(D_i/D_j)$. В результате, отклонение для отдельного элемента может быть больше, чем при расчете зависимости для каждого элемента по отдельности, но при этом достигается лучшая согласованность результатов для разных элементов.

Но и в этом случае для некоторых точек не соблюдается соответствие направления фракционирования элементов — экспериментальные значения могут быть >1 , а расчетные <1 . Отметим, что эти точки получены для кислых расплавов с высокими содержаниями F (Yang, van Hinsberg, 2019), что может вносить свой вклад в наблюдаемое противоречие. Но надо признать, что для большинства других элементов надежных данных еще меньше, а соответствие экспериментальных и расчетных величин часто даже хуже. Поэтому, можно считать, что сам по себе рассмотренный критерий интересный и заслуживает внимания, но имеющиеся в настоящее время данные не достаточны для его широкого применения. Оптимальным было бы использование составов двух расплавов в равновесии с соответствующим минералом, но такие эксперименты на сегодняшний день попросту отсутствуют.

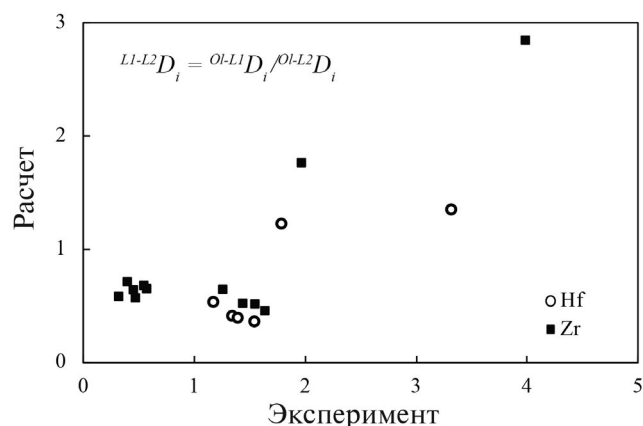


Рис. 5. Один из возможных способов проверки правильности полученных зависимостей D_i от состава расплава — согласованность с экспериментальными данными по распределению элементов между двумя несмешивающимися силикатными расплавами. Диаграмма показывает пример такого сравнения для распределения Zr и Hf (данные Honour et al., 2019; Schmidt et al., 2006; Yang, van Hinsberg, 2019). В целом, наблюдается значимая корреляция между экспериментальными значениями и расчетными, полученными с использованием полученных выражений для $^{Ol-L}D_{Zr}$ и $^{Ol-L}D_{Hf}$, но для некоторых экспериментов измеренные и расчетные значения принципиально различаются.

ПРИЛОЖЕНИЕ: ОЦЕНКА ГЕОХИМИЧЕСКОГО РАЗНООБРАЗИЯ ИСТОЧНИКОВ MORB

Рассмотрим теперь пример приложения полученных зависимостей (табл. A2) к петролого-геохимическим проблемам. Учитывая набор минералов и элементов, в качестве объекта разумно выбрать базальты срединно-океанических хребтов (MORB). Составы расплавов MORB в отношении главных элементов характеризуются умеренными вариациями во всех океанах. Обобщение данных по составам стекол пород и расплавных включений, приведенное Наумовым и др. (2022), показывает, что вариации содержания редких элементов могут превышать один порядок. Рассмотрим следующий вопрос, в какой степени геохимическое разнообразие MORB может быть следствием вариаций условий выплавления и эволюции магм при постоянном составе источника?

Подчеркнем, что проведенное рассмотрение ни в коей мере не претендует на построение модели образования MORB. Предполагается, что такая модель в общих чертах известна. Поскольку рассматривается весь интервал вариаций содержаний редких элементов в MORB, необходимо учитывать разнообразие условий генерации и эволюции магм. Поэтому задаются широкие рамки возможных ва-

риаций модельных параметров, перекрывающие вероятные интервалы природных значений.

Рассматривается следующая обобщенная модель. Первичные магмы MORB образуются при частичном плавлении ультрамафического источника в мантийных условиях при сохранении в рестите оливина, ортопироксена и клинопироксена. Первичный расплав перемещается в коровый очаг, где происходит частичная кристаллизация и удаление оливина, клинопироксена и плагиоклаза. Образуются в разной степени дифференцированные расплавы, которые доступны для исследования в виде расплавных включений в минералах и закалочных стекол вулканических пород (Наумов и др., 2022).

Для количественных оценок задаются широкие интервалы допустимых значений модельных параметров, которые рассматриваются ниже. В качестве исходных мантийных расплавов использовались составы высокомагнезиальных стекол из базальтов Атлантического океана (компиляция Presnall, Hoover, 1987). Из сводки этих авторов выбирались средние составы с относительно низкими и высокими содержаниями MgO , и предполагалось, что они служат естественными рамками составов реальных магм (табл. 1). Параметры равновесия этих расплавов с реститовой ассоциацией оценены на основании эмпирических зависимостей температуры и давления одновременного насыщения расплава оливином и ортопироксеном от состава расплава (Гирнис, 2003). Степень плавления (массовая доля расплава) варьировала от 0.05 до 0.15, а пропорции твердых фаз в рестите составляли: 0.1–0.3 ортопироксен, 0.05–0.15 клинопироксен и 0.55–0.85 оливин. Эти интервалы в большой степени произвольны и не относятся к какой-либо конкретной ситуации. Существует большое количество оценок степеней плавления и пропорций фаз в природных перидотитах — источниках и реститах MORB. Принятые рамки достаточно широки для того, чтобы перекрыть области значений, основанных на природных наблюдениях.

В качестве дифференцированного расплава принимается средний состав MORB, оцененный в работе Gale et al., 2013 (табл. 1). Составы стекол из базы данных Наумова и др. (2022) могут соответствовать разным степеням дифференциации мантийного расплава, от глубинного первичного расплава, захваченного наиболее ранними зонами минералов, до дифференцированного остаточного расплава, представленного включениями в краевых зонах вкрапленников и минералов основной массы, а также межзерновым стеклом. Поэтому в качестве состава расплава в приповерхностной камере использовалась линейная комбинация первичного и дифференцированного расплавов. Массовые доли минералов, удаленных в ходе дифференциа-

Таблица 1. Составы базальтовых расплавов (мас. %), использованные при моделировании образования и эволюции MORB

Компонент	Исходный мантийный расплав*		Дифференцированный расплав**
	Высокое давление	Низкое давление	
SiO ₂	47.14	49.21	50.5
TiO ₂	0.72	0.73	1.7
Al ₂ O ₃	15.80	16.16	14.7
FeO(общ.)	9.00	9.00	10.4
MnO	0.1	0.10	0.2
MgO	13.80	11.11	7.6
CaO	11.40	11.46	11.4
Na ₂ O	1.90	2.09	2.79
K ₂ O	0.02	0.07	0.16
Cr ₂ O ₃	0	0.00	0
P ₂ O ₅	0.10	0.00	0.2
Сумма	99.98	99.93	99.65
P, ГПа***	0.17	0.12	0.001
ToC***	1400	1320	1200

*Средние составы примитивных стекол Срединно-Атлантического хребта (Presnall, Hoover, 1987);

**Средний состав MORB (Gale et al., 2013);

***Давление и температура равновесия исходных мантийных расплавов с оливином и ортопироксеном (Гирнис, 2003).

ции, менялись в следующих пределах: 0.02–0.18 оливин, 0–0.06 клинопироксен и 0.01–0.1 плагиоклаз. Как и ранее, рамки заданы произвольно и достаточно широко, так, чтобы перекрыть вариации соответствующих параметров в природных объектах. Составы минералов выбирались из экспериментов с близкими условиями и составами расплавов. Надо сказать, что составы минералов и расплавов, использовавшиеся в моделировании, необходимы только для оценки коэффициентов распределения элементов и слабо влияют на результаты расчетов.

Возможны разные механизмы отделения расплава от исходного материала и приповерхностной кристаллизации минералов — от равновесных, когда расплав находится все время в равновесии с полной минеральной ассоциацией, до фракционных, когда новообразованный расплав или кристаллизующиеся минералы непрерывно удаляются и накапливаются в изолированном резервуаре. В природных условиях реализуются, скорее всего, промежуточные варианты, поэтому составы расплава рассчитывались, как линейные комбинации значений, полученных для крайних вариантов — равновесного и фракционного.

Содержания редких элементов в источнике изначально считались неизвестными, расчеты проведены для условных безразмерных концентраций

$C_i = 1$, что эквивалентно нормализации составов расплавов к содержаниям в мантийном источнике.

Расчеты проводились методом Монте Карло, при условии случайных и независимых вариаций рассматриваемых параметров в определенных выше пределах. Для каждого испытания определялся состав исходного расплава, как произвольная комбинация высоко- и низко-барных составов (табл. 1), и состав конечного расплава, как смесь первичного и дифференцированного расплавов (табл. 1). Для обоих расплавов рассчитывались коэффициенты распределения элементов и случайным образом задавались пропорции фаз рестита (оливин и два пироксена) и фаз, кристаллизующихся в приповерхностных условиях (оливина, клинопироксена и плагиоклаза). Далее, используя уравнения баланса, рассчитывались концентрации элементов в двух расплавах, полученных при равновесной и фракционной кристаллизации исходного расплава. Окончательный состав получался смешением в случайных пропорциях этих составов. Метод Монте Карло был выбран, учитывая большое количество переменных параметров. В результате ~1000 испытаний выявляются устойчивые интервалы концентраций редких элементов в расплавах, нормализованных к составу источника (рис. 6). Для наиболее некогерентных элементов (W–Ce) нормализованные

содержания в расплаве варьируют от ~8 до 25. Минимальные и максимальные значения постепенно снижаются от Ce до Lu до ~5 и 12, причем интервал также несколько сужается. Для более когерентных элементов (от P до Ni) снижение содержаний становится более заметным (вплоть до 0.03–0.18 для Ni). По содержаниям Ge, Zn и Mn расплавы примерно соответствуют составу источника.

На рис. 6 приведены также содержания элементов, нормированные к содержанию гипотетического идеально некогерентного элемента, Z, для которого значения $^{Min-L}D_Z$ равны 0 для всех минералов. На диаграмме выделяется группа максимально некогерентных элементов (от W до Pb) со значениями $D_i/D_Z \sim 1$, независимо от вариаций параметров модели. Эти элементы практически целиком находятся в расплаве на всех стадиях процесса. Отношения содержаний этих элементов друг к другу в точности равны отношениям в источнике. При увеличении степени когерентности нормализованные содержания постепенно снижаются, и разница между различными вариантами модели также возрастает. Это означает, что даже из однородного источника можно получить расплавы с переменными отношениями элементов, включая такие отношения, как Zr/Hf, Nd/Sm (выше, чем в источнике примерно в 1.2 раза).

Реальный состав источника вычисляется, как частное от деления концентраций в природном со-

ставе расплава MORB на полученные выше нормированные модельные концентрации. При этом, поскольку был определен интервал возможных значений нормированных концентраций, для каждого конкретного состава расплава вычисляется интервал возможных составов источника. В качестве природных составов используются концентрации элементов в расплавных включениях и закалочных стеках пород из работы Наумова и др. (2022). Поскольку среди опубликованных анализов могут присутствовать экзотические составы, образование которых может выходить за рамки модели, а также ошибочные данные, был использован не весь интервал, а только часть, включающая примерно 90 % составов. Составы источников рассчитывались для крайних составов природных расплавов – с минимальным и максимальным содержанием некогерентных элементов. Для каждого из этих составов получен интервал концентраций элементов в источнике, связанный с влиянием вариаций коэффициентов распределения и пропорций твердых фаз в рестите и смеси кристаллизующихся минералов. Рассчитанные составы источников, нормированные теперь уже к примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014), показаны на рис. 7. Интервалы, соответствующие модельным вариациям, рассчитывались для наиболее и наименее обогащенных составов природных стекол. Как видно на рис. 7, интервал составов источников природных составов

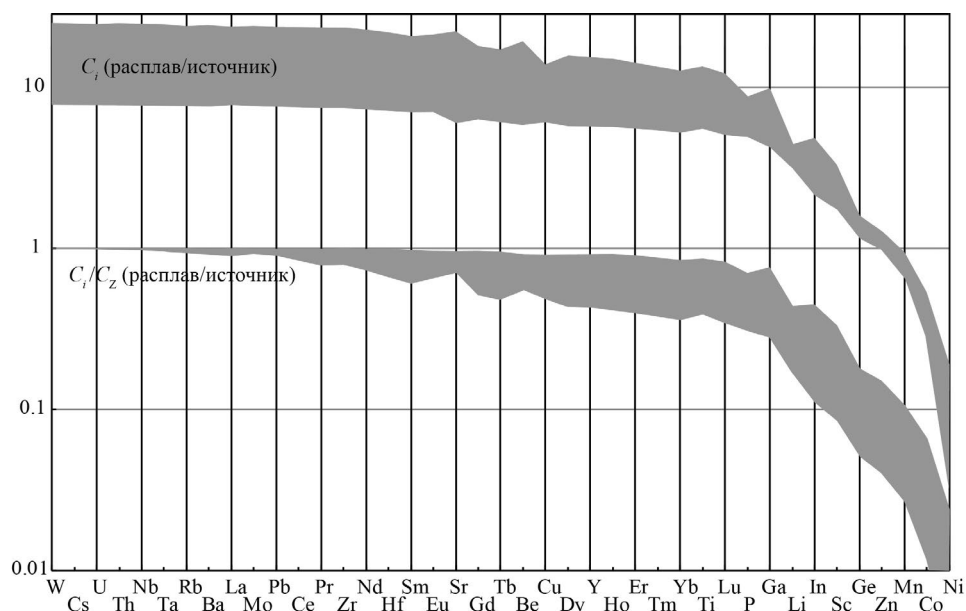


Рис. 6. Вариации содержаний редких элементов в модельных расплавах MORB, нормированные к содержаниям в источнике. Показаны составы расплавов (верхняя область), рассчитанные для широких интервалов условий выплавления в мантии и кристаллизации расплавов в коровых условиях при участии переменных количеств оливина, ортопироксена, клинопироксена и плагиоклаза (см. текст), используя коэффициенты распределения элементов из табл. A2. Нижняя область показывает концентрации, нормированные к содержанию идеально некогерентного элемента Z, для которого коэффициенты распределения для всех минералов приближаются к 0.

значительно больше, чем модельные интервалы, обусловленные вариациями условий выплавления и кристаллизации. Особенно значительно расхождение интервалов составов источников наиболее и наименее обедненных расплавов в области сильно некогерентных элементов. Это означает, что источники магм, различающихся по степени обеднения (таких, как N-MORB и E-MORB), не могли быть идентичными, и вариации параметров выплавления и дифференциации расплавов могут объяснить только часть наблюдаемых вариаций природных магм. Необходимо существование источников, сильно обедненных некогерентными элементами и источников, близких к примитивной мантии. На рис. 7 показан также состав деплетированной мантии по оценке (Salters, Stracke, 2004). Этот состав хорошо согласуется с обедненными составами MORB, но, очевидно, среди источников магм должны присутствовать и более обедненные составы. Отметим, что геохимические и изотопные данные для базальтов и перидотитов предполагают наличие источников более деплетированных, чем обедненная мантия, из которой образуются магмы N-MORB (Michael, Graham, 2015; Warren et al., 2009; Stracke et al., 2019). Что касается менее обедненных составов, то существование резервуара, соответствующего по составу примитивной мантии (рис. 7), не обязательно. Возможно смешение деплетированного источника с обогащенным материалом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключительном разделе обсудим вопрос, с которого, казалось, было бы логично начинать — нужно ли вообще подобное исследование? Вопрос законный. Существуют уже несколько моделей, аппроксимирующих экспериментальные данные для распределения редких элементов между минералами и расплавом. Многие исследователи предпочитают целенаправленный выбор экспериментов с параметрами, близкими к рассматриваемым проблемам. Такой подход достаточно распространен, поскольку в интернете имеются базы данных по распределению элементов (<https://earthref.org/GERM>, <https://earthchem.org/>). Поэтому вероятность того, что предложенные в данной работе уравнения будут широко использоваться геохимическим сообществом, не велика. Но надо иметь в виду следующее. Нет оснований рассчитывать на то, что в ближайшее время появится “окончательная” расчетная модель, хотя бы для наиболее информативных редких элементов. Судя по динамике появления публикаций по распределению элементов, накопление новых экспериментальных данных будет продолжаться в ближайшие годы с увеличивающейся скоростью. В такой ситуации важной проблемой становится разработка универсального подхода к обработке и обобщению данных. Данную работу можно считать промежуточной ступенью

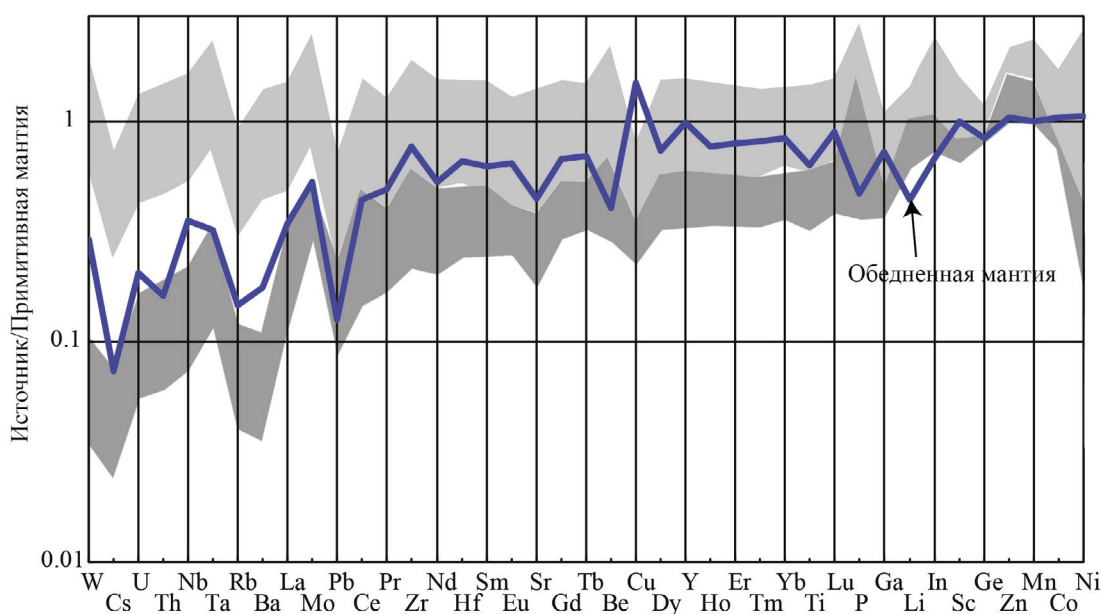


Рис. 7. Составы источников базальтов срединно-океанических хребтов, рассчитанные для вариаций нормализованных составов, показанных на рис. 5. Верхнее и нижнее серые поля соответствуют наиболее и наименее обогащенным составам расплавных включений и стекол пород (Наумов и др., 2022) соответственно. Жирная линия в центральной части — состав обедненной мантии по (Salters, Stracke, 2004). Все составы нормализованы к содержаниям в примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014).

в решении общей задачи описания поведения элементов в магматических процессах. Рассмотрены некоторые аспекты этой проблемы, в частности, возможность совместной обработки неоднородного по точности и достоверности материала. Показано, что большое значение имеет постоянство отношений коэффициентов распределения ряда элементов, и предложен простой алгоритм учета этого обстоятельства.

Анализ имеющегося экспериментального материала выявил несколько проблем. (1) Несмотря на обилие фактического материала, для некоторых элементов данных пока нет или имеются только единичные измерения. Помимо экзотических элементов (инертные газы, редкие металлы), сравнительно малоисследованными остается распределение В, In, Pb, Sn, W для оливина; В, Be, Ge, Mo, Pb, Sn, Zr для ортопироксена; В, Be, Cd, Cs, In, Sn для клинопироксена; В, Be, Cd, Cu, Ge, In, Mo, Ni, Sn, W для полевых шпатов. Отсутствуют данные для Hg. (2) Необходимо учитывать влияние окислительно-восстановительного режима, что важно не только для элементов переменной валентности (V, Eu, Ce и пр.), но и, возможно, для других элементов из-за влияния степени окисления железа в расплаве и минералах. (3) В данной статье игнорировались летучие компоненты, но при их высоком содержании это может приводить к ошибкам. В частности, для некоторых элементов коэффициенты распределения между оливином и карбонатно-силикатным расплавом отличаются от коэффициентов распределения в системах без летучих (Гирнис, 2023). (4) Учитывая сложность получения точных оценок, было бы полезно рассмотреть возможность использования данных с существенными систематическими ошибками. В частности, возможны варианты, когда экспериментальные данные хорошо воспроизводят зависимость D_i от какого-либо параметра, но включают большую систематическую ошибку. Такие результаты обычно отбрасываются, но в принципе, часть информации могла бы быть использована. (5) Проблема равновесности экспериментальных данных для редких элементов, как правило, не обсуждается. Для распределения главных элементов между минералами разработаны методы подхода к равновесию с разных сторон, которые позволяют более надежно определить интервал, включающий равновесный состав (напр. Brey et al., 1990). Такие приемы редко используются для редких элементов. Предполагается, что однородный состав фаз и согласованность с другими опытами достаточны для доказательства равновесности. Однако большой разброс значений для близких составов и условий говорит о том, что, возможно, это не всегда так. К сожалению, эта проблема требует специальных экспериментальных и аналитических ухищрений, и вряд ли можно рассчитывать на су-

щественный прогресс в этом плане в обозримом будущем.

Для практических приложений не все вышеперечисленные проблемы существенны. Большая часть редких элементов относится к некогерентным по отношению к рассмотренным минералам и концентрируется в расплаве во время образования и эволюции магм. Для общих вопросов, таких как разобранный выше пример, зависимости от условий и составов имеют второстепенное значение. В модели были использованы эти зависимости, но практически такой же результат был бы получен для средних значений D_i . Точное знание коэффициентов распределения важно в том случае, если доля расплава соизмерима с коэффициентом распределения (т.е. <0.1 для сильно некогерентных элементов). В качестве возможного такого объекта можно указать проблему распределения элементов при низких степенях плавления источника, например, при образовании щелочных магм и агентов мантийного метасоматоза. Точное знание зависимостей D_i становится важным также при исследовании вариаций отношений элементов с близкой степенью некогерентности, таких как Sm/Nd, Th/U и т.п.

Автор благодарен Т.А. Шишкиной, Г.С. Николаеву (ГЕОХИ РАН) и Р. Альмееву (Институт минералогии, Университет им. Лейбница, Ганновер, ФРГ) за внимательный анализ рукописи и ценные замечания и советы.

Работа выполнена в рамках темы Государственного задания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гирнис А.В. (2003) Равновесие оливин-ортопироксен-расплав как термобарометр для мантийных магм. *Петрология*. **11**(2), 115–127.
- Гирнис А.В. (2023) Распределение редких элементов между оливином и расплавом: обобщение экспериментальных данных. *Геохимия*. **61**(4), 327–340.
- Girnis A. V. (2023) Trace element partitioning between olivine and melt: Analysis of experimental data. *Geochem. Int.* **61**(4), 311–323.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Гирнис А.В., Коваленкер В.А. (2022) Летучие, редкие и рудные элементы в магматических расплавах и природных флюидах по данным изучения включений в минералах. I. Средние концентрации 45 элементов в главных геодинамических обстановках. Земли. *Геохимия*. **67**(4), 318–338.
- Naumov V. B., Dorofeeva V. A., Girnis A. V., and Kovalenker V. A. (2022) Volatile, trace, and ore elements in magmatic melts and natural fluids: evidence from mineral-hosted inclusions. I. Mean concentrations of 45 elements in the main geodynamic settings of the Earth. *Geochem. Int.* **60**(4), 325–344.
- Allan N. L., Du Z., Lavrentiev M. Y., Blundy J. D., Purton J. A., van Westrenen W. (2003) Atomistic simulation of mineral–melt trace–element partitioning. *Phys. Earth Planet. Int.* **139**, 93–111.
- Bedard J. H. (2005) Partitioning coefficients between olivine and silicate melts. *Lithos*. **83**, 394–419.

- Bedard J. H. (2006) Trace element partitioning in plagioclase feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **70**, 3717–3742.
- Bedard J. H. (2023) Trace element partitioning coefficients between terrestrial silicate melts and plagioclase feldspar: Improved and simplified parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **350**, 69–86.
- Bevington P. R., Robinson D. K. (2003) *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. 3rd ed., Boston et al., McGraw-Hill.
- Blundy J., Wood B., (1994) Prediction of crystal–melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature*. **372**, 452–454.
- Brey G. P., Koehler T., Nickel K. G. (1990) Geothermobarometry in four-phase lherzolites I. Experimental results from 10 to 60 kbar. *J. Petrol.* **31**, 1313–1352.
- Colson R. O., McKay G. A., Taylor L. A. (1988) Temperature and composition dependencies of trace element partitioning: Olivine/melt and low-Ca pyroxene/melt. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **52**, 539–553.
- Cung E. W., Ustunisik G. K., Wolf A. S., Nielsen R. L. (2023). The influence of database characteristics on the internal consistency of predictive models of trace element partitioning for clinopyroxene, garnet, and amphibole. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. **24**, e2023GC010876. <https://doi.org/10.1029/2023GC010876>
- Drake M. J. (1975) The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **39**, 55–64.
- Gale A., Dalton C. A., Langmuir C. H., Su Y., Schilling J.-G. (2013) The mean composition of ocean ridge basalts. *Geochem., Geophys., Geosyst.* **14**, 489–518.
- Green T. H. (1994) Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis – Sedona 16 years later. *Chem. Geol.* **117**, 1–36.
- Honour V. C., Holness M. B., Partridge J. L., Charlier B. (2019) Microstructural evolution of silicate immiscible liquids in ferrobasalts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **174**, 77.
- Irving A. J. (1978) A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **42**, 743–770.
- Jones J. H. (2016) Thoughts and reminiscences on experimental trace element partitioning. *Geochemical Perspectives*. **5**(2), 1–251.
- Kessel R., Schmidt M. W., Ulmer P., Pettke T. (2005) Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth. *Nature*. **437**, 724–727.
- Le Bas M. J., Le Maitre R. N., Streckeisen A., Zanettin B. (1986) A Chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J. Petrol.* **27**, 745–750.
- Michael P. J., Graham D. W. (2015) The behavior and concentration of CO₂ in the suboceanic mantle: Inferences from undegassed ocean ridge and ocean island basalts. *Lithos*. **236–237**, 338–351. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.08.020>.
- Miller S. A., Asimow P. D., Burnett D. S. (2006) Determination of melt influence on divalent element partitioning between anorthite and CMAS melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **70**, 4258–4274.
- Nagasawa H. (1966) Trace element partition coefficient in ionic crystals. *Science*. **152**, 767–769.
- Navrotsky A. (1978) Thermodynamics of element partitioning: (1) Systematics of transition metals in crystalline and molten silicates and (2) defect chemistry and “the Henry’s law problem”. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **42**, 887–902.
- Nielsen, R. L. (1988) A model for the simulation of combined major and trace element liquid lines of descent. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **52**, 27–38.
- Nielsen R. L., Ustunisik, G. K. (2022a) Amphibole/melt partition coefficient experiments v. 2, Version 1.0. Interdisciplinary Earth Data Alliance (IEDA). <https://doi.org/10.26022/IEDA/112324>.
- Nielsen R. L., Ustunisik G. K. (2022b) Clinopyroxene/melt partition coefficient experiments v. 2, Version 1.0. Interdisciplinary Earth Data Alliance (IEDA). <https://doi.org/10.26022/IEDA/112325>.
- Nielsen R. L., Ustunisik G. K. (2022c) Garnet/melt partition coefficient experiments v. 2, Version 1.0. Interdisciplinary Earth Data Alliance (IEDA). <https://doi.org/10.26022/IEDA/112323>.
- Onuma N., Higuchi H., Wakita H., Nagasawa H. (1968) Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 47–51.
- Palme H., O’Neill H. St. C. (2014) Cosmochemical estimates of mantle composition. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. **3**, 1–39.
- Presnall D. C., Hoover J. D. (1987). High pressure phase equilibrium constraints on the origin of mid-ocean ridge basalts. In: Mysen, B. O. (ed.) *Magmatic Processes: Physicochemical Principles*. *Geochemical Society, Spec. Publ.* **1**, 75–89.
- Philpotts J. A. (1978) The law of constant rejection. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 909–920.
- Rustioni G., Audetat A., Keppler H. (2019) Experimental evidence for fluid-induced melting in subduction zones. *Geochem. Persp. Lett.* **11**, 49–54.
- Salters V. J. M., Stracke A. (2004) Composition of the depleted mantle. *Geochemistry Geophysic. Geosystem*. **5**(5), 1–27.
- Schoneveld L., O’Neill H. St. C. (2019) The influence of melt composition on the partitioning of trace elements between anorthite and silicate melt. *Contrib. Mineral. Petrol.* **173**, 13. <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1548-8>
- Schmidt M. V., Connolly J. A. D., Gunther D., Bogaerts M. (2006) Element partitioning: The role of melt structure and composition. *Science*. **312**, 1646–1650.
- Stracke A., Genske F., Berndt J., Koornneef J. M. (2019) Ubiquitous ultra-depleted domains in Earth’s mantle. *Nat. Geosci.* **12**, 851–855.
- Veksler I. V., Dorfman A. M., Danyushevsky L. V., Jakobsen J. K., Dingwell D. B. (2006) Immiscible silicate liquid partition coefficients: implications for crystal–melt element partitioning and basalt petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.* **152**, 685–702.
- Warren J. M., Shimizu N., Sakaguchi C., Dick H. J. B., Nakamura E. (2009) An assessment of upper mantle heterogeneity based on abyssal peridotite isotopic compositions. *J. Geophys. Res.* **114**, B12203.
- Watson E. B. (1976) Two-liquid partition coefficients: experimental data and geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol.* **56**, 119–134.
- Wood B. J., Blundy J. D. (2014) Trace element partitioning: The influences of ionic radius, cation charge, pressure, and temperature. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. **3**, 421–448.
- Yang L., van Hinsberg V. J. (2019) Liquid immiscibility in the CaF₂-granite system and trace element partitioning between the immiscible liquids. *Chem. Geol.* **511**, 28–41.

TRACE ELEMENT PARTITIONING BETWEEN MINERALS AND MELT: PARAMETERIZATION OF EXPERIMENTAL DATA FOR OLIVINE, PYROXENES, AND FELDSPARS

A. V. Girnīs

*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences,
Staromonetny, 35, Moscow, 119017 Russia*

e-mail: girnis@igem.ru

Experimental data were analyzed on the partitioning of trace elements between minerals (olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, and feldspars) and silicate melts. The data span over a wide range of conditions (from 1 atm to 10 GPa and ~1000–2000 °C) and compositions of melt (from ultrabasic to ultrasilicic) and minerals. The dependence of logarithms of partition coefficients ($\ln D_i$) on conditions and compositions was approximated by linear functions of $1/T$, P/T (P is pressure, and T is absolute temperature) and compositional parameters of mineral and melt. It was found that D_i/D_j values for a number of element pairs are independent of experimental parameters and vary within narrow ranges. The coefficients of D_i dependencies on conditions and compositions were estimated by minimization of quadratic deviations of model D_i and D_i/D_j values from experimental values. The obtained equations can be used to calculate D_i values for a number of elements with an accuracy of approximately a factor of 1.2–2.0. The obtained values were applied as an example for a model of formation of mafic melts of mid-ocean ridges through melting of a peridotite source and crystallization of primary magmas under crustal conditions.

Keywords: experimental database, partition coefficient, silicate melt, peridotite, mid-ocean ridge basalt

УДК 551

ОЦЕНКА ВОЗРАСТА И УСЛОВИЙ МЕТАМОРФИЗМА ВЫСОКОБАРНЫХ БЛАСТОЛИТОВ ГОНЖИНСКОГО БЛОКА АРГУНСКОГО СУПЕРТЕРРЕЙНА ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ЦЕНТРАЛЬНО-АЗИАТСКОГО СКЛАДЧАТОГО ПОЯСА

© 2024 г. М. М. Фугзан^{а,*}, Т. И. Кирнозова^а, В. М. Козловский^б,
Р. О. Овчинников^в, И. К. Козаков^{г,**}

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

^бИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, стр. 7, Москва, 109052 Россия

^вИнститут геологии и природопользования ДВО РАН, Релочный пер., 1, Благовещенск, 675000 Россия

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

*e-mail: fugzan@geokhi.ru

**e-mail: ivan-kozakov@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.06.2023 г.

После доработки 08.08.2023 г.

Принята к публикации 30.08.2023 г.

В результате петрографических и термобарических исследований в линзе бластолитов в рассланцованных породах Гонжинского блока были выделены 4 минеральных ассоциации: реликтовая, главная, ассоциация, отвечающая биотитизации, и ассоциация ретроградных изменений. Реликтовая ассоциация, вероятно, представляла собой эклогиты. Главная минеральная ассоциация отвечает апоэклогитовым цоизитовым амфиболитам. Определение P – T -параметров формирования этой ассоциации показало интервал $P = 13.0$ – 15.0 кбар и $T = 580$ – 670 °С. В то же время, если для расчетов принять наиболее железистую внешнюю кайму амфибола-1, то P – T -параметры смещаются в более высокотемпературную область $P = 13.0$ – 17.0 кбар и $T = 660$ – 780 °С. Ассоциация, отвечающая наложенной биотитизации, хорошо структурно выражена. Линии мономинеральных равновесий биотитовой ассоциации, построенные по различным комбинациям составов граната, биотита и плагиоклаза, показали хорошее схождение в локальной области, отвечающей интервалу $P = 12.5$ – 13.2 кбар и $T = 810$ – 830 °С. В последнюю ассоциацию ретроградных изменений входит низкоглиноземистый амфибол-2. По полученным изотопным Sm–Nd данным построена изохрона для валового состава породы, граната и двух амфиболов. Возраст по изохроне составляет 171 ± 3 млн лет. Последний интерпретируется как время формирования главной минеральной ассоциации и соответствует ее кристаллизации на пике метаморфизма.

Ключевые слова: Гонжинский блок, минеральные ассоциации, амфибол, гранат, эклогит, Sm–Nd минеральная изохрона

DOI: 10.31857/S0016752524030024, EDN: KKQQNHQ

ВВЕДЕНИЕ

Гонжинский, Инимский и Путакский тектонические блоки, традиционно рассматривались в качестве раннедокембрийского фундамента Аргунского супертеррейна восточной части Центрально-Азиатского складчатого пояса (ЦАСП) (Петрук, Козлов, 2009) (рис. 1). Предполагалось, что в строении Гонжинского блока преобладают метаморфические породы амфиболитовой фации гонжинской серии, условно архейского возраста (Геодинамика и магматизм, 2006), а также вулканогенно-осадочные отложения зеленосланцевой, эпидот-амфибо-

литовой фации чаловской серии условно палеопротерозойского возраста (Петрук, Козлов, 2009).

Позднее было установлено (Овчинников и др., 2019), что возраст протолита биотит-серицит-мусковитовых сланцев Инимского блока не превышает 991 млн лет, а их источниками послужили породы нео-, мезо- и палеопротерозойской и архейской континентальной коры.

Также было показано, что протолиты метаморфических пород гонжинской серии Гонжинского блока имеют не раннедокембрийский, как считалось ранее, а более молодой – мезозойский возраст

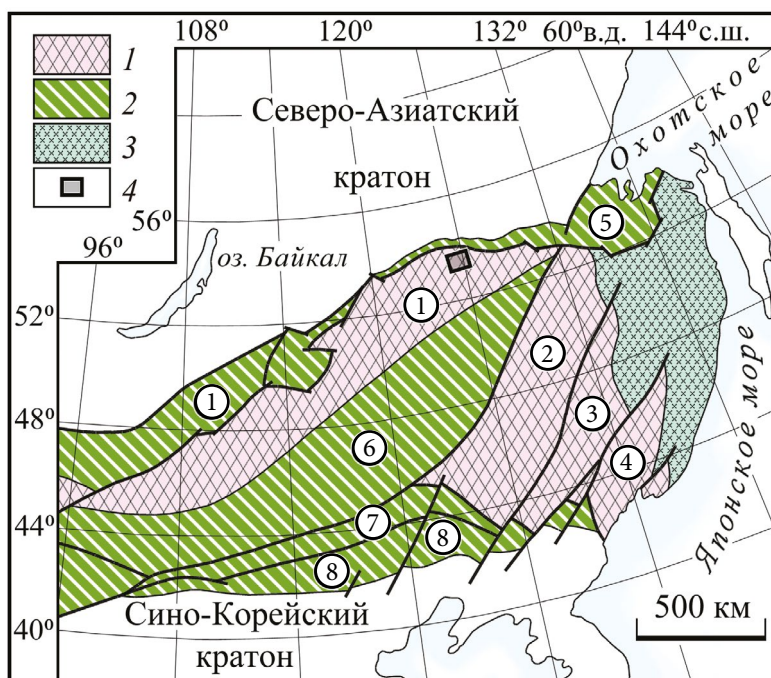


Рис. 1. Основные тектонические элементы восточной части ЦАСП с использованием (Парфенов и др., 2004).

Условные обозначения: 1 – супертеррейны; 2 – палеозойские-раннемезозойские складчатые пояса; 3 – позднеюрско-раннемеловые орогенные пояса; 4 – район исследования.

Цифры в кружках: 1 – Аргунский, 2–4 Бурей-Цзямуси-Ханкайский супертеррейн (2 – Бурейский, 3 – Цзямусинский, 4 – Ханкайский террейны), 5 – Монголо-охотский, 6 – Южномонгольский, 7 – Солонкерский, 8 – Вундурмиао складчатые пояса.

(Сальникова и др., 2012). В результате геохронологических исследований метапесчаников чаловской серии Гонжинского блока было показано, что возраст наиболее молодых детритовых цирконов в них соответствует ордовику (Смирнова, Сорокин 2019). Эти данные, позволили сопоставить Гонжинский блок с позднемезозойскими метаморфическими ядрами кордильерского типа Западного Забайкалья (Котов и др., 2013). В тоже время, вопрос о возрастных рубежах и условиях метаморфических преобразований высокометаморфизованных пород Гонжинского блока остается открытым.

Цель исследования: установить условия формирования метаморфических пород Гонжинского блока, определить возраст кристаллизации минералов пород этого блока. Для решения поставленных задач, были проведены петрографические, термобарические и изотопно-геохронологические исследования.

ГЕОЛОГИЯ И ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

В составе Гонжинского блока нами были изучены метаморфические толщи, сложенные *хлорит-серицит-кварцевыми* сланцами с хлоритоидом. В этих породах наблюдаются отчетливые деформацион-

ные текстуры, характерные для бластомилонитов, сформированных в пластических зонах деформаций. В сланцах были установлены фрагменты рассланцованных мигматитов и линзы массивных гранобластовых апоэклогитовых высокобарических пород (Овчинников и др., 2022). Последние и были выбраны для детального петрографического и геохронологического изучения. Эти породы обладают однородной массивной или пятнистой текстурой и порфиробластовой структурой. Пятнистость связана с тем, что в породах наблюдаются сегрегации цветных минералов (граната и амфибола), чередующиеся с лейкократовыми скоплениями зерен кварца. Структура породы – порфиробластовая; она обусловлена наличием крупных (4–6 мм) изометричных кристаллов граната, выделяющихся на фоне средне-крупнозернистой основной массы породообразующих минералов. По минеральному составу породу можно классифицировать как плагиоклазосодержащий биотитизированный гранат-цоизит-кварц-амфиболовый гранофельс или бластолит по терминологии (Шуркин, 1957).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализы составов минералов выполнены в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ

РАН на микроанализаторе JXA-8200 при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 15 нА. Время накопления импульсов — 10 с на каждый элемент. Оценка *PT* условий метаморфизма минеральных ассоциаций проводилась методом построения линий моновариантных полиминеральных равновесий в поле температура-давление (метод TWQ) (Berman et al., 1991). При расчете линий моновариантных равновесий гранат-амфиболовой ассоциации использовалась база термодинамических данных B-92 (Berman et al., 1991; Mader, Berman, 1992); для гранат-биотитовой ассоциации — база данных DEC-06 (Berman et al., 1995; Berman, Aranovich, 1996; Aranovich, Berman 1996). Sm-Nd изотопно-геохимические исследования для определения возраста проводили по методике, принятой в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГЕОХИ РАН (Ревяко и др., 2012). Изотопный состав неодима и самария измерен на многоколлекторном масс-спектраторе Triton.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Петрографические и термобарометрические исследования

Бластолиты содержат *гранат*, *плаггиоклаз* и *амфибол* паргаситового состава, которые составляют крупнозернистый каркас породы. Кроме того, *амфибол*, *хлорит* и редкий парагонит формируют мелкозернистый агрегат, развивающийся по трещинам в *гранате*. *Цоизит* пространственно приурочен к срастаниям зерен плаггиоклаза. Зерна амфибола в бластолитах неоднородны: в центральных частях зерен выделяются светлые и слабо плеохроирующие участки, отвечающие по составу, предположительно, актинолиту. В средней части и ближе к краям амфибол приобретает буро-зеленый плеохроизм, характерный для глиноземистой роговой обманки или паргасита. Кроме того, в бластолитах присутствует характерный апоомфацитовый клинопироксен-плаггиоклазовый симплектитовый агрегат. Данный агрегат, предположительно имеет реликтовую природу. Также в бластолитах выделяется отчетливо более поздний минеральный агрегат, состоящий из тонких срастаний мелкочешуйчатого биотита и кислого плаггиоклаза.

В данной породе выделяются несколько разновозрастных минеральных ассоциаций.

(1) Реликтовая ассоциация, вероятно, была представлена гранатом-1, омфацитом и кварцем, то есть представляла собой эклогиты. Но сохранилась она весьма плохо. От омфацита остались только характерные структуры распада, представленные плаггиоклаз-клинопироксеновым симплектитом. При этом клинопироксен в структурах распада практически

полностью замещен амфиболом-1 — паргаситом (рис. 2). Первичный кислый плаггиоклаз, характерный для структур распада, также не сохранился. Отдельные зерна, встреченные в этих структурах, представлены битовнитом с $An = 82$ мол. % (табл. 1, анализ 36). Гранат-1, относящийся к эклогитовой ассоциации, сохранился в центральных частях зерен. Он слагает ядра неправильной формы, выделяющиеся по темно-серому фототону и обособленные относительно светло-серой новообразованной каймы граната-2 (рис. 3).

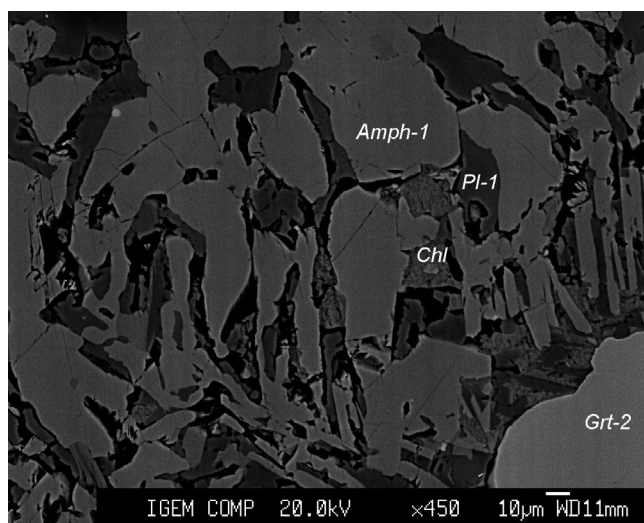


Рис. 2. Псевдоморфозы амфибола-1 по клинопироксену в апоомфацитовых структурах распада.

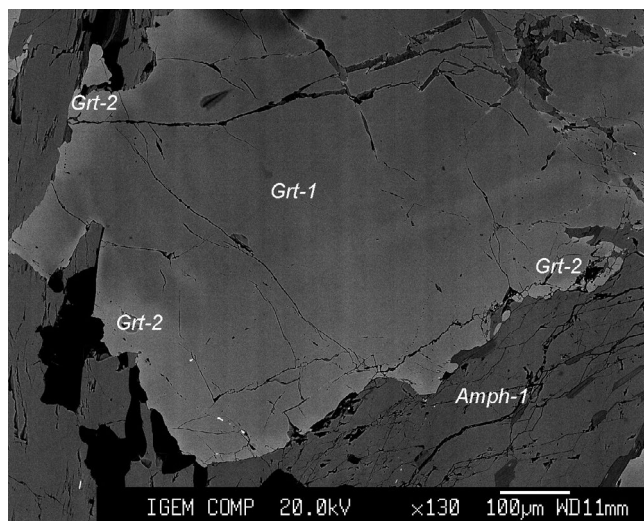


Рис. 3. Зональный гранат, гранат-цоизит-кварц-амфиболовых бластолитов. В центральной части зерен сохранился высокомагнезиальный гранат-1 эклогитовой ассоциации; по краям на контакте с амфиболом-1 в гранате формируется железистая зона граната-2.

Таблица 1. Химический и компонентный состав плагиоклазов из бластолитов Гонжинского блока Аргунского массива

Компо- ненты	Номера анализов										
	36	44	45	46	47	48	49	56	57	58	59
SiO ₂	47.59	67	67.31	67.18	65.07	66.59	66.38	55.64	54.58	55.36	53.6
Al ₂ O ₃	33.21	21.07	21.16	20.93	22.28	20.85	20.91	27.88	28.4	28.21	29.33
FeO	0.36	0.01	0.05	0.08	0.07	0.04	0.02	0.11	0.23	0.07	0.39
CaO	16.87	1.94	1.94	1.98	3.44	1.92	1.99	10.64	11.16	10.74	12.02
Na ₂ O	2.08	10.29	10.74	10.37	9.85	9.52	10.38	5.86	5.53	5.69	4.93
K ₂ O	0.02	0.11	0.11	0.06	0.06	0.07	0.07	0.03	0.03	0.06	0.05
Сумма	100.13	100.42	101.31	100.6	100.77	98.99	99.75	100.16	99.93	100.13	100.32
<i>An</i>	0.82	0.09	0.09	0.10	0.16	0.10	0.10	0.50	0.53	0.51	0.57
<i>Ab</i>	0.18	0.90	0.90	0.90	0.84	0.90	0.90	0.50	0.47	0.49	0.42
<i>Kfs</i>	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Гранат-1 в ядрах – более магниальный, чем в кайме: *Prp* = 28–35 мол. %, *Alm* = 32–36 мол. %, *Grs* = 23–27 мол. % (табл. 2, анализы 1, 2, 3, 4, 16, 17).

(2) Главная минеральная ассоциация, представлена амфиболом-1, плагиоклазом-1, цоизитом и гранатом-2. Эта ассоциация отвечает апоэклогитовым цоизитовым амфиболитам. Амфибол-1 – паргасит или ферропаргасит формирует как крупные порфи-робласты, замещающие клинопироксен, так и агре-

гаты неясно выраженных призматических кристаллов. Амфибол-1 обычно зональный. Зональность проявляется в том, что к краям кристаллов возрастает железистость и снижается магниальность амфибола-1: в центре $Mg/(Fe^{2+} + Mg) = 55–57\%$ (табл. 3, анализы 20, 21, 22, 23), по краям $Mg/(Fe^{2+} + Mg) = 40–44\%$ (табл. 3, анализы 24, 25) (рис. 4). Кроме того, низкомагниальный амфибол-1 залечивает трещины в гранате-1 и 2 (рис. 5). Плагио-

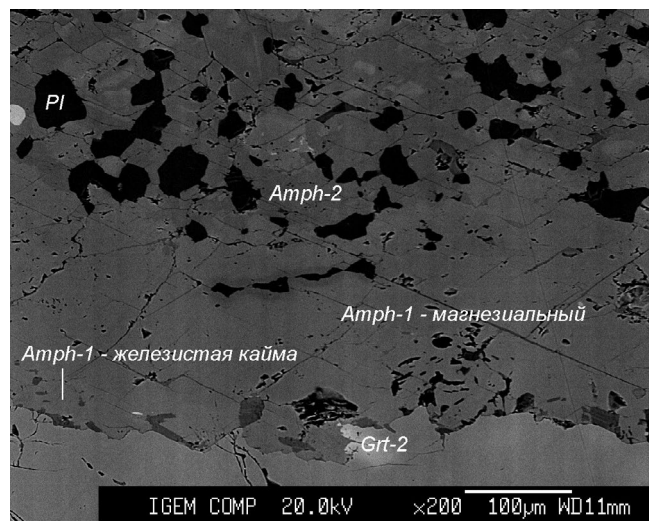


Рис. 4. Неоднородный кристалл амфибола гранат-цоизит-кварц-амфиболовых бластолитов. Основная часть кристалла амфибола-1 сложена более магниальным паргаситом, краевая зона, примыкающая к гранату железистым паргаситом. В центральной части зерна на контакте с плагиоклазом – реакционная зона, сложенная амфиболом-2 – магниальной ро-говой обманкой.

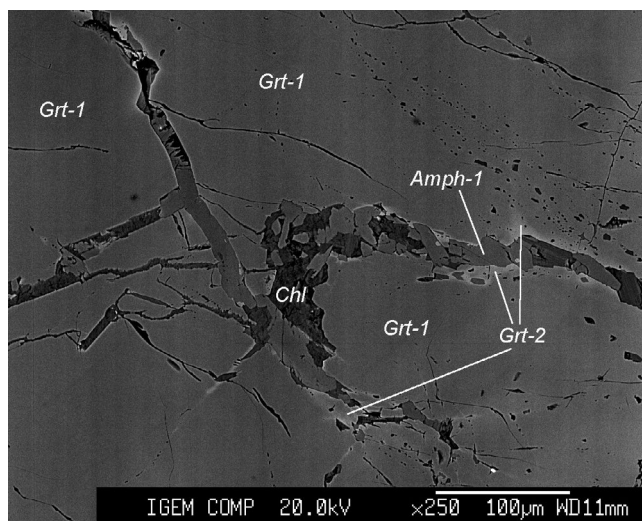


Рис. 5. Низкомагниальный амфибол-1 залечивает трещины в гранате-1. Вблизи трещин по гранату-1 формируется более железистый гранат-2. Хлорит в трещинах – вероятные псевдоморфозы по амфиболу-1.

Таблица 2. Химический состав, коэффициенты в кристаллохимической формуле и компонентный состав гранатов из бластолитов Гонжинского блока Аргунского массива

Компо- ненты	Номера анализов														
	1	2	3	4	16	17	5	6	7	8	9	60	61	62	63
SiO ₂	39.49	39.67	39.58	39.80	39.34	39.52	38.08	38.50	38.98	39.25	38.53	38.85	38.76	38.73	38.84
TiO ₂	0.42	0.34	0.33	0.46	0.35	0.32	0.27	0.46	0.26	0.31	0.49	0.37	0.40	0.38	0.35
Al ₂ O ₃	21.17	21.06	20.95	21.19	21.18	21.11	20.40	20.24	20.90	20.97	20.33	20.52	20.73	20.58	20.65
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	19.27	20.45	20.32	20.05	21.17	20.89	28.35	26.81	27.48	24.77	27.17	26.08	26.44	26.31	26.23
MnO	0.33	0.42	0.46	0.45	0.54	0.53	1.24	1.49	0.71	0.45	0.92	0.23	0.26	0.21	0.20
MgO	9.31	7.92	7.81	8.98	7.37	7.92	2.91	2.92	3.69	5.65	3.63	4.91	4.90	4.86	4.69
CaO	8.79	9.21	9.75	8.71	9.93	9.56	8.42	9.24	8.84	8.85	8.57	8.64	8.64	8.71	8.57
Na ₂ O	0.03	0.03	0.07	0.05	0.06	0.09	0.01	0.22	0.07	0.04	0.08	0.08	0.07	0.09	0.10
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Сумма	98.81	99.09	99.27	99.71	99.95	99.94	99.67	99.90	100.93	100.32	99.72	99.67	100.20	99.87	99.63
Si	3.02	3.06	3.04	3.03	3.01	3.02	3.03	3.05	3.04	3.04	3.05	3.05	3.03	3.03	3.05
Ti	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
Al	1.91	1.91	1.90	1.90	1.91	1.90	1.91	1.89	1.92	1.91	1.90	1.90	1.91	1.90	1.91
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Fe ²⁺	1.23	1.31	1.30	1.27	1.32	1.29	1.89	1.77	1.79	1.60	1.80	1.71	1.72	1.72	1.72
Mn	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.08	0.10	0.05	0.03	0.06	0.02	0.02	0.01	0.01
Mg	1.06	0.91	0.89	1.02	0.84	0.90	0.35	0.34	0.43	0.65	0.43	0.57	0.57	0.57	0.55
Ca	0.72	0.76	0.80	0.71	0.82	0.78	0.72	0.78	0.74	0.73	0.73	0.73	0.72	0.73	0.72
Na	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>Grs</i>	0.24	0.25	0.26	0.23	0.27	0.25	0.24	0.26	0.25	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
<i>Prp</i>	0.35	0.30	0.30	0.34	0.28	0.30	0.11	0.11	0.14	0.22	0.14	0.19	0.19	0.19	0.18
<i>Alm</i>	0.32	0.35	0.35	0.34	0.36	0.35	0.59	0.54	0.55	0.47	0.55	0.51	0.51	0.51	0.52
<i>Sps</i>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00

клиз-1 в этой ассоциации представлен единичными незональными зернами и по составу отвечает альбит-олигоклазу с $An = 9-16$ мол. % (табл. 1, анализы 44, 45, 46, 47, 48, 49). К амфиболитовой ассоциации можно отнести внешнюю более железистую кай-

му граната-2 (рис. 3 и 5): $Prp = 11-22$ мол. %, $Alm = 47-59$ мол. %, $Grs = 24-26$ мол. % (табл. 2, анализы 5, 6, 7, 8, 9). Кроме того, в этой ассоциации присутствует цоизит, который формирует изометричные или слабо вытянутые зерна, располагающиеся

Таблица 3. Химический состав и коэффициенты в кристаллохимических формулах амфиболов из бластолитов Гонжинского блока Аргунского массива

Компоненты	Номера анализов							
	20	21	22	23	24	25	26	27
SiO ₂	45.63	47.20	43.77	43.31	40.16	38.39	53.44	53.54
TiO ₂	1.33	1.02	0.94	0.81	0.28	0.35	0.16	0.13
Al ₂ O ₃	10.17	8.59	12.60	12.77	16.70	20.32	2.55	2.27
FeO	16.04	15.70	14.87	15.34	18.66	18.25	14.36	14.06
MnO	0.10	0.16	0.15	0.13	0.33	0.34	0.14	0.13
MgO	10.16	10.68	10.21	10.12	6.77	5.75	13.42	13.87
CaO	12.17	12.30	11.87	11.63	10.84	11.20	12.73	12.80
Na ₂ O	1.59	1.26	1.98	2.06	2.17	2.50	0.35	0.22
K ₂ O	0.51	0.45	0.68	0.59	0.22	0.35	0.05	0.04
Сумма	97.70	97.35	97.06	96.74	96.11	97.45	97.19	97.06
Si	6.77	7.00	6.51	6.47	6.11	5.77	7.79	7.81
AlIV	1.23	1.00	1.49	1.53	1.89	2.23	0.21	0.19
Sum T	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.55	0.50	0.72	0.72	1.10	1.37	0.23	0.20
Ti	0.15	0.11	0.11	0.09	0.03	0.04	0.02	0.01
Fe ³⁺	0.15	0.15	0.16	0.23	0.38	0.32	0.13	0.08
Mg	2.25	2.36	2.26	2.25	1.53	1.29	2.91	3.01
Fe ²⁺	1.84	1.80	1.69	1.67	1.92	1.93	1.62	1.63
Mn	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Sum C	4.94	4.93	4.96	4.96	4.98	4.97	4.93	4.95
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.02	0.07	0.04	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00
Ca	1.93	1.95	1.89	1.86	1.76	1.80	1.99	2.00
Na	0.07	0.05	0.11	0.11	0.15	0.14	0.01	0.00
Sum B	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Na	0.39	0.31	0.46	0.48	0.49	0.59	0.09	0.06
K	0.10	0.09	0.13	0.11	0.04	0.07	0.01	0.01
Sum A	0.49	0.40	0.59	0.59	0.53	0.66	0.10	0.07
total	15.43	15.33	15.55	15.56	15.51	15.63	15.02	15.02
OXYGENS	22.74	22.82	22.79	22.82	22.94	22.92	23.03	23.02
Mg/(Fe ²⁺ + Mg)	0.55	0.57	0.57	0.57	0.44	0.40	0.64	0.65

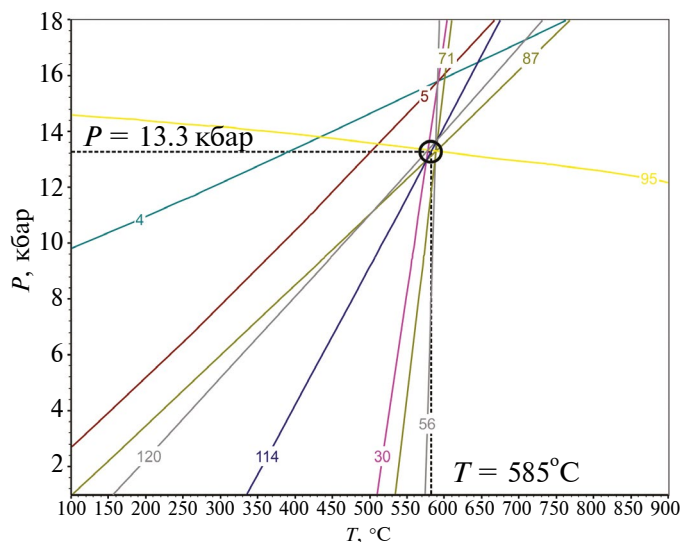
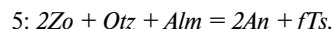
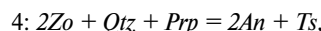
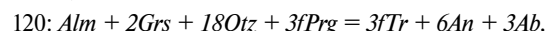
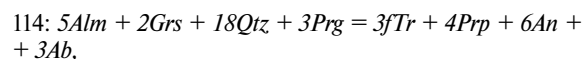
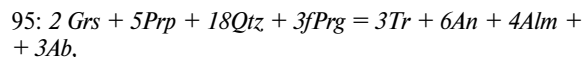
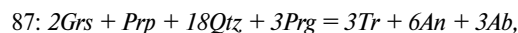
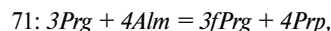
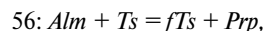
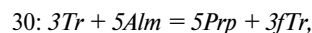


Рис. 6. Линии моновариантных равновесий, отражающие условия формирования главной (амфиболовой) минеральной ассоциации биотитизированных гранат-цойзит-кварц-амфиболовых бластолитов:



преимущественно на контакте зерен амфибола-1 или граната с кальцитом.

Построение линий моновариантных равновесий показало, что в главной ассоциации амфибол-1, плагиоклаз-1 и внешняя зона граната-2 находятся в равновесии. На это указывает хорошая суперпозиция линий моновариантных равновесий в ограниченной локальной области (рис. 6). Линии равновесий с участием цойзита лежат немного в стороне от точки пересечения линий с участием амфибола-1, плагиоклаза-1 и граната-2 (рис. 6), что может указывать на незначительную неравновесность цойзита (возможно вызванную более поздним изменением его состава). Определение P - T -параметров формирования этой ассоциации по всей совокупности анализов плагиоклаза-1 и граната-2 и наиболее магнезиальному амфиболу-1 показало интервал $P = 13.0$ – 15.0 кбар и $T = 580$ – 670 °C. В то же время, если для расчетов принять наиболее железистую внешнюю кайму амфибола-1, то P - T -параметры смещаются в более высокотемпературную область $P = 13.0$ – 17.0 кбар и $T = 660$ – 780 °C. Нам представляется, что по крайевым зонам амфибола-1 оценки температуры дают завышенное значение, так как устойчивость минералов группы эпидота и цойзита в высокотемпературной области вызывают сомнения.

(3) Ассоциация, отвечающая наложенной биотитизации. Очень хорошо структурно выраженная ассоциация (рис. 7). В нее входят гранат-3, прилегающий к срастаниям плагиоклаза-2 и биотита. Гранат-3 – $Prp = 18$ – 19 мол. %, $Alm = 51$ – 52 мол. %, $Grs = 24$ мол. % (табл. 2, анализы 60, 61, 62, 63). Плагиоклаз-2 в этой ассоциации – более основной, чем плагиоклаз-1; его состав отвечает лабрадору $An = 50$ – 57 мол. %, (табл. 1, анализы 56, 57, 58, 59). Биотит формирует характерные

“ельчатые” сростки пластинчатых кристаллов (рис. 7) и характеризуется умеренной магнезиальностью $Mg/(Fe + Mg) = 53$ – 55 %, (табл. 4, анализы 52, 53, 54, 55).

Линии мономинеральных равновесий гранат-биотитовой ассоциации, построенные по различным комбинациям составов граната, биотита и плагиоклаза показали хорошее схождение в локальной области, отвечающей интервалу $P = 12.5$ – 13.2 кбар и $T = 810$ – 830 °C; наиболее типичная суперпозиция линий равновесий представлена на (рис. 8).

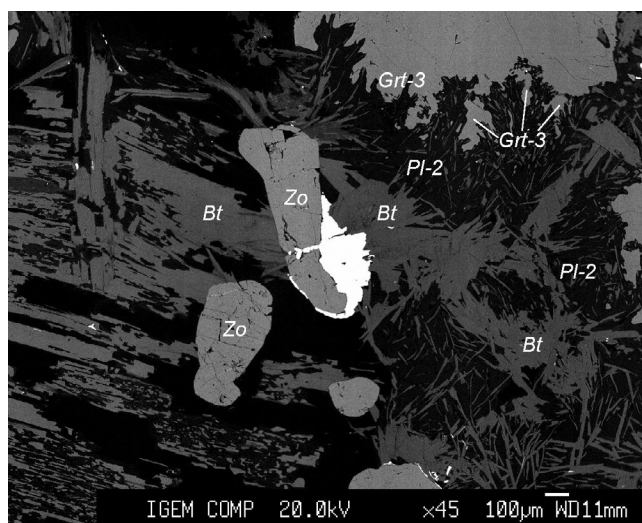


Рис. 7. Тонкопластинчатые “ельчатые” кристаллы биотита в совместных срастаниях с плагиоклазом-2. Гранат-3 – внешняя часть крупных зональных зерен граната-1 и 2, участвующая в биотит-плагиоклазовых срастаниях.

Таблица 4. Химический состав и коэффициенты в кристаллохимических формулах биотитов из бластолитов Гонжинского блока Аргунского массива

Компоненты	Номера анализов			
	52	53	54	55
SiO ₂	34.93	33.73	35.59	35.48
TiO ₂	1.42	1.14	1.39	1.50
Al ₂ O ₃	17.60	17.55	17.94	17.86
FeO	18.50	18.99	17.49	17.71
MnO	0.05	0.05	0.08	0.06
MgO	11.64	13.05	11.65	11.43
CaO	0.06	0.10	0.03	0.06
Na ₂ O	0.27	0.13	0.11	0.08
K ₂ O	9.32	7.16	9.84	9.66
Cl	0.06	0.04	0.02	0.03
F	0.11	0.11	0.05	0.15
Сумма	93.94	92.04	94.18	94.02
Si	2.40	2.36	2.43	2.43
Ti	0.07	0.06	0.07	0.08
Al	1.42	1.45	1.44	1.44
Fe ²⁺ + Fe ³⁺	1.06	1.11	1.00	1.01
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	1.19	1.36	1.18	1.17
Ca	0.00	0.01	0.00	0.00
Na	0.04	0.02	0.01	0.01
K	0.82	0.64	0.86	0.84
Mg/(Fe + Mg)	0.53	0.55	0.54	0.54

(4) Ассоциация ретроградных изменений. В эту ассоциацию входит низкоглиноземистый амфибол-2, который по составу отвечает магнезиальной роговой обманке $Mg/(Fe^{2+} + Mg) = 64\text{--}65\%$ (табл. 3, анализы 26, 27). Регулярно амфибол-2 развивается в виде реакционных кайм на контакте амфибола-1 и включений плагиоклаза в нем (рис. 4). В эту же ассоциацию, вероятно, входит хлорит, формирующий псевдоморфозы по биотиту и амфиболу.

Таким образом, плагиоклазсодержащий биотитизированный гранат-цоизит-кварц-амфиболовый бластолит прошел в своей геологической истории два крупных этапа метаморфических преобразова-

ний. Первый этап проходил в условиях эклогитовой фации метаморфизма. Начало этапа, вероятно, проходило в области устойчивости омфациита и граната, а завершение этапа – в области устойчивости паргасита, цоизита, граната и плагиоклаза. Второй этап связан с высокотемпературной и высокobarической биотитизацией пород (глубинной гранитизацией) в условиях высокobarической гранулитовой фации. На основе анализа только этой породы вполне вероятно, что Гонжинский блок на протяжении этих двух этапов находился в условиях, соответствующих нижней-средней коре. В породе не обнаружены низкobarические и малоглубинные минеральные ассоциации, разделяющие эти этапы.

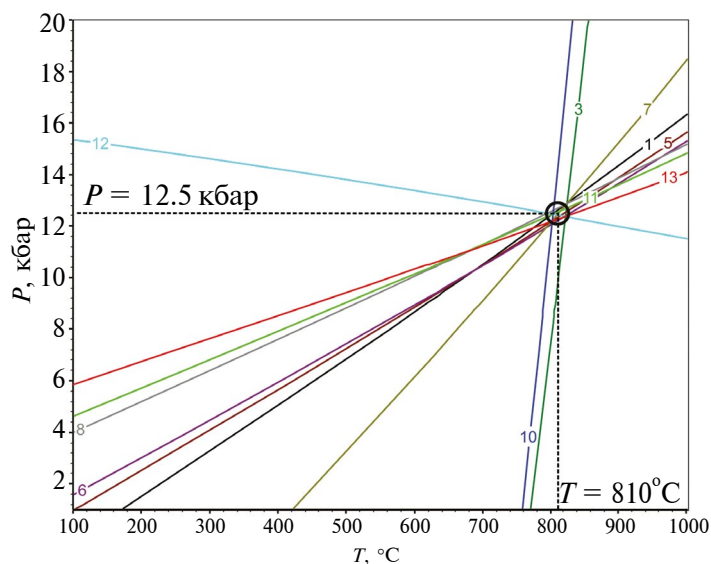


Рис. 8. Линии моновариантных равновесий, отражающие условия формирования ассоциации наложенной биотитизации биотитизированных гранат-цоизит-кварц-амфиболовых бластолитов:

- 1: $3\text{Sid} + 6\text{Qtz} + 2\text{Grs} + \text{Alm} = 3\text{Ann} + 6\text{An}$,
- 3: $3\text{Eas} + 2\text{Alm} = 2\text{Prp} + 3\text{Sid}$,
- 5: $6\text{Qtz} + 2\text{Grs} + 3\text{Eas} + \text{Alm} = \text{Ann} + 6\text{An} + 2\text{Phl}$,
- 6: $12\text{Qtz} + 4\text{Grs} + 9\text{Eas} + 2\text{Alm} = 12\text{An} + 6\text{Phl} + 3\text{Sid}$,
- 7: $6\text{Qtz} + 2\text{Grs} + 3\text{Eas} + 3\text{Alm} = 3\text{Ann} + 6\text{An} + 2\text{Prp}$,
- 8: $4\text{Grs} + 2\text{Prp} + 12\text{Qtz} + 9\text{Sid} = 3\text{Eas} + 12\text{An} + 6\text{Ann}$,
- 10: $\text{Phl} + \text{Alm} = \text{Ann} + \text{Prp}$,
- 11: $3\text{Sid} + 6\text{Qtz} + \text{Prp} + 2\text{Grs} = 2\text{Ann} + 6\text{An} + \text{Phl}$,
- 12: $3\text{Sid} + 6\text{Qtz} + 3\text{Prp} + 2\text{Grs} = 2\text{Alm} + 6\text{An} + 3\text{Phl}$,
- 13: $6\text{Qtz} + \text{Prp} + 2\text{Grs} + 3\text{Eas} = 6\text{An} + 3\text{Phl}$.

Таблица 5. Sm-Nd изотопный состав минералов Гонжинского блока

Образец	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$
<i>Amf-1</i>	0.2487	0.002	0.512510	0.000007
<i>Amf-2</i>	0.2404	0.002	0.512498	0.000002
<i>Gr-1</i>	0.6271	0.002	0.512931	0.000007
WR	0.2041	0.002	0.512456	0.000005

Изотопно-геохронологические исследования

Нами были выполнены Sm-Nd изотопно-геохимические исследования апоомфацитовых гранат-цоизит-кварц-амфиболовых бластолитов гонжинской серии Гонжинского блока. Измерения Sm-Nd изотопного состава выполнены согласно методике (Ревяко и др., 2012). Величина холостого загрязнения в лаборатории составила 0.02ng для Sm, и 0.04ng для Nd. Изотопный состав неодима и самария измерен на многоколлекторном масс-спектрометре Triton. в 10 блоках по 10 измерений в каждом блоке и нулевой линии перед блоками. Точность измерения 0.1 % для $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и 0.005 % для $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Измеренное отношение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ нормализовано к $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.241572$, что соответствует $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Точность измерений контролировалось с помощью стандарта Jnd-1. (Танака, 2000). За период проведения исследований среднее значение изотопного состава неодима в стандарте составило $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512101 \pm 5$ (2σ N = 8).

Полученные Sm-Nd изотопные данные позволили построить минеральную изохрону по 4 значениям: для породы, граната-1 (хорошо сохранившегося) и двум амфиболом (табл. 5). Построение изохроны и расчет возраста выполнены по

программе Isoplot/Ex (Ludwig, 1999) Он составляет 171 ± 3 млн лет (рис. 9). Последний интерпретируется как возраст формирования главной минеральной ассоциации и соответствует ее кристаллизации на пике метаморфизма. Таким образом, результаты

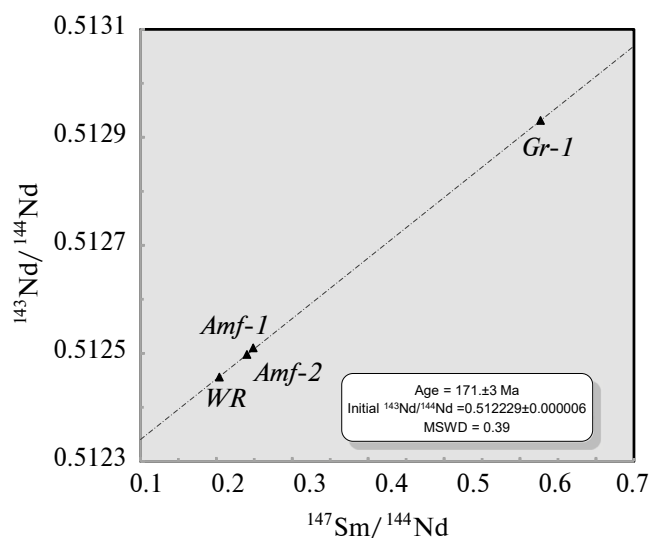


Рис. 9. Sm-Nd минеральная изохрона гранат-цоизит-кварц-амфиболовый бластолит.

Sm-Nd изотопных исследований рассматриваемых blastsлитов гонжинской серии позволяют выделить в формировании Гонжинского блока метаморфическое событие, отвечающее средней юре (171 ± 3 млн лет).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее, был установлен раннеюрский возраст (около 190 млн лет) для популяции ультраметабазитов цирконов в раннемезозойских парагнейсах Гонжинского блока (Сальникова и др., 2012). Обозначенные метаморфические события удалены друг от друга более чем на 10 млн лет, что в совокупности с результатами минералогических исследований свидетельствует о полиметаморфизме метаморфических пород Гонжинского блока. В первом приближении, мы можем связать выделенное проявление метаморфических процессов с коллизийными событиями, связанными с закрытием Монголо-Охотского океана, произошедшего на рубеже ранней-средней юры (Sorokin A.A. et al., 2020). Можно предположить, что совместное присутствие реликтовых ассоциаций двух этапов метаморфизма в современной структуре связано с развитием более поздних сдвиговых деформаций, формирующих структуру региона восточной части ЦАСП (рис. 1). В результате могли быть сформированы зоны меланжа, в которых совмещены данные метаморфические породы. Фактически они расположены в зоне сочленения Аргунского супертеррейна и Монголо-Охотского палеозойского-раннемезозойского складчатого пояса юго-восточного обрамления Северо-Азиатского кратона (рис. 1). Такая интерпретация согласуется с результатами $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ геохронологических исследований слабометаморфизованных осадочных пород Монголо-Охотского пояса. В частности, установлено, что в восточной части пояса произошло четыре термальных события в интервалах 172–166, 157–149, 141–135 и 133–128 млн лет (Sorokin et al., 2023). Ни одно из этих событий не сопровождалось магматической активностью, в связи с чем, они могут быть связаны только с тектоническими дислокациями. Событие 172–166 млн лет соответствует региональному метаморфизму, обусловленному коллизией Сибирского кратона и Амурского супертеррейна. Остальные три более молодых события произошли в постколлизийной обстановке.

Коллектив авторов выражает свою благодарность научному редактору и рецензентам за сделанные замечания и правки, которые позволили улучшить статью.

Петрологические и изотопно-геохимические исследования выполнены в рамках программ госзаданий ГЕОХИ РАН и ИГЕМ РАН (Москва).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бушмин С. А., Глебовицкий В. А. (2008) Схема минеральных фаций метаморфических пород *Записки Российского Минералогического Общества*. **139**(2) 1–13.
- Ханчук А. И. (2006) Геодинамика, магматизм и металлогения востока России Владивосток: Дальнаука, 572 с.
- Котов А. Б., Мазукабзов А. М., Сквитина Т. М., Великославянский С. Д., Сорокин А. А., Сорокин А. П. (2013) Структурная эволюция и геодинамическая позиция Гонжинского блока (Верхнее Приамурье). *Геотектоника*. (5), 48–60.
- Овчинников Р. О., Сорокин А. А., Котов А. Б., Сальникова Е. Б., Ковач В. П., Сорокин А. П. (2019) Экзотический Инимский блок Аргунского континентального массива Центрально-Азиатского складчатого пояса: результаты U-Th-Pb геохронологических (LA-ICP-MS) и Sm-Nd изотопно-геохимических исследований. *ДАН*. **484**(6), 734–738.
- Овчинников Р. О., Козловский В. М., Козаков И. К., Кирнозова Т. И., Фугзан М. М. (2022) Петрографические особенности, оценка возраста метаморфизма высокостарых blastsлитов Гонжинского блока Аргунского супертеррейна восточной части Центрально-Азиатского складчатого пояса. *Материалы VIII Российской конференции по изотопной геохронологии*. Санкт-Петербург. 105–108.
- Парфенов Л. М., Берзин Н. А., Ханчук А. И., Бадарч Г., Беличенко В. Г., Булгатов А. Н., Дриль С. И., Кириллова Г. Л., Кузьмин М. И., Ноклеберг У., Прокопьев А. В., Тимофеев В. Ф., Томуртоого О., Янь Х. (2003) Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии *Тихоокеанская геология*. **22**(6), 7–41.
- Петрук Н. Н., Козлов С. А. (2009) Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1: 1 000 000. Лист N-51 (Сковородино) (Под ред. Вольского А. С.). СПб. ВСЕГЕИ.
- Ревяко Н. М., Костицын Ю. А., Бычкова Я. В. (2012) Взаимодействие расплава основного состава с вмещающими породами при формировании расслоенного интрузива Кивакка, Северная Карелия. *Петрология*. **20**(2), 115–135.
- Сальникова Е. Б., Котов А. Б., Ковач В. П., Великославянский С. Д., Джан Б.-М., Сорокин А. А., член-корреспондент РАН, Сорокин А. П., Ван К.-Л., Чан С.-Л., Ли Х.-Я., Толмачева Е. В. (2012) О возрасте гонжинской серии (Аргунский террейн Центрально-Азиатского складчатого пояса): результаты U-Pb и Lu-Hf- изотопных исследований детритовых цирконов. *ДАН*. **444**(5), 519–522.
- Смирнова Ю. Н., Сорокин А. А. (2019) Возраст и обстановки формирования чаловской серии Аргунского массива восточной части Центрально-Азиатского орогенного пояса. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **27**(3), 3–23.
- Шуркин К. А. (1957) Методическое руководство по геологическому картированию метаморфических комплексов / Лаборатория геологии докембрия Акад. наук СССР М.: Госгеолтехиздат 451.
- Aranovich L. Ya., Berman R. G. (1996) Optimized standart state and solution properties of minerals: II. Calculation of phase diagrams and geothermobarometry applications *Contrib. Mineral. Petrol.* **126**, 5–7.
- Berman R. G. (1991) Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications. *Can. Mineral.* **29**, 833–855.
- Berman R. G., Aranovich L. Ya. (1996) Optimized standard state and solution properties of minerals I. Model calibration for olivine,

orthopyroxene, cordierite, garnet, and ilmenite in the system FeO-MgO-CaO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂. *Contrib. Mineral. Petrol.* **126**, 1–4.

Ludwig K. R. (1999) ISOPLOT/eX – A geochronological toolkit for Microsoft Excel, Version 2.05. Berkeley Geochronology Center Special Publication, No 1a.

Mader U. K., Berman R. G. (1992) Amphibole Thermobarometry: a Thermodynamic Approach Geological Survey of Canada. *Geological Survey of Canada*. Paper no. 92–1E, 393–400.

Sorokin A. A., Zaika V. A., Kovach V. P., Kotov A. B., Xu W., Yang H. (2020) Timing of closure of the eastern Mongol-Okhotsk

Ocean: Constraints from U-Pb and Hf isotopic data of detrital zircons from metasediments along the Dzhagdy Transect. *Gondwana Research*. **81**(2) 58–78.

Sorokin A. A., Zaika V. A., Kadashnikova A. Yu., Ponomarchuk A. V., Travin A. V., Ponomarchuk V. A., Buchko I. V. (2023) Mesozoic thermal events and related gold mineralization in the eastern Mongol-Okhotsk Orogenic Belt: constraints from regional geology and ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating. *Int. Geol. Rev.* **65**(9), 1476–1499.

Tanaka T., Togashi S., Kamioka H. et al. (2000) JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.* **168**(3–4), 279–281.

ASSESSMENT OF THE AGE AND CONDITIONS OF METAMORPHISM OF HIGH-PRESSURE BLASTOLITES OF THE GONZHINSKY BLOCK OF THE ARGUN SUPERTERRANE OF THE EASTERN PART OF THE CENTRAL ASIAN FOLDED BELT

M. M. Fugzan^{a,*}, T. I. Kirnozova^a, V. M. Kozlovskiy^b, R. O. Ovchinnikov^c, I. K. Kozakov^{d,**}

^aV.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the RAS, Kosygina st., 19, Moscow, 119991 Russia

^bInstitute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS, Staromonetny lane, 35, building 7, Moscow, 109052 Russia

^cInstitute of Geology and Environmental Management, FEB RAS, Relochny lane, 1, Blagoveshchensk, 675000 Russia

^dInstitute of Geology and Geochronology of the Precambrian RAS, nab. Makarova, 2, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: *fugzan@geokhi.ru

**e-mail: ivan-kozakov@yandex.ru

As a result of petrographic and thermobaric studies, 4 mineral associations were identified in the blastolite: relict, main, association corresponding to biotitisation and association of retrograde changes. The relict association probably represented eclogites. The main mineral association corresponds to apoeclite zoisite amphibolites. Determination of the *P-T* parameters of the formation of this association showed an interval of *P* = 13.0–15.0 kbar and *T* = 580–670 °C. At the same time, if we take the most ferruginous outer rim of amphibole-1 for calculations, then the *P-T* parameters shift to a higher temperature region of *P* = 13.0–17.0 kbar and *T* = 660–780 °C. The association corresponding to the imposed biotitisation is well structurally expressed. The lines of monomineral equilibria of the biotite association constructed from various combinations of garnet, biotite and plagioclase compositions showed good convergence in the local region corresponding to the interval *P* = 12.5–13.2 kbar and *T* = 810–830 °C. The last association of retrograde changes includes low-alumina amphibole-2. The association corresponding to the imposed biotitisation is well structurally expressed. The last association of retrograde changes includes low-alumina amphibole-2. Based on the obtained isotopic data, a mineral Sm-Nd isochron was constructed for the rock, garnet and two amphiboles. The age of the isochron is 171 ± 3 million years, the latter is interpreted as the time of formation of the main mineral association and corresponds to its crystallization at the peak of metamorphism.

Keywords: Gonzhinsky block, mineral associations, amphibole, garnet, eclogite, Sm-Nd mineral isochron

УДК 550.42+551.7.022:551.71 (470.22)

ГЕОХИМИЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЗОАРХЕЙСКИХ ПОЛОСЧАТЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ (BIF-1) КОСТОМУКШСКОГО ЗЕЛЕНОКАМЕННОГО ПОЯСА КАРЕЛЬСКОГО КРАТОНА

© 2024 г. А. И. Слабунов^а, Н. С. Нестерова^{а, *}, О. А. Максимов^а

^аИнститут геологии Карельского научного центра РАН,
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Карелия, 185910 Россия

*e-mail: nest345@gmail.com

Поступила в редакцию 27.07.2023 г.

После доработки 20.10.2023 г.

Принята к публикации 20.10.2023 г.

В Костомукшском зеленокаменном поясе (КЗП) Карельского кратона известно три разновозрастных группы полосчатых железистых кварцитов (banded iron formation – BIF). Наиболее ранние из них – мезоархейские (2.87–2.81 млрд лет) – BIF-1 рассматриваются в данной статье. BIF-1 залегают среди базальт-коматиитовой толщи КЗП. Они состоят преимущественно из кварца и магнетита с варьирующим количеством амфибола, биотита, граната. Содержание в них SiO_2 – 48.3–58.6 мас. %, а $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ – 21.34–33.82 мас. %, что позволяет рассматривать породы как BIF. Также как и большинство архейских BIF они характеризуются высоким содержанием $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$, наличием контрастной положительной Eu-аномалии, отсутствием Ce-аномалии, обеднением ЛРЗЭ относительно ТРЗЭ. Вместе с тем, они выделяются среди других BIF высоким содержанием Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , K_2O , Cr, Ni, Zr, Ba, Cu, Zn. Формирование BIF-1 происходило в морском бассейне при бескислородной атмосфере как за счет гидротермальных флюидов, доля которых варьируется от 20 до 80 %, так и терригенной составляющей, главным источником которой являются базальты, коматииты, дациты вмещающих пород. Мезоархейские BIF-1 КЗП образовались в небольших рифтогенных структурах в пределах океанического вулканического плато, становление которого связано с воздействием мантийного плюма на океаническую литосферу.

Ключевые слова: полосчатые железистые кварциты, мезоархей, геохимия, зеленокаменный пояс, Карельский кратон, Костомукшская структура

DOI: 10.31857/S0016752524030032, EDN: KKMCFQ

ВВЕДЕНИЕ

Полосчатые железистые кварциты (banded iron formation – BIF) – это в различной степени метаморфизованные хемогенно-осадочные, как правило, с терригенной примесью, богатые железом ($\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}} = 21–58$ мас. %) и кремнеземом ($\text{SiO}_2 = 40–60$ мас. %) горные породы, представляющие собой чередование слоев обогащенных, соответственно, железосодержащими минералами (гематит, магнетит, сидерит) и кремнеземом (кварц, яшма, халцедон) и формировавшимися исключительно в раннем докембрии (Медведев, 2022; Bekker, Kovalick, 2021; Konhauser et al., 2017).

Самые древние BIF имеют, по-видимому, хадейский (4.3 млрд лет) возраст (O’Neil et al., 2019), но основной их объем образован в период с палеоархей до палеопротерозоя (3.8–1.9 млрд лет), в меньшей степени – в неопротерозое с 0.85 до 0.7 млрд лет (Ильин, 2009; Савко, Шевырев, 2017; Bekker,

Kovalick, 2021). Железо-кремнистые формации широко развиты и в фанерозое, однако они отличаются от докембрийских по составу и условиям образования (Савко, Шевырев, 2017).

BIF распространены в пределах архейских кратонов и присутствуют на большинстве из них (Bekker et al., 2010). В зависимости от ассоциации, в состав которой они входят, выделяются три типа железистых кварцитов: 1) Алгома (Algoma type) – ассоциирующие с вулканогенными и вулканогенно-осадочными комплексами; 2) Сьюпериор (Superior type) – находятся в ассоциации с осадочными комплексами в крупных бассейнах (Gross, 1980); 3) Рапитан (Rapitan type) – ассоциируют с ледниковыми образованиями (Ильин, 2009; Cox et al., 2013; Stern et al., 2013). При этом, BIF типа Алгома формировались преимущественно в палео- и неоархее, типа Сьюпериор – в мезоархее – палеопротерозое, а типа Рапитан – только в неопротерозое.

За последние сто лет было выдвинуто множество гипотез относительно генезиса BIF, однако в настоящее время доминирующей является хемогенно-осадочная (аутигенная) модель (Holland, 1973, 1984; Krapez et al., 2003; Kump, Seyfried, 2005), согласно которой BIF образовывались при окислении растворенного в воде двухвалентного железа в кислородных оазисах, так как архейская атмосфера Земли была в целом бескислородной (Canfield, 2005). Только после кислородного взрыва (Great Oxidation Event — GOE), начавшегося около 2.45 млрд лет, в атмосфере появляется свободный кислород и двухвалентное железо в океанах быстро окисляется до трехвалентного и выпадает в осадок (Konhauser et al., 2007; Slack et al., 2007). В условиях дефицита в атмосфере кислорода, которое, как предполагается, было на ранней Земле, предложен ряд моделей, объясняющих возможные способы окисления двухвалентного железа: 1) окисление Fe(II) за счет кислорода, продуцированного цианобактериями (Cloud, 1973); 2) окисление Fe(II) кислородом, который появился в результате фотодиссоциации водяного пара (Cairns-Smith, 1978); 3) органическое окисление Fe(II) бактериями *Gallionella* и *Chromatium* (Kappler et al., 2005; Konhauser et al., 2002). Предполагается, что источником железа и кремния для BIF могли служить подводные гидротермальные системы (аналоги современных “черных курильщиков”), которые поставляли в древние водные бассейны, обогащенные кремнием и закисным железом флюиды (Kump, Seyfried, 2005; Pirajno, 2009). Высокая интенсивность гидротермальных источников может быть связана с активностью мантийных плюмов, океаническим рифтогенезом, процессами в зонах субдукции (Condie, 2004). Таким образом, архейские BIF могут формироваться в осадочных бассейнах различных геодинамических систем.

Данная статья посвящена рассмотрению геохимических особенностей и оценке геодинамических условий формирования мезоархейских (2.87–2.82 млрд лет) BIF, ассоциирующих с (дацит)-коматиит-базальтовым комплексом Костомукшского зеленокаменного пояса Карельского кратона.

КРАТКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Карельский, Мурманский и Норрботтен архейские кратоны составляют древнее ядро Фенноскандинавского щита (рис. 1а). Наиболее крупный из них — Карельский — сложен архейскими (3.5–2.7 млрд лет) гранитоидами, в том числе, тоналит-трондьемит-гранодиоритовой (ТТГ) ассоциации, среди которых залегают зеленокаменные и реже парагнейсовые комплексы (Слабунов и др., 2006; Hölltä et al., 2014). Первые формируют обширные поля и купольные структуры, вторые — узкие

удлиненные пояса. Именно в составе зеленокаменных комплексов архейских кратонов встречаются BIF. Самые крупные залежи BIF в пределах Карельского кратона известны в Костомукшском зеленокаменном поясе (КЗП).

КЗП располагается в центральной части Карельского кратона, в пограничной зоне между террейнами Центрально-Карельским и Кианта (рис. 1а) (Лобач-Жученко и др., 2000б; Слабунов и др., 2006, 2011, 2022а; Hölltä et al., 2014). Он представляет собой относительно небольшую (25 км по простиранию) субмеридиональную структуру (рис. 1б), погружающуюся в целом на восток-юго-восток и прослеживающуюся по геофизическим данным на глубину до 6.5 км (Горьковец, Шаров, 2015).

Единой точки зрения на строение КЗП в настоящее время нет, но наиболее широко обсуждаются (Кожевников и др., 2006; Слабунов и др., 2021) два варианта с модификациями. Первые исследователи КЗП и их последователи рассматривают пояс как асимметричную запрокинутую на запад синклиналь, сложенную зеленокаменным комплексом, который подстилается ТТГ (Горьковец, Шаров, 2015; Горьковец и др., 1981, 1991; Лазарев, 1971; Лобач-Жученко и др., 2000а; Чернов, 1964). Позднее появились представления о КЗП как о коллаже тектонических пластин, сложенных разновозрастными вулканогенными и осадочными породами, в целом запрокинутых на запад и прорванных разнообразными гранитоидами (Бибикина и др., 2005; Кожевников, 2000; Кожевников и др., 2006; Puchtel et al., 1998). Несмотря на различия в трактовке структуры пояса в составе зеленокаменного комплекса все исследователи выделяют две серии (или стратотектонические ассоциации — СТА) контоксую и гимольскую (Богданов, 2012; Горьковец и др., 1981). Максимальная мощность разреза комплекса оценивается в 5.5 км. Ряд исследователей (Горьковец и др., 1981) считает, что в основании разреза существует нукозерская серия, сложенная мигматизированными гнейсами, однако эта гипотеза не находит подтверждения.

В составе контокской серии (или СТА) традиционно выделяют три свиты (рис. 1б): ниемиярвинскую, сложенную метаморфизованными толеитовыми базальтами с редкими прослоями коматиитов и магнетитовых кварцитов, мощностью 200–1300 м; шурловаарскую, представленную кислыми вулканитами с прослоями BIF, мощностью до 600 м; рувинваарскую, сложенную метабазальтами и коматиитами, среди которых весьма значительную роль играют кислые дифференциаты (Володичев, 2009; Вревский, 2022), с прослоями сланцев и BIF, мощностью до 1300 м. Предполагается (Горьковец, Равевская, 1983) наличие в породах этой толщи реликтов кор химического выветривания.

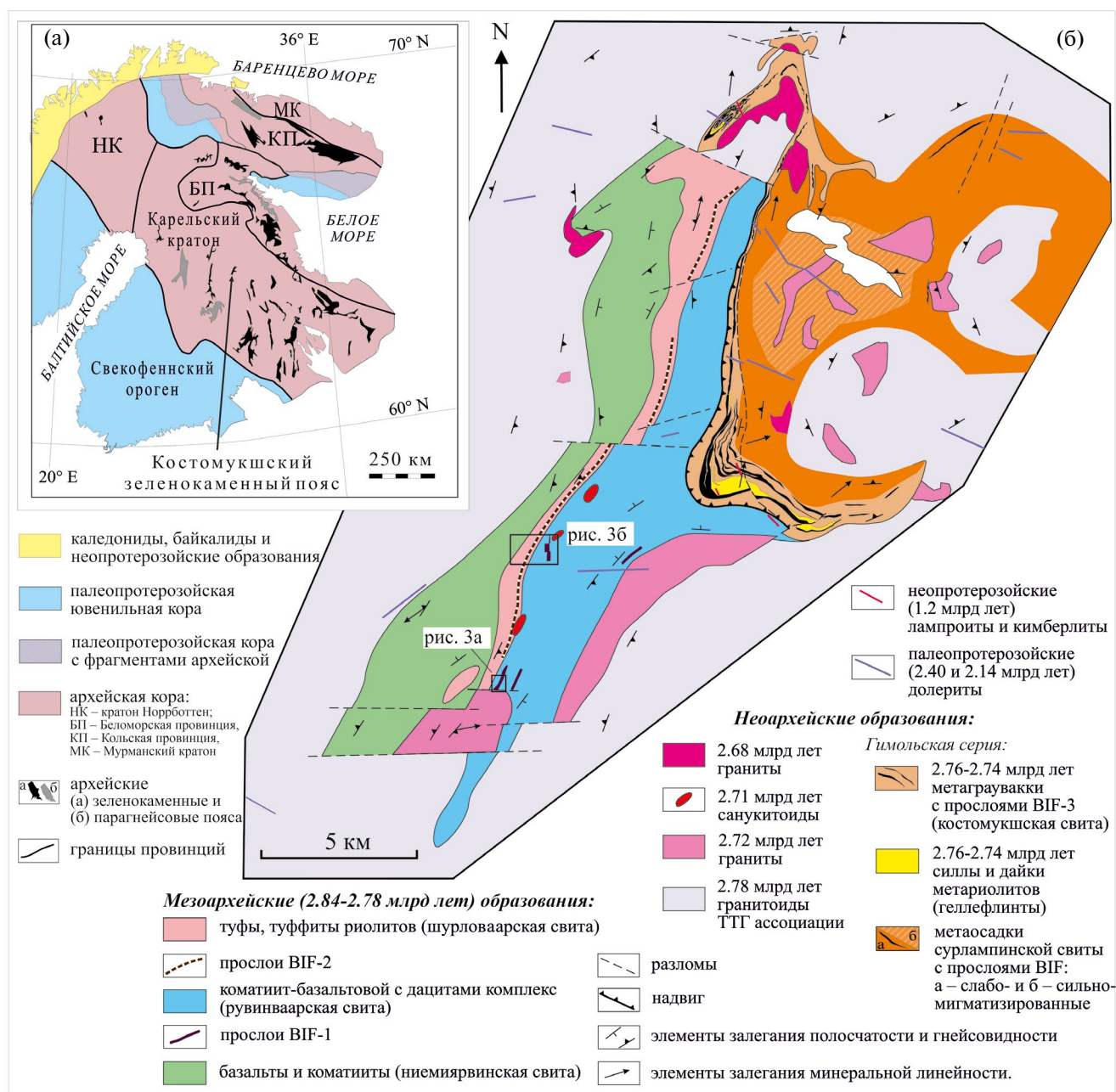


Рис. 1. Расположение и строение Костомукшского зеленокаменного пояса:

(а) КЗП в структуре Фенноскандинавского щита (Куликов и др., 2017; Слабунов и др., 2006, 2021, 2023; Hölfta et al., 2014).

(б) схема геологического строения Костомукшского зеленокаменного пояса (Горьковец и др., 1981; Кожевников и др., 2006; Кулешевич, Фурман, 2009; Лазарев, 1971; Слабунов и др., 2021; Slabunov et al., 2020, 2024 с авторскими дополнениями).

Гимольская серия (или СТА), мощность которой широко варьирует (180–2300 м), сложена метаосадками и вулканитами: в основании ее разреза выделяются конгломераты (суккозерская свита), большая часть разреза представлена граувакками (Милькевич, Мыскова, 1998) флишеидного

типа с мощными прослоями BIF (костомукшская свита), выше залегают безрудные граувакки (сурлампинская свита), неотъемлемой частью разреза являются сингенетичные силлы и дайки кислых вулканитов – геллефлинты (Слабунов и др., 2021 и ссылки там).

В данной работе рассматриваются BIF, ассоциирующие с коматиит-базальтовой толщей контоксской СТА, которые впервые были выделены и описаны В.Я. Горьковцом и Р.Б. Раевской (Горьковец и др., 1981). При этом было отмечено, что в разрезе этой толщи BIF составляют не более 0.5 % и, как правило, образуют маломощные (1–10 м) прослои (Горьковец и др., 1981), однако встречаются единичные линзы BIF-содержащих осадков мощностью до 120 м (Шрамко и др., 1977).

Изотопно-геохронологические исследования (Вревский, 2022; Лобач-Жученко и др., 2000а; Puchtel et al., 1998) базальтов, коматиитов и кислых дифференциатов контоксской СТА позволили обосновать, что породы ниемиярвинской и рувинваарской свит одновозрастны. Их изотопный возраст (Sm–Nd изохроны) оценивается как мезоархейский: 2874 ± 35 (Вревский, 2022), 2843 ± 39 (Puchtel et al., 1998) и 2808 ± 95 млн лет (Лобач-Жученко и др., 2000а). Изучение циркона из BIF этой СТА, т.е. тех, которым посвящена статья, показывает (рис. 2), что детритовый циркон в них имеет возраст 2.86–2.83 млрд лет, ранний метаморфогенный (резко преобладает в выборке) – 2748 ± 7 млн лет и поздний метаморфогенный – 1.89–1.83 млрд лет (Слабунов и др., 2023; Slabunov et al., 2024).

Лавы, туфы, туффиты риолитов (реже дацитов и даже андезитов) с прослоями BIF и сланцев контоксской СТА (шурловаарская свита) демонстрируют иной изотопный возраст. Он оценивается по циркону в 2801 ± 7 и 2795 ± 29 (TIMS) (Лобач-Жученко и др., 2000а; Puchtel et al., 1998), 2790 ± 21 (TIMS) и 2791 ± 23 (NORDSIM) млн лет (Бибикова и др., 2005). Близкий возраст (2792 ± 6 млн лет, SHRIMP-II) имеют дайкообразные тела кислых пород среди базальтов ниемиярвинской свиты (Кожевников и др., 2006).

Время формирования граувакк, BIF и риолитов (геллефлинты) гимольской серии (СТА) оценивается в 2760–2740 млн лет (SHRIMP-II) (Слабунов и др., 2021, 2023).

Важно отметить, что возраст гранитоидов ТТГ ассоциации из восточного и западного обрамления пояса оценивается в 2779 ± 11 (2788 ± 13) и 2747 ± 17 млн лет (Бибикова и др., 2005), соответственно, то есть они моложе, чем образования контоксской СТА и не могут быть фундаментом для них. Это справедливо даже с учетом того, что в ТТГ отмечены ядра циркона с возрастом 2797 ± 5 млн лет (Бибикова и др., 2005). Вместе с тем, Sm–Nd систематика ТТГ ($\epsilon Nd = -0.18 - +1.78$, $T_{DM} = 3.13 - 2.88$ млрд лет) указывает на то, что в протолите ТТГ могут быть и более древние коровые компоненты (Бибикова и др., 2005; Лобач-Жученко и др., 2000а, б).

Зеленокаменный комплекс КЗП сечется неархейскими гранитами ниемиярвинского массива (2720 ± 20 млн лет, Бибикова и др., 1977), санукиитоидами ($2718 \pm 6 - 2707 \pm 9$ млн лет, Бибикова и др., 2005), гранит-порфирами (2707 ± 31 млн лет) и гранитами шурловаарского массива (2675 ± 9 млн лет, Лобач-Жученко и др., 2000а).

Породы КЗП неоднократно ($2.75 - 2.72$, $2.67 - 2.64$, около 2.4, 1.85 млрд лет) и неравномерно метаморфизованы в условиях зеленосланцевой, эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций (Горьковец и др., 1991, Слабунов и др., 2022б, 2023). Возраст раннего метаморфизма BIF-1 оценивается в 2748 ± 7 млн лет (Слабунов и др., 2023), а базитов контоксской СТА в условиях амфиболитовой фации – в 2674 ± 9 млн лет (Levskii et al., 2009).

Кроме того, гранит-зеленокаменный комплекс пересекается палеопротерозойскими (2.40

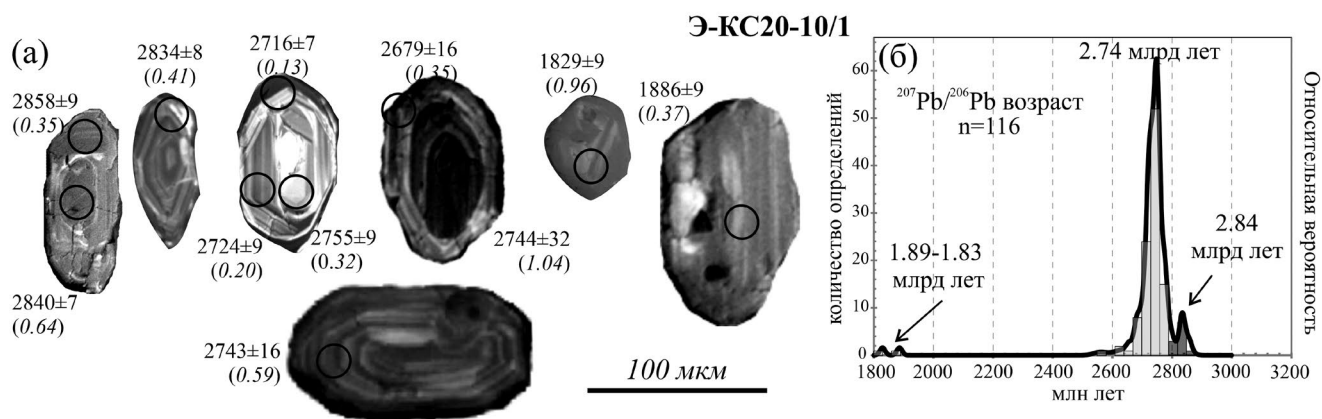


Рис. 2. Строение зерен и изотопный возраст (определен методом LA-ICP-MS) циркона из BIF-1 (Слабунов и др., 2023 с дополнениями): (а) изображение циркона в катодной люминесценции (CL) с местоположением аналитических точек датирования и значениями в них $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраста в млн лет, в скобках – Th/U отношение; (б) гистограмма $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возрастов (n – количество аналитических точек).

и 2.14 млрд лет) дайками долеритов (Степанова и др., 2017, Степанова, 2014) и телами неопротерозойских (около 1.2 млрд лет) лампроитов и кимберлитов (рис. 16) (Горьковец, Шаров, 2015; Никитина и др., 1999).

В районе КЗП отмечается влияние палеопротерозойских (2.4, 2.1 и 1.9–1.8 млрд лет) тектоно-термальных процессов в виде формирования в BIF соответствующих генераций циркона (Слабунов и др., 2022б, 2023; Slabunov et al., 2024).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Опробование BIF-содержащих разрезов проводилось, главным образом, с помощью пилы с алмазным диском, что позволяет получать качественный материал, как для изучения химического состава, так и изготовления шлифов.

Петрографические особенности пород изучались с помощью поляризационного микроскопа, а состав минералов, слагающих BIF – на электронном сканирующем микроскопе Vega II с полупроводниковым детектором Oxford Inca 350 в Институте геологии Карельского научного центра РАН (ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск).

Определение петрогенных окислов выполнено классическим методом химического силикатного

анализа в ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск. Концентрации рассеянных и редкоземельных элементов в породах измерены методом ICP MS (X Series II, ThermoScientific) с растворением в автоклавах также в ИГ КарНЦ РАН по методике детально описанной в работах (Светов и др., 2015, 2023).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ BIF-1

BIF-содержащие комплексы осадков установлены, как было отмечено выше, среди базальт-коматиитовой с дацитами толщи контоксской СТА (рис. 16). В базальтах и коматиитах толщи местами хорошо сохраняются шаровые текстуры, а в коматиитах, кроме того, описаны структуры спинифекс (Горьковец и др., 1981). Химический состав типичных пород приводится в табл. 1 (№ 26–28). Следует отметить, что среди коматиитов рувинварской свиты установлены кислые (от андезитового до дацит-риолитового состава) дифференциаты ликвационной природы (Володичев и др., 2009; Вревский, 2022). Они слагают в ряде тел коматиитов ядра подушек, причем в некоторых из них дацит-риолиты составляют до 80–90 % их объема (Вревский, 2022). Таким образом, линзы осадков контоксской СТА формировались среди шаровых базальтов, коматиитов и их кислых дифференциатов.

Таблица 1. Химический состав (окислы – в мас. %, элементы – в г/т) BIF–1 (1–11) ассоциирующих с ними высококремнистых BIF (12–16), (± магнетит-амфибол-биотитовых) кварцитов (17–24) и вмещающих осадки базальтов (25), коматиитов (26) и дацитов (27)

Ком- понент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Авт. №	KC21- 17/7Б1	KC21- 17/3Б	KC21- 17/3Г	KC21- 17/4	KC21- 17/6А	KC21- 17/6Б1	KC21- 17/6Б2	KC20- 10/1	KC20- 10/3	KC20- 10/4	BIF–1ср n = 10	KC21- 17/7В	KC20- 10/5	KC20- 11/2
№ на рис. 3	7	3	3	4	6	6	6	10/1	10/1	10/1	–	7	10/1	11
SiO ₂	57.04	48.3	49.9	53.94	53.7	55.3	55.38	58.2	50.9	58.6	54.13	62.78	67.34	74.04
TiO ₂	0.42	0.42	0.42	0.4	0.4	0.42	0.4	0.2	0.21	0.15	0.34	0.2	0.11	0.1
Al ₂ O ₃	9.16	8.12	8.64	7.92	8.65	9.69	9.18	5.1	4.86	2.79	7.41	4.07	2.16	1.25
Fe ₂ O ₃	6	14.68	13.22	12.56	12.56	9.66	10.6	11.48	14.03	12.7	11.75	14.61	7.89	10.96
FeO	13.8	13.36	15.6	13.8	13.8	13.07	14.08	15.8	17.81	14.36	14.55	11.21	13.5	9.62
Fe ₂ O ₃ [†]	21.34	29.53	30.56	27.90	27.90	24.19	26.25	29.04	33.82	28.66	27.92	27.07	22.89	21.65
MnO	0.161	0.123	0.124	0.08	0.083	0.122	0.092	0.166	0.289	0.305	0.15	0.113	0.277	0.199
MgO	3.65	3.31	2.42	3.08	2.76	2.74	2.44	1.36	3.43	3.37	2.86	2.28	2.81	1.71
CaO	2.74	2.45	2.52	1.44	1.29	1.87	1.44	4.96	3.11	2.1	2.39	0.49	2.1	1.01
Na ₂ O	0.64	0.96	0.95	1.4	1.7	2.03	1.64	0.23	0.46	0.32	1.03	0.3	0.26	0.15
K ₂ O	2.55	2.16	2.17	2.36	2.32	2.69	2.53	1.69	0.87	0.33	1.97	0.68	0.16	0.04

Таблица 1. Продолжение

Ком- понент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Авт. №	КС21- 17/7Б1	КС21- 17/3Б	КС21- 17/3Г	КС21- 17/4	КС21- 17/6А	КС21- 17/6Б1	КС21- 17/6Б2	КС20- 10/1	КС20- 10/3	КС20- 10/4	ВІF–1ср n = 10	КС21- 17/7В	КС20- 10/5	КС20- 11/2
№ на рис. 3	7	3	3	4	6	6	6	10/1	10/1	10/1	—	7	10/1	11
P ₂ O ₅	0.13	0.27	0.25	0.19	0.2	0.16	0.16	0.17	0.2	0.16	0.19	0.15	0.19	0.05
H ₂ O	0.53	0.45	0.18	0.09	0.3	0.27	0.06	0.12	0.25	0.23	0.25	0.4	0.19	0.14
ппп	2.84	5.16	3.19	2.43	2.01	1.73	1.63	0.32	3.09	4.51	2.69	2.4	2.53	0.45
Li	46.4	39.72	37.41	30.64	30.01	34.45	31.84	20.16	11.79	6.18	28.86	11.42	3.89	2.53
Be	1.64	1.41	1.19	1.22	1.55	1.32	1.25	0.97	1.46	1.20	1.32	0.93	0.60	0.53
Sc	8.14	6.86	7.71	5.27	6.84	5.46	5.53	9.92	9.95	5.76	7.14	3.45	6.04	2.29
V	70.69	77.67	86.09	67.28	89.83	73.61	89.58	41.13	48.62	35.57	68.01	35.17	16.88	19.88
Cr	79.11	113.6	99.01	83.7	88.16	79.92	98.85	122.7	122.1	83.61	97.08	53.4	131.1	84.43
Mn	1387	1015	983.4	595.7	620.6	996.4	732.8	1563	2630	2555	1307.89	990.7	2383	1474
Co	13.56	27.33	17.79	11.79	13.47	12.17	13.05	9.611	9.055	12.83	14.07	10.98	7.08	0.99
Ni	36.87	52.11	36.27	43.33	39.2	41.07	44.24	26.99	24.05	29.14	37.33	19.01	17.59	6.72
Cu	44.32	98.89	52.53	26.75	19.87	16.67	20.95	22.88	24.46	38.64	36.60	56.74	26.1	9.84
Zn	87.74	82.05	81.17	63.45	68.78	77.14	76.77	59.77	67.32	63.03	72.72	55.73	49.63	34.25
Ga	13.79	14.15	13.97	9.626	12.31	13.19	14.44	8.226	6.907	3.11	10.97	9.185	2.60	5.02
Rb	133.7	111.8	105.7	115	111.1	135.6	125.8	107.8	46.8	15.55	100.89	35.03	4.20	0.70
Sr	29.08	106	121.9	126	123.1	144.9	121.5	12.96	18.39	16.33	82.02	15.87	14.38	4.62
Y	11.94	10.95	12	11.01	11.28	13.62	11.08	12.6	12.52	9.49	11.89	12.38	7.39	5.10
Zr	86.89	89.58	75.06	71.7	80.14	88.48	79.7	42.3	40.21	22.43	67.65	48.68	14.5	8.94
Nb	3.74	3.86	3.96	3.55	3.58	3.83	3.64	1.90	1.79	1.13	3.10	1.44	0.766	0.49
Ag	0.29	0.72	0.51	0.17	0.17	0.23		0.47	0.54	0.40	0.39	0.372	0.59	0.63
Sn	2.46	3.31	2.92	3.35	2.79	2.09	1.97	0.89	1.44	1.06	2.23	2.40	0.92	0.61
Sb	0.42	0.37	0.32	0.28	0.28	0.24	0.27	0.22	0.30	0.28	0.30	0.28	0.20	0.14
Cs	15.65	12.48	11.68	13.06	13.37	15.95	15.05	11.42	5.19	2.02	11.59	4.36	0.55	—
Ba	698	556.5	523.6	567.9	565.1	679.2	626.8	250.2	135.1	54.16	465.66	173.2	17.27	5.44
La	8.34	9.84	12.78	14.58	17.52	18	17.2	12.45	11.4	—	13.57	8.58	4.54	2.46
Ce	17.18	21.68	26.57	28.44	34.97	37.06	33.3	23.78	23.14	—	27.35	15.56	8.85	5.62
Pr	2.09	2.64	3.249	3.275	3.963	4.45	3.94	2.88	2.91	—	3.27	1.72	1.13	0.70
Nd	9.53	10.79	13.09	13.07	16.20	18.27	16.17	10.93	11.09	—	13.24	6.66	4.50	2.95
Sm	2.01	2.12	2.57	2.47	3.15	3.40	2.99	1.88	2.09	—	2.52	1.36	0.97	0.77
Eu	0.76	0.68	0.76	0.90	0.89	1.04	0.91	0.67	0.77	—	0.82	0.35	0.37	0.23
Gd	2.22	1.93	2.36	2.25	2.66	2.84	2.47	2.03	2.23	—	2.33	1.52	1.09	0.74
Tb	0.35	0.33	0.35	0.35	0.38	0.41	0.37	0.33	0.36	—	0.36	0.27	0.17	0.12

Таблица 1. Продолжение

Ком- понент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Авт. №	КС21- 17/7Б1	КС21- 17/3Б	КС21- 17/3Г	КС21- 17/4	КС21- 17/6А	КС21- 17/6Б1	КС21- 17/6Б2	КС20- 10/1	КС20- 10/3	КС20- 10/4	ВIF–1ср n = 10	КС21- 17/7Б	КС20- 10/5	КС20- 11/2
№ на рис. 3	7	3	3	4	6	6	6	10/1	10/1	10/1	—	7	10/1	11
Dy	2.18	1.95	2.20	2.04	2.14	2.34	2.08	1.98	2.10	—	2.11	1.92	1.16	0.76
Ho	0.41	0.40	0.45	0.41	0.44	0.51	0.45	0.41	0.41	—	0.43	0.44	0.26	0.15
Er	1.28	1.21	1.32	1.23	1.21	1.52	1.28	1.23	1.27	—	1.28	1.44	0.74	0.58
Tm	0.18	0.17	0.19	0.18	0.17	0.24	0.19	0.18	0.18	—	0.19	0.23	0.13	0.07
Yb	1.26	1.19	1.19	1.20	1.09	1.69	1.21	1.23	1.22	—	1.25	1.50	0.78	0.54
Lu	0.21	0.18	0.20	0.18	0.17	0.27	0.18	0.18	0.20	—	0.20	0.25	0.12	0.08
Hf	2.30	2.39	1.97	1.83	2.05	2.50	2.21	1.16	1.12	—	1.95	1.20	0.41	0.27
Ta	0.33	0.28	0.25	0.24	0.24	0.29	0.25	0.14	0.16	0.08	0.23	0.13	0.07	0.03
Pb	6.02	7.16	6.29	5.24	5.24	6.68	6.01	6.19	4.87	4.16	5.79	3.17	3.12	1.17
Bi	0.44	1.41	1.02	0.44	0.42	0.37	0.39	0.30	0.41	0.50	0.57	0.50	0.40	0.418
Th	3.48	3.86	3.51	3.69	3.37	4.65	4.04	2.55	2.77	1.39	3.33	1.49	1.07	0.173
U	1.06	1.16	1.16	1.07	1.02	1.15	1.05	0.68	0.67	—	0.95	0.43	0.31	0.102
REE+Y	62.26	68.45	81.25	83.41	98.27	108.14	96.04	73.93	73.01	—	82.75	55.39	32.62	21.12
(La/ Yb) _{PAAS}	0.49	0.61	0.79	0.90	1.19	0.79	1.05	0.74	0.69	—	0.80	0.42	0.43	0.33
Eu/ Eu* _{PAAS}	1.67	1.56	1.44	1.78	1.43	1.56	1.57	1.58	1.66	—	1.58	1.12	1.67	1.44
Ce/ Ce* _{PAAS}	0.95	0.97	0.95	0.95	0.96	0.95	0.93	0.91	0.92	—	0.95	0.93	0.90	0.98
La/ La* _{PAAS}	2.03	1.20	1.21	1.34	1.42	1.32	1.43	1.14	1.04	—	1.35	1.37	1.22	1.27
Y/Ho	28.84	27.72	26.85	26.59	25.64	26.60	24.90	30.43	30.31	—	27.54	28.01	28.10	35.16

Ком- понент	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	26	25	27	28
Авт. №	КС21- 17/7Г	КС21- 17/3А	КС21- 17/8	КС20- 5/1	КС20- 13/1	КС21- 17/10	КС21- 17/7Б2	КС21- 8/1	КС20- 11/1	КС20- 12/1	Базальт	Кома- тит	Дациг	РАAS
№ на рис. 3	7	3	8	5/1	13	10	7	8	11	12/1	—	—	—	—
SiO ₂	64.02	62	64.2	81.56	84.22	88.3	89.96	90	96.86	79.7	49.8	44.84	66.65	—
TiO ₂	0.2	0.95	0.3	0.09	0.04	0.1	0.04	0.21	0.02	0.26	0.98	0.39	0.53	—
Al ₂ O ₃	8.78	7.78	11.33	0.99	0.53	0.98	0.79	2.48	0.12	11.61	15.09	6.62	14.52	—
Fe ₂ O ₃	6.58	5.4	2.73	6.95	3.5	2.14	2.6	1.14	0.39	0.17	2.69	12.31	4.84	—
FeO	13.07	9.34	9.91	6.18	4.09	5.46	4.31	2.29	1.87	0.86	7.97	—	—	—
Fe ₂ O ₃ ^T	21.11	15.78	13.74	13.82	8.05	8.21	7.39	3.68	2.47	1.13	—	—	—	—
MnO	0.149	0.104	0.078	0.114	0.076	0.161	0.054	0.038	0.018	0.011	0.181	0.18	0.07	—
MgO	2.42	2.8	2.55	1.34	2.04	0.53	0.49	1.06	0.15	0.72	7.4	29.66	2.28	—

Таблица 1. Продолжение

Ком- понент	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	26	25	27	28
Авт. №	КС21- 17/7Г	КС21- 17/3А	КС21- 17/8	КС20- 5/1	КС20- 13/1	КС21- 17/10	КС21- 17/7Б2	КС21- 8/1	КС20- 11/1	КС20- 12/1	Базальт	Кома- тит	Дацил	РААС
№ на рис. 3	7	3	8	5/1	13	10	7	8	11	12/1	—	—	—	—
CaO	1.8	2.54	1.58	1.02	1.67	0.72	0.14	1.36	0.14	0.51	11.51	5.86	3.85	—
Na ₂ O	0.32	1.45	2.92	0.14	0.04	0.02	0.05	0.84	0.01	1.94	2.09	0.06	2.4	—
K ₂ O	0.4	1.7	2.13	0.04	0.03	0.02	0.09	0.25		2.82	0.45	0.02	3.82	—
P ₂ O ₅	0.2	0.22	0.1	0.09	0.05	0.13	0.02	0.02	0.04	0.02	0.08	0.06	0.07	—
H ₂ O	0.22	0.35	0.05	0.21	0.5	0.2	0.2	0.1	0.04	0.13	0.03	—	-	—
ппп	1.46	4.88	1.7	1.07	3.08	0.84	0.78	0.14	0.01	1.25	1.54	—	0.87	—
Li	8.79	31.7	31.43	2.16	1.598	0.701	2.151	5.427	0.53	23.09	18.02	—	—	—
Be	0.78	1.72	1.07	0.58	0.26	0.09		0.60		0.66	0.528	—	—	—
Sc	3.00	6.50	8.81	2.41	1.50		8.11	4.69	3.48	4.96	38.99	25.10	—	—
V	27.96	68.12	81.42	15.76	11.73			22.38		38.61	256.4	152.28	—	—
Cr	51.92	85.31	85.52	52.68	92.42	45.84	52.44	61.04	116.9	41.59	145.5	3072.89	—	—
Mn	1306	880.1	634.5	783	542.7	1501	414.6	331.5	131.7	84.03	1288	—	25	—
Co	9.69	23.58	9.393	2.381	9.929	5.676	6.136	7.08	0.688	16.62	42.05	44.84	—	—
Ni	19.57	49.99	36.54	8.317	30.71	10.58	11.16	6.56	4.706	30.02	118	1494.33	—	—
Cu	38.46	76.24	18.13	46.47	35	23.26	47.07	25.47	5.341	16.6	11.1	—	—	—
Zn	58.37	66.99	79.56	24.46	37.88	34.68	15.07	30.33	5.547	124.2	62.75	—	—	—
Ga	7.922	9.85	16.19	2.138				6.915	0.346	19.63	15.71	—	—	—
Rb	17.11	82.95	110.3	0.979	2.591	0.678	3.51	9.294	1.003	77.34	13.91	—	—	—
Sr	15.03	136.5	323.9	5.414	6.475	7.546	3.553	39.11	1.861	89.45	127.2	—	—	—
Y	14.18	11.8	10.24	6.256	3.764	2.269	1.329	4.961	0.33	5.337	22.44	—	98	28
Zr	51.54	79.58	71.3	7.41	3.55	1.99	3.25	40.57	0.99	108.9	59.38	—	12.6	—
Nb	1.04	3.20	2.73	0.38	0.29	0.13	0.16	1.97		4.03	3.18	—	149	—
Ag	0.321	0.66	0.23	0.92	0.26	0.19	0.19	0.23	0.13	0.05		—	—	—
Sn	2.51	3.72	2.37	0.55	0.72	2.10	0.40	3.92	0.60	1.47	1.77	—	—	—
Sb	0.40	0.35	0.25	0.09	0.13	0.24	0.15	1.40	0.14	0.25	0.22	—	—	—
Cs	2.22	9.495	12.63	0.11	0.33	0.06	0.45	0.60	0.14	2.356	0.77	—	—	—
Ba	86.58	454.3	520.9	5.16	4.015	2.79	17.45	126.9	5.21	484	71.12	—	—	—
La	2.69	5.022	7.354	2.41	3.01	1.34	2.32	4.14	2.03	14.55	4.10	0.58	189	38
Ce	5.95	11.62	14.69	5.07	5.59	2.17	4.21	8.14	3.14	31.16	11.28	—	9.3	80
Pr	0.78	1.43	1.66	0.49	0.67	0.25	0.47	0.97	0.39	3.40	1.475	—	15.6	8.9
Nd	3.54	5.86	6.58	2.62	2.65	1.11	1.78	4.57	1.29	12.05	7.83	1.97	2.32	32

Таблица 1. Окончание

Ком- понент	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	26	25	27	28
Авт. №	КС21- 17/7Г	КС21- 17/3А	КС21- 17/8	КС20- 5/1	КС20- 13/1	КС21- 17/10	КС21- 17/7Б2	КС21- 8/1	КС20- 11/1	КС20- 12/1	Базальт	Кома- тит	Дацил	РААС
№ на рис. 3	7	3	8	5/1	13	10	7	8	11	12/1	—	—	—	—
Sm	0.98	1.23	1.37	0.53	0.46	0.20	0.32	1.18	0.18	2.12	2.74	0.78	9.71	5.6
Eu	0.29	0.48	0.53	0.17	0.12	0.10	0.09	0.28	0.08	0.51	0.95	0.27	2.04	1.1
Gd	1.35	1.45	1.61	0.69	0.49	0.26	0.26	1.22	0.13	1.52	3.54	1.14	0.99	4.7
Tb	0.27	0.28	0.30	0.10	0.08	0.04	0.04	0.18	0.01	0.24	0.64	—	2.4	0.77
Dy	2.11	1.82	1.76	0.62	0.49	0.26	0.20	1.07	0.07	1.04	3.84	1.40	0.4	4.4
Ho	0.50	0.41	0.38	0.16	0.09	0.06	0.04	0.21	0.008	0.19	0.80	—	2.19	1
Er	1.66	1.40	1.15	0.64	0.26	0.19	0.12	0.54	0.021	0.59	2.53	0.87	0.4	2.9
Tm	0.26	0.23	0.18	0.10	0.03	0.03	0.02	0.08	0.006	0.08	0.36	—	1.11	0.5
Yb	1.72	1.50	1.11	0.52	0.20	0.18	0.11	0.47	0.023	0.55	2.38	0.81	0.18	2.8
Lu	0.26	0.24	0.17	0.09	0.03	0.03	0.01	0.07	0.004	0.08	0.34	—	1	0.5
Hf	1.34	2.08	1.98	0.25	0.12	0.05	0.08	1.03		3.22	2.12	—	0.18	—
Ta	0.13	0.28	0.23	0.04	0.03	0.02	0.02	0.13	0.02	0.35	0.40	—	—	—
Pb	2.76	7.73	5.76	1.47	1.80	1.74	1.04	4.70	0.90	7.02	4.12	0.26	—	—
Bi	0.38	1.26	0.32	0.35	1.34	0.33	0.37	0.55	0.12	0.21	0.41	—	—	—
Th	1.37	3.84	2.39	0.15	0.30	0.09	0.16	0.88	0.053	5.61	0.66	0.05	—	—
U	0.40	1.18	0.85	0.08	0.23	0.06	0.08	0.22	0.018	2.04	0.17	0.02	—	—
REE+Y	37.88	46.84	51.05	20.71	18.04	8.55	11.38	29.10	7.72	76.66	—	—	—	—
(La/ Yb) _{РААС}	0.11	0.25	0.49	0.34	1.10	0.55	1.59	0.65	6.50	1.94	—	—	—	—
Eu/ Eu* _{РААС}	1.13	1.64	1.64	1.29	1.14	1.91	1.53	1.09	2.41	1.33	—	—	—	—
Ce/ Ce* _{РААС}	0.94	0.99	0.97	1.07	0.90	0.86	0.92	0.93	0.81	1.02	—	—	—	—
La/ La* _{РААС}	1.77	1.14	1.32	35.17	1.30	2.40	1.25	2.66	1.04	0.97	—	—	—	—
Y/Ho	28.53	29.14	26.95	40.10	43.26	37.82	33.23	24.20	41.25	27.80	—	—	—	—

Примечания. 25 – образец базальта КС20–16/1 из рувинваарской свиты, 26 – средний состав коматитов контокской СТА (Puchtel et al., 1998), 27 – ликвационный дацит из рувинваарской свиты (Вревский, 2022), 28 – РААС – Post Archean Average Shale (Nance, Taylor, 1976). $Eu/Eu^*_{РААС} = 2Eu_{РААС} / (Sm_{РААС} + Gd_{РААС})$; $Ce/Ce^*_{РААС} = 2Ce_{РААС} / (La_{РААС} + Pr_{РААС})$; $La/La^*_{РААС} = La_{РААС} / (3Pr_{РААС} - 2Nd_{РААС})$.

Наиболее мощные прослои ВIF-содержащих осадков известны среди пород рувинваарской свиты в центральной части пояса (рис. 16). Здесь отдельные линзы (рис. 3а, б) прослеживаются по простиранию на 500–800 м при мощности 10–120 м (Богданов, 2012; Шрамко и др., 1977). Одна из таких линз в районе оз. Заячьего была разбурена (рис. 3а), что позволило проследить ее на глубину 200 м. Пробы для настоящего исследования были отобраны в старых горных выработках – канавах К-743 и К-10 (рис. 3а, б).

В изученных разрезах ВIF представляют собой грубое чередование светло-серых слабомагнитных прослоев кварцитов мощностью 1–5 см и темных сильномагнитных биотит-амфибол-магнетитовых пород мощностью до 1 м. Прослои кварцитов часто будинированы (рис. 4а). ВIF чередуются в разрезе с безрудными кварцитами, биотит-амфиболовыми сланцами, углеродсодержащими сланцами, брекчиями (рис. 4б). В сланцах обычно присутствуют вкрапления сульфидов различного размера.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА В1F

В1F-1 представляют собой чередование светлых прослоев магнетитовых кварцитов и темных прослоев магнетитосодержащих сланцев. Среди кварцитов встречаются разновидности с низким и высоким содержанием магнетита, некоторые прослои отличаются присутствием в составе биотита и амфибола. Магнетитосодержащие сланцы преимущественно представлены гранат-амфибол-магнетит-биотитовыми разновидностями, среди которых обычны породы с преобладанием в составе биотита и амфибола. Таким образом, крайними разновидностями в этом ряду являются магнетитовые кварциты с небольшим содержанием биотита и гранат-амфибол-магнетит-биотитовые сланцы.

Магнетитовые кварциты имеют мелкозернистую полосчатую текстуру (рис. 5а, б). Структура

гранолепидобластовая. Порода состоит из кварца и магнетита, но обычно присутствуют единичные зерна биотита и амфибола.

Содержание магнетита в кварците сильно варьирует от единичных зерен до 30–40 % объема породы. Он представлен как мелкими (менее 0.1 мм), так и крупными (0.1–1 мм) зернами (рис. 5а–в), которые часто формируют тонкие прослои в породе (рис. 5а, б). Крупные зерна в некоторых случаях образуют вытянутые срастания, параллельные сланцеватости породы. В лейкократовых кварцитах на границах крупных зерен магнетита часто отмечаются каймы из лейст биотита.

Кварц образует в породе угловатые изометричные зерна с характерной гранобластовой структурой (рис. 5в). Скопления кварца с редкими вкраплениями магнетита ($\pm$ биотит) формируют

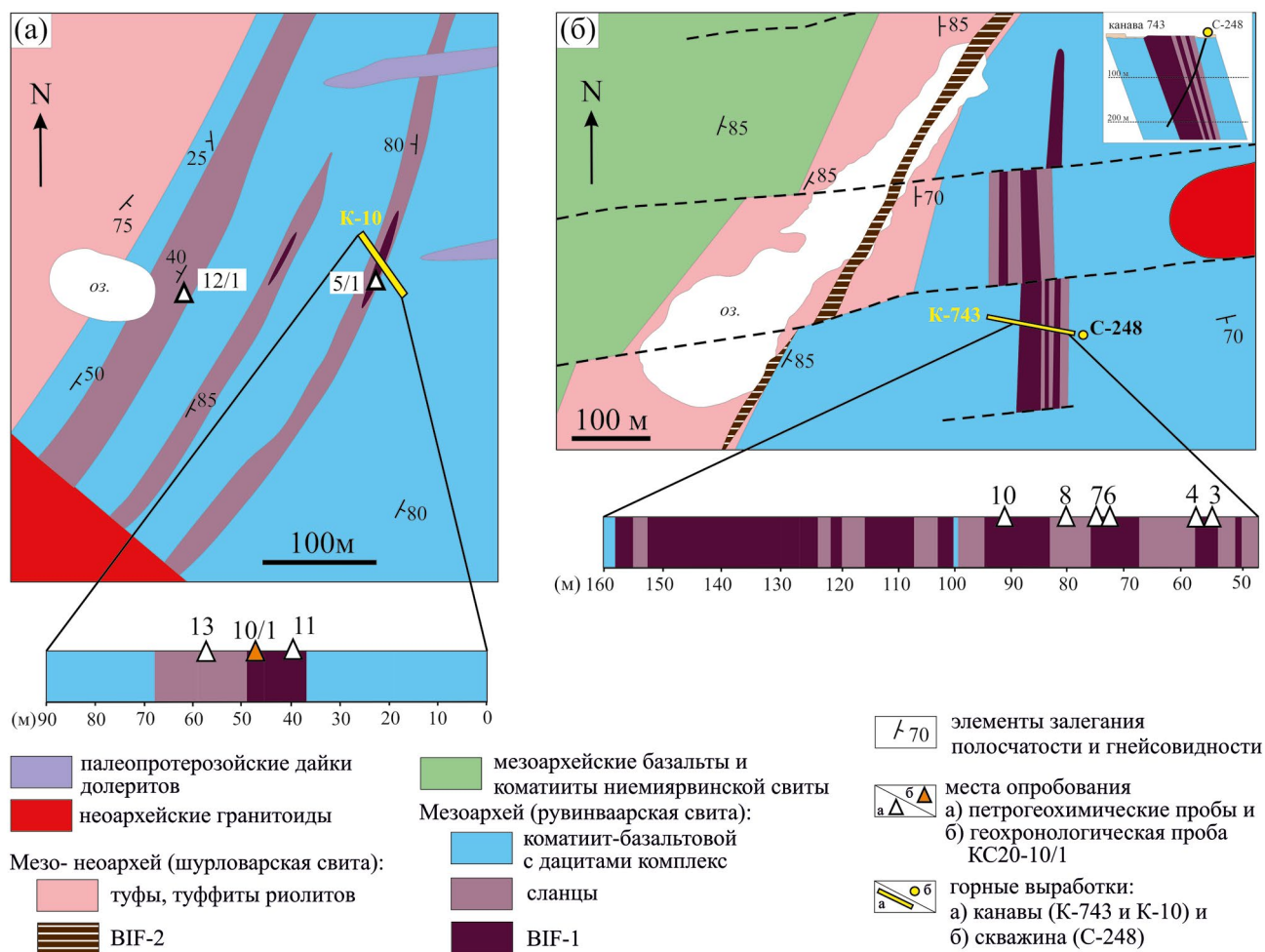


Рис. 3. Схемы геологического строения (а) участка в южной части КЗП (рис. 16) и расположение канавы К-10 с точками опробования KC20–5/1, 10/1, 11, 12/1, 13 (табл. 1); (б) детального участка в районе оз. Заячье (рис. 16), разрез скважины (на врезке в правом верхнем углу) и канавы К-743 с точками опробования KC21–17/3–10 (табл. 1) (Богданов, 2012; Кожевников, 1982; Шрамко и др., 1977 с авторскими дополнениями).



Рис. 4. Текстульные особенности пород BIF-содержащего комплекса осадков в коматиит-базальтовой толще контоксской СТА (фото спилов вкрест залегания): (а) будинированные полосчатые железистые кварциты (обр. КС20–10/1, точка 10/1 на рис. 3а), светлые тела – магнетитсодержащие кварциты, темные – амфибол-биотит-магнетитовый сланец; (б) прослои безрудных кварцитов, осадочной брекчии, амфибол-биотитовых сланцев (обр. КС21–17/7А–В, точка 7 на рис. 3б).

микропрослои размером 0.5–2 мм, которые переслаиваются с прослоями из магнетита (рис. 5а, б).

Биотит присутствует в виде единичных лейст, но иногда составляет до 20 % объема породы (рис. 5в). Он представлен в виде мелких (около 0.1 мм) чешуек коричневого (по Ng) цвета, которые равномерно распределены в породе. Крупные (0.1–0.4 мм) зерна биотита с буро-зеленой окраской (по Ng) приурочены к прослоям с крупным магнетитом. Биотит представляет собой смесь следующих миналов: аннита – 34–43 %, сидерофиллита – 26–34 %, флогопита – 16–19 %, истонита – 12–16 %.

Амфибол встречается достаточно редко. Отдельные зерна до 0.4 мм совместно с биотитом иногда окаймляют крупные кристаллы магнетита. Среди амфиболов выделяются две группы. Преобладают зерна темно-зеленого цвета (по Ng) железистой роговой обманки и феррочермакита с включениями кварца. Ко второй разновидности относятся бесцветные или светло-зеленые призматические зерна грюнерита, в которых обычны двойники.

Аксессуарные минералы в магнетитовых кварцитах представлены апатитом и цирконом, рудные – пиритом.

Гранат-амфибол-магнетит-биотитовый сланец – это наиболее меланократовый тип пород, с которыми чередуются магнетитовые кварциты. Он представляет собой среднезернистый сланец (рис. 5г), состоящий, главным образом, из биотита, амфибола, кварца и магнетита (содержание последнего может достигать до 20 %). Кварц присутствует от единичных зерен до 20–30 % объема породы, при этом, его количество, обычно, резко увеличивается на контакте с кварцитом (рис. 5г). Текстура сланцеватая, полосчатая. Структуралепидонематобластовая.

Среди зерен магнетита преобладают крупные – размером 0.2–0.3 мм, они концентрируются среди биотит-амфиболовой составляющей породы. Часть зерен окаймляется чешуйками биотита.

Биотит встречается, как правило, в виде лейст размером до 0.3 мм, которые могут формировать и мономинеральные прослои. Биотит окрашен в бурый и/или зеленый цвет (по Ng). В составе изученных зерен биотита содержание аннита 18–52 %, сидерофиллита 18–44 %, флогопита 11–22 %, истонита 8–20 %.

Амфиболы в темных прослоях отличаются более крупным, чем в кварците, размером зерен (до 1 мм) и идиоморфной формой. Большинство удлиненных

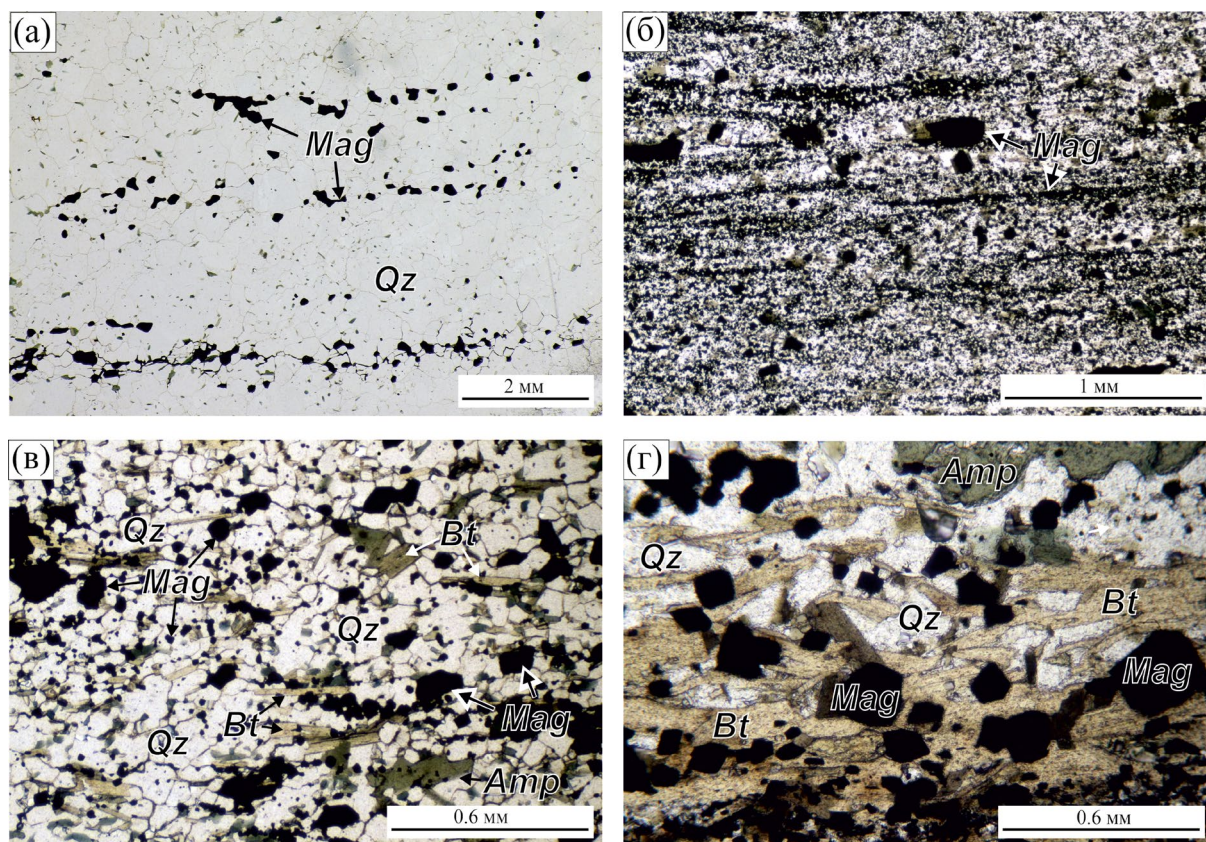


Рис. 5. Полосчатые железистые кварциты (обр. КС20–10/1) под микроскопом (изображения в проходящем свете, без николей): (а) магнетитовый кварцит, мелкий магнетит концентрируется в виде прослоев; (б) амфибол-биотит-магнетитовый кварцит с прослоями магнетита; (в) амфибол-биотит-магнетитовый кварцит с крупным магнетитом; (г) темные прослои амфибол-биотит-магнетитового сланца.

Сокращения минералов по (Warr, 2021), где *Amp* = амфибол, *Bt* = биотит, *Mag* = магнетит, *Qz* = кварц.

зерен амфибола ориентированы согласно со сланцеватостью, однако некоторые крупные зерна ориентированы ортогонально ей. Среди исследованных амфиболов выделяется две группы. К первой относятся крупные удлиненные зерна темно-зеленого цвета (по Ng), представленные железистой роговой обманкой, ферропаргаситом и феррочермакитом. Наиболее крупные зерна содержат включения магнетита, кварца и альбита. Вторая группа представлена отдельными призматическими зернами (до 0.5 мм) грюнерита с бесцветной или светло-зеленой окраской.

Гранат встречается в ассоциации с биотитом и амфиболом. Зерна граната (0.5–4 мм) гипидиоморфны с резорбированными границами. Крупные гранаты содержат обычно минеральные включения кварца, магнетита и биотита. В зернах меньшего размера минеральные включения встречаются редко. В составе граната альмандиновый минал составляет 75 %, гроссуляровый – 15 %, пироповый – 5 %, спессартиновый – 5 %. Химическая зональность в гранате не проявлена.

В виде редких небольших зерен (0.1–0.3 мм) в породе встречается плагиоклаз. В зернах не отмечены его полисинтетические двойники. Изученные зерна относятся к альбиту и олигоклазу.

Акцессорные минералы представлены апатитом, турмалином, цирконом.

ПЕТРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ BIF-1

Содержания петрогенных окислов и малых элементов изучены в 23 (10 + 13) пробах BIF-1 и связанных с ними генетически высококремнистых BIF, магнетит-амфибол-биотитовых кварцитах и сланцах (табл. 1). Во всех них сумма SiO_2 и Fe_2O_3^T составляет 78–99 %. Вместе с тем, среди этих пород следует выделить те, в которых содержание SiO_2 находится в пределах 40–60 мас. % и Fe_2O_3^T – 21–58 мас. %, что, как было сказано выше, принимается за стандартные BIF (рис. 6). В рассматриваемой выборке к таковым относится 10 анализов, в которых содержание SiO_2 и Fe_2O_3^T варьирует от 48.3 до 58.6 % и от

21.3 до 33.8 %, соответственно (табл. 1). Породы с такими характеристиками рассматриваются как собственно BIF. При оценке среднего состава BIF-1 (№ 11, табл. 1) использовались только эти анализы.

Содержание наиболее маломобильных при диагенетических и метаморфических преобразованиях высокозарядных элементов варьирует в BIF-1 в широких пределах (в г/т): Zr – 22.43–89.58 (среднее – 67.65), Hf – 1.12–2.5 (среднее – 1.82), Nb – 1.13–3.96 (среднее – 3.10), Sc – 5.27–9.95 (среднее – 7.14), Th – 1.39–4.65 (среднее – 3.33), соответственно (табл. 1). При этом BIF-1 выделяются среди BIF

других кратонов (табл. 2, рис. 6) повышенным содержанием Zr и Hf.

Бросается в глаза крайне высокое содержание в BIF-1 Ba (54–698 г/т), имеющее при этом прямую корреляцию с наиболее подвижными элементами Rb, Li, K. В BIF-1 высокое относительно других BIF КЗП содержание MnO (ср. сод. – 0.15 %), однако это на порядок ниже, чем в мезоархейских BIF ЦБЗК Индийского щита (табл. 2, рис. 6). Средние содержания рассмотренных выше элементов в ассоциирующих с BIF-1 кварцитах и сланцах немного ниже, но в целом сопоставимы (табл. 1).

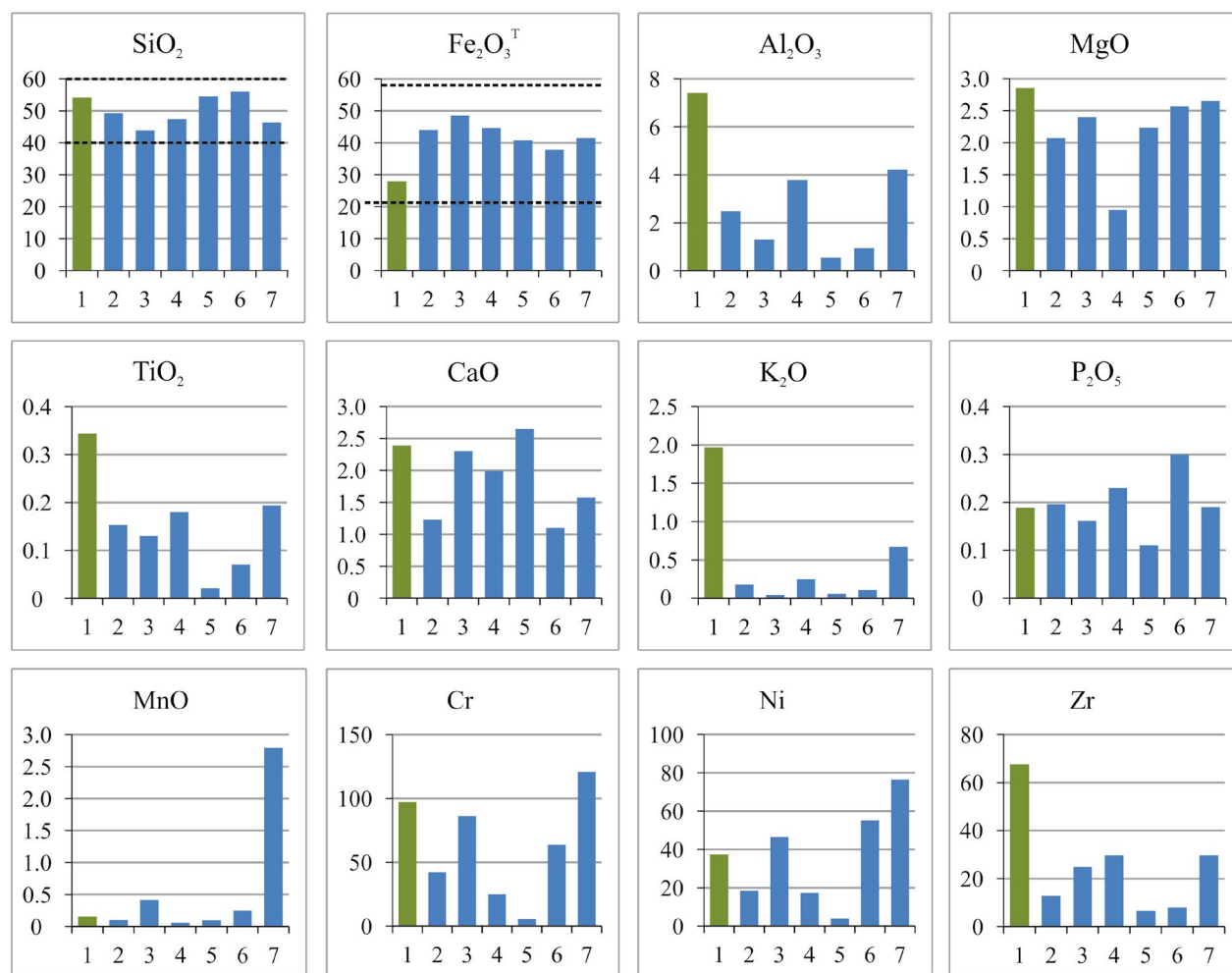


Рис. 6. Гистограммы средних содержаний окислов (мас. %) и элементов (в г/т) (табл. 2) в мезоархейских BIF типа Алгома Костомукшского зеленокаменного пояса (КЗП) и других кратонов мира (цифры по горизонтальной оси обозначают эти районы): 1–2 – КЗП: 1 – BIF-1 (настоящая работа); 2 – BIF-2 (шурловаарской свиты) (Slabunov et al., 2020 с дополнениями); 3 – Курско-Бесединского блока Воронежского кристаллического массива - ВКМ (Савко и др., 2015); 4 – пояса Италиарсук (Itilliarsuk) Северо-Атлантического кратона, западная Гренландия (Haugaard et al., 2013); 5 – комплекса CSCG (Central Slave Cover Group) кратона Слейв Канадского щита (Haugaard et al., 2016); 6 – комплекса Ямадонг (Yemadong) кратона Янцзы (Zhou et al., 2022), 7 – Центрально-Бунделкхандского зеленокаменного комплекса (ЦБЗК) Мауринипурского пояса Бунделкхандского кратона Индийского щита (Slabunov, Singh, 2019).

Пунктирные линии на гистограммах SiO_2 и Fe_2O_3^T – нижняя и верхняя границы вариаций содержания окислов в типичных BIF (Bekker, Kovalick, 2021).

Таблица 2. Средний химический состав (окислы — в мас. %, элементы — в г/т) мезоархейских типа Алгома BIF Костомукшского (1–2) и других зеленокаменных комплексов кратонов мира (3–7)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	54.13	49.22	43.90	47.37	54.47	55.96	46.37
TiO ₂	0.34	0.15	0.13	0.18	0.02	0.07	0.19
Al ₂ O ₃	7.41	2.49	1.31	3.78	0.55	0.94	4.21
Fe ₂ O ₃ ^T	27.92	44.01	48.54	44.61	40.78	37.83	41.48
MnO	0.15	0.10	0.42	0.06	0.10	0.25	2.79
MgO	2.86	2.07	2.40	0.95	2.24	2.57	2.66
CaO	2.39	1.23	2.31	1.99	2.65	1.18	1.58
Na ₂ O	1.03	0.45	0.07	0.57	0.08	0.10	0.13
K ₂ O	1.97	0.18	0.04	0.25	0.06	0.11	0.67
P ₂ O ₅	0.19	0.20	0.16	0.23	0.11	0.28	0.19
H ₂ O	0.25	0.15	—	—	—	—	0.23
ппп	2.69	1.33	1.18	—	—	0.19	1.45
Be	1.3	1.1	0.4	—	—	—	1.1
Sc	7.1	4.7	3.8	5.5	—	3.5	4.9
V	68.0	18.6	33.8	—	7.1	24.2	52.0
Cr	97.1	42.1	86.3	25.0	5.5	63.7	120.9
Co	14.1	3.1	9.7	—	—	103.6	12.6
Ni	37.3	18.4	46.6	17.4	4.1	55.1	76.4
Cu	36.6	10.7	23.5	—	—	—	28.8
Zn	72.7	24.3	87.5	—	—	—	53.4
Ga	11.0	1.4	5.4	—	—	5.4	4.4
Rb	100.9	0.7	1.3	3.1	—	6.2	41.4
Sr	82.0	12.7	13.3	85.3	14.3	9.0	35.9
Y	11.9	6.6	9.1	3.3	6.4	24.4	10.8
Zr	67.6	12.8	24.8	29.6	6.6	7.9	29.7
Nb	3.1	0.6	2.4	—	0.6	3.8	2.2
Ba	465.7	23.5	38.8	—	—	132.8	222.0
La	13.57	3.17	6.33	3.24	2.93	9.12	8.43
Ce	27.35	6.66	14.27	8.88	5.90	24.20	14.74
Pr	3.27	0.76	1.73	0.80	0.66	3.02	1.55
Nd	13.24	3.19	7.32	3.23	2.63	13.66	8.54
Sm	2.52	0.73	1.64	0.65	0.56	3.82	1.83
Eu	0.82	0.32	0.38	0.22	0.37	0.87	0.60
Gd	2.33	0.85	1.78	0.29	0.75	4.11	2.30
Tb	0.36	0.14	0.25	0.11	0.15	0.68	0.26
Dy	2.11	0.92	1.48	0.63	0.82	4.32	1.60

Таблица 2. Окончание

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
Ho	0.43	0.21	0.30	0.12	0.21	0.89	0.34
Er	1.28	0.67	0.89	0.35	0.64	2.44	1.02
Tm	0.19	0.10	0.12	0.05	0.12	0.37	0.14
Yb	1.25	0.69	0.80	0.31	0.62	2.41	1.07
Lu	0.20	0.11	0.12	0.05	0.13	0.38	0.16
Hf	1.95	0.33	0.66	0.82	0.35	0.30	0.80
Ta	0.23	0.04	0.15	—	2.69	0.27	0.26
Pb	5.79	0.97	2.15	2.69	—	8.92	3.76
Th	3.33	0.66	0.86	0.49	1.10	1.13	2.07
U	0.95	0.17	0.27	0.32	0.41	0.56	0.43
$\Sigma P3\Theta+Y$	82.75	25.14	46.51	22.19	22.91	94.74	53.37

Примечания. 1–2 – КЗП: 1 – 2.87 млрд лет BIF-1 (настоящая работа), 2 – 2.8 млрд лет BIF-2 (шурловаарской свиты) (Slabunov et al., 2020 с дополнениями), 3 – мезоархейские (не моложе 2.8 млрд лет) BIF Курско-Бесединского блока ВКМ Сарматии (Савко и др., 2015); 4 – 2.9 млрд лет BIF пояса Италиарсук (Itilliarsuk) Северо-Атлантического кратона, западная Гренландия (Haugaard et al., 2013); 5 – BIF 2.85 млрд лет комплекса CSCG (Central Slave Cover Group) кратона Слейв Канадского щита (Haugaard et al., 2016), 6 – BIF 2.9 млрд лет комплекса Ямадонг (Yemadong) кратона Янцзы (Zhou et al., 2022), 7 – BIF 2.81 млрд лет ЦБЗК Мауринипурского пояса Бунделкхандского кратона Индийского щита (Slabunov, Singh, 2019).

BIF-1 (табл. 1, 2), подобно многим аналогам (например, архейским ВКМ Сарматии, мезоархейским ЦБЗК Индии), характеризуются относительно высокими содержаниями (средние сод. в г/т) транзитных халькофильных элементов таких как Cu (36.60), Zn (72.72), Pb (5.79), Ga (10.97).

Общее содержание редкоземельных элементов (P3 Θ + Y в 9 изученных образцах BIF-1 (табл. 1) варьирует от 62 до 108 г/т (среднее – 83 г/т). В ассоциирующих с BIF-1 кварцитах и сланцах (13 образцов) эти содержания ниже (от 8 до 77, среднее – 32 г/т). Средние содержания P3 Θ + Y в BIF-1 сопоставимы с таковыми в кратоне Янцзы Китая (95 г/т), что несколько выше, чем в аналогичных породах большинства кратонов (табл. 2).

Нормированные по PAAS (Post Archean Average Shale) содержания P3 Θ + Y в BIF-1 (рис. 7) характеризуются небольшим обеднением легкими P3 Θ (LP3 Θ) – $(La/Yb)_{PAAS} = 0.49–1.19$, среднее – 0.8, положительной Eu-аномалией $(Eu/Eu^*)_{PAAS} = 1.43–1.78$, среднее – 1.6), отсутствием Ce-аномалией $(Ce/Ce^*)_{PAAS} = 0.91–0.97$, среднее – 0.94), положительной La-аномалией $(La/La^*)_{PAAS} = 1.04–2.03$, среднее – 1.35) (табл. 1, рис. 7a). Все указанные характеристики весьма типичны для архейских BIF (Konhauser et al., 2017; Zhou et al., 2022).

Спектры распределения нормированных содержаний P3 Θ +Y в ассоциирующих с BIF-1 магнетитсодержащих кварцитах и сланцах, в целом аналогичны

им (рис. 7a). Более существенные вариации отмечаются в высококремнистых ($SiO_2 > 75–80\%$) кварцитах этой ассоциации: они в целом обеднены P3 Θ +Y, в части из них сохраняется характерное для BIF обеднение LP3 Θ , положительная Eu-аномалия и отсутствие Ce-аномалии, однако в отдельных пробах, особенно сильно обогащенных SiO_2 , отмечается обогащение LP3 Θ и средними P3 Θ , может исчезать Eu-аномалия (рис. 7b).

Сравнивая средний состав BIF-1 с аналогичными мезоархейскими типа Алгома породами из других кратонов (Карельского, Северо-Атлантического, Слейв, Бунделкхандского, Сарматия (Воронежского массива), Янцзы) обращает на себя внимание их сходство по содержанию SiO_2 , CaO, P_2O_5 , но при этом в каждом проявляются индивидуальные особенности. Так BIF-1 выделяются относительно высокими средними содержаниями TiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Zr, V, Cu, Ba, Th, REE+Y и низкими – $Fe_2O_3^T$ (рис. 6, табл. 2), однако эти содержания не являются экстремальными.

Характер корреляции между содержаниями окислов в BIF-1 и ассоциирующих с ними кварцитов и сланцев проявляется на бинарных диаграммах (рис. 8). На них отчетливо видна положительная корреляция $Al_2O_3 – TiO_2$, $Al_2O_3 – Zr$, $TiO_2 – Zr$, $MgO – Ni$, $MgO – Cr$ и отрицательная $Fe_2O_3^T – SiO_2$, $MgO – SiO_2$. Такие соотношения окислов указывают на привнос терригенных примесей, при этом их источником были как кислые-средние (с высоким

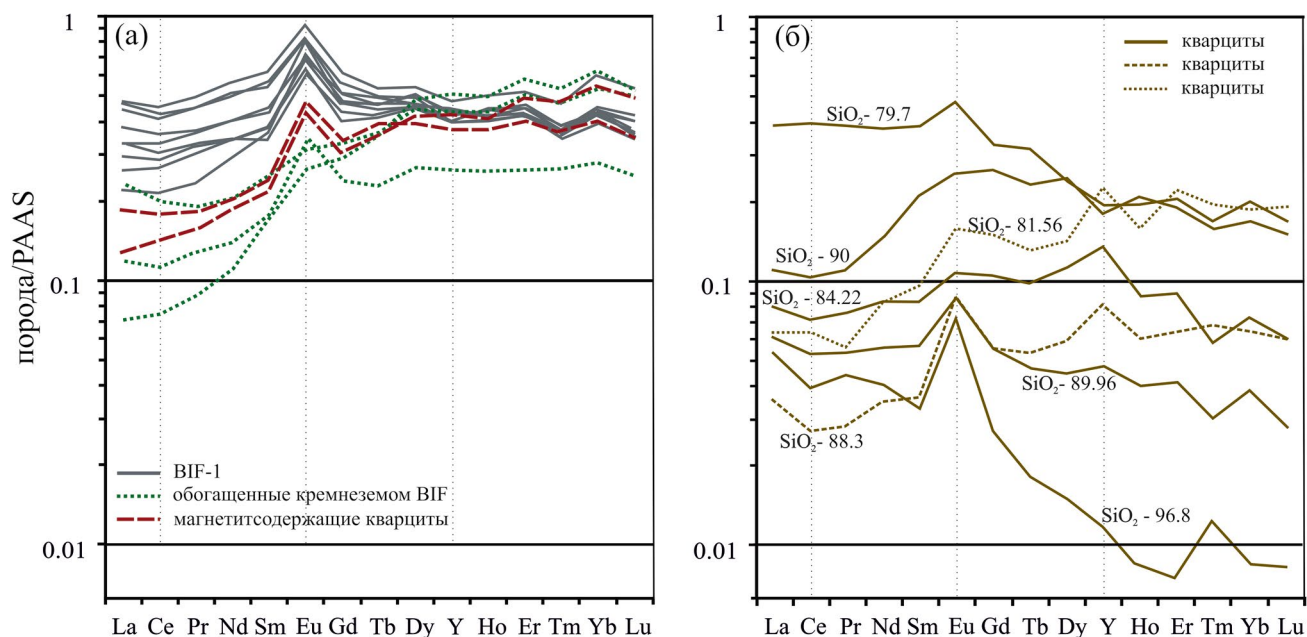


Рис. 7. PAAS–нормированные содержания РЗЭ + Y в мезоархейских BIF и ассоциирующих с ними породах: (а) в BIF–1 (серые линии), обогащенных кремнеземом BIF (зеленые линии) и магнетитсодержащих кварцитах (красные линии); (б) в кварцитах (показаны концентрации в них SiO₂ в мас. %).

содержанием Al₂O₃, TiO₂ и Zr) породы, так и основные–ультраосновные (с высоким содержанием MgO, Ni и Cr).

Следует также обратить внимание на то, что фигуративные точки составов BIF–1 и ассоциирующих с ними пород на бинарных диаграммах концентрируются вдоль прямых линий (рис. 8). Каждую точку на этой линии можно рассматривать как смесь крайних компонентов в различных пропорциях (например, Фор, 1989, стр. 157). Бинарные диаграммы можно использовать для оценки состава источников, из смеси которых образовались рассматриваемые породы. Так, на диаграмме Fe₂O₃^T – SiO₂ все исследуемые составы BIF–1 и ассоциирующих с ними кварцитов можно представить как смесь кремнезема с содержанием SiO₂ = 90–100 мас. % и гидроксида Fe с содержанием Fe₂O₃ = 60 мас. % (рис. 8). Это хорошо согласуется с предположением о том, что на до-диагететической стадии BIF формировались за счет осаждения геля Fe (III) и Si (Konhauser et al., 2002, Zheng et al., 2016). Бинарные диаграммы в координатах Al₂O₃, TiO₂, Zr, MgO (рис. 8) дают возможность рассматривать в качестве протолита BIF как Fe–Si гель, загрязненный продуктами разрушения пород коматиит–базальтового и кислого состава, известных в составе контоксской серии КЗП.

Таким образом, петрогеохимические особенности BIF–1 КЗП позволяют классифицировать эти породы как хемогенные осадки с терригенной примесью из смеси продуктов разрушения вмещающих

пород коматиит–базальтовой с дацитами толщи. При этом, несмотря на то, что содержания ряда окислов и элементов (например, Al₂O₃, TiO₂, K₂O, Zr, Hf, Ba, Zn, Cu) характеризуются как относительно высокие, эти их особенности не являются экстраординарными для BIF этого типа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

BIF рассматриваются как важная часть архива осадочных пород, геохимические особенности которых несут информацию об особенностях их накопления, в частности, о роли гидротермального и терригенного вещества при их образовании, а также о составе древних (архейских) океанов и атмосферы.

Источники вещества для BIF. Анализ бинарных диаграмм (рис. 8), как было отмечено выше, дает основания предполагать, что главными источниками вещества при формировании BIF–1 были гели гидроксидов Fe и Si, загрязненные продуктами разрушения базальт–коматиитовой с дацитами толщи.

Для оценки роли терригенных и гидротермальных источников при формировании морских осадков используются (Stern et al., 2013) диаграммы Fe – Al – Mn и Al/(Al + Fe + Mn) (рис. 9а, б). На них фигуративные точки составов BIF–1 и ассоциирующих с ними пород КЗП находятся в полях вместе с металлоносными осадками гидротермальной природы. Более того, на диаграмме Al/(Al + Fe + Mn) – Fe/Ti

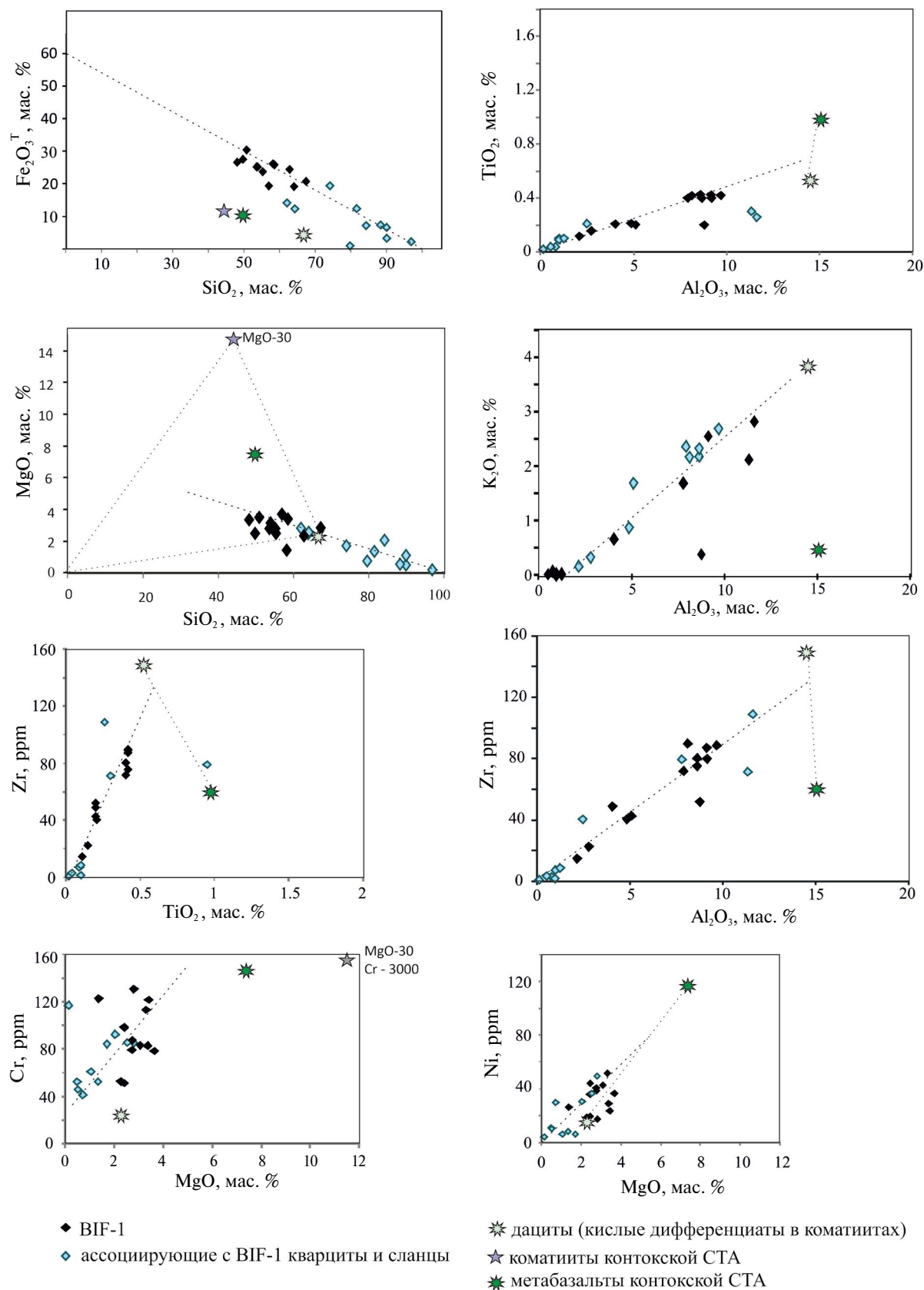


Рис. 8. Бинарные диаграммы для BIF-1 и ассоциирующих с ними пород Костомукшского зеленокаменного пояса (табл. 1).

составы BIF-1 сопоставимы с металлоносными осадками, в которых доля гидротермальной составляющей варьирует от 80 до 20 %, при этом преобладают составы, в которых эта доля выше 50 % (рис. 9б). Близкое положение на этих диаграммах занимают, например, мезоархейские BIF ЦБЗК Бунделкхандского кратона (Слабунов, 2023).

Этот вывод хорошо согласуется с наличием в BIF-1 положительной Eu-аномалии (рис. 7а, табл. 1). Такая аномалия типична для архейских BIF в целом, она отсутствует в современной морской воде, но установлена в горячих гидротермальных источниках. Положительная Eu-аномалия служит индикатором того, что в бассейн поступали высокотемпературные ($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) гидротермальные флюиды, проходившие через плагиоклазсодержащие породы и обогащающиеся за счет этого Eu (Alexander et al., 2008; Duan et al., 2021; Huston, Logan, 2004; Wang et al., 2014). Наиболее вероятно, что коматит-базальтовая толща контоксской СТА выполняла эту роль в рассматриваемом случае.

Важным индикатором оценки условий формирования BIF является отношение Y/No в них, так как в морской воде оно составляет 44–67, тогда как в породах земной коры – 28. Таким образом, при попадании в хемогенные осадки терригенной примеси отношение Y/No понижается (Bolhar et al., 2004; Kamber, Webb, 2001). В BIF-1 и ассоциируемых с ними породах отношение Y/No варьирует от 24 до 41 (рис. 9а, б), при этом отмечается хорошая отрицательная корреляция Y/No с содержанием

Al_2O_3 (рис. 10б), TiO_2 , Zr, что указывает на загрязнение их терригенной примесью.

Условия осадконакопления BIF-1. Большая часть изученных BIF-1 обеднены ЛРЗЭ относительно ТРЗЭ (рис. 7). С учетом того, что и современная морская вода обеднена ЛРЗЭ, эти данные можно интерпретировать как результат их осаждения именно в морском бассейне.

Вместе с тем BIF-1, также как и в большинстве архейских аналогов (Bekker et al., 2014), характеризуются отсутствием Се-аномалии, при хорошо выраженной положительной La-аномалии (рис. 11, табл. 1). Ярко выраженная отрицательная Се-аномалия в современных морских осадках и океане предопределяется наличием в современной атмосфере свободного кислорода и его растворением в воде, но она отсутствует в осадках, формирующихся при недостатке кислорода (Bau, Dulski, 1996; Bolhar et al., 2004). Таким образом, отсутствие Се-аномалия в BIF-1 может указывать на отсутствие в архейской морской воде кислорода (т.е. рассматриваемые процессы происходили до GOE).

Однако окисление железа в архейских океанах происходит. Это может означать, что свободный кислород был уже в мезоархее, как полагает ряд ученых (Planavsky et al., 2014; Smith, Beukes, 2023). Либо следует согласиться с моделью, которая предполагает периодическое повышение в толще морского бассейна концентрации O_2 (появление “кислородного оазиса”), вероятно, за счет деятельности цианобактерий (Cloud, 1973).

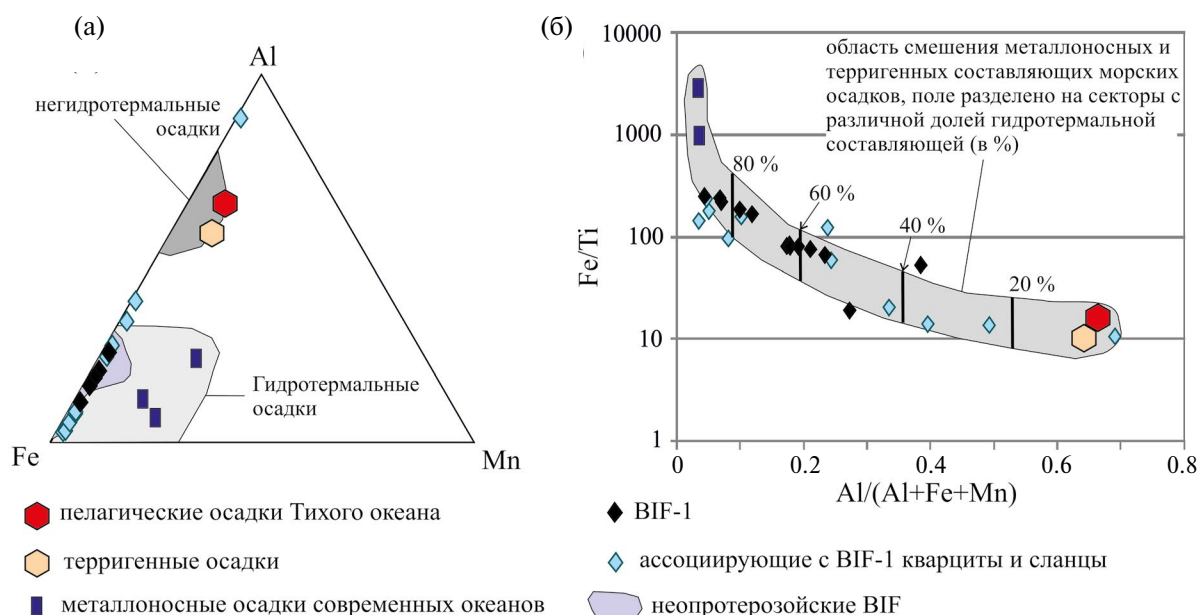


Рис. 9. Диаграммы (а) Fe–Al–Mn (Stern et al., 2013) и (б) $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn}) - \text{Fe}/\text{Ti}$ (Stern et al., 2013) для BIF-1 и ассоциирующих с ними пород КЗП.

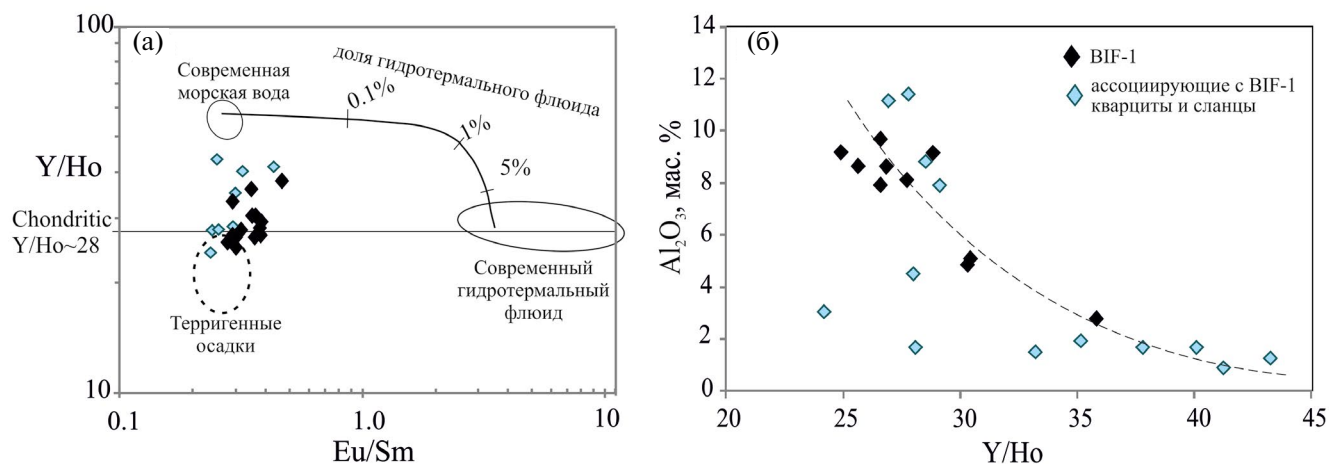


Рис. 10. Диаграммы (а) Y/Ho-Eu/Sm (Alexander et al., 2008) и (б) Y/Ho-Al₂O₃ для BIF-1 и ассоциирующих с ними пород КЗП. Пунктирная линия на рис. 10б – линия корреляции, демонстрирующая отрицательную корреляцию Y/Ho и Al₂O₃.

Последняя модель хорошо подтверждается результатами изучения формирования мезоархейских колчеданов в зеленокаменных комплексах Карельского кратона. В пиритах колчеданов установлено аномально высокое содержание $\delta^{33}\text{S}$ ($\Delta^{33}\text{S} = +2.64\text{‰}$), что позволяет уверенно констатировать, что эта сера участвовала в фотохимических превращениях именно в бескислородной атмосфере (Веливецкая и др., 2024; Высоцкий и др., 2022). Кроме того, в мезоархейских колчеданах и силицитах зеленокаменных комплексов кратона установлены фоссилизированные микроорганизмы (Высоцкий и др., 2019; Медведев и др., 2014), что подтверждает широкое развитие жизни в этот период. Кроме того, показано (Высоцкий и др., 2022;

Vysotskiy et al., 2022), что в отдельных сульфидных конкрециях вариации $\delta^{34}\text{S}$ от слоя к слою меняются от -9.8 до $+27.5\text{‰}$, что можно рассматривать как маркер пульсирующей жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Также циклический характер имеют и окислительно-восстановительные условия в изученном мезоархейском морском бассейне (Высоцкий и др., 2022), что, вероятно, характерно и для того, в котором формировались BIF-1.

Геодинамическая обстановка формирования BIF-1.

Для оценки геодинамической обстановки формирования BIF-1 принципиально важно, что они обнаруживают связь с комплексом базальтов и коматиитов. Эта взаимосвязь прослеживается на основании данных геологии (рис. 3а), указывающих на то, что BIF-содержащие осадки образуют линзообразные тела в породах контоксской серии. Поскольку линзы не прослеживаются на соизмеримые с КЗП расстояния (рис. 1б), то можно предположить, что они маркируют небольшие линейные рифтогенные бассейны осадконакопления. Кроме того, взаимосвязь BIF-1 с вмещающими их базальтами, коматиитами и дацитами обнаруживается при анализе петрохимических особенностей первых (рис. 6, 8): они обогащены MgO, Cr, Ni относительно других BIF КЗП. Значительное обогащение BIF-1 Zr находит объяснение, если учитывать наличие среди коматиитов значительных по объему обособлений кислого состава ликвационной природы (Вревский, 2022). Исследование акцессорных цирконов из BIF-1 (Слабун и др., 2023; Slabunov et al., 2024) указывает на то, что детритовые зерна по возрасту сопоставимы с возрастом (дацит)-коматиит-базальтовой толщи, т. е. являются местными.

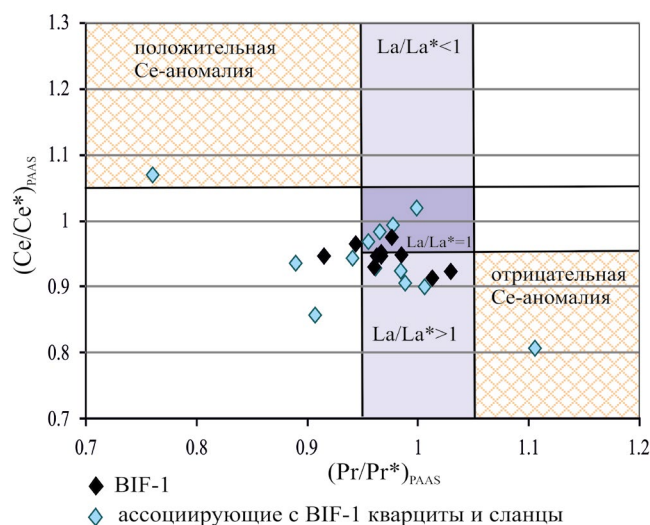


Рис. 11. Диаграмма $\text{Ce}/\text{Ce}^*_{\text{PAAS}} - \text{Pr}/\text{Pr}^*_{\text{PAAS}}$ (Bau, Dulski, 1996) для BIF-1 и ассоциирующих с ними пород.

океанических плато (Puchtel et al., 1998), предполагается, что они образовались под воздействием мантийного плюма на океаническую литосферу. Такие условия предполагают наличие зон растяжения в пределах океанического плато, в результате чего появлялись рифтогенные бассейны с повышенной гидротермальной активностью, где и происходило формирование BIF-содержащих осадков.

ГЛАВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Мезоархейские магнетитсодержащие кварциты, залегающие среди коматиит-базальтовой с дацитами толщи КЗП, характеризуются высоким содержанием SiO_2 и Fe_2O_3^T (их сумма – 78–99 мас. %), среди них обычны разности с содержанием SiO_2 – 48.3–58.6 мас. %, а Fe_2O_3^T – 21.34–33.82 мас. %, что позволяет рассматривать их как типичные BIF, сопоставимые с аналогами из других кратонов.

2. Мезоархейские BIF-1 КЗП, также, как и большинство архейских BIF, характеризуются наличием яркой положительной Eu-аномалии ($\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{cp}} = 1.6$), отсутствием Ce-аномалии ($\text{Ce}/\text{Ce}^*_{\text{cp}} = 0.94$), обеднением ЛРЗЭ ($\text{La}/\text{Yb}_{\text{cp}} = 0.8$), вместе с тем, они выделяются среди других BIF относительно высоким содержанием Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , K_2O , Cr , Ni , Zr , Th , Ba , Zn , Cu .

3. Формирование мезоархейских BIF происходило в морском бассейне при бескислородной атмосфере (до GOE) как за счет гидротермальных флюидов, доля которых варьирует от 20 до 80 %, так и терригенной составляющей, главным источником которой являются продукты разрушения и выветривания базальтов, коматиитов и дацитов вмещающих пород.

4. Мезоархейские BIF-1 КЗП образовались в небольших рифтогенных структурах в пределах океанического вулканического плато, становление которого связано с воздействием мантийного плюма на океаническую литосферу.

Авторы выражают благодарность руководству и сотрудникам рудоуправления АО “Карельский окатыш” (г. Костомукша) за всестороннее содействие при проведении научных геологических исследований на их карьерах. Публикация стала возможной благодаря слаженной, ответственной работе сотрудников аналитического центра Института геологии КарНЦ РАН (рук. С.В. Бурдюх), входящего в Центр коллективного пользования КарНЦ РАН, где выполнены все используемые в статье анализы. Авторы благодарят научного редактора С.А. Силантьева и рецензента К.А. Савко за конструктивную критику, которая позволила существенно улучшить статью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-17-00026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бибикова Е.В., Бергман И.А., Грачева Т.В., Макарова В.А. (1977) Архейский возраст железорудных формаций Карелии. *Геохронология и проблемы рудообразования*. М.: Наука, 25–32.
- Бибикова Е.В., Самсонов А.В., Петрова А.Ю., Кирнозова Т.И. (2005) Геохронология архея западной Карелии. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. 13(5), 3–20.
- Богданов Ю.Б. (ред.) (2012) Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:1000000 (третье поколение). Серия Балтийская. Лист Q-(35), 36- Апатиты. Объяснительная записка. СПб., 436 с.
- Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Высоцкий С.В., Асеева А.В. (2024) Изотопные отношения серы (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) в архейских породах Карелии – доказательства микробиальной жизни и бескислородной атмосферы. *Геология и геофизика*. (6), 792–804.
- Володичев О.И. (2009) О кислых дифференциатах коматиитовых и толеитовых базальтов Костомукшской структуры, Фенноскандинавский щит. *Гранит-зеленокаменные системы архея и их поздние аналоги. Мат. Научн. конф. и путеводитель экскурсий*. Петрозаводск, 37–41.
- Вревский А.Б. (2022) Ликвационная дифференциация коматиитов: особенности изотопно-геохимического состава пород, возраст и петролого-геодинамические следствия (на примере Костомукшской зеленокаменной структуры, Фенноскандинавский щит). *Записки Российского минералогического общества*. 151(6), 1–18.
- Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Кулешевич Л.В., Игнатьев А.В., Слабунов А.И., Веливецкая Т.А. (2019) Мультиизотопный состав серы сульфидов и микрофоссилии мезоархейского колчеданного рудопроявления Лекса Карельского кратона: новые данные о роли абиогенных и биогенных факторов при формировании древнейших руд. *ДАН*. 485(5), 599–603.
- Высоцкий С.В., Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Кулешевич Л.В., Слабунов А.И. (2022) Мультиизотопный состав серы мезоархейских колчеданных месторождений Карельского кратона: значимость для определения источников серы, биогеохимических процессов и генезиса месторождений. *Геология и геофизика*. 63(11), 1544–1565.
- Горьковец В.Я., Раевская М.Б. (1983) Первая находка архейской коры химического выветривания в Карелии. *ДАН*. 272(6), 1425–1428.
- Горьковец В.Я., Раевская М.Б., Белоусов Е.Ф., Инина К.А. (1981) Геология и металлогения района Костомукшского железорудного месторождения. Петрозаводск: Карелия, 143 с.
- Горьковец В.Я., Раевская М.Б., Володичев О.И., Голованова Л.С. (1991) Геология и метаморфизм железисто-кремнистых формаций Карелии. Л.: Наука, 176 с.
- Горьковец В.Я., Шаров Н.В. (Отв. ред.) (2015) Костомукшский рудный район (геология, глубинное строение и минералогия). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 322 с.
- Ильин А.В. (2009). Неопротерозойские железистые кварциты. *Литоология и полезные ископаемые*. (1), 87–95.
- Кожевников В.Н. (1982) Условия формирования структурно-метаморфических парагенезисов в докембрийских комплексах. Л.: Наука, 184 с.
- Кожевников В.Н. (2000) Архейские зеленокаменные пояса Карельского кратона как аккреционные орогены. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 223 с.

- Кожевников В. Н., Бережная Н. Г., Пресняков С. Л., Лепехина Е. Н., Антонов А. В., Сергеев С. А. (2006) Геохронология циркона (SHRIMP-II) из архейских стратотектонических ассоциаций в зеленокаменных поясах Карельского кратона: роль в стратиграфических и геодинамических реконструкциях. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **14**(3), 19–41.
- Кулешевич Л. В., Фурман В. Н. (2009) Золоторудное месторождение Таловейс в Костомукшской докембрийской зеленокаменной структуре (Карелия). *Геология рудных месторождений*. **51**(1), 58–76.
- Куликов В. С., Светов С. А., Слабунов А. И., Куликова В. В., Полин А. К., Голубев А. И., Горьковец В. Я., Иващенко В. И., Гоголев М. А. (2017) Геологическая карта Юго-восточной Фенноскандии масштаба 1:750 000: новые подходы к составлению. *Труды Карельского научного центра РАН*. (2), 3–41.
- Лазарев Ю. И. (1971) Структурная и метаморфическая петрология железистых кварцитов Костомукшского месторождения Карельской АССР. Л.: Наука, 192 с.
- Лобач-Жученко С. Б., Арестова Н. А., Милькевич Р. И., Левченков О. А., Сергеев С. А. (2000a) Стратиграфический разрез Костомукшской структуры Карелии (верхний архей), реконструированный на основе геохронологических, геохимических и изотопных данных. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **8**(4), 319–326.
- Лобач-Жученко С. Б., Чекулаев В. П., Арестова Н. А., Левский Л. К., Коваленко А. В. (2000b) Архейские террейны Карелии: геологическое и изотопно-геохимическое обоснование. *Геотектоника*. (6), 26–42.
- Медведев П. В. (2022) Железорудные формации докембрия: палеоэкологический и палеонтологический аспекты. *Труды Карельского научного центра РАН*. (5), 95–98.
- Медведев П. В., Светов С. А., Светова А. И. (2014) Реликты термофильной хемолитотрофной микробиоты в кремнистых породах архейского возраста (Центральная Карелия). *Труды Карельского научного центра РАН*. (1), 135–147.
- Милькевич Р. И., Мыслова Т. А. (1998) Позднеархейские метатерригенные породы Западной Карелии (литология, геохимия, источники сноса). *Литология и полезные ископаемые*. (2), 177–194.
- Никитина Л. П., Левский Л. К., Лохов К. И., Беляцкий Б. В., Журавлев В. А., Лепехина Е. Н., Антонов А. В. (1999) Протерозойский щелочно-ультраосновной магматизм восточной части Балтийского щита. *Петрология*. **7**(3), 252–275.
- Савко А. Д., Шевырев Л. Т. (2017) Железисто-кремнистые формации континентов – новые историко-минерогенические данные о распространении, возрасте, генезисе. Статья 1. Осадочные бассейны с ЖКФ. *Вестник ВГУ. Серия: Геология*. (3), 5–17.
- Савко К. А., Базиков Н. С., Артеменко Г. В. (2015) Геохимическая эволюция железисто-кремнистых формаций Воронежского кристаллического массива в раннем докембрии: источники вещества и геохронологические ограничения. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **23**(5), 3–21.
- Савко К. А., Самсонов А. В., Холин В. М., Базиков Н. С. (2017) Мегаблок Сарматия как осколок суперкратона Ваалбара: корреляция геологических событий на границе архея и палеопротерозоя. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **25**(2), 3–26.
- Светов С. А., Степанова А. В., Бурдюх С. В., Парамонов А. С., Утицина В. Л., Эхова М. В., Теслюк И. А., Чаженгина С. Ю., Светова Е. Н., Коньшев А. А. (2023) Прецизионный ICP-MS анализ докембрийских горных пород: методика и оценка точности результатов. *Труды Карельского научного центра РАН*. (2), 73–86.
- Светов С. А., Степанова А. В., Чаженгина С. Ю., Светова Е. Н., Михайлова А. И., Рыбникова З. П., Парамонов А. С., Утицина В. Л., Колодей В. С., Эхова М. В. (2015) Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов. *Труды Карельского научного центра РАН*. (7), 54–73.
- Слабунов А. И. (2023) Архейские железистые кварциты Карельского и Бунделкхандского кратонов: геохимия, геохронология и геодинамические условия формирования. *Литогеоз и минерализация осадочных комплексов докембрия и фанерозоя Евразии. Материалы X Международного совещания по литологии*. Воронеж: Из-во “Цифровая полиграфия”. 418–422.
- Слабунов А. И., Кервинен А. В., Нестерова Н. С., Егоров А. В., Максимов О. А., Медведев П. В. (2023) Главные эпизоды формирования полосчатых железистых кварцитов Костомукшского зеленокаменного пояса (Карельский кратон): данные U-Th-Pb датирования циркона. *Труды Карельского научного центра РАН*. (2), 5–22.
- Слабунов А. И., Кервинен А. В., Нестерова Н. С., Егоров А. В., Максимов О. А., Медведев П. В. (2022b). Полихронная история формирования неоархейских полосчатых железистых кварцитов главной рудной толщи Костомукшского зеленокаменного пояса: возраст цирконов и акцессорные минералы. *Труды Карельского научного центра РАН*. **2**(5), 139–143.
- Слабунов А. И., Лобач-Жученко С. Б., Бибикова Е. В., Багаганский В. В., Сорьонен-Вард П., Володичев О. И., Щипанский А. А., Светов С. А., Чекулаев В. П., Арестова Н. А., Степанов В. С. (2006) Архей Балтийского щита: геология, геохронология, геодинамические обстановки. *Геотектоника*. (6), 1–29.
- Слабунов А. И., Нестерова Н. С., Егоров А. В., Кулешевич Л. В., Кевлич В. И. (2021) Геохимия, геохронология цирконов и возраст архейской железорудной толщи Костомукшского зеленокаменного пояса Карельского кратона Фенноскандинавского щита. *Геохимия*. **66**(4), 291–307.
- Slabunov A. I., Nesterova N. S., Egorov A. V., Kuleshevich L. V., Kevlich V. I. (2021) Age of the Archean Strata with Banded Iron Formation in the Kostomuksha Greenstone Belt, Karelian Craton, Fennoscandian Shield: Constraints on the Geochemistry and Geochronology of Zircons. *Geochim. Int.* **59**(4), 341–356.
- Слабунов А. И., Светов С. А., Степанова А. В., Медведев П. В., Полин А. К. (2022a). Новая тектоническая карта Карелии: принципы построения и их реализация. *Труды Карельского научного центра РАН*. (5), 132–138.
- Слабунов А. И., Хелтга П., Шаров Н. В., Нестерова Н. С. (2011) 4-D модель формирования земной коры Фенноскандинавского щита в архее как синтез современных геологических данных. *Геология Карелии от архея до наших дней. Материалы докладов Всероссийской конференции, посвященной 50-летию Института геологии Карельского научного центра РАН*. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 13–21.
- Степанова А. В., Сальникова Е. Б., Самсонов А. В., Ларионова Ю. О., Егорова С. В., Саватенков В. М. (2017) Дайки долеритов 2404 млн. лет на Карельском кратоне – фрагмент палеопротерозойской крупной магматической провинции. *ДАН*. **472**(2), 185–191.

- Фор Г. (1989). Основы изотопной геологии. М.: Мир, 590 с.
- Чернов В.М. (1964) Стратиграфия и условия осадконакопления вулканогенных (лептитовых) железисто-кремнистых формаций Карелии. М.-Л.: Наука, 123 с.
- Шрамко Г.М., Антипова Н.М., Громова З.Т., и др. (1977) Отчет о результатах поисково-оценочных работ в пределах западной и северной части Костомукшского рудного поля, проведенных в 1974–76 г.г. Геологический отчет. Петрозаводск, 469 с.
- Alexander B.W., Bau M., Andersson P., Dulski P. (2008). Continently-derived solutes in shallow Archean seawater: rare earth element and Nd isotope evidence in iron formation from the 2.9 Ga Pongola Supergroup, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **72**, 378–394.
- Bau M., Dulski P. (1996). Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman Iron-Formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precamb. Res.* **79**, 37–55.
- Bekker A., Kovalick A. (2021). Ironstones and iron formations. In *Encyclopedia of Geology (Second Edition)* (Eds. Alderton D., Elias S.A.). Oxford: Academic Press, 914–921.
- Bekker A., Slack J.F., Planavsky N., Krapez B., Hofmann A., Konhauser K.O., Rouxel O.J. (2010) Iron Formation: The Sedimentary Product of a Complex Interplay among Mantle, Tectonic, Oceanic, and Biospheric. *Econ. Geol.* **105**, 467–508.
- Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S., Fedo C.M., Whitehouse M.J. (2004). Characterisation of early Archean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **222**(1), 43–60.
- Cairns-Smith A.G. (1978). Precambrian solution photochemistry, inverse segregation, and banded iron formations. *Nature*. **76**, 807–808.
- Canfield D.E. (2005). The early history of atmospheric oxygen homage to Robert M. Garrels. *Annual Reviews of Earth Planetary Science*. (33), 1–36.
- Cloud P. (1973) Paleocological significance of banded iron-formation. *Econ. geol.* (68), 1135–1143.
- Condie K. C. (2004) Precambrian superplume events. In *The Precambrian Earth: Tempos and Events* (Eds. Eriksson P.G., Altermann W., Nelson D.R., Mu-eller W.U., Catuneanu O.). Amsterdam, Elsevier, Developments in Precambrian Geology. (12), 163–173.
- Cox G.M., Halverson G.P., Minarik W.G., Heron D.P. Le' Macdonald F.A., Bellefroid E.J., Strauss J.V. (2013) Neoproterozoic iron formation: An evaluation of its temporal, environmental and tectonic significance. *Chem. Geol.* (362), 232–249.
- Duan H., Wang C., Shi K., Wang C., Chen Q., Zhu J., Qian J. (2021) Insights into characterization and genesis of the Tieshanmiao banded iron formation deposit, China: Evidence from zircon U–Pb dating and geochemistry. *Ore Geol. Rev.* (138), 104–329.
- Gross G.A. (1980) A classification of iron-formation based on depositional environments. *Canadian Mineralogist*. (18), 215–222.
- Haugaard R., Frei R., Stendal H., Konhauser K. (2013) Petrology and geochemistry of the ~2.9 Ga Itilliarsuk banded iron formation and associated supracrustal rocks, West Greenland: Source characteristics and depositional environment. *Precamb. Res.* **229**, 150–176.
- Haugaard R., Ootes L., Creaser R.A., Konhauser K. (2016) The nature of Mesoarchean seawater and continental weathering in 2.85 Ga banded iron formation, Slave craton, NW Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*. (194), 34–56.
- Holland H.D. (1973) The oceans: A possible source of iron in iron-formations. *Econ. Geol.* (68), 1169–1172.
- Holland H.D. (1984) The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans. Princeton, NJ: Princeton University Press, 598 p.
- Hölttä P., Heilimo E., Huhma H., Kontinen A., Mertanen S., Mikkola P., Paavola J., Peltonen P., Semprich J., Slabunov A., Sorjonen-Ward P. (2014) The Archean Karelia and Belomorian Provinces, Fennoscandian Shield. In *Evolution of Archean Crust and Early Life* (Eds. Dilek Y., Furnes H.). Modern Approaches in Solid Earth Sciences (7). Springer, 55–102.
- Huston D.L., Logan G.A. (2004) Barite, BIFs and bugs: evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* (220), 41–55.
- Kamber B.S., Webb G.E. (2001) The geochemistry of late Archean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochim. Cosmochim. Acta*. (65), 2509–2525.
- Kappler A., Pasquero C., Konhauser K.O., Newman D.K. (2005) Deposition of banded iron formations by anoxygenic phototrophic Fe (II)-oxidizing bacteria. *Geology*. (33), 865–868.
- Konhauser K.O., Amskold L., Lalonde S.V., Posth N.R., Kappler A., Anbar A. (2007) Decoupling photochemical Fe (II) oxidation from shallow-water BIF deposition. *Earth Planet. Sci. Lett.* (258), 87–100.
- Konhauser K.O., Hamade T., Raiswell R., Morris R.C., Ferris F.G., Southam G., Canfield D.E. (2002) Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations? *Geology*. (30), 1079–1082.
- Konhauser K.O., Planavsky N.J., Hardisty D.S., Robbins L.J., Warchola T.J., Haugaard R., Lalonde S.V., Partin C.A., Oonk P.B.H., Tsikos H., Lyons T.W., Bekker A., Johnson C.M. (2017) Iron formations: A global record of Neoproterozoic to Palaeoproterozoic environmental history. *Earth Sci. Rev.* (172), 140–177.
- Krapez B., Barley M.E., Pickard A.L. (2003) Hydrothermal and resedimented origins of the precursor sediments to banded iron formations: Sedimentological evidence from the early Palaeoproterozoic Brockman Supersequence of Western Australia. *Sedimentology*. (50), 979–1011.
- Kump L.R., Seyfried W.E. Jr. (2005) Hydrothermal Fe fluxes during the Precambrian: Effect of low oceanic sulfate concentrations and low hydrostatic pressure on the composition of black smokers. *Earth Planet. Sci. Lett.* (235), 654–662.
- Levkii L.K., Skublov S.G., Gembitskaya I.M. (2009) Isotopic-geochemical study of zircons from metabasites of the Kontokki dike complex: Age of regional metamorphism in the Kostomuksha structure. *Petrology*. **17**(7), 669–683.
- Nance W.B., Taylor S.R. (1976) Rare earth element patterns and crustal evolution – I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica*, **40**, 1539–1551.
- O'Neil J., Carlson R.W., Papineau D., Levine E.Y., Francis D. (2019) The Nuvvuagittuq Greenstone Belt: A Glimpse of Earth's Earliest Crust. In *Earth's Oldest Rocks* (Eds.: van Kranendonk M.J., Bennett V.C., Hoffmann J.E.). Elsevier, 349–374 p.
- Pirajno F. (2009) Hydrothermal Processes and Mineral Systems. Springer: Science Business Media B.V., 1250 p.
- Planavsky, N.J., Asael, D., Hofmann, A., Reinhard, C.T., Lalonde, S. V., Knudsen, A., Wang, X., Ossa Ossa, F., Pecoits, E.,

- Smith, A.J.B., (2014). Evidence for oxygenic photosynthesis half a billion years before the Great Oxidation Event. *Nature Geoscience* (7), 283–286.
- Puchtel I.S., Hofmann A.W., Mezger K. Jochum K.P., Shchepansky A.A., Samsonov A.V. (1998) Oceanic plateau model for continental crustal growth in the Archaean: a case study from the Kostomuksha greenstone belt, NW Baltic Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* (155), 57–74.
- Slabunov A. I., Egorov A. V., Nesterova N. S. (2020) Geochemical types of Archean banded iron formations and the geodynamic settings of the basins, Kostomuksha Greenstone Belt, Karelian Craton, Russia. In *Proceedings of 4-th Kazan Golovkinsky Stratigraphic Meeting, Sedimentary Earth Systems: Stratigraphy, Geochronology, Petroleum Resources: Kazan*, 256–262.
- Slabunov A. I., Kervinen A. V., Nesterova N. S., Maksimov O. A., Medvedev P. V. (2024) Zircon from banded iron formation as a sensitive indicator of its polychronous background: a case study on the Kostomuksha Greenstone Belt, Karelian Craton, Fennoscandian Shield. *Int. Geol. Rev.* **66**(6), 1321–1333.
- Slabunov A. I., Singh V. K. (2019) Meso–Neoarchaeal crustal evolution of the Bundelkhand Craton, Indian Shield: new data from greenstone belts. *Int. Geol. Rev.* **61** (11), 1409–1428.
- Slack J. F., Grenne T., Bekker A., Rouxel O. J., Lindberg, P. A. (2007) Suboxic deep seawater in the late Paleoproterozoic: Evidence from hematitic chert and iron formation related to seafloor-hydrothermal sulfide deposits, central Arizona, USA. *Earth Planet. Sci. Lett.* (255), 243–256.
- Smith, A.J.B., Beukes, N.J., (2023). The paleoenvironmental implications of pre-Great Oxidation Event manganese deposition in the Mesoarchean Ijzermijn Iron Formation Bed, Mozaan Group, Pongola Supergroup, South Africa. *Precamb. Res.* **384**, 106922.
- Stepanova A. V., Samsonov A. V., Salnikova E. B., Puchtel I. S., Larionova Y. O., Larionov A. N., Stepanov V. S., Shapovalov Y. B., Egorova S. V. (2014) Palaeoproterozoic Continental MORB-type Tholeiites in the Karelian Craton: Petrology, Geochronology, and Tectonic Setting. *J. Petrol.* **55**(9), 1719–1751.
- Stern R. J., Mukherjee S. K., Miller N. R., Ali K., Johnson P. R. (2013) ~750 Ma banded iron formation from the Arabian-Nubian Shield – Implications for understanding neoproterozoic tectonics, volcanism, and climate change. *Precamb. Res.* **239**, 79–94.
- Vysotskiy S. V., Velivetskaya T. A., Ignatiev A. V., Slabunov, A. I., Aseeva, A. V. (2022) Multiple Sulfur Isotope Evidence for Bacterial Sulfate Reduction and Sulfate Disproportionation Operated in Mesoarchaeal Rocks of the Karelian Craton. *Minerals*. **12**(9), 11–43.
- Wang C., Zhang L., Lan C., Dai Y. (2014) Petrology and geochemistry of the Wangjiazhuang banded iron formation and associated supracrustal rocks from the Wutai greenstone belt in the North China Craton: implications for their origin and tectonic setting. *Precamb. Res.* **255**, 603–626.
- Warr L. N. (2021) IMA-CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*. (85), 291–320.
- Zhou H., Zhou W., Wei Y., Fru E. C., Huang B., Fu D., Li H., Tan M. (2022) Mesoarchean banded iron-formation from the northern Yangtze Craton, South China and its geological and paleoenvironmental implications. *Precamb. Res.* **383**, 106–905.

GEOCHEMISTRY AND CONDITIONS OF FORMATION OF MESOARCHAEO Banded Iron Formations (BIF-1) FROM THE KOSTOMUKSHA GREENSTONE BELT, KARELIAN CRATON

A. I. Slabunov^a, N. S. Nesterova^a*, O. A. Maksimov^a

^aKarelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences,
Pushkinskaya St. 11, Petrozavodsk, 185910 Russia

*e-mail: nest345@gmail.com

Three variably old groups of banded iron formation (BIF) are known in the Kostomuksha Greenstone belt (KGB) of the Karelian Craton. This paper deals with the earliest of them, Mesoarchean (2.87–2.81 Ga) – BIF-1. BIF-1 occurs among the komatiite-basalt unit of the KGB. BIF-1 consists mainly of quartz and magnetite, with varying amounts of amphibole, biotite, and garnet; they contain 48.3–58.6 SiO₂ and 21.34–33.82 wt. %, Fe₂O₃^T, suggesting that the rocks are BIF. BIF-1 of the KGB, as well as most Archean BIFs, contain high Fe₂O₃^T concentration, display a contrasting positive Eu anomaly, loss of Ce anomaly, the depletion of LREE relative to HREE. However, they stand out among other BIFs with high Al₂O₃, TiO₂, MgO, K₂O, Cr, Ni, Zr, Ba, Cu and Zn concentrations. BIF-1 was formed in a marine basin in an anoxic atmosphere due to hydrothermal fluids, the proportion of which varies from 20 to 80 %, and a terrigenous component derived mainly from basalts, komatiites, and dacites in host rocks. Mesoarchean BIF-1 of the KGB was formed in a small rift within an oceanic volcanic plateau, the formation of which is associated with the influence of a mantle plume on the oceanic lithosphere.

Keywords: Banded Iron Formation, Mesoarchean, Geochemistry, Greenstone belt, Karelian Craton, Kostomuksha belt

УДК 550.41

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^\circ(\text{p-p})$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 100–350 °С И ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

© 2024 г. А. А. Якименко^{а*}, А. Ю. Бычков^{а**}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: yakimenko_alice@mail.ru

**e-mail: bychkov@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 15.06.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Исследована растворимость кристаллического MoO_3 в растворах HCl с переменной концентрацией при 100, 155, 200, 250, 300, 350 °С и давлении насыщенного пара. Результаты показали, что растворимость MoO_3 увеличивается с ростом концентрации HCl . С использованием программы OptimA по экспериментальным данным определены свободные энергии комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^\circ$, по которым рассчитаны константы устойчивости $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^\circ$ согласно реакции: $\text{MoO}_{3(\text{к})} + 2\text{HCl}_{(\text{p-p})} \rightarrow \text{MoO}_2\text{Cl}_{2(\text{p-p})}^\circ + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. Значения pK составили: 1.07 ± 0.29 ; 1.06 ± 0.49 ; 1.74 ± 0.71 ; 1.83 ± 0.47 ; 1.50 ± 0.28 ; 0.95 ± 0.57 при 100, 155, 200, 250, 300, 350 °С (давление насыщенного пара).

Ключевые слова: формы нахождения элементов, гидротермальные растворы, молибден, хлоридные комплексы

DOI: 10.31857/S0016752524030049, **EDN:** KKJSTG

ВВЕДЕНИЕ

Модели формирования гидротермальных месторождений сложно представить без определения форм переноса рудных элементов и их распределения между газовой и жидкой фазой в гидротермальном флюиде. Поэтому так важно исследовать соединения, с помощью которых элементы мигрируют в гидротермальных системах. Один из рудных элементов, механизм переноса которого изучен недостаточно – молибден.

Молибден переносится в гидротермальных водонасыщенных флюидах, в которых проявляет высшую валентность +6. Преобладающими формами нахождения молибдена в гидротермальных растворах с низкой минерализацией и в широком диапазоне кислотности являются растворенная молибденовая кислота $\text{H}_2\text{MoO}_4^\circ(\text{p-p})$ и продукты ее диссоциации HMoO_4^- и MoO_4^{2-} (Кудрин, 1985). Термодинамические свойства этих соединений хорошо изучены. Наилучшим образом известны термодинамические характеристики молибдато-иона (Gamsjäger, Morishita, 2015), основанные на многочисленных экспериментах по растворимости молибдатов и термохимическим данным. Константы диссоциации молибденовой кислоты исследова-

ны в работах (Minubayeva, Seward, 2010; Dadze et al., 2017; Dadze et al., 2018).

В ряде экспериментальных работ по растворимости оксида молибдена и твердой молибденовой кислоты при температуре ниже 100 °С показано, что в концентрированных растворах соляной кислоты растворимость сильно возрастает. Увеличение концентрации HCl в растворе, содержащем комплексы Mo(VI) , приводит к образованию хлорокомплексов, преобладающими мономерными формами среди которых являются $[\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (от 1 до 3.5 М HCl) и $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(\text{p-p})}^\circ$ (от 3.5 до 10 М HCl) (Dement'ev et al., 2007). В растворах 0.1 М HCl при 300–450 °С в присутствии ионов калия и натрия растворимость молибдена контролируется образованием комплексов щелочных металлов $\text{KHM}o\text{O}_4^\circ$ и $\text{NaHM}o\text{O}_4^\circ$ (Кудрин, 1989). В работе (Dadze, 2018) предполагается, что наиболее вероятной формой хлорида Mo(VI) в водных растворах смеси $\text{HCl-HClO}_4\text{-NaCl}$ (до 1 М хлорид-иона) при 573.2 К и давлениях, близких к давлению насыщенного водяного пара, является $\text{MoO}_2(\text{OH})_2\text{Cl}^-$, что согласуется с литературными исследованиями EXAFS и XANES. В растворах $\text{H}_2\text{O-HCl-NaCl}$ при температуре до 385 °С при давлении 600 бар по данным EXAFS и XANES

установлено, что тетраэдрические комплексы, содержащие анион молибдата (MoO_4^{2-}) преобладают в основных и почти нейтральных растворах с концентрацией хлоридов до 5.5 М, при этом нет комплексобразования между MoO_4^{2-} и хлоридами. В сильно кислых растворах преобладают искаженные октаэдрические оксохлорокомплексы MoOmCl_n 6–2 м.п.; количество хлоридных лигандов увеличивается с повышением температуры, достигая максимум 5 при 340 °С в 6.21 М HCl (Borg et al., 2012).

Константы реакции образования $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ не были установлены (Карпов, Мохосоев, 1993). Оксихлорид молибдена (VI) MoO_2Cl_2 известен как индивидуальное вещество. В лабораторных условиях оксихлорид молибдена образуется при реакции $\text{MoO}_{3(k)}$ с $\text{Cl}_{2(r)}$ в диапазоне температур от 100 до 750 °С. При нормальных условиях является твердым веществом желтого цвета, легко растворим в водных растворах. При температуре 100–300 °С переходит в газовую фазу (Суворов и др., 1964).

Исследование растворимости оксида молибдена в малоплотной водной фазе показало, что в присутствии HCl образуется гидратированный газовый комплекс $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ (Rempel et al., 2006). Однако изучение устойчивости растворенного оксихлорида молибдена (VI) в плотных водных растворах при повышенных температурах не проводилось.

Цель исследования – по растворимости оксида молибдена (VI) в растворах соляной кислоты определить термодинамические характеристики растворенного оксихлорида молибдена $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ при температуре выше 100 °С и установить условия его преобладания и значение в переносе молибдена гидротермальными растворами.

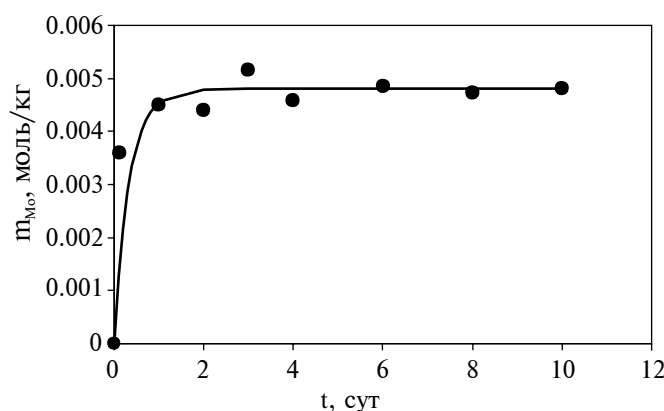


Рис. 1. Зависимость растворимости оксида молибдена (VI) в HCl от продолжительности эксперимента при 155 °С.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах был применен метод растворимости. Эксперименты проводились в растворе HCl от 0.01 до 5 моль/кг H_2O , их готовили путем последовательного разбавления. Исходный раствор HCl был приготовлен объемным методом, его точная концентрация определена с помощью титрования. В качестве растворяемой фазы вводили навески кристаллического MoO_3 (х. ч.).

Эксперименты по растворимости оксида молибдена при температуре от 100 до 200 °С проводили в стальных обоймах с фторопластовыми вкладышами объемом 25 см³. Оксид молибдена (VI) в виде порошка помещался на дно вкладыша, к нему прибавлялся раствор HCl . После проведения эксперимента пенал закаливался воздухом и открывался. Закалочный раствор извлекался и сразу разбавлялся дистиллированной водой.

Эксперименты с растворами HCl при температурах от 250 до 350 °С проводились в кварцевых ампулах диаметром 5 мм. В них загружался кристаллический оксид молибдена (VI) в избытке и раствор HCl концентрацией от 1 до 5 М. После заполнения ампул их запаивали и помещали в автоклав. Коэффициент заполнения составлял приблизительно 0.5, что означало, что в условиях эксперимента присутствовала газовая фаза. Уходом HCl в газовую фазу пренебрегали. Для поддержания давления в автоклав заливалась дистиллированная вода. После извлечения автоклавов из печи, экспериментальные растворы в ампулах закаливали холодной водой. Потом ампулы распиливали с помощью алмазного надфиля, из них извлекали 0.1 мл раствора. Его разбавляли и в нем измеряли содержание растворенного молибдена.

Время установления равновесия в системе было определено с помощью серии кинетических опытов при 155 °С (рис. 1). Кинетическая серия показала, что равновесие устанавливается за 7 суток при данных условиях.

Для определения содержания молибдена в растворе был использован фотометрический роданидный метод (Лурье, 1984). Определение проводилось на спектрофотометре Portlab 501 Spectrophotometer при длине волны, равной 455 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Предел обнаружения составил 0.2 ppm Mo в растворе.

Термодинамические расчеты выполнены с использованием программного комплекса HCh . Результаты экспериментов обработаны в программе OptimA (Shvarov, 2015). Термодинамические данные для расчетов взяты из базы Unitherm. Для недиссоциированной $\text{HCl}_{(p-p)}$ термодинамические

Таблица 1. Растворимость MoO_3 в растворах HCl при температурах 100, 155 и 200 °С

№	m_{HCl} , моль/кг H_2O	c_{Mo} , ppm	m_{Mo} , моль/кг H_2O
$T = 100\text{ }^\circ\text{C}$			
1	1.046	1210	0.013
2	1.54	2280	0.024
3	2.05	5060	0.053
4	2.55	5910	0.062
5	3.00	9340	0.097
6	3.48	14200	0.148
7	3.94	21000	0.219
8	4.40	18600	0.193
9	4.85	18000	0.187
$T = 155\text{ }^\circ\text{C}$			
1	0.001	676	0.007
2	0.001	663	0.007
3	0.010	258	0.003
4	0.010	255	0.003
5	0.050	143	0.001
6	0.050	143	0.001
7	0.100	162	0.002
8	0.100	178	0.002
9	0.400	473	0.005
10	0.400	564	0.006
11	0.400	424	0.004
12	0.400	460	0.005
13	0.970	1260	0.013
14	0.970	1220	0.013
15	1.94	3380	0.035
16	1.94	6800	0.071
17	2.85	8880	0.093
18	2.85	18900	0.197
19	4.85	24200	0.252
$T = 200\text{ }^\circ\text{C}$			
1	0.541	1560	0.016
2	1.08	4200	0.044
3	1.60	19400	0.202
4	2.10	19000	0.198
5	2.62	22300	0.232
6	3.11	31500	0.329
7	3.69	27400	0.286
8	4.18	55200	0.576
9	4.34	50700	0.529
10	4.85	43000	0.448

характеристики рассчитывались по модели Акинфиева- Даймонда (Akinfiev, Diamond, 2003). Для растворенной молибденовой кислоты и продуктов ее диссоциации использовались термодинамические параметры из работы (Dadze et al., 2018). Коэффициенты активности заряженных водных частиц рассчитывались по уравнению Дебая-Хюккеля в 3 приближении в моляльной шкале:

$$\log \gamma = - \left(\frac{A \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}} \right) + \log(X_w) + b \cdot I,$$

где A и B – параметры Дебая-Хюккеля, z – заряд, a – размерный параметр, I – ионная сила, XW – молярная доля воды в растворе, b – коэффициент Сеченова (Helgeson, 1969).

РЕЗУЛЬТАТЫ

По значениям содержания молибдена в экспериментальных растворах (табл. 1 и табл. 2), были построены графики зависимости содержания молибдена в растворе от концентрации HCl в логарифмических координатах.

На рис. 2 показана зависимость содержания молибдена в растворе от концентрации HCl от 0.001 до 2.85 М при температуре 155 °С. При концентрациях HCl до 0.1 М растворимость $\text{MoO}_{3(\text{к})}$ уменьшается с ростом концентрации HCl . Это объясняется тем, что в таком растворе преобладает HMoO_4^- . Кроме того, в такой системе присутствует $\text{H}_2\text{MoO}_4^{\circ}(\text{p-p})$. Эти формы образуются согласно следующим реакциям:

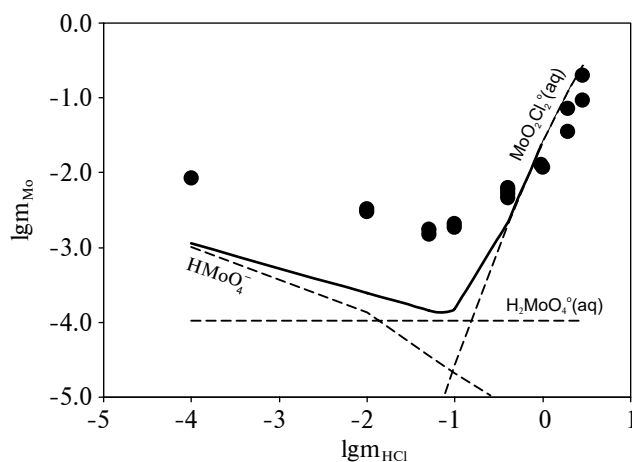
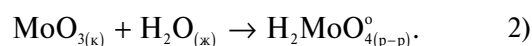
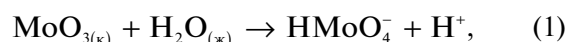


Рис. 2. Зависимость растворимости оксида молибдена (VI) от логарифма концентрации HCl при температуре 155 °С.

Таблица 2. Растворимость оксида молибдена (VI) в растворах HCl при температурах 250, 300 и 350 °С (эксперимент в кварцевых ампулах)

№	m_{HCl} , моль/кг H ₂ O	c_{Mo} , ppm	m_{Mo} , моль/кг H ₂ O
$T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$			
1	0.924	8314	0.087
2	1.296	7650	0.08
3	1.536	14970	0.156
4	1.900	11514	0.12
5	2.357	18145	0.189
6	2.737	35536	0.37
7	3.636	73242	0.763
8	4.850	100978	1.053
$T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$			
1	0.924	14756	0.154
2	1.296	16554	0.173
3	1.536	17339	0.181
4	1.900	26147	0.273
5	2.357	53192	0.554
6	2.737	51036	0.532
7	3.636	72316	0.754
8	4.850	112472	1.172
$T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$			
1	0.924	5505	0.057
2	1.900	40998	0.427
3	1.900	36651	0.382
4	2.737	50315	0.524
5	2.737	40125	0.418
6	3.636	78853	0.822
7	3.636	89500	0.933
8	4.850	117757	1.227
9	4.850	103732	1.081

Проведен расчет по физико-химическим данным из работы (Dadze et al., 2017). Результаты расчета показали более низкие значения растворимости. Вероятно, наши более высокие значения свидетельствуют о том, что в изучаемой системе помимо главной реакции образования H_2MoO_4^0 происходят более сложные взаимодействия. Эти побочные реакции можно объяснить склонностью молибдена к формированию поликислот, поэтому в растворах с низкой концентрацией HCl содержится не только H_2MoO_4^0 и продукты ее диссоциации, но и более сложные ионы, такие как $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$, $\text{HMo}_3\text{O}_{11}^{3-}$, $\text{HMo}_6\text{O}_{21}^{15-}$ и другие (Sasaki et al., 1959). Поэтому ре-

зультаты при низких концентрациях соляной кислоты не будут рассматриваться.

При моляльности HCl выше 0.1 растворимость оксида молибдена резко увеличивается (рис. 3). В логарифмических единицах наклон этой зависимости близок к 2, что отвечает стехиометрии растворенного соединения MoO_2Cl_2 .

Полученные данные обработаны в программе OptimA, которая позволила определить расчетные значения свободной энергии образования форм. Эта программа позволяет оптимизировать свободную энергию образования соединений в растворе для лучшего описания экспериментальных данных. Были заданы комплексы молибдена с разной стехиометрией. Наилучшее согласие с экспериментальными данными получено для комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$.

Следовательно, растворение оксида молибдена происходит по реакции:



$$K_3 = a_{\text{MoO}_2\text{Cl}_2} / a_{\text{HCl}}^2.$$

По свободным энергиям образования комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ для всех температур рассчитаны константы реакции (3), которые приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета термодинамических характеристик $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ при параметрах, отличных от экспериментальных, были рассчитаны константы реакции с использованием компонентов раствора, для которых параметры НКФ определены достаточно надежно:



$$K_4 = a_{\text{MoO}_2\text{Cl}_2} / a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{MoO}_4^{2-}}.$$

Зависимость константы реакции (4) была рассчитана по уравнению Брызгалина-Рыженко (Борисов, Шваров, 1992), имеющему всего один эмпирический коэффициент:

$$\frac{|z_i \cdot z_j|}{a}.$$

Использование уравнения Брызгалина-Рыженко не вполне корректно для подобных реакций, поскольку предложено было для учета электростатического взаимодействия между ионом металла и лигандами в комплексных соединениях. В данном случае его использование носит утилитарный характер. Как показывает опыт применения это-

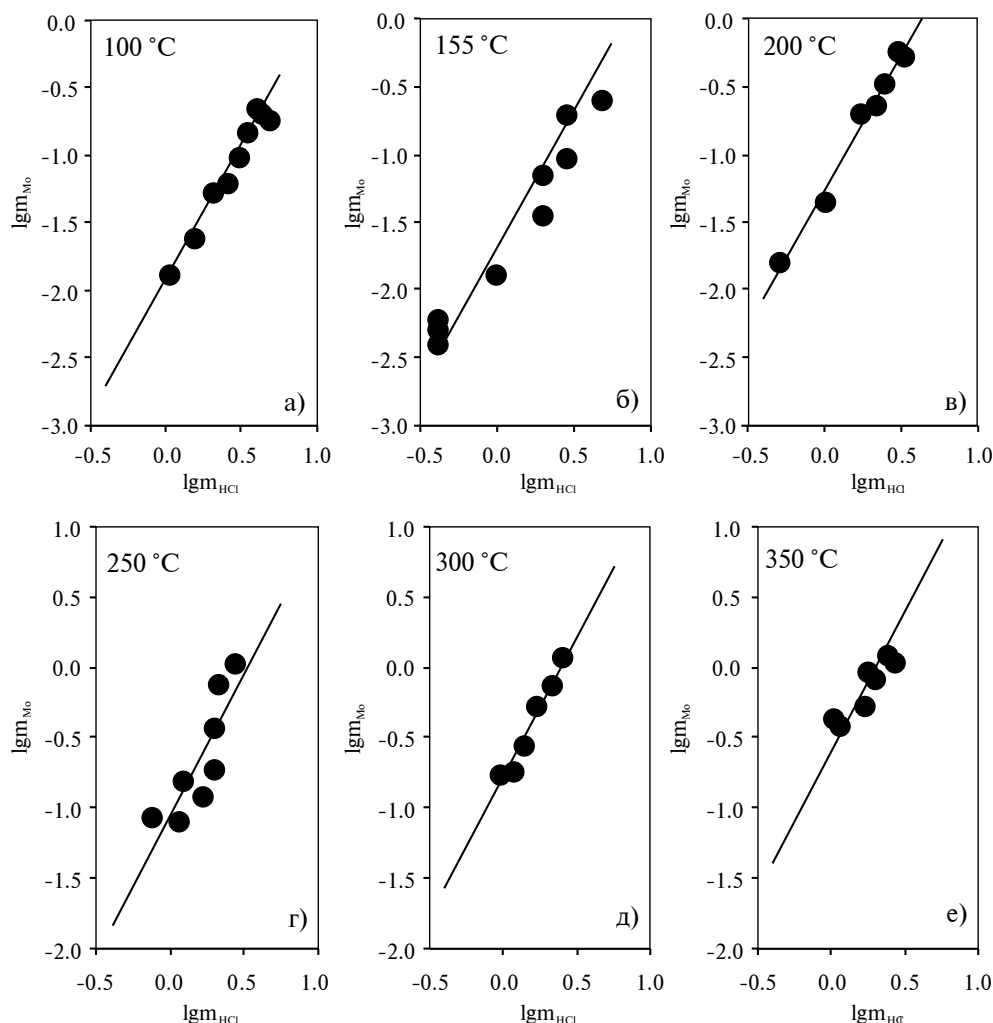


Рис. 3. Зависимость растворимости оксида молибдена (VI) от логарифма концентрации HCl при температуре от 100 до 350 °C.

Таблица 3. Значения $\lg K$ для реакции (3)

T эксперимента, °C	$\lg K$
100	1.07 ± 0.29
155	1.06 ± 0.49
200	1.74 ± 0.71
250	1.83 ± 0.47
300	1.50 ± 0.28
350	0.95 ± 0.57

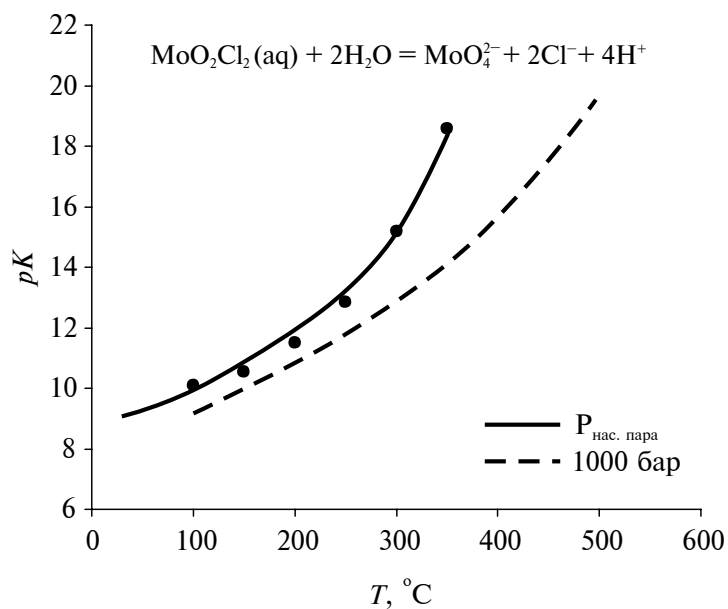
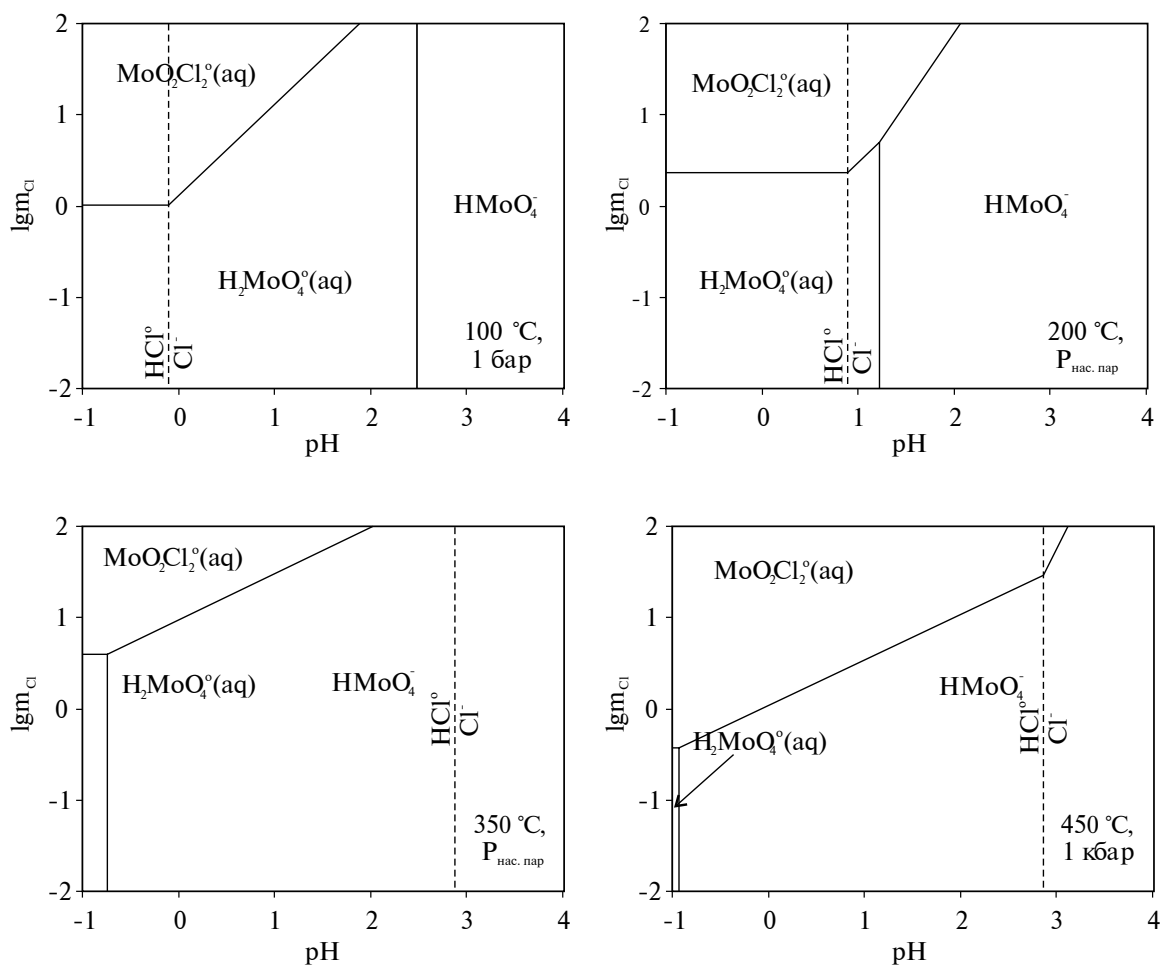
го уравнения, оно достаточно хорошо предсказывает изменение констант многих реакций в водных растворах и может использоваться при небольшом числе экспериментальных данных.

График зависимости константы K_4 от изменения температуры приведен на рис. 4. В этом случае коэффициент:

$$\frac{|z_i \cdot z_j|}{a}$$

получился равным 2.45. По константам равновесия реакции 3 была проведена экстраполяция для более высоких температур: 400 и 450 °C.

По результатам расчетов были построены диаграммы полей преобладания форм молибдена в растворе в системе $\text{MoO}_3\text{--H}_2\text{O--HCl}$ при заданных давлениях и температуре (рис. 5). Границы между полями преобладания форм молибдена были построены при условии равенства концентрации форм. Диаграммы показывают, что с увеличением температуры и давления поле преобладания комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ расширяется. С повышением температуры HCl становится слабее, а кислота $\text{H}_2\text{MoO}_{4(p-p)}^\circ$ становится сильнее, что непосредственно влияет на поле преобладания оксихлорида молибдена. И если при низком давлении и темпе-

Рис. 4. Зависимость K_4 от температуры при экстраполяции.Рис. 5. Диаграмма полей преобладания форм Мо (VI) в растворе HCl при T от 100 до 450 °C и P от 1 до 1000 бар.

ратуре оксихлорид молибдена (VI) может образовываться только при pH ниже 2, то при температуре 450 °C и давлении 1 кбар он существует уже при pH, равном 3. Такие условия соответствуют порфировым и грейзеновым системам. Поэтому мы предполагаем, что такое соединение, как $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ может играть важную роль в переносе молибдена в гидротермальных растворах при формировании порфировых и грейзеновых месторождений.

ВЫВОДЫ

В результате исследования были получены новые экспериментальные данные о растворимости оксида молибдена (VI) и определена форма нахождения молибдена (VI) в кислых гидротермальных растворах с содержанием хлорид-ионов. Выяснено, что оксихлорид $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ образуется при сильной кислотности среды и высокой концентрации хлоридов (более 0.1 М HCl).

Таким образом, полученные экспериментальные данные помогают получить представление о поведении соединений молибдена в растворе и их значении для гидротермальных процессов.

Авторы выражают благодарность научному редактору М.В. Мироненко и рецензентам за ценные замечания и предложения, способствующие улучшению статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисов М. В., Шваров Ю. В. (1992) Термодинамика геохимических процессов. М.: МГУ, 256 с.
- Карпов З. Г., Мохосоев М. В. (1993) Растворимость и свойства молибдена и вольфрама. Справочник. Новосибирск: ВО Наука, 504 с.
- Кудрин А. В. (1985) Экспериментальное исследование растворимости тугариновита MoO_2 в водных растворах при повышенных температурах. *Геохимия*. (6), 870–883.
- Кудрин А. В. (1989) Поведение молибдена в водных растворах хлоридов натрия и калия при температурах 300–450 °C. *Геохимия*. (1), 99–112.
- Лурье Ю. Ю. (1984) Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 448 с.
- Покалов В. Т. (1972) Генетические типы и поисковые критерии эндогенных месторождений молибдена. М.: Недра, 272 с.
- Рехарский В. И. (1973) Геохимия молибдена в эндогенных процессах. Академия наук СССР. М.: Наука, 303 с.
- Суворов А. В., Новиков Г. И., Добротин Р. Б., Тарасов А. В. (1964) Термодинамическое изучение оксихлоридов молибдена и вольфрама. *Химия редких элементов*. Ленинград: Изд-во Ленинград. ун-та, 26–32.
- Akinfiev N. N., Diamond L. W. (2003) Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **67**(4), 613–627.
- Borg, S., Liu, W., Etschmann, B., Tian, Y., Brugger, J. (2012) An XAS study of molybdenum speciation in hydrothermal chloride solutions from 25–385 °C and 600 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **92**, 292–307.
- Crea F., Stefano C., Irto A., Milea D., Pettignano A., Sammartano S. (2017) Modeling the acid-base properties of molybdate (VI) in different ionic media, ionic strengths and temperatures, by EDH, SIT and Pitzer equations. *Journal of Molecular Liquids*. **229**, 15–26.
- Dadze T. P., Kashirtseva G. A., Novikov M. P., Plyasunov A. V. (2017) Solubility of MoO_3 in acid solutions and vapor-liquid distribution of molybdic acid. *Fluid Phase Equilibria*. **440**, 64–76.
- Dadze T. P., Kashirtseva G. A., Novikov M. P., Plyasunov A. V. (2018) Solubility of calcium molybdate in aqueous solutions at 573 K and thermodynamics of monomer hydrolysis of Mo (VI) at elevated temperatures. *Monatsh Chem*. **149**, 261–282.
- Dadze T. P., Kashirtseva G. A., Novikov M. P., Plyasunov A. V. (2018) Solubility of MoO_3 in Aqueous Acid Chloride-Bearing Solutions at 573 K. *J. Chem. Eng. Data*. **63**, 1827–1832.
- Dement'ev I. A., Kozin A. O., Kondrat'ev Yu. V., Korol'kov D. V., Proyavkin A. A. (2007) Mononuclear, Polynuclear, and Cluster Complexes of Molybdenum and Their Reactions as Models of Biochemical Systems and Processes. *Russian Journal of General Chemistry*. **77**(5), 822–843.
- Gamsjäger H., Morishita M. (2015) Thermodynamic properties of molybdate ion: reaction cycles and experiments. *Pure Appl. Chem*. **87**(5), 461–476.
- Guo J., Zavalij P., Whittingham M. S. (1995) Metastable Hexagonal Molybdates: Hydrothermal Preparation, Structure, and Reactivity. *Journal of Solid State Chemistry*. **117**(2), 323–332.
- Helgeson H. C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*. **267**(7), 729–804.
- Minubayeva Z., Seward T. M. (2010) Molybdic acid ionisation under hydrothermal conditions to 300 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **74**, 4365–4374.
- Rempel K. U., Migdisov, A. A., Williams-Jones A. E. (2006) The solubility and speciation of molybdenum in water vapour at elevated temperatures and pressures: Implications for ore genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **70**, 687–696.
- Sasaki Y., Lindqvist I., Sillen L. G. (1959) On the first equilibrium steps in the acidification of the molybdate ion. *J. Inorg. Nuc. Chem*. **9**, 93–100.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE STABILITY OF $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^\circ$ (AQ) IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS AT 100-350 °C AND SATURATED VAPOR PRESSURE

A. A. Yakimenko*, A. Yu. Bychkov**

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991 Russia

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

***e-mail: bychkov@geol.msu.ru*

The solubility of crystalline MoO_3 in HCl solutions with variable concentration was investigated at 100, 155, 200, 250, 300, 350 °C and saturated vapour pressure. The results showed that MoO_3 solubility increases with HCl concentration. Using the OptimA program, Gibbs energies of MoO_2Cl_2 complex have been determined. The stability constants of MoO_2Cl_2 are calculated according to the reaction: $\text{MoO}_{3(c)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{MoO}_2\text{Cl}_{2(aq)}^\circ + \text{H}_2\text{O} (l)$. The pK values are 1.07 0.29; 1.06 0.49; 1.74 0.71; 1.83 0.47; 1.50 0.28; 0.95 0.57 at 100, 155, 200, 250, 300, 350 °C (saturated vapour pressure).

Keywords: Elements speciation, hydrothermal solutions, molybdenum, chloride complexes

УДК 550.426:550.89

ДЕСТИНЕЗИТ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

© 2024 г. Ю. Д. Гриценко^{а, б, *}, Л. П. Огородова^{а, **}, М. Ф. Вигасина^а,
Л. В. Мельчакова^а, Д. А. Ксенофонтов^а, С. К. Дедушенко^с

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,
Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

^сНИТУ МИСИС, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 06.06.2023 г.

После доработки 06.09.2023 г.

Принята к публикации 26.09.2023 г.

Исследован дестинезит состава $(\text{Fe}_{1.97}^{3+}\text{Al}_{0.02})(\text{PO}_4)_{0.99}(\text{SO}_4)_{0.90}(\text{OH})_{1.20} \cdot 5.97\text{H}_2\text{O}$ (Чехия) методами термического и электронно-зондового анализов, порошковой рентгенографии, ИК, КР и мессбауэровской спектроскопии. Методом калориметрии растворения в расплаве бората свинца $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ на микрокалориметре Кальве “Setaram” (Франция) определена энтальпия образования дестинезита $\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из элементов $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -4258 \pm 12 \text{ кДж/моль}$. Оценено значение его абсолютной энтропии $S^\circ(298.15 \text{ K}) = 462.0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$, рассчитаны энтропия образования $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K}) = -2054.4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ и энергия Гиббса образования из элементов $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = -3646 \text{ кДж/моль}$.

Ключевые слова: дестинезит, порошковая рентгенография, ИК спектроскопия, КР спектроскопия, термический анализ, мессбауэровская спектроскопия, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

DOI: 10.31857/S0016752524030054, **EDN:** KKFINF

ВВЕДЕНИЕ

Дестинезит – природный водный основной сульфатофосфат железа $\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IMA list of minerals). Дестинезит кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. *P* 1). Его кристаллическая структура (Peacor et al., 1999) состоит из бесконечных цепочек, в которых октаэдры $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$ имеют по одной общей вершине как с сульфатными, так и фосфатными тетраэдрами. Цепочки слабо связаны в слои водородными связями между гидроксильными и молекулами воды из октаэдров Fe^{3+} и ионами кислорода из SO_4 -тетраэдров. Слои цепочек чередуются со слоями молекул H_2O . Помимо дестинезита в природе существует и его аморфная модификация, называемая диадохитом.

Дестинезит является гипергенным вторичным минералом – продуктом сернокислотного выветривания сульфидо- и фосфатонесных пород. В природе дестинезит обнаружен в Южной Америке (Чили), в США, в европейских странах (Австрии, Венгрии, Германии, Италии, Испании, Чехии), Японии. На территории Арктической зоны России дестинезит найден в корках выветривания фосфат-содержащих сульфидоносных черных сланцев (Приполярный

Урал) и в нижневизейских черных сланцах Пай-Хоя (Югорский полуостров) (Иевлев, Ширяева, 1987; Швецова, Юдович, 1996; Юдович и др., 2020). Впервые в СССР дестинезит был открыт на Блявинском медно-колчеданном месторождении (Южный Урал) (Герман, 1956).

Сведения о физико-химических свойствах дестинезита ограничиваются результатами сравнительно небольшого числа работ. Рентгенографические исследования и определение параметров элементарной ячейки природных образцов выполнены в (Герман, 1956; Peacor et al., 1999; Ширяева, Модянова, 2000; Koszowska et al., 2005; Velasco et al., 2020), результаты ИК и КР спектроскопических исследований представлены в (Иевлев, Ширяева, 1987; Ширяева, Модянова, 2000; Koszowska et al., 2005; Frost, Palmer, 2011a; Chukanov, 2014; Trąbska et al., 2016). Данные по термическому разложению дестинезита приведены в (Герман, 1956; Иванова и др., 1974; Иевлев, Ширяева, 1987; Ширяева, Модянова, 2000; Frost, Palmer, 2011b; Velasco et al., 2020). В работе (Velasco et al., 2020) по результатам сканирующей калориметрии оценены термодинамические параметры дестинезита.

Определение термодинамических свойств минералов является одним из фундаментальных экспериментальных направлений в минералогии; наличие надежных термодинамических данных позволяет рассчитать поля устойчивости минеральных фаз и их парагенезисов. Настоящая работа продолжает физико-химические и термохимические исследования природных водных и гидроксилсодержащих фосфатов и сульфатов, образовавшихся в эндогенных условиях зоны гипергенеза.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования выполнены на образце дестинезита из карьера Высочаны (Прага, район Глоубетин, Чехия). Образец представлен однородными плотными скрытокристаллическими желтовато-серыми почковидными конкрециями размером 3 см в поперечнике.

Образец был изучен методами термического и электронно-зондового анализов, порошковой рентгенографии, ИК и КР спектроскопий, микрокалориметрии Кальве. Характеристики экспери-

ментальных установок и использованных методик приведены в (Гриценко и др., 2023а; Гриценко и др., 2023б), конкретные условия проведения исследований указаны под соответствующими рисунками.

При термохимическом исследовании, выполненном методом “сброса”, были измерены значения суммарного теплового эффекта [$H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ К})$], включающего приращение энтальпии дестинезита при 973 К и энтальпию его растворения при этой температуре.

Мессбауэровский спектрометр “MS1104Em” установлен на кафедре технологии материалов электроники НИТУ МИСИС; остальное использованное оборудование установлено на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Характеристика образца

Результаты исследования образца методом порошкового рентгендифракционного анализа (табл. 1) показали соответствие исследуемого вещества

Таблица 1. Данные порошковой рентгенографии изученного дестинезита

Исследованный образец			Дестинезит (ICDD 2013; № 00-042-1364)				
2 Θ , град.	d/n, Å	I/I0	d/n, Å	I/I0	hkl		
10.09	8.77	1000	8.766	850	0	1	0
			8.270	840	1	0	0
11.19	7.91	132	7.889	150	1	1	0
12.67	6.99	40	6.982	70	0	0	1
14.43	6.14	46	6.143	140	−1	−1	1
16.07	5.52	124	5.505	290	0	−1	1
16.39	5.41	68	5.402	150	0	1	1
17.53	5.06	202	5.054	220	−1	1	0
18.71	4.74	121	4.737	240	1	0	1
20.27	4.38	804	4.375	1000	0	2	0
21.75	4.09	396	4.083	690	−2	0	1
22.59	3.94	541	3.9298	970	−2	−2	1
23.77	3.74	73	3.7381	120	0	−2	1
24.35	3.66	100	3.6526	180	1	2	1
24.89	3.58	33	3.5818	90m	−1	0	2
25.51	3.49	107	3.4876	270	0	0	2
26.69	3.34	31	3.3356	40	−1	2	0
			3.2607	30	0	−1	2
27.75	3.21	242	3.2138	350	−2	1	1
			3.1985	170	2	0	1
28.53	3.13	100	3.1251	170	−1	2	1
28.95	3.08	186	3.0829	280m	2	2	1

Таблица 1. Окончание

Исследованный образец			Дестинезит (ICDD 2013; № 00-042-1364)				
2 Θ , град.	d/n, Å	I/I0	d/n, Å	I/I0	hkl		
			3.0829	m	−3	−2	1
			3.0622	220m	2	3	0
30.37	2.943	379	2.9416	800	1	0	2
30.63	2.919	305	2.9151	360	0	3	0
31.41	2.848	98	2.8444	140	−3	0	1
32.17	2.783	42	2.7790	80	1	3	1
32.97	2.717	61	2.7183	110	−3	−3	1
34.45	2.603	95	2.5998	150	2	3	1
35.49	2.530	36	2.5263	70m	−2	2	0
36.43	2.466	23	2.4670	30	3	2	1
37.21	2.416	56	2.4154	70	−1	0	3
37.57	2.394	32	2.3922	50m	−2	−1	3
37.93	2.372	27	2.3692	40	2	0	2
38.93	2.314	39	2.3125	70	2	2	2
			2.2745	70m	4	2	0
39.73	2.269	69	2.2665	90	1	−3	1
			2.2578	90m	0	−1	3
41.35	2.184	29	2.1819	70m	1	4	1
43.07	2.100	67	2.0987	100m	0	−4	1
43.55	2.078	66	2.0771	110m	0	4	1
44.29	2.045	32	2.0507	70	−4	v4	1
			2.0421	70	−4	0	2
			2.0048	110	−2	3	1
			1.9973	90	1	−1	3
46.99	1.934	20	1.9321	40	−2	−5	1
47.51	1.914	40	1.9155	30	4	3	1
			1.9110	50	−3	−5	1
48.69	1.870	45	1.8783	40m	1	5	0
			1.8679	90	−5	−2	2
50.59	1.804	24	1.8071	50	−5	−1	2
52.19	1.753	48	1.7516	70m	−1	−4	3
53.29	1.719	22	1.7192	30m	−1	4	2
53.97	1.699	33	1.6990	60m	−3	0	4
			1.6990	m	−5	−3	3
54.35	1.688	23	1.6844	50m	−3	−3	4
55.05	1.668	29	1.6683	50m	4	1	2
			1.6238	30	−2	3	3
56.85	1.620	11	1.6193	40	3	1	3
			1.6104	50m	0	2	4
57.83	1.595	24	1.5938	50	3	6	0
			1.5874	20m	−3	1	4
58.25	1.584	23	1.5840	40m	1	4	3

дестинезиту согласно базе данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 00-042-1364). Были определены параметры элементарной ячейки: $a = 9.573(3) \text{ \AA}$, $b = 9.739(4) \text{ \AA}$, $c = 7.329(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.78(3)^\circ$, $\beta = 108.006(18)^\circ$, $\gamma = 63.92(3)^\circ$, $V = 583.5(5) \text{ \AA}^3$, согласующиеся с результатами работы (Peacor et al., 1999) и параметрами, представленными в базе данных RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; карточка № R050631).

Спектр инфракрасного поглощения изученного минерала (рис. 1а) согласуется со спектром образца № P144 из Богемии, Чехия (Chukanov, 2014) и результатами исследований дестинезита из Бардзских гор, Зап. Судеты, Польша (Koszowska et al., 2005) и из Аржанто, Валлония, Бельгия (Frost, Palmer, 2011a). В высокочастотной области спектра, относящейся к валентным колебаниям связанных с катионами железа гидроксильных групп и ОН-групп молекул воды, зарегистрирована широкая полоса поглощения сложной формы, в профиле которой можно выделить несколько компонент с волновыми числами около 3542, 3440, 3331 и 3160 см^{-1} . Высокочастотная компонента может быть отнесена к валентным колебаниям не входящей в молекулы воды гидроксильной группы (Frost, Palmer, 2011a). Наличие в минерале воды в молекулярной форме подтверждается присутствием в спектре полос поглощения при 1640 см^{-1} с плечом при 1680 см^{-1} и значительно более слабой полосы при 1557 см^{-1} , которые соответствуют деформационным колебаниям. Наличие нескольких компонент полосы поглощения свидетельствует о присутствии молекул воды в нескольких структурных позициях (Koszowska et al., 2005; Frost, Palmer, 2011a). Широкая интенсивная полоса поглощения в интервале от 1180 до 900 см^{-1} , состоящая из пяти компонент, относится к валентным колебаниям тетраэдрических анионов $[\text{PO}_4]^{3-}$ и $[\text{SO}_4]^{2-}$. Полосы при 648, 608, 556 и 486 см^{-1} приписываются деформационным колебаниям этих анионов. Самая низкочастотная полоса поглощения с волновым числом 403 см^{-1} может являться решеточной модой или соответствовать трансляционным колебаниям катиона железа. Полоса поглощения при 849 см^{-1} соответствует либрационным колебаниям гидроксильной группы (Koszowska et al., 2005).

Спектр комбинационного рассеяния изученного дестинезита представлен на рис. 2. Для описания полученного спектра были использованы данные, представленные в работе (Koszowska et al., 2005). На фоне некоторого незначительного уровня люминесценции определяются линии комбинационного рассеяния слабой интенсивности, относящиеся к колебаниям молекул воды: 3350 и 3150 см^{-1} — валентные колебания связей О—Н

и 1644 см^{-1} — деформационные колебания Н—О—Н. Линия рассеяния средней интенсивности с частотой 1185 см^{-1} и слабоинтенсивная линия с частотой 1134 см^{-1} относятся к антисимметричным валентным колебаниям аниона $[\text{SO}_4]^{2-}$. Самая интенсивная линия спектра при 1051 см^{-1} соответствует антисимметричным валентным колебаниям аниона $[\text{PO}_4]^{3-}$. Дублет интенсивных линий с частотами 990 и 975 см^{-1} приписывается полносимметричным валентным колебаниям этих анионов. Линии средней интенсивности при 621 и 467 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям аниона $[\text{SO}_4]^{2-}$, а линия с частотой 553 и “плечо” при 444 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям аниона $[\text{PO}_4]^{3-}$. Серия линий с частотами меньше 400 см^{-1} связана с трансляционными колебаниями катиона Fe^{3+} и решеточными модами.

Мессбауэровский спектр образца дестинезита, полученный при комнатной температуре (рис. 3), представляет собой разрешенный уширенный асимметричный лоренцевый дублет ($\chi^2 = 2.4$) с изомерным сдвигом 0.41(1) $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$, квадрупольным расщеплением 0.21(1) $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$ и полными ширинами линий на половине их высот равными 0.32 $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$ и 0.30 $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$ (для левой и правой линий соответственно). Изомерный сдвиг соответствует обычно наблюдаемому в спектрах октаэдрических полиэдров катиона Fe^{3+} . Признаки присутствия в образце двухвалентного железа не наблюдаются.

Результаты изучения поведения дестинезита при нагревании до 1000 $^\circ\text{C}$ представлены на рис. 4. На ТГ и ДТГ кривых зафиксирован многоступенчатый процесс потери массы, начинающийся при 110 $^\circ\text{C}$ и заканчивающийся при 900 $^\circ\text{C}$. Полученные данные согласуются с результатами предшествующих работ (Герман, 1956; Иванова и др., 1974; Ширяева, Модянова, 2000; Frost, Palmer, 2011b; Velasco et al., 2020) с небольшим отличием в температурах этапов разложения дестинезита, связанным с различной скоростью нагрева образцов.

В температурном диапазоне 110–330 $^\circ\text{C}$ зарегистрирован двухэтапный процесс потери массы (23.0 %) с максимумами при 170 и 240 $^\circ\text{C}$. ИК спектр образца, нагретого до 170 $^\circ\text{C}$ (потеря массы около 8 %), показал уменьшение количества воды, удаление гидроксильной группы и разрушение кристаллической структуры дестинезита с образованием промежуточной аморфной фазы, которой соответствуют уширенные неразрешенные полосы поглощения в интервалах 500–650 см^{-1} и 800–1200 см^{-1} . При дальнейшем нагревании в интервале температур 330–600 $^\circ\text{C}$ с максимумом около 525 $^\circ\text{C}$ происходит дальнейшая дегидратация вещества, что подтверждается спектром ИК поглощения образца, нагретого до 600 $^\circ\text{C}$ (рис. 1в). При повышении температуры выше 600 $^\circ\text{C}$ начинается процесс де-

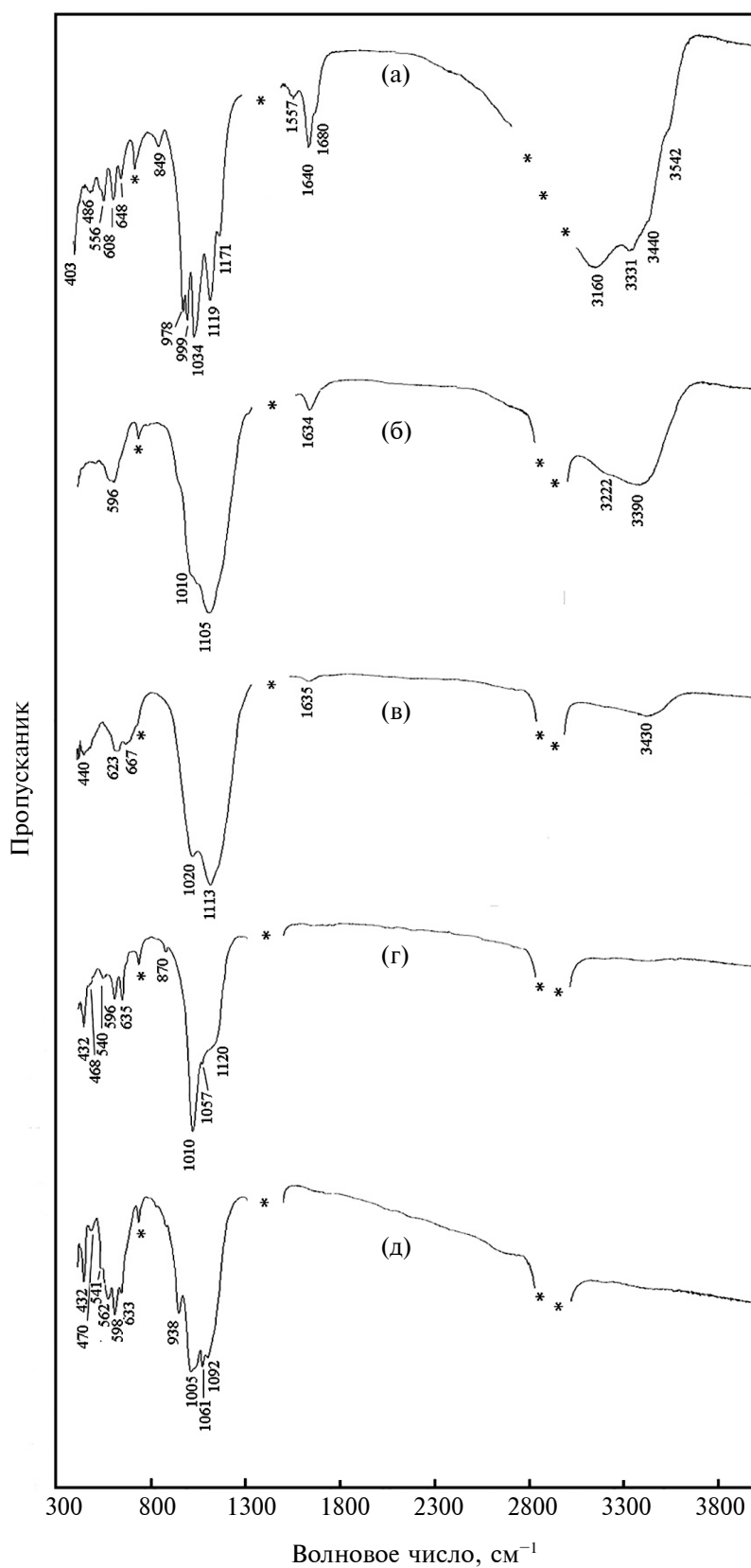


Рис. 1. Спектры инфракрасного поглощения изученного дестинезита (спектральное разрешение 2 см^{-1}): (а) — исходный образец, (б) — образец, нагретый до $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, (в) — до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, (г) — до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, (д) — до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$; * отмечены области полос вазелинового масла.

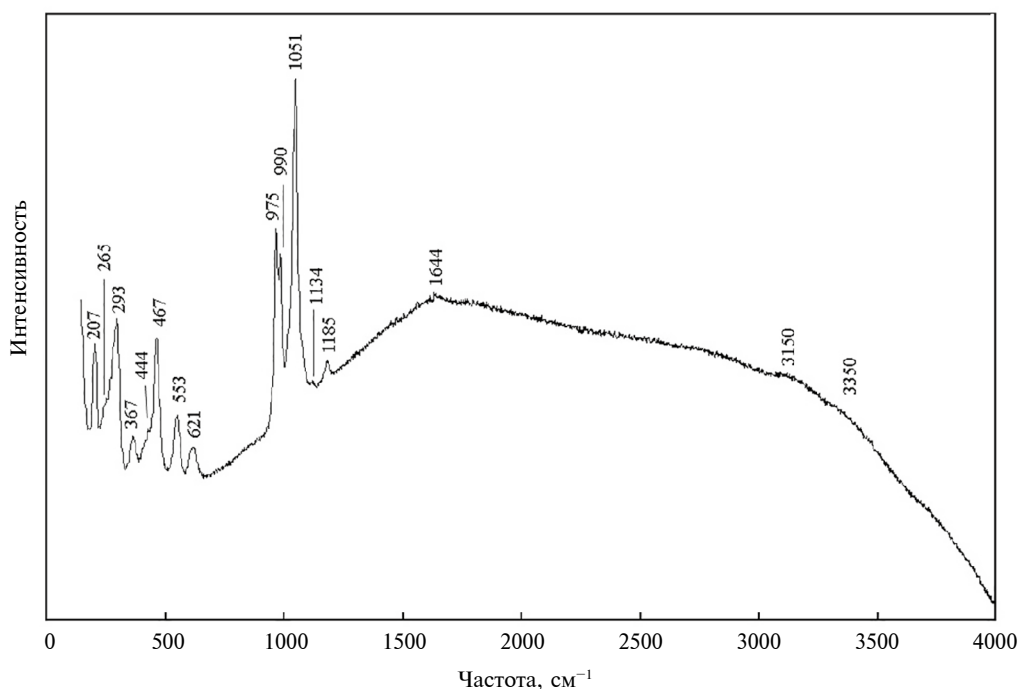


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния изученного дестинезита (выходная мощность лазерного луча — 13 мВт, диаметр фокального пятна — 20 мкм при увеличении 40^х, накопление сигнала осуществлялось в течение 1 с при усреднении по 100 экспозициям).

сульфатизации с максимумом при 755 °С; на спектре ИК поглощения образца, нагретого до 800 °С (рис. 1г), зафиксировано отсутствие воды и значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1120 см⁻¹, соответствующей аниону [SO₄]²⁻, при сохранении полос поглощения при 1057 и 1010 см⁻¹, относящихся к аниону [PO₄]³⁻. В спектре также отмечены полосы поглощения, указывающие на образование гематита (468 и 540 см⁻¹) (Farmer, 1974; Peng Wenshi, Liu Gaokui, 1982). При 900 °С процесс разложения дестинезита завершается, общая потеря массы в изученном диапазоне темпе-

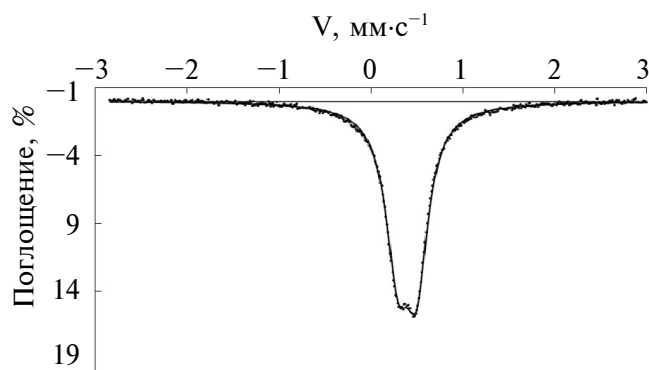


Рис. 3. Мессбауэровский спектр образца дестинезита при комнатной температуре (источник ⁵⁷Co/Rh, активность 0.16 ГБк).

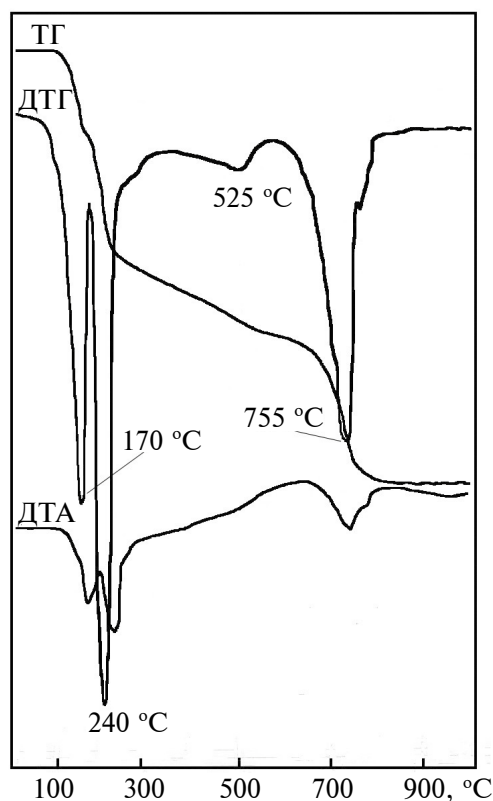


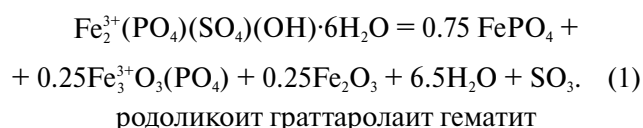
Рис. 4. Кривые нагревания изученного дестинезита (скорость нагревания 10 град./мин, масса образца 99.0 мг).

ратур составила 45.3 %. Спектр инфракрасного поглощения продукта разложения минерала (рис. 1д) отражает присутствие гематита (470 и 541 см⁻¹) и хорошо сформированной кристаллической фазы, относящейся к классу фосфатов. Рентгендифракционный спектр (табл. 2) зарегистрировал наличие трех фаз – гематита (карточка № 01-089-0597), родоликоита FePO₄ (карточка № 00-050-1635) и граттаролаита Fe₃³⁺O₃(PO₄) (карточка № 00-050-1634), диагностированных в соответствии с базой данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013).

На кривой ДТА зафиксированы три эндотермических эффекта, связанные с процессами дегидратации, дегидроксилирования и десульфатизации и один протяженный экзотермический эффект в интервале около 500–700 °С, который можно отнести к кристаллизации фосфатов и сульфата железа.

Полученные нами данные по фазовому составу продукта разложения согласуются с результатами рентгенографического изучения прогретого до 900 °С дестинезита, представленными в работе (Velasco et al., 2020). Однако, окислительно-восстановительная реакция, предложенная этими авторами для описания процесса разложения минерала, происходящего в потоке инертного азота с участием родоликоита, граттаролаита, гематита, диоксида серы и кислорода, представляется нам маловероятной.

Мы полагаем, что процесс термического разложения дестинезита может быть представлен уравнением с участием триоксида серы:



На основании результатов электронно-зондового микроанализа (средние значения из трех измерений) изученный минерал имеет следующий химический состав (мас. %): 0.03 Na₂O, 0.02 K₂O, 0.05 MgO, 0.25 Al₂O₃, 37.50 Fe₂O₃, 0.10 SiO₂, 17.09 SO₃, 16.72 P₂O₅, 28.2 H₂O. Содержание воды было рассчитано как разность общего количества летучих компонентов из данных термогравиметрии и содержания триоксида серы по данным электронно-зондового анализа.

С использованием результатов проведенных исследований была рассчитана кристаллохимическая формула изученного дестинезита на 6 зарядов: (Fe_{1.97}³⁺Al_{0.02})(PO₄)_{0.99}(SO₄)_{0.90}(OH)_{1.20}·5.97H₂O. Количество гидроксильных групп получено по балансу заряда. Формула соответствует теоретическому составу дестинезита Fe₂³⁺(PO₄)(SO₄)(OH)·6H₂O, на которую и были рассчитаны все полученные в настоящем

Таблица 2. Данные порошковой рентгенографии продуктов разложения дестинезита при нагревании до 900 °С

№	2Θ, град.	d/n, Å	I/I ₀	Минерал
1	18.19	4.88	156	C
2	20.33	4.37	189	B
3	21.75	4.09	18	B
4	22.17	4.01	19	C
5	24.15	3.69	81	D
6	25.81	3.45	977	B
7	26.69	3.34	4	A
8	28.85	3.09	1000	C
9	31.23	2.864	11	B
10	33.17	2.701	249	D
11	35.65	2.519	185	B,D
12	36.79	2.443	129	A,C
13	38.05	2.365	120	B
14	38.97	2.311	86	C
15	39.25	2.295	44	A,B,C,D
16	40.87	2.208	39	D
17	41.35	2.184	59	B
18	43.45	2.083	143	C,D
19	45.31	2.002	86	B,C
20	48.55	1.875	61	B
21	49.47	1.843	53	C,D
22	50.45	1.809	23	A
23	53.17	1.723	34	B
24	54.11	1.695	74	D
25	55.13	1.666	30	A,B,C
26	56.61	1.626	120	C
27	57.65	1.599	22	A,D
28	58.39	1.581	35	B
29	59.85	1.545	52	A,C
30	60.11	1.539	34	A,C
31	61.53	1.507	23	B,C
32	61.73	1.503	18	B,C
33	62.47	1.487	31	D
34	64.03	1.454	31	A,D
35	64.65	1.442	41	C
36	65.61	1.423	36	A,B
37	69.01	1.361	34	C

Примечания. А – кварц (внутренний стандарт); В – родоликоит FePO₄; С – граттаролаит Fe₃³⁺O₃(PO₄); D – гематит Fe₂O₃.

исследовании термодинамические константы минерала.

Термохимическое исследование

Среднее значение величины $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})]$ дестинезита из 8 экспериментов, проведенных на микрокалориметре Кальве, составило 1366.1 ± 14.5 Дж/г = 584.5 ± 6.2 кДж/моль ($M =$

= 427.83 г/моль), погрешности определены с вероятностью 95 %.

На основании полученных калориметрических данных и термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, по реакции (2) и уравнениям (3) и (4) была рассчитана энтальпия образования дестинезита теоретического состава из элементов.

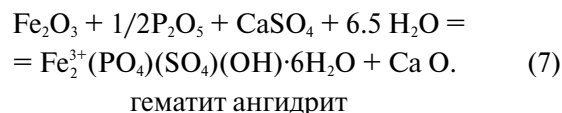
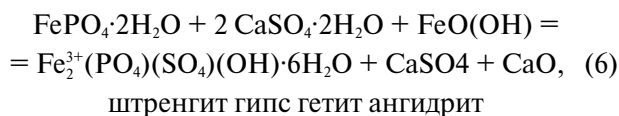
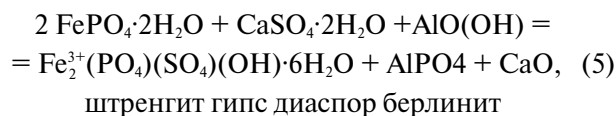


$$\Delta_{\text{р-ции(1)}} H^0(298.15\text{ K}) = \Delta H \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2 \Delta H \text{P}_2\text{O}_5 + \Delta H \text{CaSO}_4 + 13/3 \Delta H \text{Al}(\text{OH})_3 - \Delta H \text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \Delta_{\text{ц}} H \text{CaO} - 13/6 \Delta H \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (3)$$

$$\Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{дестинезита} = \Delta_{\text{р-ции(1)}} H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{P}_2\text{O}_5 + \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{CaSO}_4 + 13/3 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{Al}(\text{OH})_3 - \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{CaO} - 13/6 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (4)$$

где $\Delta H = [H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})]$ – термохимические данные для оксидов железа, фосфора, кальция и алюминия, а также сульфата кальция и гидроксида алюминия (табл. 3); $\Delta_f H^0(298.15\text{ K})$ – значения энтальпий образования из элементов компонентов реакции (1) (табл. 3), взятые из справочного издания (Robie, Hemingway, 1995). Получено следующее значение энтальпии образования дестинезита из элементов: -4258 ± 12 кДж/моль.

Необходимое для расчета величины энергии Гиббса образования дестинезита значение абсолютной энтропии было оценено с использованием справочных данных (Robie, Hemingway, 1995) на основании реакций (5), (6) и (7), $\Delta S^0(298.15\text{ K})$ которых принималось равным пренебрежимо малой величине.



Используя среднее из полученных по уравнениям (5), (6) и (7) значений $S^0(298.15\text{ K})$ (442.8, 473.8 и 469.4 Дж/(моль·К) соответственно), равное

Таблица 3. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования дестинезита (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298.15\text{ K})^a$
CaO(к.)	-21.78 ± 0.29^b	635.1 ± 0.9
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59^b	1675.7 ± 1.3
Fe ₂ O ₃ (гематит)	171.6 ± 1.9^c	826.2 ± 1.3
CaSO ₄ (ангидрит)	131.3 ± 1.6^d	1434.4 ± 4.2
Al(OH) ₃ (гипбсит)	172.6 ± 1.9^e	1293.1 ± 1.2
P ₂ O ₅ (к.)	$-326.48 \pm 1.21^*$	1504.9 ± 0.5

Примечания. ^a Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995).

^{b-д} 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 $\text{D}_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$: ^e (Киселева и др., 1979), ^а (Ogorodova et al., 2003), ^г (Киселева, 1976), ^д (Котельников и др., 2000).

^e По данным (Огородова и др., 2011).

* По данным (Ushakov et al., 2001).

Таблица 4. Термодинамические свойства дестинезита $\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные в настоящей работе^a

$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})^b$, кДж/моль	$S^\circ(298.15 \text{ K})^b$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})^c$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})^d$, кДж/моль
4258 ± 12	462.0	2054	3646

Примечания. ^a Погрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок.

^b Получено методом расплавной калориметрии растворения.

^c Оценено с использованием реакций (5), (6) и (7).

^d Рассчитано с использованием данных по $S^\circ(298.15 \text{ K})$ элементов, входящих в состав дестинезита (Robie, Hemingway, 1995).

^a Рассчитано по формуле $\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \cdot \Delta_f S^\circ$.

462.0 Дж/(моль·К), мы рассчитали величину $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K}) = -2054 \text{ Дж/(моль·К)}$. Основываясь на полученных данных по энтальпии и энтропии образования дестинезита, мы рассчитали энергию Гиббса образования дестинезита из элементов $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = -3646 \text{ кДж/моль}$.

Представленные в работе (Velasco et al., 2020) термодинамические константы дестинезита, которые сами авторы рассматривают как *оцененные* из данных сканирующей калориметрии ($\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -4051.7 \pm 4.3 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K}) = -1518 \pm 20.0 \text{ Дж/(моль·К)}$ и $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = -3598.9 \pm 7.1 \text{ кДж/моль}$), являются, на наш взгляд, очень грубой оценкой, поскольку, во-первых, расчет энтальпии образования и энтропии дестинезита авторы проводили с использованием окислительно-восстановительной реакции, которая, как было рассмотрено выше, представляется маловероятной в инертных условиях проведенного эксперимента; во-вторых, приведенная ими величина энтальпии образования дестинезита была отнесена к температуре 298.15 К несмотря на то, что тепловой эффект, сопровождающий процесс разложения минерала, был измерен в очень широком интервале температур от 50 до 900 °С; и последнее, при расчете авторы использовали справочные данные для энтальпий образования участников реакции при $T = 298.15 \text{ K}$, в том числе и для $\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$ (Velasco et al., 2020; табл. 4), однако вода при этой температуре находится в жидком состоянии (разница в энтальпии образования дестинезита составляет около 286 кДж/моль, в энергии Гиббса около 60 кДж/моль).

Таким образом, представленные нами данные по энтальпии образования дестинезита (табл. 4) являются первыми данными, полученными традиционным и проверенным методом калориметрии растворения, и могут быть рекомендованы для внесения в международную базу термодинамических данных для минералов, а также для моделирования процессов вторичного минералообразования при сернокислотном выветривании сульфидо- и фосфатосных пород в зоне гипергенеза.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Герман Л.Д. (1956) О дестинезите в зоне окисления колчеданного месторождения Блява на Южном Урале. *Записки Всесоюзного Минералогического Общества*. **85**, 574–577.
- 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 алюинококимбита. *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.
- Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. (1974) Термический анализ минералов и горных пород. Ленинград: Недра, 400 с.
- Иевлев А.Л., Ширяева Л.Л. (1987) Дестинезит Пай-Хоя. *Труды Института геологии Коми НЦ УрО АН СССР*. **58**, 88–92.
- Киселева И.А. (1976) Термодинамические свойства и устойчивость пиропа. *Геохимия*. (6), 845–854.
- 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.
- Котельников А.Р., Кабалов Ю.К., Зезюля Т.Н., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. (2000) Экспериментальное изучение твердого раствора целестин-барит. *Геохимия*. (12), 1286–1293.
- Kotel'nikov A. R., Kabalov Yu K., Zezyulya T. N., Mel'chakova L. V., Ogorodova L. P. (2000) Experimental study of celestine-barite solid solution. *Geochem. Int.* **38**(12), 1181–1187.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита. *Журнал Физической Химии*. (9), 1609–1611.
- Швецова И.В., Юдович Я.Э. (1996) Находка дестинезита на Приполярном Урале. *Труды Института геологии Коми НЦ УрО РАН*. **90**, 90–93.
- Ширяева Л.Л., Модянова Г.Н. (2000) Анализ термической деструкции минералов с двойными комплексными анионами на примере дестинезита. *Труды Института геологии Коми НЦ УрО Российской АН*. **106**, 125–138.

- Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Рыбина Н. В. (2020) Геохимия фосфора Сыктывкар: Геопринт, 511 с.
- Chukanov N. V. (2014) *Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library*. Springer Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 1726 p.
- Farmer V. C. (1974) *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society 41, Queen's Gate London SW7 5HR, 538 p.
- Frost R., Palmer S. (2011a) Raman spectroscopic study of the minerals diadochite and destinezite $\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Implications for soil science. *J. Raman Spectrosc.* **42**(7), 1589–1595.
- Frost R., Palmer S. (2011b) Thermal stability of the soil minerals destinezite and diadochite $\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Implications for soils in bush fires. *Thermochim. Acta.* **521**, 121–124.
- IMA list of minerals. [http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_\(2021-11\).pdf](http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_(2021-11).pdf).
- Koszowska E., Wesełucha-Birczyńska A., Borzęcka-Prokop B., Porębska E. (2004) Micro and FT-Raman characterization of destinezite. *J. Mol. Struct.* **744**–**747**, 845–854.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Kiseleva I. A., Belitsky I. A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta.* **403**, 251–256.
- Peacor D. R., Rouse R. C., Coskren T. D., Essene E. J. (1999) Destinezite (“diadochite”), its crystal structure and role as a soil mineral at Alum Cave Bluff, Tennessee. *Clays and Clay Minerals.* **47**, 1–11.
- Peng Wenshi, Liu Gaokui (1982) *Infrared spectra of minerals*. Beijing: Science, 473 p.
- Robie R. A., Hemingway B. S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures. U. S. Geol. Surv. Bull. **2131**, 461 p.
- Trąbska J., Wesełucha-Birczyńska A., Trybalska B., Przybyła M., Byrska-Fudali M. (2016) Raman microspectroscopy and SEM/EDS in the investigation of white and red painting from Celtic pottery from a Modlniczka site in Poland. *Vib. Spectrosc.* **86**, 233–243.
- Ushakov S. V., Helean K. V., Navronsky A., Boatner L. A. (2001) Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *J. Mater. Res.* **16**(9), 2623–2633.
- Velasco F., de la Pinta N., Tornos F., Briezowski T., Larrañaga A. (2020) The relationship of destinezite to the acid sulfate alteration at the El Laco magnetite deposit 104 Chile. *Am. Mineral.* **105**, 860–872.

DESTINEZITE: PHYSICOCHEMICAL AND CALORIMETRIC STUDY

Yu. D. Gritsenko^{a, b, *}, L. P. Ogorodova^{a, **}, M. F. Vigasina^a, L. V. Melchakova^a,
D. A. Ksenofontov^a, S. K. Dedushenko^c

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

^bFersman Mineralogical Museum, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr., 4, Moscow, 119692 Russia

^cNUST MISIS, Leninsky pr., 4, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Destinezite ($\text{Fe}_{1.97}^{3+}\text{Al}_{0.02}$)(PO_4)_{0.99}(SO_4)_{0.90}(OH)_{1.20}·5.97H₂O (Czech Republic) has been studied by thermal and electron-microprobe analyses, X-ray powder diffraction, IR, Raman, and Mössbauer spectroscopy. The enthalpy of formation of destinezite $\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from the elements $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -4258 \pm 12 \text{ kJ/mol}$ was determined by the method of solution calorimetry in melt lead borate $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ on a Calvet microcalorimeter Setaram (France). The value of its absolute entropy $S^\circ(298.15 \text{ K}) = 462.0 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ was estimated, the entropy of formation $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K}) = -2054 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ and the Gibbs energy of formation from the elements $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = -3646 \text{ kJ/mol}$.

Keywords: destinezite, X-ray powder diffraction, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, thermal analysis, Mössbauer spectroscopy, Calve microcalorimetry, enthalpy, entropy, Gibbs energy

УДК 550.4:(552.54+552.52):551.782.11(477.75)

ЛИТО-, МИНЕРАЛО- И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СПЕЦИФИКА ФОРМИРОВАНИЯ НИЖНЕМЭОТИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИРОДНОГО ЗАПОВЕДНИКА “КАЗАНТИПСКИЙ”, КРЫМ

© 2024 г. А. И. Антошкина^а*, Л. В. Леонова^б, О. В. Валяева^а**,
Ю. С. Симакова^а

^аИнститут геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

^бИнститут геологии и геохимии ФГУН УрО РАН, ул. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: Antoshkina@geo.komisc.ru

**e-mail: valyaeva@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 16.08.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 15.11.2023 г.

В статье представлены результаты изучения карбонатных и сульфатно-карбонатно-глинистых пород нижнего мэотиса в разрезах бухт мыса Казантип комплексом аналитических методов. Установлено, что наибольшим варьированием химического, битуминологического, фазового и изотопного состава углерода характеризуются карбонатно-глинистые и глинистые породы основания разреза. Доказано, что исходное ОВ накапливалось, в основном, в восстановительных условиях, но имеет некоторые вариации в своем составе; характеризуется низкой степенью его катагенетического преобразования, что говорит о сохранении первичного изотопного состава. Выявлен разнообразный фазовый состав глинистой фракции — диоктаэдрический иллит, каолинит, хлорит, глауконит и слабоупорядоченные смешанослойные образования типа иллит/сметит с различным соотношением иллитовой и сметитовой компоненты и варьирующей степенью упорядоченности. Моделирование их дифракционных профилей показало, что иллит/сметитовая структура может свидетельствовать о значительных глубинах мобилизации осадков грязевыми вулканами. Установлено, что изотопный состав $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ колеблется в широких пределах от -33.72 до -19.27 ‰ при моде $-22.1...-24.93$ ‰. Изотопное облегчение $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ниже -25.6 ‰ может быть связано с входжением в ОВ изотопно-легкой массы метанооксилирующих бактерий. Выявлено, что вариации кривых изотопного состава $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ и $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ исследованных пород по разрезу редко характеризуются однонаправленными (положительными и отрицательными) вариациями и имеют разные тенденции по разрезу. Направленность кривой изотопного состава $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ с некоторыми вариациями имеет выраженную тенденцию к утяжелению вверх, тогда как изотопные значения $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ — на облегчение. Полученные результаты доказывают, что выявленные вариации состава ОВ и изотопии углерода в разрезах нижнего мэотиса мыса Казантип отражают колебания в условиях седиментации температуры, солёности, ингрессии пресных вод, колебания биопродуктивности и влияние локальных газифлюидных высачиваний. Предлагается использовать такие акцессорные минералы как циркон, монацит, ильменит в качестве индикатора грязевого палеовулканизма.

Ключевые слова: геохимия органическая и изотопная, карбонаты, глинистые породы, нижний мэотис, Казантип, Керченский п-ов

DOI: 10.31857/S0016752524030066, EDN: KKDPGD

ВВЕДЕНИЕ

Проводимые нами ранее исследования отложений природного заповедника Казантипский были направлены на установление их возраста и изучение карбонатных корковых обрастаний мшанковых биогермов, принимавшиеся предшественниками за строматолиты, а затем выявленных локальных минибиогермов и “газовых пузырей” со скоплениями мшанок хорошей сохранности (Антошкина и др., 2017, 2020, 2022; Леонова и др., 2020, 2022). Было

выявлено, что прочность каркаса мшанковых построек обусловлена синседиментационным биоиндуцированным цементом вокруг мшанок и корками на поверхности биогермов. В составе корок и моллюсково-полихетовых минибиогермах были установлены бактериоморфные структуры, минерализованные биопленки, гликокаликс, фрамбoidalный пирит, высоко-Mn кальцит (кутногорит), битум, Mg-кальцит, арагонит, доломит и другие аутигенные минералы, не характерные для обычных осадочных пород. Последующими исследованиями

были установлены вторичные диапиры, которые запечатлели признаки неотектонической активности (Антошкина и др., 2022). Приуроченность карбонатных корок к соленым водам, формирование мшанковых бактериолитов и локальность их образования позволили предположить проявление в мелководном морском бассейне придонных холодных газофлюидных высачиваний. Нами были показаны свидетельства формирования мшанковых известняков на склонах грязевулканического диапира, активная деятельность которого сопровождалась холодными газофлюидными высачиваниями (Антошкина и др., 2022). Мшанковый биогермный комплекс, вероятнее всего, был пригидротермальным оазисом, а не кольцевым рифом или атоллом, как полагали многочисленные исследователи, изучавшие неогеновые разрезы Керченско-Таманского региона, начиная с работ Н.И. Андрусова (1909) до современных (Симонов, Брянцева, 2018 и др.). Область разгрузки восходящих газофлюидных высачиваний была связана с разломами на склонах потухшего грязевого вулкана Казантип, возникшими при проявлении неогеновых орогенных процессов в Азовско-Черноморской грязевулканической области. Важно отметить, что грязевые вулканы представляют собой очень динамичные водонапорные системы, особенностью которых является наличие газовой фазы (преимущественно метановой) на глубине в отличие от источников с обособлением газовой фазы в приповерхностных условиях или непосредственно при разгрузке (Крылов и др., 2008; Крылов, Логвина, 2012). При этом грязевые вулканы – довольно экзотичная геохимическая система, в которой происходит своеобразное перераспределение химических элементов между различными фазами грязевулканического вещества в условиях реакции с морской водой придонного слоя, если разгрузка происходила на дно акватории (Никитенко, Ершов, 2021). Проявления грязевого вулканизма отмечались с кембрия, но распознать реликты древних грязевых вулканов непросто, так как четкие критерии их идентификации отсутствуют (Сокол, Кох, 2010). К тому же, грязевые вулканы в основном сосредоточены на площадях, где происходила или сейчас происходит генерация углеводородных газов и нефти (Холодов, 2002; Korf, 2002; Преснов и др., 2020).

Задача наших исследований: используя новые данные и аналитические методы, получить дополнительные доказательства по нижнемэотическому комплексу карбонатных, сульфатно-карбонатно-глинистых пород и ассоциировавшихся с ними необычных карбонатных тел как активизировавшегося древнего грязевого вулкана Казантип с целью выработки диагностических признаков для поисков ископаемых аналогов.

В статье представлены результаты комплексного изучения, позволяющие подтвердить, что специфика изучаемого комплекса обусловлена влиянием высачиваний грязевого вулкана на обстановки седиментации.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ ОБЪЕКТА ИЗУЧЕНИЯ

Природный заповедник “Казантипский” представляет собой кольцевую прерывистую скалистую гряду из серии мшанковых биогермов, обрамляющую котловину мыса Казантип на Азовском побережье Керченского п-ова (рис. 1). Из крупных геологических структур Керченско-Таманский поперечный прогиб выделяется приуроченностью к нему одноименной грязевулканической области в зоне накопления мощных плиоцен-четвертичных осадочных толщ Индоло-Кубанского предгорного прогиба. Из них ~4 км мощности составляют глубоководные глинистые отложения олигоцена–нижнего миоцена, формировавшиеся в опресненном застойном бассейне и известные как майкопская серия, которая имеет региональное распространение на Кавказе, в Предкавказье и на Крымском полуострове (Попов и др., 2010). Шельфовые области этого бассейна охватывали акваторию Азова и равнинного Крыма. Области сноса материала для последних, исходя из анализа данных литологии, геохимии и палеогеографии кайнозойских отложений (Недумов, 1993), могли быть в основной территории юга Русской плиты. Формирование складчатости на Керченском полуострове началось в среднем миоцене и сопровождалось интенсивным диапиризмом и возникновением грязевых вулканов на сводах крупных антиклинальных складок. На северо-востоке полуострова прослежены 4 субширотные антиклинальные зоны, сложенные неогеновыми осадками (средний миоцен, сармат и мэотис верхнего миоцена). Диапировые внедрения глин майкопской серии прорывают ядра большинства антиклинальных складок, к которым часто приурочены грязевые вулканы. Сейсмической разведкой (метод отраженных волн) было установлено, что подстилающие майкопскую толщу породы эоценового и более древнего возраста не участвуют в диапиризме, а смяты в пологие антиклинальные складки, в осевой части часто нарушенные разломами (Пустильников, Чекунов, 1969; Овсяченко и др., 2015).

Скальная гряда вокруг центральной котловины мыса Казантип сложена в верхней части массивными мшанковыми биогермными и массивно-плитчатыми биокластовыми известняками, залегающими на слоистой толще сульфатно-карбонатно-глинистых пород. Мыс Казантип, по данным предыдущих исследователей (Лычагин, 1952; Муратов, 1973; Клюкин, 2006 и др.), в тектоническом



Рис. 1. Геологическое строение Керченского п-ова и местоположение мыса Казантип (а–б). Скальная гряда заповедника, расположение и прибрежный вид изучаемых бухт: Сенькина, правый борт (v), Широкая, правый борт (г) и левый борт (д) и Шарабай, правый борт (е) на мысе Казантип, Азовское побережье Керченского п-ова. Белая стрелка на (д) показывает вторичный диапир. Условные обозначения: (а) отложения: 1 – четвертичные, 2 – плиоцен-верхнемиоценовые, 3 – среднемиоценовые, 4 – олигоцен-нижнемиоценовые (по: Шнюков и др., 1986).

плане представляет собой Мысовую (Казантипскую) брахиантиклиналь, являющуюся криптоди-апировой складкой с ядром нагнетания из сильно перемятых, раздробленных и перетертых глин майкопской серии. Материалы бурения подтверждают проявление глиняного диапиризма и активного продолжения формирования Мысовой антиклинали (Клюкин, 2006). При изучении разрезов естественных выходов и скважин в котловине он установил, что в основании разреза мыса Казантип залегают мощные (4–5 км) олигоцен-нижнемиоценовые глины майкопской серии, перекрытые среднемиоценовыми глинами (0.2 км) с прослоями алевролитов, песчаников, мергелей и известняков. Верхнемиоценовые отложения (0.3–0.5 км) включают сарматскую толщу сланцеватых загипсованных глин с тонкими и редкими прослоями мергелей, известняков, песчаников и конгломератов. Эти породы на поверхности не обнажаются, хотя присутствуют в других разрезах по азовскому побережью Керченского п-ова (Вернигорова, Рябоконь, 2018). Мэотические мощные мшанковые биогермные известняки, известняки-ракушечники, мергели и глины. На коренных породах несогласно лежат маломощные морские и континентальные отложения четвертичной системы. Проведенные нами ранее исследования мшанковых биогермных и биокластовых известняков и подстилающей их маломощной толщи сульфатно-карбонатно-глинистых отложений Казантипского заповедника доказали их раннемэотический возраст (Антошкина и др., 2022).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Материалом для исследований были образцы нижнемэотических карбонатных и сульфатно-карбонатно-глинистых пород разрезов бухт Шарабай, Широкая и Сенькина. Для решения поставленной задачи и получения новой информации о характеристике исследованных пород был использован более широкий комплекс аналитических методов: химических, рентгеновской дифрактометрии, газовой хроматографии, изотопии углерода и серы, электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией и шлихового анализа.

Химический состав пород определялся рациональным количественным химическим анализом (Кривицкая, Смахов, 1981) карбонатного материала породы (из солянокислой вытяжки) с обязательным определением CO_2 и нерастворимого остатка (Н.О.). Нормативно-минеральный состав пород рассчитывался согласно рекомендуемой классификации смешанных карбонатных пород (Шванов и др., 1998) для анализа общей картины химического состава внешне однообразных пород.

Содержание органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) в нерастворимом остатке породы (НОП) выполнялось по методу ВНИГРИ (Успенский и др., 1986) в концентрированной соляной кислоте. Результаты определения пересчитывались на исходную породу. Для количественного анализа $\text{C}_{\text{орг}}$ использовался анализатор на углерод и серу (МЕТАВАК CS-30). В качестве стандарта применялась глюкоза.

Выделение хлороформенного битумоида А (ХБА) проводилось путем 40-часовой экстракции растертой породы в аппарате Сокслета. Элементарная сера удалялась из экстракта добавлением в приемник губчатой меди. Разделение ХБА на фракции осуществлялось методом колоночной хроматографии на силикагеле (Fluka) с 10 % AgNO_3 . В качестве элюэнта использовали н-гексан. Анализ нормальных и изопреноидных алканов насыщенной фракции битумоидов выполнен методом газовой хроматографии (ГХ) на хроматографе Кристалл-2000М (капиллярная колонка DB-5, 30 м $\times$ 0.32 мм $\times$ 0.25 мкм). Температура программировалась от 110 до 300 °С, со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора и детектора 300 °С.

Фазовый состав глинистой фракции определялся в ориентированных и разориентированных препаратах, подвергнутых стандартным диагностическим обработкам, на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni фильтр, 30 kV, 20 mA). Моделирование дифракционных профилей глинистой фракции выполнены с применением как воздушно-сухих образцов, так и образцов, насыщенных этиленгликолем с помощью программы Sybilla (Shevron®).

Измерения изотопного состава углерода ($^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ и $^{13}\text{C}_{\text{org}}$) проведено в режиме непрерывного потока гелия (CF-IRMS) на аналитическом комплексе, включающем в себя элементный анализатор Flash EA 1112, соединенный через газовый коммутатор ConFlo IV с масс-спектрометром Delta V Advantage (фирма Thermo Fisher Scientific). Значения изотопного состава углерода даны в промилле относительно стандарта PDB. Ошибка измерения составляет ± 0.1 ‰ (1 σ).

Изотопный состав серы в гипсах определялся на масс-спектрометре Delta^{Plus} Advantage (Thermo Finnigan), сопряженном с элементным анализатором (EA) Flash1112 интерфейсом Con Flo III. Использовалась методика (Giesemann et al., 1994; Grassineau et al., 2001). При измерениях серы использовался стандарт IAEA-S-1. Ошибка измерений в серии не превышает 0.11 ‰, VCDT.

Диагностика фоссилизированных биопленок и аутигенных минералов осуществлялась сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) (JSM-6390LV JEOL) с ЭДС-спектрометром (INCA Energy 450 X-max 80) с углеродным напылением.

При шлиховом анализе в процессе промывки проб после удаления глинистой компоненты выделялись следующие фракции: несортированный остаток, легкая немагнитная, тяжелая магнитная и электромагнитная, тяжелая немагнитная. Фракции также изучались методом сканирующей электронной микроскопии с ЭДС-спектрометром.

Аналитические исследования проводились в Центре коллективного пользования (ЦКП) “Геонаука” Института геологии ФИЦ Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар, в ЦКП “Геоаналитик” Института геологии и геохимии ФГБУ УрО РАН, г. Екатеринбург, изотопные исследования серы выполнены в Институте минералогии УрО РАН (г. Миасс).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав нижнемэотических пород

Изученный разрез нижнего мэотиса расположен в трех бухтах (рис. 1): Шарабай (правый борт, нижняя часть разреза: сульфатно-карбонатно-глинистые породы – 13 м + массивные мшанковые известняки – от 0.70 до 4.4 м), Широкая (левый борт, нижняя часть разреза: сульфатно-карбонатно-глинистые породы – до 7 м + правый борт, средняя часть разреза мшанковых известняков – до 30 м), Сенькина (правый борт, верхняя часть разреза составляет от 13 до 27 м в сторону моря). Полученные данные карбонатного анализа показали следующее (табл. 1). Карбонатно-глинистые и глинистые породы в бухте Шарабай, представляющие низы разреза, характеризуются наиболее широкими вариациями химического и нормативно-минерального состава и подразделяются на шесть типов (в скобках частоты встречаемости, %): известняки доломитистые и доломитовые (33.4); известняки глинистые доломитистые и доломитовые (16.7); известняки глинистые (16.7); доломиты глинистые известковые (5.5); мергели глинистые известковисто-доломитовые (5.5); глины (22.2). В бухте Широкой обособляются три типа пород: известняки доломитистые (53.8), известняки доломитовые (38.5) и известняки глинистые (7.7). Породы в бухте Сенькина завершают разрез нижнего мэотиса, характеризуясь неравномерной примесью терригенного материала: известняки доломитовые, доломиты известковистые, известняки глинистые и мергели доломитистые.

В нерастворимой части проанализированных пород микроскопически установлены обломочный и аутигенный кварц, халцедон, полевые шпаты (чаще всего ортоклаз), мусковит, хлорит, галит, гипс, углеродное вещество, барит по органическим остаткам и оксигидроксиды железа. Выявленная во всех карбонатах примесь биогенного слабо окристаллизованного апатита, подтвержденная рентгенофазовым анализом, составляет 0.2–1.2 %. Показа-

но осаждение апатита в морской среде в присутствии бактерий, содержащих органические фосфатные соединения (Allison, 1988; Ушатинская, 2022). Также в образцах отмечается присутствие костного детрита, установленного методами аналитической СЭМ. Полученные результаты нормативно-минерального состава пород свидетельствуют не только о фактически постоянном присутствии доломитового компонента в известняках: от известняка доломитистого, доломитового до доломита известковистого, но и о значительной их глинистости, вплоть до мергелей известковистых и доломитистых. Высокое содержание $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ в известняках можно объяснить спецификой бассейна осадконакопления в раннем мэотисе: 1) эвапоритизацией при падении уровня моря в связи с похолоданием и возможным повышением солёности, так как бассейн седиментации в раннем мэотисе был мелководным и полуизолированным; 2) дополнительным источником поступлением магния могли служить грязевулканические воды. Известно, что Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} типичны для химического состава грязевулканических вод Азовско-Черноморской области. Как ранее нами было установлено (Антошкина и др., 2022), в фоссилизированных биопленках корковых обрастаний и в самих мшанковых известняках присутствуют аутигенные высоко-Mg кальцит, галит, барит, гипс. Распространение доломитовых разновидностей известняков вполне вероятно и определило эндемичное и довольно бедное в видовом отношении сообщество органических остатков в отложениях нижнего мэотиса на Казантипе (Антошкина и др., 2022). В разрезах Таманского п-ова верхнемэотические биогермные известняки характеризуются разнообразными и богатыми комплексами фауны и флоры (Куличенко, 1971; Гончарова, Ростовцева, 2011; Popov et al., 2016 и др.).

Литолого-минералогическая специфика

В бухтах Шарабай (правый борт) и Широкой (левый борт) основанием разрезов нижнего мэотиса являются сульфатно-карбонатно-глинистые и глинистые отложения (рис. 1г, д). Как показал шлиховой анализ глинистых пород, некоторые слои обогащены цирконом, другие – ильменитом и рутилом. Повсеместно встречаются галит и монацит. Диагностика минералов осуществлялась рентгено-спектральным микрозондовым методом (рис. 2). Особенно распространен барит, наблюдающийся в виде отдельных скоплений микрокристаллов, звездчатых агрегатов (рис. 2и–к), а также гипс в виде мелких гипсовых “роз” (рис. 2ж–з). В костных остатках барит часто образует биоморфозы в полостях раковин моллюсков.

Принято считать, что барит в осадочных породах имеет эпигенетический генезис, маркируя зоны

Таблица 1. Химический состав нижнеэотических карбонатных пород

Проба	Содержание, %								Нормативно-минеральный состав (мол. %)			
	CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O	CO ₂	FeO	Дол.	Кал	Гл.	Порода
СБ-8-18	37.86	2.43	0.06	0.08	0.11	26.50	32.87	0.09	11.30	61.99	26.71	мергель доломитистый
СБ-6-18	44.15	8.04	0.03	0.17	0.18	2.85	44.41	0.17	33.06	61.04	5.90	известняк доломитовый
СБ-4-18	30.88	18.12	0.06	0.42	0.22	6.79	43.27	0.24	79.58	11.53	8.89	доломит известковистый
СБ-3-18	50.65	1.53	0.08	0.12	0.21	6.94	40.40	0.07	6.87	80.29	6.84	известняк глинистый
ШирП-1-20	48.58	4.51	0.10	0.69	0.09	4.03	41.91	0.09	20.67	75.32	4.01	известняк доломитовый
Шир-32/2-	50.13	3.46	0.05	0.28	0.08	2.58	43.33	0.09	16.01	81.40	2.59	известняк доломитистый
Шир-31-18	50.19	2.98	0.08	0.33	0.09	3.59	42.56	0.18	13.81	82.58	3.61	известняк доломитовый
Шир-30-18	47.49	4.74	0.15	0.69	0.06	4.81	41.96	0.10	21.90	73.27	4.83	
Шир-29-18	50.19	3.37	0.08	0.27	0.10	5.38	41.60	0.14	14.91	79.95	5.14	известняк доломитистый
Шир-28-18	47.49	3.37	0.08	0.27	0.10	5.36	41.63	0.13	9.46	87.60	2.94	известняк доломитовый
Шир-26-18	49.06	4.13	0.08	0.67	0.13	3.81	42.05	0.06	19.00	77.20	3.80	
Шир-24-18	49.05	4.90	0.06	1.31	0.11	1.30	43.04	0.13	22.70	75.89	1.41	
Шир-19-18	50.35	3.05	0.06	0.24	0.04	4.29	41.85	0.12	13.98	81.77	4.25	
Шир-11-19	48.07	0.38	0.07	0.11	0.14	12.77	38.35	0.11	1.76	85.38	12.86	известняк глинистый
Шир-8-19	52.18	4.58	0.12	0.91	0.22	13.01	29.75	0.23	18.38	71.17	19.45	известняк глинистый доломитистый
Шир-3-18	43.04	8.12	0.12	0.48	0.17	6.60	41.32	0.15	38.4	54.82	6.78	известняк доломитовый
Шир-1-18	51.25	2.59	0.07	0.24	0.04	2.93	42.70	0.18	11.93	85.15	2.92	известняк доломитистый
Шар-26-18	49.20	1.40	0.05	0.38	0.36	9.70	38.89	0.02	6.41	83.94	9.65	известняк глинистый
Шар-2/10-20	47.34	0.68	0.28	0.27	0.18	14.12	37.03	0.10	3.10	82.79	14.11	известняк глинистый доломитовый
Шар-2-9-20	40.86	6.06	0.10	0.48	0.21	10.99	39.06	0.24	27.81	61.33	10.96	
Шар-2-8а-20	11.04	4.43	0.32	0.84	0.02	67.44	15.82	0.09	21.10	8.88	70.02	мергель глинистый известковистый
Шар-2/7-20	47.32	1.01	0.28	0.25	0.22	13.79	37.04	0.10	4.64	81.63	13.73	известняк глинистый
Шар-20-18	51.48	3.20	0.23	0.30	0.06	1.59	43.09	0.07	14.71	83.73	1.86	известняк доломитистый
Шар-17-18	30.36	9.96	0.15	1.59	0.24	22.01	34.49	1.20	47.18	30.16	22.66	доломит глинистый известковистый
Шар-16-18	45.14	5.48	0.10	0.28	1.21	6.20	41.39	0.20	25.63	68.06	6.31	известняк доломитовый
Шар-14а-18	47.67	5.47	0.02	0.17	0.15	2.63	43.74	0.15	25.36	71.98	2.66	известняк глинистый доломитистый
Шар-5а-18	45.12	3.83	0.28	0.72	0.21	9.88	39.61	0.35	17.86	72.11	10.04	
Шар-1а-18	39.04	6.12	0.24	0.37	0.12	18.37	36.68	0.06	27.88	53.32	18.21	
Шар-6-19	44.13	8.90	0.07	0.16	0.05	2.43	44.13	0.13	40.98	56.60	2.42	известняк доломитовый
Шар-9б-19	47.56	4.59	0.06	0.30	0.16	5.19	41.99	0.16	21.14	73.63	5.23	глина
Шар-11-19	41.87	6.30	0.14	8.97	0.16	2.85	39.43	0.28	31.90	64.97	3.13	
Шар-11-18	0.26	1.22	0.01	1.50	0.03	96.71	0.12	0.13	0.00	0.00	100	
Шар-9а-19	0.26	1.12	0.01	1.35	0.02	96.96	0.15	0.13	0.00	0.00	100	
Шар-9-18	0.41	1.24	0.01	1.66	0.07	96.16	0.26	0.19	0.00	0.00	100	глина
Шар-6-18	0.54	1.33	0.01	1.83	0.06	95.88	0.12	0.23	0.00	0.00	100	

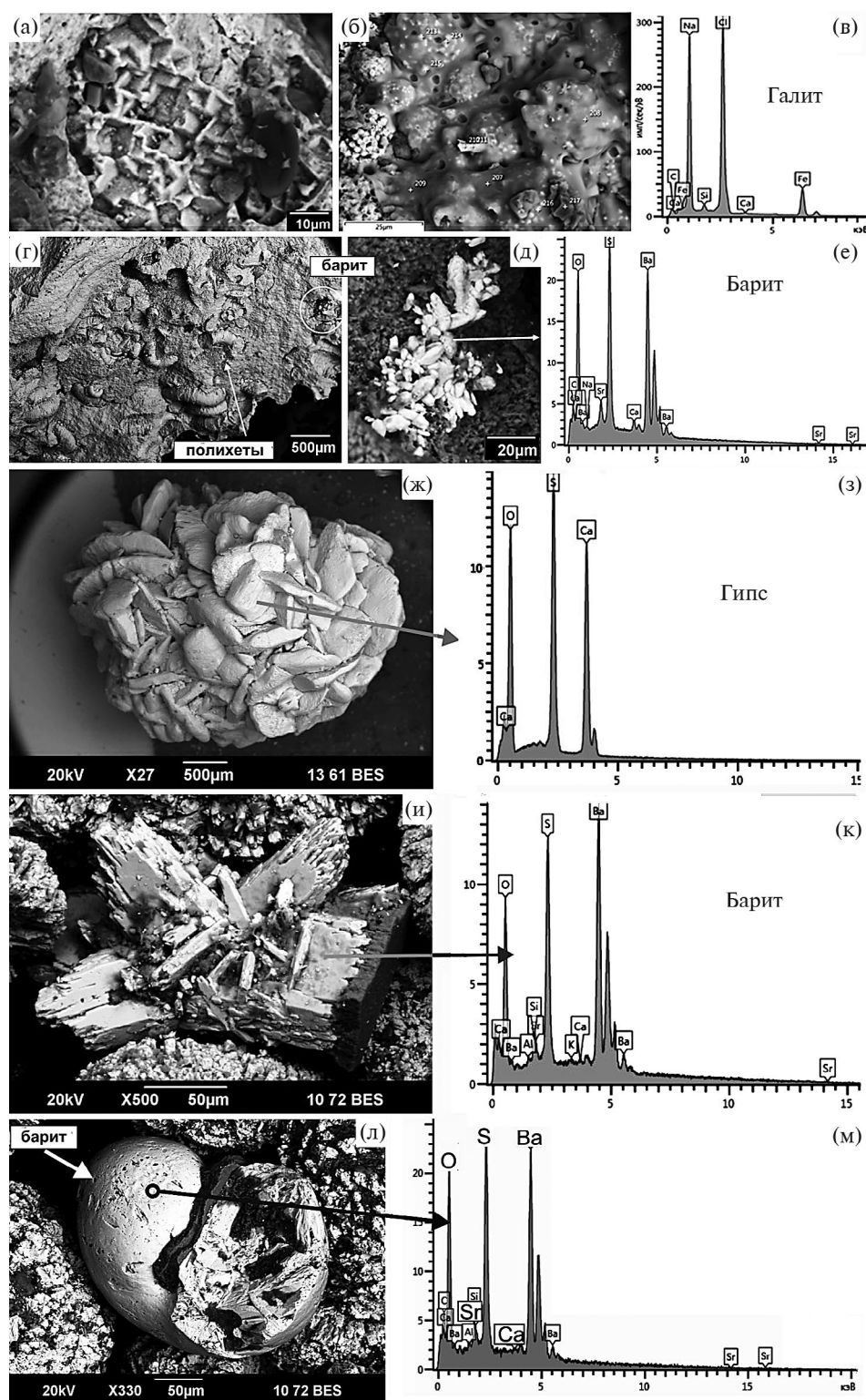


Рис. 2. СЭМ—изображение в режиме вторичных электронов (а, б, г, д): (а) — кристаллы галита в минерализованной биопленке; (б) — скопление фрамбоидов пирита в минерализованной биопленке с обилием NaCl; (в) — ЭПР-спектр минерализованной биопленки с хлоридом натрия; (г) — полихетовый известняк под карбонатной коркой из минибюгерма; (д) — агрегат баритовых зерен в трубке червя-полихета; (е) — ЭДС-спектр агрегата из баритовых зерен; (ж—м) — аутигенные минералы из шлихового остатка легкой и тяжелой немагнитной фракции гипс-карбонатно-глинистого слоя, подстилающего мшанковые биогермные известняки: (ж) — мелкие гипсовые “розы”; (з) — ЭДС-спектр этого агрегата; (и) — кристаллы барита; (к) — ЭДС-спектр барита; (л) — фоссилы микрогастроподы с кристаллическим баритом в полости раковины; (м) — ЭДС-спектр барита со стронцием.

разгрузки газифлюидных высачиваний (Деркачев и др., 2015). В нашем случае мы рассматриваем галит и барит как сингенетичные. Исследованная тяжелая немагнитная фракция шлиха из гипс-карбонатно-песчано-глинистого слоя, подстилающего мшанковые известняки, состоит на 98 % из барита. Барит обнаружен как заполнитель полостей в микрогастроподах (рис. 2л–м) и как кристаллы, выросшие в полости частично сохранившейся карбонатной трубки полихет (рис. 2д, е). В частности, в трубках червей-полихет (рис. 2г) присутствует не только барит, но и минеральные образования, в состав которых входит преимущественно Mn с примесью Fe и Ni. В связи с этим будет уместно отметить следующее.

Для объяснения причин образования карбонатных построек и карбонатных корок в местах просачивания метана в морских осадках, включая морские грязевые вулканы, привлекают микробный процесс – анаэробное окисление метана (АОМ), протекающий в бескислородных условиях, за счет которого концентрация метана в грязевулканических водах может возрастать (Knittel, Boetius, 2009). АОМ сопровождается сульфатредукцией, а ее высокая скорость обеспечивается большой концентрацией SO_4^{2-} за счет морской воды (Никитенко, Ершов, 2021). В рассматриваемом случае можно говорить о том, что широкое распространение сингенетичного барита и присутствие фрамбоидального пирита (рис. 2б) в глинистых породах, минибиогермах и карбонатных корках мшанковых известняков (Антошкина и др., 2022) свидетельствуют об активном процессе сульфатредукции, происходившем в придонных грязевулканических осадках. По данным (Деркачев и др., 2021), происхождение карбонатной и баритовой минерализации обусловлено миграцией углеводородных и барий-содержащих газифлюидных потоков, источниками которых являются не только близповерхностные резервуары, но и более глубокие источники.

Галит встречается в осадочных морских осадках, но не в таком количестве, как он сохранился в изученных нами образцах: карбонатных корках, мшанковых известняках в виде корочек на поверхности мшанок. Но самое поразительное состоит в том, что галит минерализуется биопленками (рис. 2а, в), которые и обеспечивают его сохранность. Исходя из широкого распространения галитовой минерализации в нижнемэотических породах, газифлюидные высачивания древнего грязевого вулкана Казантип можно отнести к Na–Cl типу. Такой тип, как показали данные по химическому составу грязевулканических вод, преобладает и составляет 58 % в сравнении с известными грязевыми вулканами (Никитенко, Ершов, 2021). Важно отметить тот факт, что илы выдавливаемых в настоящее вре-

мя майкопских сланцев имеют большое сходство по разнообразию аутигенной минерализации (Sokol et al., 2018) с глинистыми породами нижнего мэотиса (Антошкина и др., 2022; Леонова и др., 2022).

Исходя из выше сказанного, исследуемые нами образования можно интерпретировать как осадочные отложения, сформировавшиеся в морских условиях при сопутствующем извержении грязевого вулкана. Этот вывод подтверждается присутствием в карбонатно-глинистых породах казантипского разреза циркона, монацита, ильменита во вполне аутигенных формах – без следов посткристаллизационных деформаций и окатанности. Позднее, во время формирования мшанковых биогермов, активность грязевого вулкана снизилась, однако мы и там находим следы локальных холодных газифлюидных воздействий. В средней части разреза правого борта бухты Широкая в основании биогермного тела размером 2×3 м обнаружена крупная полость растворения 0.8 м в высоту и 1.2 м в ширину (она отчетливо видна на рис. 1г). В центре на ее стенках видны следы Fe–Mn высачивания, проявляющиеся в виде пропитки пород в охристо-желтый и фиолетово-черный цвет и образовании вторичных карбонатных корочек прямоугольной формы, чашевидных гетит-лимонитовых форм (рис. 3а–б), а также в формировании аутигенных гипса и барита (рис. 3в–д). Подобные образования не являются типичными для нормально-морских биогермных построек, а обусловлены влиянием холодных газифлюидных высачиваний во время развития биогерма. Естественные природные процессы разрушения карбонатных пород в разрезах заповедника позволили увидеть следы этих проявлений. В карбонатных корках этого биогерма также обнаружены фрамбоидальные агрегаты, сложенные оксидами железа, и выделения галита, покрытые фоссилизированной биопленкой.

Химико-битуминологический состав ОБ

Выявленное содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в исследованных породах составляет 0.08–0.19 % (табл. 2), что меньше субкларка органического углерода в осадочных карбонатах, определенного как 0.2 % (Вассоевич, 1986). Выход ХБА колеблется от 0.011 до 0.045 %. Для сравнения отметим, в современных осадках Черного моря он варьирует от 0.01 до 0.03 % на внешнем шельфе (Леин и др., 2011). Низкое (менее 5 %) значение коэффициента битуминозности – $\beta_{\text{ХБ}}$ ($\text{ХБА}/\text{C}_{\text{орг}}$), свидетельствуют о том, что битумоиды автохтонны вмещающим отложениям и носят остаточный характер (Вассоевич, 1986). Для оценки условий накопления ОБ и степени его катагенетического преобразования в исследуемых породах были использованы данные по распределению алканов как нормального строения (*n*-алканы), так

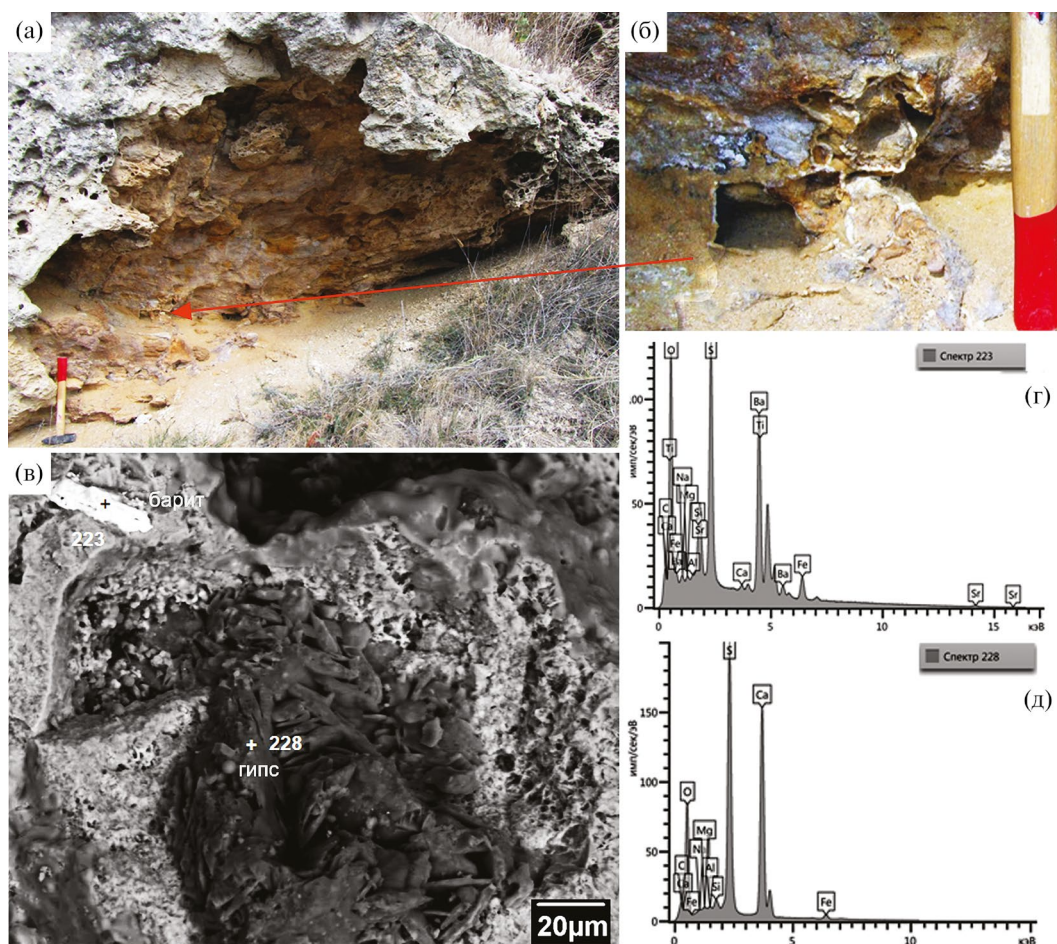


Рис. 3. Полость растворения со следами Fe-Mn высачивания в виде пропитки пород разного цвета (а–б) и вторичных карбонатных и гетит-лимонитовых корочек; в – СЭМ–изображение кристаллов гипса и барита в мшанковых известняках в режиме упруго-отраженных электронов; г–д – ЭДС–спектры барита и гипса в широком разнообразии алюмосиликатных микроэлементов Fe, Al, Mg, Si, Na, а в барите – кроме того присутствие микроэлементов Sr и Ti.

и с разветвленной цепью, имеющих изопреноидную структуру (*изо*-алканы). Эти соединения относительно стабильны во времени и хорошо сохраняются в геологических условиях. Известно, что каждый генетический тип ОВ характеризуется специфическим распределением *n*-алканов в зависимости от источника.

Для изученных образцов наблюдается два типа молекулярно-массового распределения *n*-алканов и изопреноидов, отражающих различия в составе ОВ. Так, для пород из бухт Сенькина и Шарабай максимум в распределении алкановых углеводородов приходится на *n*-алканы состава C_{15} – C_{18} (рис. 4а). Затем наблюдается плавное снижение концентраций средне- и высокомолекулярных *n*-алканов. Присутствие *n*-пентадекана (n - C_{15}) и *n*-гептадекана (n - C_{17}) характеризует первичный источник ОВ, такой как зеленые водоросли и цианобактерии, а распространение четных средномолекулярных

углеводородов присуще углеводородам бактерий. Так максимум *n*-алкана C_{16} является характерным признаком гетеротрофных микроорганизмов (Хант, 1982). Максимальные величины *n*- C_{18} , присущие углеводородам бактерий, свидетельствуют об усилении бактериальной активности. Преобладание значений *n*- C_{17} указывает на то, что наибольший вклад в исходное ОВ вносят цианобактерии (коэффициент нечетности $K_{нч}C_{17}$ составляет 1.50–1.82). Пробы характеризуются невысокими концентрациями изопреноидных алканов по сравнению с алканами нормального строения (отношение $\Sigma i/\Sigma n = 0.18$). Среди изопреноидов преобладают соединения – пристан – *изо*- C_{19} (*Pr*) и фитан – *изо*- C_{20} (*Ph*), генетически связанные с неопредельным изопреноидным спиртом – фитолом, который образуется при разложении природного пигмента – хлорофилла. Установлено, что преобразование фитола в осадке связано с двумя конкурирующими процессами, приводящими к образованию пристана и фитана

Таблица 2. Геохимическая характеристика ОВ

Показатель	Проба					
	1	2	3	4	5	6
$C_{орг}, \%$	0.16	0.08	0.12	0.19	0.12	0.16
ХБА, %	0.013	0.012	0.011	0.012	0.015	0.045
Выход УВ, %	8.3	11.4	6.3	10.2	16.7	13.5
НОП, %	7.32	54.62	12.22	3.36	40.24	3.63
$\beta_{ХБ}, \%$	2.25	5.50	2.67	3.11	2.50	2.31
$\Sigma n-C_{15}-C_{18}, \%$	46	56	45	28	23	15
$\Sigma n-C_{19}-C_{24}, \%$	30	23	30	48	44	43
$\Sigma n-C_{25}-C_{34}, \%$	24	21	25	25	32	42
$K_{и} C_{17}$	1.82	1.50	1.67	1.48	1.32	0.94
Pr/Ph	0.73	0.85	0.77	0.46	0.39	0.30
K_i	0.43	0.37	0.45	0.40	0.47	0.38
$\Sigma i/\Sigma n$	0.18	0.17	0.18	0.10	0.10	0.06

Примечания. НОП – нерастворимый остаток породы; $\beta_{ХБ}, \%$ – коэффициент битуминозности; Pr – пристан; Ph – фитан; $K_{и} C_{17} = 2n-C_{17}/(n-C_{16} + n-C_{18})$; Σi – сумма изопреноидных алканов; Σn – сумма n -алканов; $K_i = (Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$. 1 – доломит известковый слабо глинистый, обр. СБ-4–18; 2 – мергель известково-доломитовый, обр. Шар-2–8а–20; 3 – известняк глинистый доломитовый, обр. Шар-2–9–20; 4 – известняк доломитистый, обр. Шир-1–18; 5 – известняк доломитистый, обр. Шир-8–19; 6 – известняк пелитоморфный, обр. Шир-11–19.

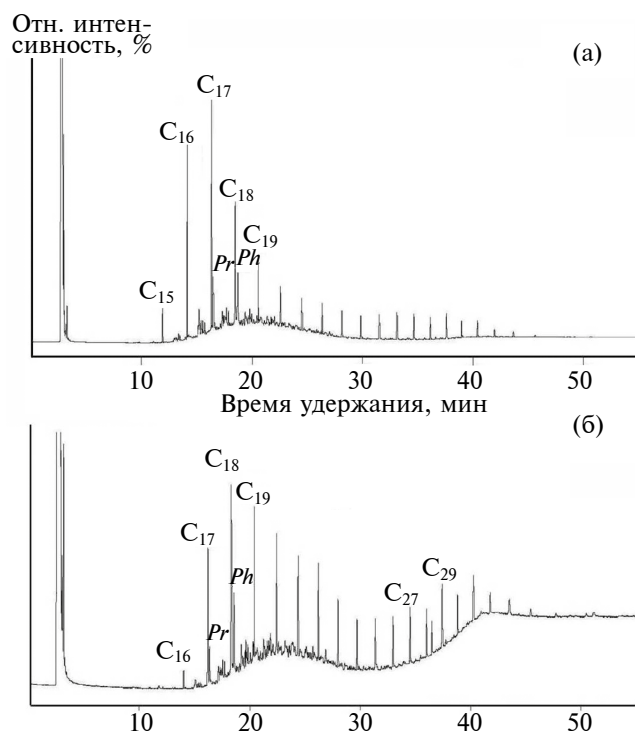


Рис. 4. Распределение n - и $изо$ -алканов насыщенной фракции ХБА. Условные обозначения: $C_{15}-C_{17}$ – n -алканы, Pr – пристан, Ph – фитан. (а) – бухта Сенькина, обр. 4–18; (б) – бухта Широкая, обр. 8–19.

соответственно. В бескислородных условиях из фитола образуется фитан, а относительно повышенное содержание в породе пристана свидетельствует об окислительной обстановке в раннем диагенезе. Отношение Pr/Ph колеблется от 0.73 до 0.85, указывая на слабо восстановительные условия придонных вод.

К образованию восстановительной среды приводит разложение захороненного ОВ в относительно замкнутой водно-илистой среде и сероводород газифлюидных источников, включая грязевые вулканы. Величина коэффициента K_i составляет 0.37–0.45, что обычно характерно для ОВ, не превышающего стадий $ПК_3$ – $МК_1$ (Дорогочинская и др., 1993).

Для алифатической фракции битумоидов, выделенной из образцов бухты Широкая, отмечается несколько другая картина распределения n -алканов. На хроматограмме наблюдается ярко выраженное бимодальное распределение n -алканов с максимумами при $n-C_{18}$ и $n-C_{29}$ (рис. 4б). Содержание низкомолекулярных алканов состава $n-C_{15}-C_{18}$ варьируется от 15 до 28 %, среднемoleкулярных алканов $n-C_{19}-C_{24}$ – от 43 до 48 % и высокомолекулярных алканов нормального строения состава $C_{35}-C_{34}$ – 25–42 %. Значения коэффициента K_i и отношения $\Sigma i/\Sigma n$ сходны с данными для образцов из бухт Сенькина и Шарабай. Однако Pr/Ph несколько ниже и варьирует от 0.30–0.46, что указывает на

устойчивые восстановительные условия осадконакопления. Высокий нефтеносный фон, представленный неразделяемыми методом ГХ соединениями (вероятно, циклические и полициклические углеводороды), может говорить о низкой степени катагенетического преобразования ОВ.

*Минерально-фазовый состав
глин и глинистых карбонатов*

Был изучен состав глин и глинистой фракции карбонатов ископаемого палеовулкана Казантип (разрезы Шарабай и Широкая). Рентгеноструктурные данные показали однообразие минералов в структуре глин и разнообразие глинистой составляющей в карбонатах (табл. 3).

Фазовый состав глинистой фракции – диоктаэдрическая слюда (иллит), каолинит, хлорит, кварц, глауконит. Разбухающая фаза представлена слабоупорядоченными смешанослойными образованиями типа иллит/смектит с различным соотношением иллитовой и смектитовой компоненты и варьирующей степенью упорядоченности (рис. 5б, г). Иллит и каолинит характеризуются высокой степенью кристалличности. Кроме того, отмечается присутствие кварца, галита, гипса и полевого шпата. Согласно результатам моделирования дифракционных профилей, иллит/смектитовая структура обладает фактором ближнего порядка $R = 2$ (то есть некоторой степенью сегрегации), что по данным (Холодов, 2013) соответствует зоне появления смешанослойных структур и началу иллитизации и свидетельствует о значительных глубинах мобилизации осадков грязевыми вулканами. Рентгеноструктурным методом подтверждено присутствие в исследуемых породах кварца, галита, гипса и полевого шпата. Интересным оказалось обнаружение арагонита и кальцита при преобладании первого над вторым в белесоватой тонкослоистой корке

натечной формы, образованной на рыжих оолитовых конгломератах в правом борту бухты Шарабай (рис. 5а).

Возможно, здесь проявилась далеко незавершенная раннедиагенетическая трансформация неустойчивого арагонита в более устойчивый низкомагнезиальный кальцит. В этом же разрезе встречен ярозит с незначительным присутствием кварца в виде землистого налета желтого цвета на глинистом прослое (рис. 5в).

Важно отметить следующее, для всех сопочных брежний Азовско-Черноморской грязевулканической области характерно высокое содержание смектита, иллита и каолинита. В процессе деятельности грязевых вулканов происходит преобразование исходного грязевулканического вещества. Фазовый состав глинистых пород сопочной брежнии отражает эти разнообразные процессы. Глинистый материал, выбрасываемый действующими грязевыми вулканами, должен содержать смешанослойные иллит-смектиты как промежуточные формы гидрослюдизации монтмориллонитов. Интенсивное взаимодействие вода–порода–газ, протекающее в грязевулканическом канале, может приводить к существованию противоположно направленных процессов преобразования глинистого материала. Если с глубиной наблюдается иллитизация смектита с образованием смешанослойных иллит-смектитов, то взаимодействие с органическим веществом, содержащимся в породах и флюидах, также может привести к образованию неупорядоченных смешанослойных фаз в результате смектитизации исходных глинистых минералов. Можно сказать, что в каналах грязевых вулканов происходит своеобразное химическое выветривание (растворение, гидролиз и др.), в результате которого разрушаются горные породы и качественно изменяется их химический состав с образованием новых минералов

Таблица 3. Фазовый состав нижнеэотических глинистых и карбонатных пород

№	Проба	Литология	Фазовый состав
1	Шир-1–19	глинистая фракция	смектит, каолинит, хлорит, иллит, кварц
2	Шир-1–18	известняк темно-серый, глинистый	кварц, кальцит, полевой шпат, смектит, каолинит, хлорит, иллит
3	Шир-2–20	окремненная карбонатная корочка среди мшанок	кварц, кальцит, доломит, полевой шпат, смектит, каолинит, хлорит, иллит
4	Шир-7–19	желтый налет на глине	ярозит
5	Шир-7–19	глина	смектит, каолинит, иллит
6	Шар-14–19	глинистая фракция	смектит, каолинит, иллит, гипс, полевой шпат, галит
7	Шар-9/1–19	беловатая тонкослоистая карбонатная корка	арагонит, кальцит
8	Шар-10–19	глинистая фракция	смектит, каолинит, иллит, гипс, полевой шпат, галит

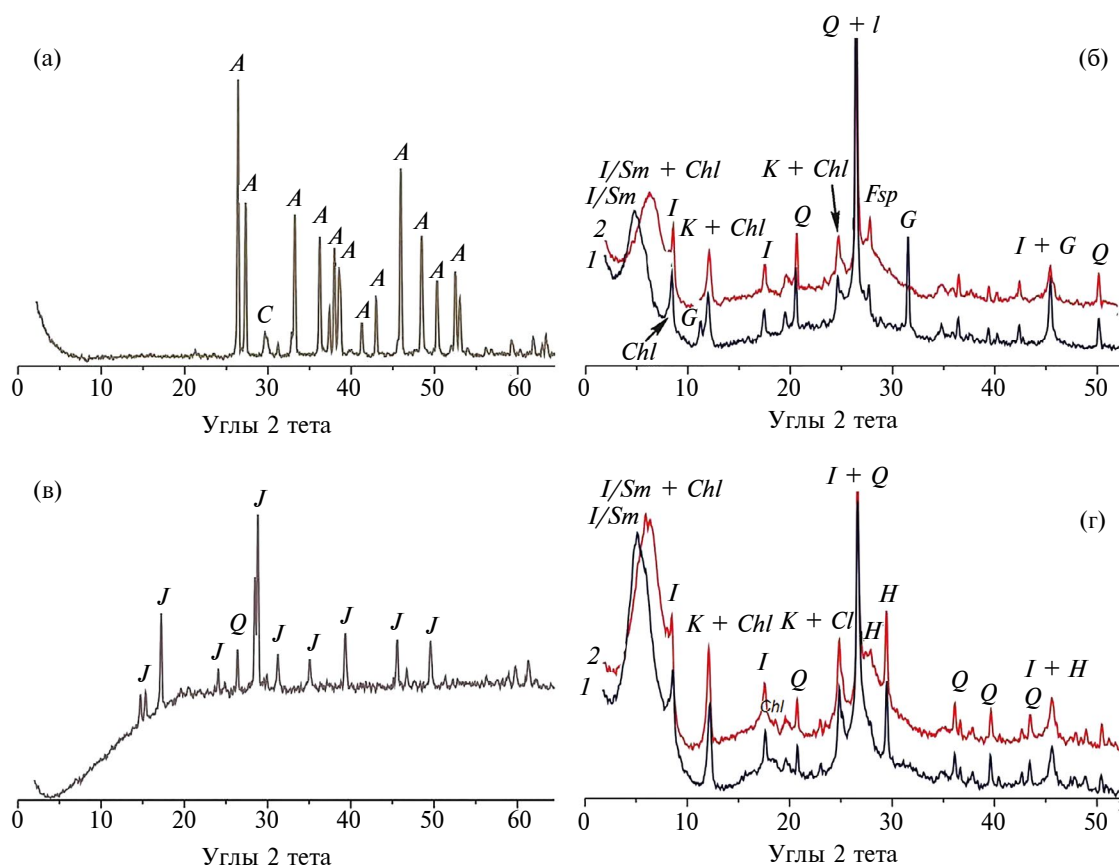


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы: (а) – обр. Шар-9а-19, (б) – Шар-4-19, (в) – Шир-7-19, (г) – Шир-1-19. Условные обозначения: *Q* – кварц, *C* – кальцит, *A* – арагонит, *Sm* – смектит, *Chl* – хлорит, *K* – каолинит, *I/S* – иллит/смектит, *I* – иллит, *J* – ярозит, *G* – гипс, *H* – галит, *Fsp* – полевоый шпат; *1* – воздушно-сухой образец, *2* – насыщенный этиленгликолем.

(Холодов, 2013; Ершов, Перстнева, 2018 и др.). Кроме того, образованию смешанослойных фаз может способствовать и деятельность микроорганизмов в гидротермально-осадочно-хемогенную стадию развития грязевого вулкана. Результаты многочисленных экспериментов по взаимодействию микроорганизмов с глинистыми минералами показали, что бактерии служат в качестве живого катализатора геохимического круговорота глинистых минералов (Наймарк и др., 2009). Бактерии используют субстрат в качестве донора электронов, а минеральные вещества встраиваются в метаболизм бактерий, превращаясь при этом в доступную для других организмов форму. Консолидация и адгезия осадков при этом может идти без изменения энергетического баланса и химического состава субстрата.

Изотопный состав карбонатов и ОВ

Результаты изотопных масс-спектрометрических исследований показали следующее. В карбонатном веществе изученных образцов изотопные коэффициенты варьируются в необычно широких

для морских карбонатов пределах (‰): $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} =$ от -6.01 до $+7.24$ (рис. 6). Анализ изотопной неоднородности карбонатного вещества ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, ‰) по разрезу показывает, что в направлении снизу-вверх изотопная кривая пород бухты Шарабай с довольно резкими смещениями (экскурсиями), как в сторону облегчения, так и в сторону утяжеления отчетливо реализуется в направлении утяжеления. При этом диапазон колебаний изотопных значений составляет до 10 ‰ ($-6.01 - +6.20$), но в их распределении можно отметить лишь тот факт, что наибольшие изотопные величины показывают породы вблизи границы с подстилающим сарматским ярусом. Так как здесь среди глинистых пород довольно часты оолитовые мелкозернистые песчаники, в которых, как и в конглобрекциях, распространены небольшие гипсовые розы и линзы с монокристаллическим гипсом. Эти признаки отвечают обстановкам крайнего мелководья с подвижными водами. Изотопная кривая $^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ пород бухты Шарабай показывает отчетливую тенденцию снизу в верх на облегчение, сменяясь с наиболее высоких изотопных значений (-21.53 ‰) на самые низкие

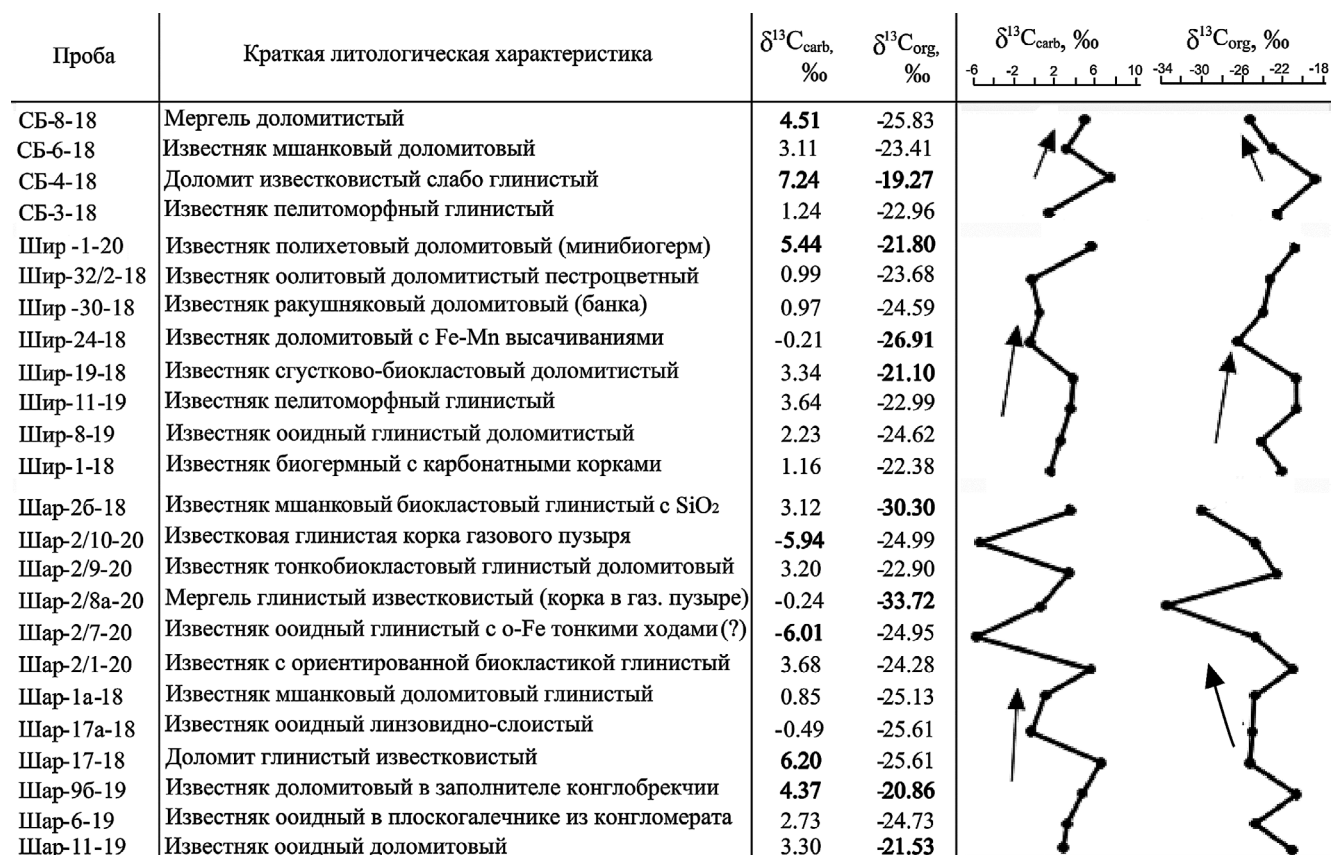


Рис. 6. Взаимоотношение и направленность изотопных кривых карбонатного и органического углерода в исследованных нижнеэотических породах разрезов бухт Шарабай (Шар), Широкая (Шир) и Сенькина (СБ). Жирным шрифтом выделены изотопные значения, существенно выделяющиеся в сторону как облегчения, так и утяжеления.

(-30.30 ‰) с некоторым колебанием противоположных экскурсий.

В тоже время, кривые $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ пород разреза бухты Широкая показывают снизу-вверх совместную направленность на утяжеление, включая на этом фоне отрицательную экскурсию до -0.21 ($^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, ‰) и -26.91 ($^{13}\text{C}_{\text{org}}$, ‰).

Кривые $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ в разрезе бухты Сенькина не имеют совместной направленности, так как первая с небольшими вариациями показывает утяжеление, а вторая – облегчение. Самый выраженный сдвиг изотопного состава доломита известково-глинистого, характеризуется наиболее изотопно-тяжелыми значениями C_{carb} ($+7.24$ ‰) и $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (-19.27 ‰) в верхних слоях разреза. Вероятнее всего, глинистость и доломитистость пород, вплоть до образования мергелей и доломитов в верхней части разреза, отражают, прежде всего, увеличение биопродуктивности при понижении уровня моря в связи с устойчивой регрессией на фоне похолодания. Однако, как было установлено (Антошкина и др., 2022), в биогермных мшанко-

вых известняках в фоссилизированной биопленке на мшанках в кальцитовом матриксе присутствуют силикатно-хлоридные образования и кристаллы Mg-кальцита среди неявно кристаллического кальцита. Эти данные говорят уже о влиянии газифлюидных высачиваний.

Согласно (Леин и др., 2011), породы с изотопными величинами C_{org} от -25.0 до -26.9 ‰ могут представлять осадки, обогащенные метаном. По их мнению, такой облегченный изотопный состав C_{org} мог быть связан с вхождением в ОВ изотопно-легкой массы метанокисляющих бактерий. Породы с таким изотопным составом среди проанализированных образцов встречаются в разрезах бухт Широкой и Сенькина. В свою очередь при исследовании газогидратов в окраинных морях и континентальной окраине (Matsumoto, 2011) было доказано, что углерод метана, поднимаясь в верхнюю часть осадочной толщи, характеризуется уменьшением $\delta^{13}\text{C}$ за счет процессов фракционирования в ходе окислительно-восстановительных реакций и смешения с микробиальным газом. Известно, что про-

цесс АОМ осуществляют анаэробные метаноокисляющие археи и сульфатредуцирующие бактерии (Леин, Иванов, 2009; Леин и др., 2011).

По мнению (Галимов, 1986), отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ ($-5.94...-6.01\text{‰}$) при значениях $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ($-24.99...-24.95\text{‰}$) характеризуют вялость процессов газового и изотопного обмена в пресноводной системе и указывают на сдвиг морского режима в сторону восстановительных условий. При формировании осадков в этих условиях огромная роль принадлежит изотопически более легкой CO_2 биогенного происхождения (Galimov, 1988; Дегенс, 1971 и др.). Утяжеление $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ от $+3.11$ до $+7.24\text{‰}$ может говорить об условиях соленых лагун (Кулешов, 2001) или о повышении биопродуктивности бассейна. Данные по $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ в этих же породах показывают в основном изотопно-тяжелый состав ($-22.99...-19.27\text{‰}$). Облегченно-изотопные значения $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (-24.28 и -25.83‰) среди исследованных пород являются частыми в породах бухты Шарабай и более редкими в разрезах других бухт. Изотопная кривая органического углерода, представленная на рис. 6 и показывающая преобладающее количество таких значений C_{org} в породах бухты Шарабай и существенно реже в породах бухты Широкая, отражает существование восстановительных придонных обстановок, обусловленных газофлюидными высачиваниями и возможным поступлением пресных вод в условиях обмеления полуизолированного бассейна. Изотопные данные по $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ в этих же породах показывают в основном более изотопно-утяжеленный состав ($-22.99...-19.27\text{‰}$). Согласно (Temescu et al., 2009), среднестатистические величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ($-22...-25\text{‰}$) характеризуют участие в образовании осадков аноксидных фотосинтезирующих и метанообразующих бактерий.

По данным (Ростовцева, Кулешов, 2016), для раннего мзотиса Керченско-Таманского региона характерно похолодание и повышение биопродуктивности вод. Образование доломитов могло быть связано с понижением уровня моря и эвапоритизацией, чем можно объяснить изотопное утяжеление как карбонатного, так и органического углерода. Карбонаты, для которых характерным является постоянное присутствие доломитовой, глинистой и биокластовой составляющих в разных соотношениях и наиболее изотопно-тяжелые значения углерода от $+3.30$ до $+7.24\text{‰}$, могли формироваться в условиях соленых вод. Как известно, при повышении солености на испарительном барьере усиливается процесс изотопного диспропорционирования, при котором происходит обогащение более тяжелым изотопом углерода. Важно сказать, что изотопные величины в породах из разных частей разрезов свидетельствует о том, что повышения солености отражают не временной тренд в течение раннего

мзотиса, а разновременность и локальность проявления газофлюидного высачивания.

Минералогическим индикатором эвапоритизации служит гипс, образующий прослои среди глин и “розы” в глинах и оолитовых конгломератах и конглобрекциях, скопления кристаллов в биопленках и карбонатных корках мшанковых бактериолитов. Прослои (от $1-1.5$ до $5-7$ см) сложены прозрачными пластинками расслоенных монокристаллов гипса – “марьино стекло”. Отмечаются “гипсовые розы”, достигающие в диаметре от $2-3$ до $60-70$ см, иногда они включают друзы из целестина – стронциевого сульфата. Известно, что концентрация сульфат-иона в морской воде недостаточна для образования гипса, но он часто встречается в морских газогидратно-осадочных средах, скорее всего, на границе между адвективной морской водой, богатой сульфатами, и расположенными ниже газогидратами (Wang et al., 2004; Pierre et al., 2014; Zang et al., 2018 и др.). Не исключается также поступление некоторого количества сульфат-ионов в грязевулканические каналы с подземными водами из загипсованных толщ. Имеются данные (Зайков, Леин, 1998), что “гипсовые розы” из неогеновых глин встречаются в почвах аридных территорий и формируются при участии сульфат-иона метеорных вод. Значения серы сульфат-иона метеорных вод варьируются от $+3$ до $+10\text{‰}$. Полученные нами значения $d^{34}\text{S}$ в гипсе исследуемых образцов составили величины $6.54-8.8\text{‰}$, которые лежат в середине указанного предела. Для более надежного решения вопроса генезиса гипсов в нижнемзотических отложениях Казантипа необходимы дополнительные изотопные исследования серы и кислорода в сульфатах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований наибольшим варьированием химического, битуминологического, фазового и изотопного состава углерода характеризуются нижнемзотические породы разреза в правом борту бухты Шарабай и в левом борту бухты Широкая. Карбонатные породы разрезов правого борта в бухтах Широкой и Сенькина более сходны между собой, за исключением самой верхней части разреза в последней.

Установлено, что исходное органическое вещество (C_{org}) накапливалось, в основном, в восстановительных условиях. Выявленное отличие его состава состоит в том, что в породах бухт Сенькина и Шарабай оно представлено водорослево-цианобактериальным составом, а в породах бухты Широкая C_{org} выделяется большим вкладом микробной составляющей и привнесом гумусового материала. Последнее отмечено в отложениях, формировав-

шихся в самом начале раннего мезотиса после перерыва на границе с подстилающим сарматским ярусом, фиксируемого формированием оолитовых конгломератов и конглобрекций. C_{org} исследованных пород характеризуется высоким нефтяным фоном. Это говорит о низкой степени его катагенетического преобразования, что в свою очередь предполагает сохранение первичного изотопного состава придонных вод во время накопления осадков.

Проведенное моделирование дифракционных профилей фазового состава глинистых фракций исследованных образцов показало, что иллит/сметитовая структура обладает фактором ближнего порядка $R = 2$ и соответствует зоне появления смешанослойных структур начала иллитизации, а также свидетельствует о значительных глубинах мобилизации осадков грязевыми вулканами.

Изотопный состав органического вещества (C_{org}) имеет сильную вариабельность ($-19.27...-33.72\%$), хотя большинство проб составляют значения в диапазоне $-22.1...-24.93\%$. Изотопное облегчение C_{org} ниже -25.6% могло быть связано с входжением в ОВ изотопно-легкой массы метанооксиляющих бактерий.

Анализ кривых изотопного состава углерода показал, что их экскурсии редко характеризуются односторонними (положительными и отрицательными) экскурсиями и имеют разные тенденции по разрезу. Направленность кривой изотопного состава $^{13}C_{carb}$ с некоторыми вариациями имеет выраженную тенденцию к утяжелению вверх, тогда как направленность значений $^{13}C_{org}$ показывает изотопное облегчение.

Выявленные вариации изотопного состава карбонатного и органического углерода в породах нижнего мезотиса отражают изменения в условиях седиментации, обусловленные в целом колебаниями температур, солености, ингрессиями пресных вод, биопродуктивностью. Важным процессом, определившим отчетливо выраженную лито-, минерало- и геохимическую специфику отложений заповедника Казантипский, являлось локальное, но постоянное газофлюидное высачивание с участием микробного анаэробного окисления метана.

В связи с выявлением нехарактерных для морских осадочных пород аутигенной минерализации (барит, галит) и акцессорных минералов, таких как цирконы, монациты, ильмениты идиоморфного облика, их присутствие можно использовать как дополнительный диагностический признак распознавания аналогов древних грязевых вулканов, которые являются вместилищами углеводородов.

Авторы благодарят коллектив природного заповедника "Казантипский" за поддержку и помощь

в проведении исследований и персонально научного сотрудника заповедника Н.А. Литвинюк. За полезные рекомендации при подготовке статьи для печати авторы признательны рецензентам и научному редактору статьи.

Работа проводилась в рамках темы НИР ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 122040600013-9 и Соглашения о научном сотрудничестве между Институтом геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук им. академика Н.П. Юшкина (ИГ Коми НЦ УрО РАН), Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук (ИГГ УрО РАН) и Федеральным государственным бюджетным учреждением Объединенная дирекция ООПТ "Заповедный Крым".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андрусов Н.И. (1909) Ископаемые мшанковые рифы Керченского и Таманского полуостровов. *Записки Киевского общества естествоисп.* Киев. **1**, 1–48.
- Антошкина А.И., Леонова Л.В., Лютоев В.П., Симакова Ю.С. (2017) Следы бактериальной активности в неогеновых рифогенных и терригенных породах мыса Казантип (Крым). *Геология и биоразнообразие Тетиса и Восточного Паратетиса*: Мат-лы Всерос. науч.-практ. конф. Горячий Ключ. 53–57.
- Антошкина А.И., Леонова Л.В., Симакова Ю.С. (2020) Новый взгляд на формирование миоценовых мшанковых биогермных известняков мыса Казантип, Крым. *ДАН. Науки о Земле*. **49**(2), 10–14.
- Антошкина А.И., Леонова Л.В., Симакова Ю.С. (2022) Нижнемезотические мшанковые биогермы мыса Казантип, Крым: новая концепция палеоэкологической обстановки их природы. *Литология и полезные ископаемые*. **57**(6), 597–624.
- Вассоевич Н.Б. (1986) Геохимия органического вещества и происхождение нефти: избранные труды. М.: Наука, 368 с.
- Вернигорова Ю.В., Рябоконь Т.С. (2018) Майкопские отложения (олигоцен – нижний миоцен) Керченского полуострова: история изучения, полемика, стратиграфия. *НАН Украины, ИГН НАН Украины*: Киев, 112 с.
- Галимов Э.М. (1986) Изотопный метод выявления нефтематеринских отложений на примере месторождений ряда регионов СССР. *Известия АН СССР. Серия геологическая*. **4**, 3–21.
- Гончарова И.А., Ростовцева Ю.В. (2011) Развитие карбонатных органогенных построек в среднем-позднем миоцене Эвксино-Каспийского бассейна (Восточный Паратетис). *Рифогенные формации и рифы в эволюции биосферы. Серия "Гео-биологические системы в прошлом"*. М.: ПИН РАН. 155–178.
- Дегенс Э.Т. (1971) Распределение устойчивых изотопов в карбонатах. *Карбонатные породы. Т. 2. Физико-химическая характеристика и методы исследования* (Под ред. Холодова В.Н.). М.: Мир, 141–153.
- Деркачев А.Н., Николаева Н.А., Баранов Б.В., Баринов Н.Н., Можеровский А.В., Минами Х., Хачикубо А., Соджи Х. (2015) Проявление карбонатно-баритовой минерализации в районе метановых сипов в Охотском море на за-

- падном склоне Курильской котловины. *Океанология*. **55**(3), 432–443.
- Деркачев А. Н., Николаева Н. А., Цой И. Б., Баранов Б. В., Баринов Н. Н., Можеровский А. В., Крылов А. А., Кузнецов А. Б., Minami H., Nachikubo A. (2021) Долгоживущий центр газово-флюидных эманаций на западном склоне Курильской котловины (Охотское море). *Литология и полезные ископаемые*. **56**(4), 311–337.
- Дорогочинская В. А., Степанов А. Н., Фадеев В. С. (1993) Геохимические факторы, влияющие на формирование состава реликтовых алканов C_{17} – C_{20} в каустобиолитах. *Нефтехимия*. **33**(1), 7–16.
- Ершов, В. В., Перстнева Ю. А. (2018) Литохимическая характеристика сопочной брекчии грязевых вулканов мира. *Отчетная геология*. **4**, 72–83. DOI 10.24411/0869-7175-2018-10007
- Зайков В. В., Лейн А. Ю. (1998) Изотопия серы в минералах зоны гипергенеза Гайского медноколчеданного месторождения (Южный Урал). *Уральский минералогический сборник*. (8), 102–105.
- Киркинская В. Н., Смехов Е. М. (1981) Карбонатные породы – коллекторы нефти и газа. Л.: Недра, 255 с.
- Клюкин А. А. (2006) Факторы, определяющие биоразнообразие Казантипского природного заповедника. *Тр. Никитского ботанического сада – Национального научного центра*. (126), 133–148.
- Крылов А. А., Логвина Е. А. (2012) Механизмы формирования аутигенных карбонатов в условиях субаквального диагенеза. *Материалы Всероссийского литологического совещания, посвященного 100-летию со дня рождения Л. Б. Рухина: Ленинградская школа литологии* (Санкт-Петербург, 25–29 сентября 2012). СПб.: СПбГУ, 59–60.
- Крылов А. А., Хлыстов О. М., Земская Т. И., Минами Х., Хачикубо А., Шоджи Х., Кида М., Погодаева Т. П., Наудтс Л., Поорт Д. (2008) Формирование аутигенных карбонатов в грязевых вулканах озера Байкал. *Геохимия*. (10), 1051–1062.
- Krylov A. A., Minami H., Nachikubo A., Shoji H., Khlystov O. M., Zemskaya T. I., Pogodaeva T. P., Kida M., Naudts L., Poort J (2008) Crystallization of autigenic carbonates in mud volcanoes at lake Baikal. *Geochem. Int.* **46**(10), 985–995.
- Кулешов В. Н. (2001) Эволюция изотопных углекислотноводных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез. *Литология и полезные ископаемые*. (5), 491–508.
- Куличенко В. Г. (1971) Условия образования мшанковых рифов в позднемiocеновом бассейне Крыма. Экология беспозвоночных третичных морей Украины. Киев, Наукова думка. 107–115.
- Леин А. Ю., Иванов М. В. (2009) Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 576 с.
- Леин А. Ю., Русанов И. И., Павлова Г. А., Дара О. М., Верховская З. И., Захарова Е. Е., Юсупов С. К., Иванов М. В. (2011) Об источниках энергии в процессе диагенеза (на примере Черного моря). *Литология и полезные ископаемые*. (2), 154–169.
- Леонова Л. В., Антошкина А. И., Азовскова О. Б., Симакова Ю. С. (2022) О барите в осадке и в полостях фоссилий (заповедник Казантипский, Крым). *Современные проблемы генетической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2022): Материалы Российской конференции с международным участием*. Сыктывкар: Геопринт, 108–110.
- Леонова Л. В., Антошкина А. И., Симакова Ю. С. (2020) Специфичные минералы в мшанковых биогермах и полихетовых известняках (Казантипский заповедник, Крым). *Материалы Всероссийского литологического совещания “Геология рифов”*. Сыктывкар: Геопринт, 71–73.
- Лычагин Г. А. (1952) Ископаемые грязевые вулканы Керченского полуострова. *Бюллетень МОИП, отделение геологии*. **XXVII**(4), 3–13.
- Муратов М. В. (1973) Руководство по геологической практике в Крыму. Т. II. Геология Крымского полуострова. М.: Недра, 192 с.
- Наймарк Е. Б., Ерошев-Шак В. А., Чижилова Н. П., Компанцева Е. И. (2009) Взаимодействие глинистых минералов с микроорганизмами: обзор экспериментальных данных. *Журнал общей биологии*. **70**(2), 155–167.
- Недумов Р. И. (1993) Проблемы литологии, геохимии и палеогеографии кайнозойских отложений Предкавказья. *Литология и полезные ископаемые*. **6**, 36–54.
- Никитенко О. А., Ершов В. В. (2021) Глобальные закономерности формирования химического состава грязевулканических вод. *Геохимия*. **66**(10), 887–903.
- Nikitenko O. A., Ershov V. V. (2021) Geochemical patterns of mud volcanic waters: reviewed worldwide data. *Geochem. Int.* **59**(10), 922–937.
- Овсяченко А. Н., Шварев С. В., Ларьков А. С., Мараханов А. В. (2015) Следы сильных землетрясений Керченско-Таманского региона по геологическим данным. *Вопросы инженерной сейсмологии*. **42**(3), 33–54.
- Попов С. В., Антипов М. П., Застрожных А. С., Курина Е. Е., Пинчук Т. Н. (2010) Колебания уровня моря на северном шельфе Восточного Паратетиса в олигоцене-неогене. *Стратиграфия и геологическая корреляция*. **18**(2), 99–124.
- Преснов Д. А., Жостков Р. А., Лиходеев Д. В., Белобородов Д. Е., Дударов З. И., Долов С. М. (2020) Новые данные о глубинном строении грязевого вулкана Джау-Тепе. *Вулканология и сейсмология*. (3), 34–45.
- Ростовцева Ю. В., Кулешов В. Н. (2016) Стабильные изотопы ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) карбонатов неогена Восточного Паратетиса (Керченско-Таманский регион): условия осадконакопления и постседиментационные изменения. *Литология и полезные ископаемые*. **51**(5), 387–401.
- Симонов Д. А., Брянцева Г. В. (2018) Морфоструктурный анализ при неотектонических реконструкциях Керченского полуострова. *Бюл. МОИПа. Отд. геол.* **93**(3), 12–25.
- Сокол Э. В., Кох С. Н. (2010) В отблесках “вечных огней”. *Наука из первых рук. Геология*. **5**(35), 53–71.
- Шванов В. Н., Фролов В. Т., Сергеева Э. И., Драгунов В. И., Патрунов Д. К., Кузнецов В. Г., Белиничкая Г. А., Куриленко В. В., Петровский А. Д., Кондитеров В. Н., Баженова Т. К., Жданов В. В., Щербаков Ф. А., Щербакова М. Н., Мизенс Г. А., Цейслер В. М., Трифонов Б. А., Верба Ю. Л., Ильин К. Б. (1998) Систематика и классификации осадочных пород и их аналогов / отв. ред. В. Н. Шванов. СПб.: Недра, 352 с.
- Шнюков Е. Ф., Соболевский Ю. В., Гнатенко Г. И., Науменко П. И., Кутний В. А. (1986) Грязевые вулканы Керченско-Таманской области. Атлас. Киев: Наукова думка, 152 с.
- Шнюков Е. Ф., Шереметьев В. М., Маслаков Н. А., Кутний В. А., Гусаков И. Н., Трофимов В. В. (2006) Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар: ГлавМедиа, 176 с.
- Успенский В. А., Радченко О. А., Беляева Л. С., Богородская Л. И., Баранова Т. Э., Трушков П. А., Ларская Е. С., Беликова А. Р., Кунаева Н. Т. (1986) Задачи и методические приемы битуминологических исследований. Л.: Недра, 223 с.

- Ушатинская Г.Т. (2022) Роль бактерий в накоплении кембрийско-ордовикской фосфатонесущей оболочковой толщи на северо-западе Русской плиты. *Палеонтологический журнал*. 2, 3–8.
- Хант Дж. (1982) Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 704 с.
- Холодов В.Н. (2002) Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Сообщение I. Грязевулканические провинции и морфология грязевых вулканов. *Литология и полезные ископаемые*. (3), 227–241.
- Холодов В.Н. (2006) Геохимия осадочного процесса М.: ГЕОС, 608 с.
- Холодов В.Н. (2013) Элизионные процессы и соляная тектоника. *Литология и полезные ископаемые*. (4), 300–340.
- Allison P. A. (1988) Phosphatized soft-bodied squids from the Jurassic Oxford Clay. *Lethaia*. (21), 403–410.
- Galimov E. M. (1988) Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks. *Chem. Geol.* 71(1–3), 77–95.
- Giesemann A., Jager H.J., Norman A.L., Krouse H.P., Brand W.A. (1994) On-line sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass-spectrometer. *Anal. Chem.* (66), 2816–2819.
- Grassineau N.V., Matthey D., Lowry D. (2001) Sulfur isotope analysis of sulfide and sulfate minerals by continuous flow-isotope ratio mass spectrometry. *Anal. Chem.* (73), 220–225.
- Knittel K., Boetius A. (2009) Anaerobic Oxidation of Methane: Progress with an Unknown Process. *Annu. Rev. Microbiol.* (63), 311–334.
- Kopf A.J. (2002) Significance of mud volcanism. *Rev. Geophys.* 40(2), 2–52. DOI: 10.1029/2000RG000093
- Matsumoto R., Ryu B.J., Lee S.R., Lin S., Wu S., Sain K., Pecher I., Riedel M. (2011) Occurrence and exploration of gas hydrate in the marginal seas and continental margin of the Asia and Oceania region. *Mar. Pet. Geol.* (28), 1751–1767.
- Pierre C., Demange J., Blanc-Valleron M.–M., Dupré S. (2017) Authigenic carbonate mounds from active methane seeps on the southern Aquitaine Shelf (Bay of Biscay, France): evidence for anaerobic oxidation of biogenic methane and submarine groundwater discharge during formation. *Cont. Shelf Res.* (133), 13–25.
- Popov S.V., Goncharova I.A., Iljina L.B., Koromyslova A.V., Viskova L.A., Rostovtseva Yu.V., Fillippova N. Yu., Golovina L.A., Radionova E.P., Vernyhorova Y.V., Dykan N.I., Pinchuk T.N., Kozyrenko T.M., Nikolaeva I.A. (2016) Paleontology and Stratigraphy of the Middle–Upper Miocene of the Taman Peninsula: Part 1. Description of Key Sections and Benthic Fossil Groups. *Paleontol. J.* 50 (10), 1039–1206. doi: 10.1134/S0031030116100014
- Sokol E., Kok S., Kozmenko O., Novikova S., Khvorov P., Nigmatulina E., Belogub E., Kirillov M. (2018) Mineralogy and Geochemistry of Mud Volcanic Ejecta: A New Look at Old Issues (A Case Study from the Bulganak Field, Northern Black Sea). *Minerals*. 8(8), 344. <https://doi.org/10.3390/min8080344>
- Temescu A.M.F., Pratt L.M., Rothwell G.W., Strother P.K., Naden G. C. (2009) Carbon isotopes Support the presence of extensive land flores pre-dating the origin of vascular plants. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* (283), 46–59.
- Wang Jiasheng, Suess E., Rickert D. (2004) Authigenic gypsum found in gas hydrate-associated sediments from Hydrate Ridge, the eastern North Pacific. *Sci. China Earth Sci.* 47(3), 280–288.
- Zang Mei, Lu Hongfeng, Guan Hongxiang, Liu Lihua, Wu Daidai, Wu Nengyou (2018) Methane seepage intensities traced by sulfur isotopes of pyrite and gypsum in sediment from the Shenhu area, South China Sea. *Acta Oceanol. Sin.* 37(7), 20–27. DOI: 10.1007/s13131-018-1241-1

LITOGEOCHEMICAL SPECIFICITY OF THE LOWER MAEOTIAN DEPOSITS OF THE NATURAL RESERVE “KAZANTIP”, CRIMEA

A. I. Antoshkina^{a,*}, L. V. Leonova^b, O. V. Valyaeva^{a,**}, Yu. S. Simakova^a

^aInstitute of Geology, omi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 54 Pervomayskaya St., Syktyvkar, 167982 Russia

^bInstitute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 15 Vonsovsky St., Yekaterinburg, 620016 Russia

*e-mail: Antoshkina@geo.komisc.ru

**e-mail: valyaeva@geo.komisc.ru

It has been established that the basement rocks of the Lower Maeotian section are characterized by the greatest variation in the chemical and isotopic composition of OM, while the carbonate rocks are more similar. It was revealed that the initial OM accumulated mainly under reducing conditions, but has some differences in its composition: for example, in the rocks of the Senkina and Sharabay bays it is an algal-cyanobacterial substance, and in the rocks of the Shirokaya bay it has a large contribution of the microbial component and the introduction of humus material. It was found that the isotopic composition of C_{org} has a strong variability (–19.27...–33.72 ‰), but most of the samples are in the range of –22.1...–24.93 ‰. It has been established that the ¹³C_{carb} and ¹³C_{org} isotopic curves in the studied rocks reflect their deviations both towards lighter and towards heavier values. The general direction of the isotopic composition, with some variations, nevertheless tends to be isotopically heavier towards the upper part of the sections. It was revealed that the litho-mineral-geochemical specificity of the sections reflects significant changes in sedimentation conditions, generally associated with fluctuations in the temperature and salt composition of waters, and bioproductivity. It is proposed to use such accessory minerals as zircon, monazite, ilmenite as an indicator of mud paleovolcanism.

Keywords: geochemistry, δ¹³C_{carb}, δ¹³C_{org}, carbonates, clayey rocks, Lower Maeotian, Kazantip Reserve

УДК 550.41; 552.11

ХРОНИКА ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ 2023 ГОДА

© 2024 г. Е. В. Жаркова

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

e-mail: zharkova@geokhi.ru

Поступила в редакцию 02.11.2023 г.

После доработки 08.11.2023 г.

Принята к публикации 08.11.2023 г.

11–12 апреля 2023 года в Москве прошел юбилейный Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, организованный Институтом геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского и Институтом экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН. На семинаре были рассмотрены новые результаты экспериментальных исследований по основным направлениям: фазовые равновесия при высоких P – T параметрах; образование и дифференциация магм; взаимодействие в системах флюид–расплав–кристалл; гидротермальные равновесия и рудообразование; синтез минералов; термодинамические свойства минералов, расплавов и флюидов; планетология, метеоритика и космохимия; физико-химические свойства геоматериалов; экспериментальная геоэкология; методика и техника эксперимента. В работе семинара приняло участие около 250 ученых из 37 Российских научных Институтов и 7 зарубежных организаций, представлено более 160 докладов.

Ключевые слова: минералогия, петрология, геохимия, планетология, космохимия, фазовые равновесия, термодинамические свойства минералов, экспериментальная геоэкология, техника эксперимента

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

Пленарное заседание открылось сообщением одного из сопредседателей семинара *О.А. Луканина (ГЕОХИ РАН)*, посвященным знаменательным для геохимиков-экспериментаторов юбилейным датам 2023 года: 120-летию со дня рождения член-корр. АН СССР Николая Ивановича Хитарова – организатора и научного руководителя ежегодного семинара экспериментаторов и 90-летию со дня рождения профессора, доктора геол.-мин. наук Арнольда Арнольдовича Кадика. Было рассказано о жизненном и творческом пути выдающихся ученых, их главных научных достижениях в области экспериментального и теоретического изучения глубинных процессов. После этого было заслушано два научных доклада. *Сафонов О.Г., Митяев А.С., Ходоревская Л.И., Косова С.А. (ИЭМ РАН)* представили доклад – CO_2 и плавление континентальной коры. Докладчик отметил, что присутствие первичных включений, содержащих CO_2 , дочерние карбонатные фазы и графит, и сосуществование таких включений с включениями силикатных расплавов в минера-

лах мигматитов и гранитоидов различного состава иллюстрируют связь между гранитообразованием и активностью углекислых флюидов в областях высокотемпературного метаморфизма и анатексиса в нижней и средней континентальной коре. Однако экспериментальные данные предоставляют противоречивые результаты о роли этих флюидов в гранитообразовании в условиях метаморфизма. Большая их часть демонстрирует негативное влияние CO_2 на плавление кварц-полевошпатовых ассоциаций. Тем не менее, отдельные эксперименты указывают на возможную позитивную роль CO_2 в плавлении богатых слюдами ассоциаций. Авторы отметили, что одним из перспективных направлений в решении вопроса связи углекислых флюидов и гранитоидных магм может быть модель, согласно которой источником для магм и флюидов в отдельных случаях могли служить породы, изначально содержавшие карбонатные минералы или графит.

Поляков В.Б., Мироненко М.В., Аленина М.В. (ГЕОХИ РАН) показали расширенные возможности комплекса GEOCHEQ_ISOTOPE для совместного расчета

химических и изотопных равновесий на изотопы железа. В список независимых компонентов включили изотопы ^{56}Fe и ^{54}Fe вместо элемента Fe. В список зависимых компонентов добавили соответствующие изотопологи. Энергия Гиббса ^{56}Fe изотопологов приняли равной энергии элемента Fe. Энергии Гиббса ^{54}Fe изотопологов рассчитали через соответствующие $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ β -факторы аналогично тому, как это ранее делали для ^{13}C и ^{18}O изотопологов. Изотопные равновесия рассчитывались, считая смесь изотопов идеальной. Расчет равновесий проводился методом минимизации энергии Гиббса. Развитие комплекса потребовало создание согласованной базы данных по $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ β -факторам. Критерием отбора для включения в базу данных являлось согласие температурных зависимостей β -факторов, полученных разными методами. Привели примеры совместного расчета химических и C-O-Fe изотопных равновесий в гидротермальной системе.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ P-T ПАРАМЕТРАХ

Арефьев А.В., Шацкий А.Ф., Бехтенова А.Е. (ГЕОХИ РАН), Литасов К.Д. (ИФВД РАН) представили данные о фанолит-карбонатитовой жидкостной несмесимости при *P-T* параметрах верхней мантии. Эксперименты проводили на многопуансонном прессе в интервале 3–6 ГПа и 1050–1500 °С. Показали, что составы несмесимого фанолитового и карбонатитового расплавов эволюционируют от ультракалиевых с весовым отношением $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 10\text{--}14$, близким к карбонатитовым и силикатным микровключениям в алмазах, до умеренно калиевых ($\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 1\text{--}2$), близким к фанолитовым стеклам из мантийных ксенолитов шпинелевой фазии. *Бенделиани А.А. (геол. ф-т МГУ, ГЕОХИ РАН), Бобров А.В. (геол. ф-т МГУ, ГЕОХИ РАН, ИЭМ РАН), Бинди Л. (ун-т Флоренции), Ирифуне Т. (ун-т Эхиме)* изучили системы GLOSS и GLOSS-перидотит, моделирующие трансформации океанического осадка с давлением в зонах субдукции, а также его взаимодействие с мантийным субстратом при 7–24 ГПа в диапазоне температур 900–1400 °С. Условия кристаллизации и состав полученных минеральных фаз (гранат, пироксен, бриджманит, фазы *D* и *Egg*) определили возможность их использования в качестве индикаторов протолита в верхней мантии (7–12 ГПа), переходной зоне (18 ГПа) и самой верхней части нижней мантии Земли (24 ГПа). *Виноградова Ю.Г., Шацкий А.Ф., Арефьев А.В. (ГЕОХИ РАН), Литасов К.Д. (ИФВД РАН)* исследовали систему диопсид-жадеит- CO_2 при 3–6.5 ГПа применительно к устойчивости CO_2 -флюида в мантии Земли. *Виноградова Ю.Г., Шацкий А.Ф., Арефьев А.В. (ГЕОХИ РАН), Литасов К.Д. (ИФВД РАН)* рассмотрели фа-

зовые взаимоотношения в системе гранат- CO_2 в интервале составов пироп-гроссуляр при 3–6 ГПа и 900–1500 °С. В результате были построены *T-X*-диаграммы при 3, 4.5 и 6 ГПа. Установили положения линий реакции карбонатизации и солидуса системы в *P-T* координатах. Полученные экспериментальные данные сопоставили с результатами расчетов в программном пакете *Perple_X*. *Горбачев Н.С., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. (ИЭМ РАН)* изучали распределение Co, Ni, Re, Os, Pt между Fe-металлическим и Fe-сульфидным расплавами системы Fe-S-C при 4 ГПа и 1400 °С. *Грязнов И.А., Карпович З.А. (ИГМ СО РАН)* продемонстрировали результаты по растворению плоскогранных кристаллов алмаза октаэдрического габитуса в расплавах Fe-Ni-S “доэвтектических” составов при 4.0 ГПа и 1400 °С. *Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.И., Томиленко А.А., Чепуров А.А. (ИГМ СО РАН)* провели исследование флюидной фазы, захваченной синтетическими алмазами типа Па при росте по НРНТ технологии при 5.5–6.0 ГПа и 1350–1400 °С. Установили, что введение металлического Ti в ростовую систему приводит к концентрированию азота в основном в виде азотсодержащих углеводородов. *Федькин В.В. (ИЭМ РАН)* рассмотрел когерентные процессы метаморфических и метасоматических преобразований в различных комплексах базитовых коровых эклогитов — Максютинском на Южном Урале и Атбашинском на Южном Тянь-Шане. *Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Грязнов И.А. (ИГМ СО РАН)* экспериментально апробировали предложенную ранее модель миграции Fe и FeNi расплавов через твердую силикатную матрицу, состоящую из зерен оливина, с интерстициями, заполненными следующими составами: графитом, серой, смесью графита с серой, антраценом при 5.5 ГПа и 1600 °С. Результаты экспериментов показали, что легкие элементы, такие как C, S, а также их соединения с водородом (на примере антрацена) могли играть важную роль в процессе дифференциации внутренних оболочек Земли. *Иванов М.В. (ИГГД РАН)* при помощи разработанной численной термодинамической модели четверной флюидной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ для *P-T* условий средней и нижней коры исследовал возможность изменения соотношения концентраций CaCl_2 и NaCl во флюидных фазах, образующихся в результате распада флюида при снижении *P-T* параметров. *Иванова М.В. (ГЕОХИ РАН), Бобров А.В. (ГЕОХИ РАН, геол. ф-т МГУ)* провели экспериментальное моделирование фазовых отношений в мантийных породах на границе с ядром Луны. *Искрина А.В. (геол. ф-т МГУ, ИЭМ РАН), Бобров А.В. (геол. ф-т МГУ, ГЕОХИ РАН, ИЭМ РАН), Спивак А.В., Захарченко Е.С. (ИЭМ РАН), Хасанов С.С., Кузьмин А.В. (ИФТТ РАН)* представили экспериментальное *in situ* исследование

постшпинелевых фаз в системе $Mg-Al-Cr-O$ до 30 ГПа. *Киселева М.Д., Костюк А.В. (ИМЭ РАН), Бобров А.В. (МГУ, ИМЭ РАН, ГЕОХИ РАН)* предложили экспериментальное моделирование рудоносных горизонтов Норильского района на примере системы базальт– $Fe(NiCu)S-C$. *Костюк А.В., Горбачев Н.С., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. (ИЭМ РАН)* рассмотрели фазовые соотношения, а также особенности поведения Os в системе базальт– $FeS-Fe-C$ при расслоении $FeS-Fe-C$ расплава на металлическую и сульфидную жидкости при 4 ГПа, 1400 °С. *Кошлякова А.Н. (ГЕОХИ РАН), Борисов А.А. (ИГЕМ РАН)* исследовали влияния содержания щелочей на растворимость циркона в силикатных расплавах в температурном интервале 1300–1400 °С при 1 атм методом петли. *Кузюра А.В., Литвин Ю.А., Спивак А.В. (ИЭМ РАН)* экспериментально при 6 ГПа и 700–1200 °С (условия верхней мантии) определили влияние компонентов сверхкритического $C-O-H$ -флюида (при содержании 7.5 мас. %) на фазовые отношения при плавлении многокомпонентной алмазобразующей системы оливин-жадеит-диопсид- $(Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты)-(C-O-H)$. *Лиманов Е.В., Бутвина В.Г.,*

Сафонов О.Г., Спивак А.В., Ван К.В. (ИЭМ РАН), Воробей С.С. (ГЕОХИ РАН) исследовали образование К-рихтерита в присутствии флюида $K_2CO_3-Na_2CO_3-CO_2-H_2O$ при 1000 °С и 3 ГПа. *Лин В.В. (ИГМ СО РАН)* изучила схему вхождения редкоземельных элементов в структуру синтетического хром-пироба при 5 ГПа и 1300 °С. *Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (ИЭМ РАН)* показали физико-химические механизмы генезиса стишовита в геодинамических процессах. *Реутский В.Н., Борздов Ю.М., Пальянов Ю.Н. (ИГМ СО РАН)* провели экспериментальное исследование изотопного фракционирования углерода при восстановлении карбонатного вещества переходными металлами. *Сидько Д.Е., Шацкий А.Ф., Арефьев А.В., Виноградова Ю.Г. (ГЕОХИ РАН), Литасов К.Д. (ИФВД РАН)* изучали системы $Fe-S$ и $Ni-S$ при 6 ГПа. *Сокол А.Г., Козьменко О.А., Крук А.Н. (ИГМ СО РАН)* экспериментально при 3.0 ГПа и 750 и 900 °С с использованием метода алмазной ловушки определили состав флюида в карбонат и хлорсодержащем пелите вблизи второй критической точки. *Черткова Н.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Литвин Ю.А., Сафонов О.Г. (ИЭМ РАН), Бобров А.В. (ИЭМ РАН, геол. ф-т МГУ, ГЕОХИ РАН)* представили результаты экспериментов по изучению фазовых отношений в системе $FeTiO_3-Mg_2SiO_4-H_2O$ при температурах 1200–1250 °С и давлении 6 ГПа, с использованием в качестве стартовых материалов как химических реактивов, так и природных минералов. Провели анализ наблюдаемых водосодержащих фаз с оценкой факторов, влияющих на расширение их областей стабильности в область высоких температур.

Шацкий А.Ф., Виноградова Ю.Г., Арефьев А.В., (ГЕОХИ РАН), Литасов К.Д. (ИФВД РАН) рассмотрели область устойчивости CO_2 флюида в мантии Земли. Провели эксперименты в системе природный эклогит– CO_2 в интервале 3–6.5 ГПа и 850–1200 °С.

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ

Асафов Е.В., Кошлякова А.Н. (ГЕОХИ РАН), Соболев А.В. (ISTERRE), Тобелко Д.П. (ГЕОХИ РАН), Батанова В.Г. (ISTERRE), Пухтель И.С. (Мэрилендский университет), Межеловская С.В. (ГИН РАН) исследовали образцы оливиновых кумулатов коматитовых базальтов Ветреного пояса возрастом 2.4 млрд лет, расплавленного в юго-восточной части Балтийского (Фенноскандинавского) щита, Карелия. Получили первые уникальные данные по составу главных и примесных элементов в неизмененных расплавных включениях в оливине. *Бычков Д.А. (геол. ф-т МГУ), Гнучев Я.Ю. (геол. ф-т МГУ), Коптев-Дворников Е.В. (геол. ф-т МГУ)* рассчитали насыщенное содержание воды в силикатных расплавах, равновесных с чисто водным флюидом. *Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В. (геол. ф-т МГУ)* из базы данных ИНФОРЭКС отобрали 6 экспериментальных серий, 3 из которых представляют равновесную кристаллизацию расплавов извещково-щелочной серии, а 3 – толеитовой и провели сравнение результатов моделирования серий закалочных экспериментов с использованием программ криминал и melts. *Жаркова Е.В., Луканин О.А. (ГЕОХИ РАН)* измерили собственную летучесть кислорода вулканических стекол кислого состава из различных регионов методом двойных электрохимических ячеек в интервале температур от 800 до 1050 °С при давлении 1 атм. *Когарко Л.Н. (ГЕОХИ РАН)* детально исследовала состав мелилитов в процессе кристаллизации ларнит-нормативного нефелинита. Эксперименты сделаны на аппарате цилиндр-поршень в интервале давлений 5–60 ГПа и температур 1050–1500 °С. *Куровская Н.А., Луканин О.А., Крюкова Е.Б., Кононкова Н.Н. (ГЕОХИ РАН)* для выяснения особенностей поведения летучих компонентов при высокоскоростных ударных событиях определили содержание воды в стеклах различных типов тектитов (молдавиты, индошиниты, филиппиниты, австралиты) и расплавных импактитов (стекла Ливийской пустыни, иргизиты из кратера Жаманшин, импактные бомбы из кратера Эльзгыгтыгын). Впервые провели детальное изучение внутреннего распределения воды в тектитах и расплавных импактитах. *Николаев Г.С. (ГЕОХИ РАН)* рассмотрел влияние сульфидной серы на температуру и состав ликвидусного хромшпинелида в базальтах нормальной щелочности. *Пшеницын И.В. (ГЕОХИ РАН), Арискин А.А. (ГЕОХИ РАН;*

геол. ф-т МГУ) изучали минералого-геохимические особенности Cu-Ni минерализации, как индикаторы дифференциации сульфидных расплавов (на примере Мончегорского и Довыренского комплексов). *Радомская Т.А., Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Чуешова А.Г., Митичкин М.А. (ИГХ СО РАН)* привели данные об условиях формирования дианита в щелочно-ультраосновном массиве Инагли (Алданский щит). *Соболев С.Н., Пшеницын И.В. (ГЕОХИ РАН), Арискин А.А. (геол.ф-т МГУ, ГЕОХИ РАН), Николаев Г.С. (ГЕОХИ РАН), Грошев Н.Ю. (КНЦ РАН)* получили первые обширные данные о распределениях кристаллов оливина по размерам (CSD) для перидотитов, гарцбургитов и дунитов Мончегорского расслоенного плутона. *Сущевская Н.М. (ГЕОХИ РАН), Щербаков В.Д. (МГУ)* по результатам изучения составов и ликвидусной ассоциации (оливин-шпинель) толеитов переходной зоны района трансформных разломов Эндри Бейндю. Туа в пределах Юго-Западного Индийского хребта установили существенные различия в составах первичных магм и минералов. *Тобелко Д.П. (ГЕОХИ РАН), Горбач Н.В. (ИВУС ДВО РАН), Щербаков В.Д. (геол. ф-т МГУ), Рогозин А.Н. (ИВУС ДВО РАН), Портнягин М.В. (GEOMAR)* представили первые результаты изучения состава оливина и включений шпинели в нем из пяти образцов базальтов Кронцкокого вулкана. По предварительным оценкам исходные магмы Кронцкокого вулкана, равновесные с оливином Fo_{85.1}, могли кристаллизоваться при температуре 1108 ± 33 °C (2 σ), летучести кислорода QFM + 2.2 ± 0.2 (2 σ) и содержали ~2.9 мас. % H₂O. *Цховребова А.Р., Костицын Ю.А. (ГЕОХИ РАН)* исследовали Rb-Sr и Sm-Nd изотопные системы пород, слагающих ряд массивов Маймеча-Котуйской провинции: Гули, Олихинча, Кугда, Дьегдье, Маган, Ыраас и Ессей. *Шабыкова В.В., Силантьев С.А., Цховребова А.Р., Буйкин А.И. (ГЕОХИ РАН)* изучали возможные источники магматизма Е-MORB рифтовой долины срединно-атлантического хребта, 12°–31° с.ш.

ВЗАМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ

Бухтияров П.Г., Персиков Э.С., Шапошникова О.Ю., Косова С.А. (ИЭМ РАН) разработали основы оригинальной методики практически полного извлечения металлов переменной валентности (Fe, Ni, Co) из пород (андезит, базальт, габбро-норит). *Девятова В.Н., Симакин А.Г., Некрасов А.Н. (ИЭМ РАН)* проанализировали мультисистемы Na₂O–CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ на основании экспериментальных парагенезисов паргасита при $t = 1000$ – 1100 °C и $P_{H_2O} = 0.4$ – 5 кбар. *Котельников А.Р., Коржинская В.С., Сук Н.И., Новиков М.П., Ван К.В. (ИЭМ РАН)* изучили растворимость твердого раствора Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO₄

в алюмосиликатном расплаве при температурах 800 и 1000 °C, $P = 200$ МПа в присутствии воды. *Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. (ИЭМ РАН), Аранович Л.Я. (ИГЭМ РАН), Шапошникова О.Ю., Некрасов А.Н., Косова С.А. (ИЭМ РАН)* экспериментально исследовали процесс образования самородного Fe в земной коре при взаимодействии водорода с андезитовыми расплавами при давлениях водорода 7–100 МПа и температурах 900–1250 °C. *Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. (ИЭМ РАН), Аранович Л.Я. (ИГЭМ РАН), Шапошникова О.Ю., Некрасов А.Н., С.А. Косова (ИЭМ РАН)* получили новые данные по кристаллизации андезитовых расплавов при высоких температурах (900–1250 °C) и давлениях водорода (10–100 МПа), которые уточняют возможную роль водорода в процессах, происходящих в андезитовых расплавах в земной коре и при вулканизме в сильно восстановленных условиях ($fO_2 = 10^{-14}$). *Родкин М.В. (ИТПЗ РАН), Пуанова С.А. (ИПНГ РАН), Рукавишников Т.А. (ИТПЗ РАН)* рассмотрели вопрос о характере связи микроэлементного состава глубинных флюидов с химическим составом верхней, средней и нижней коры и биоты. *Сук Н.И., Котельников А.Р. (ИЭМ РАН)* исследовали растворимость вольфрамит (Fe, Mn)WO₄ в алюмосиликатных расплавах различной щелочности при $t = 1100$ °C и $P = 1$ и 4 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H₂O. *Сук Н.И., Котельников А.Р., Вирюс А.А. (ИЭМ РАН)* изучали растворимость лопарита в алюмосиликатных расплавах различного состава при $t = 1200$ и 1000 °C и $P = 2$ кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H₂O. *Ходоревская Л.И., Косова С.А., Сафонов О.Г., Вирюс А.А. (ИЭМ РАН)* исследовали частичное плавление гранат-двуслюдяного сланца с участием графита при давлении 5 кбар и температуре 900 °C. *Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А., Котельников А.Р., Сук Н.И. (ИЭМ РАН)* определили условия образования мелилит-нефелиновой паралавы и карбонатного расплава, формирующихся в результате плавления известняка, содержащего 40 мас. % пелитового материала (из пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид, Восточная Монголия). *Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А. (ИЭМ РАН)* представили экспериментальные данные о содержании Ta и Nb в кислых магматических расплавах различной щелочности и глиноземистости при растворении Ta-Nb минералов: колумбита, танталита, пирохлора, микролита, ильменорутила, ферротитанолита и лопарита при $t = 650$ – 850 °C и $P = 100$ – 400 МПа, а также результаты распределения Ta и Nb в системе минерал–расплав. *Чевычелов В.Ю. (ИЭМ РАН)* экспериментальным путем получил данные по растворимости танталита в водонасыщенных гранитоидных расплавах с различным содержанием глинозема и щелочей при $t = 650$ – 850 °C и $P = 100$ МПа.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ

Алексеев В.А. (ГЕОХИ РАН) представил обзор и критический анализ гипотез образования агатов. *Балабин А.И. (ИЭМ РАН)* предположил, что расслоение водных растворов электролитов происходит в результате полимеризации анионов. *Балицкий В.С., Сеткова Т.В., Голунова М.А., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М. (ИЭМ РАН), Лахова А.И., Петров С.М. (КНИТУ)* установили, что наиболее подходящие условия для генерирования нефтяных углеводородов — это глубинные участки Земли, где происходит взаимодействие доманиковых пород с гидротермальными растворами в интервале температур 310–360 °С при давлениях порядка 100 МПа. *Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Балицкий В.С. (ИЭМ РАН)* с применением кода геохимического моделирования рассчитали равновесия и построили диаграммы растворимости соединений в системе $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ при температурах 25–100 °С и концентрации аммиака 0–2.0 м. Определили условия стабильности тенорита, малахита, азурита и составы равновесных с твердыми фазами растворов в заданных условиях. *Дягилева Д.Р. (геол. ф-т МГУ), Рубцова Е.А. (геол. ф-т МГУ, ИГЕМ РАН), Реуков В.Л. (ИГЕМ РАН), Николаева И.Ю. (геол. ф-т МГУ), Тарнопольская М.Е. (геол. ф-т МГУ), Тагиров Б.Р. (ИГЕМ РАН)* с целью определения форм гидротермального переноса палладия хлоридными флюидами провели эксперименты по растворению металлического палладия в растворах $\text{HCl}-\text{NaCl}$ (концентрации хлорид-иона от 0.3 до 15 моль/кг H_2O) при 450 °С/1000 бар и 350 °С/500 бар, а также сульфида палладия при 450 °С/1000 бар. *Кислов Е.В. (ГИН СО РАН)* предложил модель формирования и преобразования аподоломитового нефрита на основе минерального состава одной залежи (использовал нефрит залежи № 1 участка Прозрачный Кавоктинского месторождения). *Коржинская В.С., Котова Н.П. (ИЭМ РАН)* для получения количественных оценок возможности гидротермального транспорта и отложения тантала и ниобия при физико-химических условиях, характерных для образования главных типов эндогенных месторождений этих металлов, связанных с “апогранитами”, пегматитами, щелочными метасоматитами, щелочными сиенитами и карбонатитами, определяли растворимости колумбита $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, пироклора $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$, оксидов тантала (Ta_2O_5) и ниобия (Nb_2O_5) в кислых, близонейтральных и щелочных водных растворах: фторидных, хлоридных, $(\text{mHF}+\text{mHCl})$, Na_2CO_3 , $(\text{NaF}+\text{Na}_2\text{CO}_3)$, NaOH , $(\text{NaF}+\text{NaOH})$ в интервале концентраций от 0.01 до 2.0 моль/кг H_2O при температуре 300–550 °С, давлении 50–100 МПа и фугтивности кислорода $f(\text{O}_2)$, заданной $\text{Co}-\text{CoO}$ и $\text{Ni}-\text{NiO}$ буферами. *Котова Н.П. (ИЭМ РАН)* изучила

влияние концентрации фторидов и давления флюида на растворимость оксида ниобия при $t = 550$ °С и $P = 50, 100, 200$ и 500 МПа в растворах NaF с концентрацией 0.1 и 1.0 м. *Новиков М.П., Горбачев П.Н. (ИЭМ РАН)* исследовали физико-химические свойства соединений водных редкоземельных фосфатов, изучение которых сопряжено с известными трудностями, их очень редким распространением в природе. Испытания осуществлялись на синтетических образцах. Главным объектом изучения служили фосфаты морфотропной серии синтетических аналогов рабдофана. *Поляков В.Б., МIRONENKO М.В., АЛЕНИНА М.В. (ГЕОХИ РАН)* сделали совместный расчет химических и изотопных равновесий на основе комплекса GEOCHEQ_ISOTOPE для изотопов железа. *Редькин А.Ф., Котова Н.П. (ИЭМ РАН)* получили экспериментальные данные по растворимости ромеита $(\text{CaNa})\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ в ассоциации с флюоритом CaF_2 в растворах NaF в интервале концентраций от 0 до 8 моль kg^{-1} H_2O при $f\text{O}_2$, заданной $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ буфером. *Рубцова Е.А. (геол. ф-т МГУ, ИГЕМ РАН), АКИНФЬЕВ Н.Н., Зотов А.В., Тагиров Б.Р. (ИГЕМ РАН)* провели экспериментальное исследование состояния палладия в сверхкритическом сульфидном гидротермальном флюиде. *Русак А.А. (ГЕОХИ РАН), Шекина Т.И. (геол. ф-т МГУ)* изучали редкометалльные криолитсодержащие граниты из трех месторождений Восточной Сибири: Зашихинского, Катугинского и Улуг-Танзек. *Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Голунова М.А. (ИЭМ РАН), Лахова А.И., Петров С.М. (КНИТУ), Балицкая Л.В., Бубликова Т.М. (ИЭМ РАН)* исследовали флюидные включения в кварце, образованные в результате взаимодействия асфальтенов с гидротермальными растворами при 300–650 °С и 100 Мпа. *Смагунов Н.В., Липко С.В., Таусон В.Л., Белозерова О.Ю., Бабкин Д.Н. (ИГХ СО РАН)* представили результаты по распределению и формам нахождения лантаноидов в системе магнетит (гематит) – гидротермальный раствор при 450 °С и давлении 100 Мпа. *Сотникова И.А. (ИГХ СО РАН), Спивак А.В., Вирюс А.А., Варламов Д.А., Захарченко Е.С. (ИЭМ РАН)* изучали минералы супергруппы пироклор апатит – флюоритовых пород Бурпалинского массива. *Шекина Т.И. (геол. ф-т МГУ), Русак А.А. (ГЕОХИ РАН), Зиновьева Н.Г., Алферьева Я.О. (геол. ф-т МГУ), Котельников А.Р. (ИЭМ РАН)* исследовали распределение Th и U между алюмосиликатным и LiKNa -алюмофторидным (солевым) расплавами в модельной гранитной системе $\text{Si}-\text{Al}-\text{Na}-\text{K}-\text{Li}-\text{F}-\text{O}-\text{H}$ при 800 и 700 °С и 1 кбар.

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ

Бутвина В.Г. (ИЭМ РАН), Сафонов О.Г. (ИЭМ РАН, геол. ф-т МГУ), Лиманов Е.В. (ИЭМ РАН), Давыдов А.А. (ИЭМ РАН, геол. ф-т МГУ), Якушик М.А.,

Ван К.В. (ИЭМ РАН) провели экспериментальное изучение образования флогопита в результате разложения высокохромистого граната при 3.5 и 5.0 ГПа. Горелова Л.А., Верещагин О.С. (СПбГУ), Сеткова Т.В., Спивак А.В. (ИЭМ РАН) получили кристаллы $\text{Ga}_3\text{GaGeO}_8$ размером до 100 мкм в термоградиентных гидротермальных условиях при температуре 600/650 °С и давлении 100 МПа. Ковалев В.Н. (МГУ им. М.В. Ломоносова; ИЭМ РАН), Томас В.Г. (ИГМ СО РАН; НГУ), Сеткова Т.В. (ИЭМ РАН), Зубкова Н.В. (МГУ), Спивак А.В. (ИЭМ РАН), Фурсенко Д.А. (ИГМ СО РАН) впервые гидротермальным методом ($t_1/t_2 = 580/660$, $P = 150$ МПа) синтезировали кристаллы $\text{Be}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_4$ со структурой фенакита (с $x = 0-0.25$ и $0.80, 1$). Показали, что использование гидротермальных растворов на основе LiF приводит к образованию монокристаллов твердого раствора, в то время применение растворов на основе NaF приводит к пассивации германия с образованием нерастворимых германатов. Ковальская Т.Н. (ИЭМ РАН), Ермолаева В.Н. (ИЭМ РАН, ГЕОХИ РАН), Чуканов Н.В. (ИПХФ РАН), Ковальский Г.А., Варламов Д.А., Чайчук К.Д. (ИЭМ РАН) синтезировали цирконосиликаты в условиях повышенной щелочности. Ковальский А.М., Манахов А.М. (МИЦ Арамко), Касим А. (Сауди Арамко, Центр разведки и нефтяной инженерии), Паланков Т.А. (ИНХС РАН) изучали катализаторы для получения водорода путем разложения сероводорода на основе сульфидов железа. Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М., Дрожжина Н.А. (ИЭМ РАН) провели рентгеновское исследование тройных твердых растворов клинопироксенов геденбергит—диопсид—эгирин для изучения зависимости параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) клинопироксенов от их состава (молярной доли магния) при фиксированном содержании эгиринового минала (~20 мол. %). Котельников А.Р. (ИЭМ РАН), Шекина Т.И. (МГУ), Сук Н.И. (ИЭМ РАН), Котельникова З.А. (ИГЕМ РАН), Антоновская Т.В. (г. Ухта) исследовали структурное упорядочение полевых шпатов как индикатор температуры минералогенеза. Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М. (ИЭМ РАН) провели синтез твердых растворов галлий-содержащих полевых шпатов в гидротермальных условиях при температуре 550 и давлении 1.5 кбар. Сеткова Т.В., Спивак А.В., Балицкий В.С. (ИЭМ РАН), Ковалев В.Н. (МГУ, ИЭМ РАН), Бубликова Т.М. (ИЭМ РАН) в термоградиентных гидротермальных условиях при температуре 600/650 °С и давлении 100 МПа получили кристаллы $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$ размером 200 мкм и $\text{Naalge}_3\text{O}_8$ размером 500 мкм со структурой альбита. Провели сравнение КР-спектров природного, синтетического альбита с галлиевым и германиевым аналогами. Шарапова Н.Ю. (геол. ф-т МГУ), Корепанов В.И. (ИПТМ РАН), Спивак А.В. (ИЭМ РАН), Бобров А.В.

(геол. ф-т МГУ, ИЭМ РАН) сделали статистический анализ КР-спектров моносulfидного твердого раствора в системе Fe-Ni-S.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ

Бричкина Е.А., Воронин М.В., Осадчий Е.Г. (ИЭМ РАН) методом измерения электродвижущих сил (ЭДС) с использованием твердого электролита Ag_4RbI_5 (интервал использования до 500 К) в системе Ag-Au-Te в температурном диапазоне 332К-485К определили термодинамические свойства реакций с участием креннерита (AgAu_3Te_8) и сильванита (AgAuTe_4). Вигасина М.Ф., Огородова Л.П. (геол. ф-т МГУ), Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН), Мельчакова Л.В. (геол. ф-т МГУ) по результатам электронно-зондового и термического анализов и данных ИК- и КР-спектроскопии рассчитали формулу изученного образца $\text{H}_{1.00}\text{Na}_{0.96}\text{Ca}_{2.00}\text{Mn}^{2+}_{0.02}\text{Si}_{3.00}\text{O}_9$. Методом расплавной калориметрии растворения определили энтальпию образования пектолита состава $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ из элементов $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -4651.0 \pm 4.3$ кДж/моль. Оценили энтальпию образования марганцевого конечного члена изоморфной серии пектолит — серандит $\text{HNaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -4052.6 \pm 4.4$ кДж/моль. Рассчитали значения абсолютных энтропий и энергий Гиббса пектолита и серандита: $S^\circ(298.15 \text{ K}) = 266.1 \pm 1.6$ и 306.5 ± 2.0 Дж/(К·моль); $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = -4377.9 \pm 4.4$ и -3798.0 ± 4.5 кДж/моль соответственно. Вигасина М.Ф. (геол. ф-т МГУ), Дедушенко С.К. (НИТУ МИСИС), Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН) образец кокимбита из рудника Хавьер (Перу) исследовали методами КР и Мессбауэровской спектроскопии. Воронин М.В. (ИЭМ РАН), Поляков В.Б. (ГЕОХИ РАН), Осадчий Е.Г., Сипавина Л.В. (ИЭМ РАН) синтезировали троилит (FeS) и измерили его Мессбауэровские спектры в интервале температур 90–295 К. Оценку равновесных изотопных факторов (β -факторов) железа троилита провели по температурному сдвигу (ТС) в спектрах Мессбауэра. Предложили новый метод оценки ТС, использующий разложение Тирринга по нечетным обратным степеням температуры. Воронин М.В., Осадчий Е.Г. (ИЭМ РАН) в системе Ag-Sn, впервые методом измерения электродвижущих сил (ЭДС-метод) в температурном диапазоне 327К-427К и атмосферном давлении, в полностью твердотельной гальванической ячейке, отвечающей электрохимической реакции: $3\text{Ag} + \text{Sn} = \text{Ag}_3\text{Sn}$, получили термодинамические характеристики шосанбецуита. Вяткин С.В. (геол. ф-т МГУ), Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН) провели ЭПР спектроскопическое исследование образца содалита $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ из массива нефелиновых сиенитов и миаскитов

Баян Кол (республика Тува). *Вяткин С.В. (геол. ф-т МГУ), Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН)* исследовали лазулит из гранитных пегматитов Патомского нагорья (Иркутская область) на ЭПР спектрометре “Varian E-115”. *Вяткин С.В. (геол. ф-т МГУ), Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН)* методом ЭПР изучали монтебразит из Сольбельдырского пегматитового поля (Тува, Россия). *Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН), Огородова Л.П., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Ксенофонтов Д.А. (геол. ф-т МГУ)* таумасит $\text{Ca}_{3,0}\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,9}(\text{SO}_4)_{1,1} \cdot 12,3\text{H}_2\text{O}$ (рудник Н’Чванинг, марганцеворудное поле Калахари, ЮАР) исследовали методами порошковой рентгенографии, спектроскопии инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния, термического анализа и микрокалориметрии. *Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН), Огородова Л.П., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В. (геол. ф-т МГУ)*. На основании данных, полученных методами термического и электронно-зондового анализов, ЭПР и мессбауэровской спектроскопии рассчитали кристаллохимическую формулу изученного образца лазурита – $(\text{Mg}_{0,87}\text{Fe}_{0,13}^{2+}\text{Ni}_{0,01}\text{Sr}_{0,01})(\text{Al}_{1,97}\text{Fe}_{0,03}^{3+})(\text{PO}_4)_{2,03}(\text{OH})_{1,95}$ из гранитных пегматитов Патомского нагорья (Иркутская область). *Корепанов Я.И., Чареев Д.А., Осадчий В.О., Осадчий Е.Г. (ИЭМ РАН)* в тройной системе Ag-Pd-Se методом ЭДС в электрохимической ячейке с твердым электролитом AgI определили температурную зависимость электродвижущей силы в гальванической ячейке $\text{C}|\text{Ag}|\text{AgI}(\text{Ag}, \text{Pd}_{1-x}, \text{Ag}_2\text{Se}, \text{Ag}_{11+y}\text{Pd}_{11-y}\text{Se}_6)|\text{C}$. *Королева О.Н. (ГЕОХИ РАН)* изучала структуры некристаллических силикатных систем, содержащих несколько катионов-модификаторов, и выясняла причины полищелочного эффекта. С этой целью провела исследование структуры стекол общего состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ методом физико-химического моделирования. *Мельчакова Л.В. (геол. ф-т МГУ), Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН), Огородова Л.П., Вигасина М.Ф., Ксенофонтов Д.А. (геол. ф-т МГУ)* исследовали атакамит из палеофумарол шлакового конуса Гора 1004 Большого Трещинного Толбачинского Извержения. Диагностику образца выполняли методами порошковой рентгенографии, ИК и КР-спектроскопии. Кристаллохимическую формулу рассчитали на основании исследований методами термогравиметрического и электронно-зондового анализов и имеет вид $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. *Молодец А.М. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)* представил критерий замерзания расплавленного цинка в сочетании с его уравнением состояния в мегабарном диапазоне давлений. Выполнил сопоставление модельных расчетов с современными экспериментальными результатами по плавлению цинка до давлений ≈ 120 ГПа и до

температур ≈ 4000 К. *Огородова Л.П. (геол. ф-т МГУ), Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН), Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Ксенофонтов Д.А. (геол. ф-т МГУ), Косова Д.А. (хим. ф-т МГУ)* провели комплексное физико-химическое изучение кокимбита из рудника Хавьер (Перу). Методами рентгенографического и КР-спектроскопического исследований подтвердили соответствие образца кокимбиту и установили его мономинеральный состав. *Огородова Л.П. (геол. ф-т МГУ), Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН), Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Ксенофонтов Д.А. (геол. ф-т МГУ)* изучали два образца содалита: образец I состава $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ из щелочного ультраосновного массива с карбонатитами Ковдор (Мурманская область, Россия) и образец II состава $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ из массива нефелиновых сиенитов и миаскитов Баян Кол (республика Тува) методами термического и электронно-зондового анализа, порошковой рентгенографии, спектроскопии инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света. *Осадчий Е.Г., Воронин В.М., Кирюхина Г.В., Кошелев А.В. (ИЭМ РАН)* определили термодинамические свойства фазы $\text{Pt}_3\text{Cu}_2\text{Sn}$ методом твердотельной гальванической ячейки. *Плясунов А.В. (ГЕОХИ РАН)* произвел вычисление параметров SIT (Specific Interactions Theory) модели для взаимодействий сульфат-иона с катионами щелочных металлов с учетом ассоциации. *Романенко А.В., Ращенко С.В., Корсаков А.В. (ИГМ СО РАН)* провели разложение К-кимрита ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) при высоких P-T параметрах. *Слободов А.А. (СПбГТИ, ИТМО), Шорников С.И. (ГЕОХИ РАН), Радин М.А. (СПХФУ), Ворожцова Ю.С., Иванова А.Н., Ефимов Р.Д. (ИТМО)* предложили решение для обеспечения эффективности термодинамических баз данных для физико-химического моделирования и расчета. *Соколова Т.С. (ИЗК СО РАН, ИТПЗ РАН), Филиппова А.И. (ИТПЗ РАН, ИЗМИРАН), Дорогокупец П.И. (ИЗК СО РАН)* смоделировали состав пиролита и рассчитали его скоростные характеристики на основе уравнений состояния оливина, ортопироксена, клинопироксена и граната. *Соколова Т.С. (ИЗК СО РАН, ИТПЗ РАН), Дорогокупец П.И. (ИЗК СО РАН)* вывели уравнение состояния диопсида ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) на основе свободной энергии Гельмгольца. *Тюрин А.В. (ИОНХ РАН), Полотнянко Н.А. (Гос. Универ. “Дубна”), Чареев Д.А. (ИЭМ РАН, Гос. Универ. “Дубна”), Згурский Н.А. (Гос. Универ. “Дубна”), ИЭМ РАН), Ганичев Я.А. (Гос. Универ. “Дубна”)* исследовали термодинамические свойства кестерита в широком интервале температур. *Чареев Д.А. (ИЭМ РАН, Гос. Универ. “Дубна”), Тюрин А.В. (ИОНХ РАН), Полотнянко Н.А. (Гос. Универ. “Дубна”), Попов Е.А. (Гос. Универ. “Дубна”, ИЭМ РАН), Пузанова И.Г. (Универ. науки и технологий МИСИС, ИЭМ РАН)* синтезировали

и изучили термодинамические свойства диселенидов рутения и платины. *Шорников С.И. (ГЕОХИ), Слободов О.И. (СПбГТИ)* выполнили теоретические расчеты термодинамических свойств расплавов в системе $\text{SiO}_2\text{--P}_4\text{O}_{10}$ в области температур 700–2000 К с помощью полуэмпирической модели с целью уточнения ее параметров. *Шорников С.И., Демидова С.И. (ГЕОХИ)* для понимания фракционирования и кристаллизации апатита и мерриллита из расплава провели теоретические расчеты термодинамических свойств расплавов в системе $\text{CaO--P}_4\text{O}_{10}$ при высоких температурах (700–2100 К). *Шорников С.И. (ГЕОХИ)* для представления процесса фракционирования и кристаллизации оливина при высоких температурах выполнил расчеты термодинамических свойств расплавов в системе $\text{MgO--P}_4\text{O}_{10}$.

ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ

Базилевский А.Т., Дорофеева В.А. (ГЕОХИ РАН), Юань Ли, ЛиГанг Фанг (Сучжоуский профессиональный университет, Сучжоу, Китай) исследовали геохимический эффект ударной переработки полярного реголита Луны. Выполнили термодинамический анализ условий, необходимых для образования гематита. Показали, что для этого требуется свободный кислород, который может накапливаться при диссипации в космос водорода, образующегося при разложении воды. *Баренбаум А.А. (ИПНГ РАН)* выдвинул гипотезу, которая рассматривает литосферу Земли как автономно вращающуюся относительно мантии конвективную оболочку планеты, где формируются, взаимодействуют и перемещаются по астеносфере континентальные и океанические плиты. *Воропаев С.А., Федулов В.С., Душенко Н.В., Наймушин Г.С., Кривенко А.П., Корочанцев А.В. (ГЕОХИ РАН)* изучили дегазацию вещества углистого хондрита Murchison (CM2) на специально сконструированной для этих задач установке. Представили результаты экспериментальных исследований по ступенчатому нагреву (без накопления газов) и изотермическому отжигу образцов метеорита с определением состава выделяемых газов методами газовой хроматографии в интервале температур от 200 до 800 °С. Провели сравнение с результатами дегазации обыкновенного хондрита Челябинск (LL5) и отметили существенное увеличение выделения углеродсодержащих газов для Murchison. *Демидова С.И., Рязанцев К.М., Кононкова Н.Н. (ГЕОХИ РАН)* констатировали, что минералого-петрографические особенности базальтов “Луны-16” и “Chang’E-5” свидетельствуют об их сродстве с высокотитанистыми базальтами “Apollo-11 и –17”. *Доброленский Ю.С. (ИКИ РАН), Манцевич С.Н. (ИКИ РАН, физ. ф-т МГУ), Кораблев О.И. (ИКИ РАН)*

в ИКИ РАН сообщили о разработке инфракрасного спектрометра с телевизионной поддержкой рабочего поля манипулятора (ЛИС-ТВ-РПМ) для изучения лунной поверхности. *Дорофеева В.А. (ГЕОХИ РАН)* изучала космохимические ограничения на модели происхождения астероидов спектрального класса с главного пояса. В качестве основных ограничений рассматривала состав ледяной компоненты этих тел, относительное содержание в них воды и ее изотопный состав. *Дубинский А.Ю., Попель С.И. (ИКИ РАН)* сделали предположение о возможном механизме светоиндуцированных реакций в лунном реголите. *Дудченко В.А., Слюта Е.Н. (ГЕОХИ РАН)* оценили постоянную (равновесную) температуру в лунном грунте на глубине около 45 см на холме у кратера Шеклтон для мест со степенью освещенности около 80 %. *Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. (ГЕОХИ РАН)* рассмотрели влияние низкоплотной органической компоненты на внутреннюю структуру и общее содержание H_2O (вода, лед) в частично дифференцированном Титане. Провели оценки допустимых значений содержания органического вещества в Титане. Полученные данные сопоставили с экспериментальной и теоретической информацией по общему содержанию и распределению органического вещества и воды на объектах Солнечной системы. *Игнатьев Н.И. (ИКИ РАН), Фабер Е.Д. (НИУ ВШЭ), Кораблев О.И., Родионов Д.С., Трохимовский А.Ю., Ступин И.А., Жмайлов С.В., Кунгуров А.С., Маслов И.А. (ИКИ РАН), Ломакин А.А. (НИУ ВШЭ, ИКИ РАН)* разработали инфракрасный Фурье-спектрометр ЛУМИС (LUMIS: Lunar Mapping Infrared Spectrometer) в ИКИ РАН для орбитального аппарата “Луна-26”. Прибор предназначен для исследования гидратации, картирования минералогического состава и термодинамических свойств поверхности Луны по спектрам теплового и отраженного солнечного излучения в диапазоне 2–10 мкм. *Ипатов С.И. (ГЕОХИ РАН)* рассмотрел зону питания планеты Проксима-Центавра с, включая подинтервалы больших полуосей устойчивых орбит внутри основной зоны питания и люки вне основной зоны. Исследования основаны на результатах моделирования эволюции орбит планетезималей под влиянием звезды и планет Проксима-Центавра с и b на интервале времени до миллиарда лет. В другом докладе, автор отметил рост экзопланет за счет планетезималей, первоначально находившихся на различных расстояниях от звезды, в системе ТРАППИСТ-1. *Кронрод В.А., Кронрод Е.В., Кусков О.Л. (ГЕОХИ РАН)* привели результаты исследования вероятных распределений физических параметров коры Луны по глубине: пористости, плотности, объемного тепловыделения, коэффициента теплопроводности, вероятные оценки пористости коры под слоем реголита. *Кронрод Е.В., Кронрод В.А., Кусков О.Л. (ГЕОХИ РАН)*

рассчитали распределение температуры в мантии Луны в зависимости от эффективного коэффициента теплопроводности в коре. *Кулешова К.А., Шнекин М.И., Гарафутдинов К.А. (КФУ)* представили результаты построения моделей двух хорошо известных кратеров — Циолковский и Эйткен в экваториальной зоне обратной стороны Луны по оцифрованным снимкам КК “Зонд-8” и КК “Аполлон-15,-17”. *Куюнко Н.С. (ГЕОХИ РАН)* термолюминесцентным методом исследовала равновесные обыкновенные хондриты ударных классов S1-S3 в температурном интервале 50–350 °С. *Лаврентьева З.А., Люль А.Ю. (ГЕОХИ РАН)* методом ИНАА определили содержания литофильных и сидерофильных микроэлементов в немагнитных размерных фракциях из равновесного энстатитового хондрита Пилиствере EL6. *Лахманова Л.А. (геол. ф-т МГУ), Демидова С.И. (ГЕОХИ РАН), Сандалов Ф.Д. (геол. ф-т МГУ)* на основе структурно-текстурных признаков и химического состава минеральных фаз классифицировали наиболее крупные класты брекчии NWA 11828. Особое внимание уделили поиску редких компонентов в метеорите. *Мальков Б.А. (СыктГУ им. П. Сорокина), Куратов В.В. (ФМИ Коми НЦ УрО РАН)* изучали вопрос периодичности эндогенного и импактного алмазообразования как отражение галактической цикличности в системе Земля-Луна. *Никитин С.М. (ООО “ЛС-КАМ”), Скрипник А.Я. (ГЕОХИ РАН)* разработали методику и провели определения прочностных и деформационных свойств фрагментов каменных метеоритов. *Сорокин Е.М. (ГЕОХИ РАН), Герасимов М.В., Зайцев М.А. (ИКИ РАН), Щербатов В.Д. (геол. ф-т МГУ), Рязанцев К.М., Крашенинников С.П., Яковлев О.И., Слюта Е.Н. (ГЕОХИ РАН)* представили результаты серии экспериментов по имитированию микрометеоритной бомбардировки на поверхности Луны с помощью импульсного лазера. *Суханова К.Г. (ИГГД РАН)* экспериментально исследовала распределения редких элементов в силикатных минералах хондр равновесных обыкновенных хондритов. *Устинова Г.К. (ГЕОХИ РАН)* разработала программу исследования космогенных радионуклидов в свежевывавших хондритах для изучения временных и пространственных вариаций галактических и солнечных космических лучей в Солнечной системе на длительной временной шкале и разных гелиоцентрических расстояниях. *Фисенко А.В., Семенова Л.Ф., Павлова Т.А. (ГЕОХИ РАН)* показали результаты вычислений вариации содержания потенциально первичных компонентов ксенона в обогащенных наноалмазом фракциях Murchison и Allende. *Хисина Н.Р., Бадюков Д.Д., Лоренц К.А. (ГЕОХИ РАН), Пальянов Ю.Н., Куприянов И.Н. (ИГМСО РАН), Шкурский С. (геол. ф-т МГУ)* использовали методы оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии обнаружили нео-

бычные микровключения в оливине из палласита Сеймчан. *Цельмович В.А. (ГО “Борок” ИФЗ РАН), Шельмин В.Г. (Экомонитор)* в районе реки Чулым нашли необычные находки и попытались дать объяснение природы сделанных находок и обосновать различные гипотезы. *Цельмович В.А. (ГО “Борок” ИФЗ РАН), Максе Л.П. (БГУТ, Беларусь)* провели распознавание частиц космической и атмосферной пыли на СЭМ Tescan Vega II и на поляризационном микроскопе Nikon. *Цельмович В.А. (ГО “Борок” ИФЗ РАН), Амелин И.И., Гусяков В.К. (ИВМ и МГ СОРАН), Кириллов В.Е. (ИТиГ ДВО РАН), Куражковский А.Ю. (ГО “Борок” ИФЗ РАН)* исследовали кометную природу Учурского космического тела (падение 03.08.1993 г.). *Яковлев О.И., Шорников С.И. (ГЕОХИ РАН)* занимались экспериментальным изучением испарения расплавов Са–Al–включений хондритов, которые являются уникальным объектами метеоритики.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ

Балабин А.И. (ИЭМ РАН) предложил модель сорбции соединений с кислотными группами апатитом, объясняющую обширный массив данных о взаимодействии нуклеиновых кислот, органических и неорганических полифосфатов, пероксидифосфата, цитрата, фосфоцитрата, бисфосфонатов, макроциклических соединений с фосфонатными группами, полиалкеновых кислот, кислотных пептидов (стазерин и другие фосфопротеины, остеокальцин, сывороточный альбумин) с призматическими гранями Ar . *Канева Е.В., Богданов А.И., Шендрик Р.Ю. (ИГХ СО РАН)* для изучения влияния адсорбированных молекул воды на ИК-спектры сложных силикатов, содержащих гибридный тип анион-радикала, тинаксита ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{NaTi}[\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{OH}]\text{O}$) и токкоита ($\text{K}_2\text{Ca}_4[\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{OH}](\text{OH}, \text{F})$) оптимизировали геометрии кристаллических структур в рамках теории функционала плотности. *Канева Е.В. (ИГХ СО РАН), Панкратов В. (LU Institute of physics), Радомская Т.А., Белозерова О.Ю., Шендрик Р.Ю. (ИГХ СО РАН)* представили результаты исследований боросиликатных минералов из щелочного месторождения Дара-й-Пиоз (Таджикистан) — ридмерджерита (NaBSi_3O_8) и стиллуэллита-(Ce) ($[\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca}]\text{BSiO}_5$) методами оптической спектроскопии при синхротронном возбуждении. *Кирюхина Г.В., Кошелев А.В., Осадчий Е.Г., Чареев Д.А. (ИЭМ РАН)* синтезировали и провели экспериментальные исследования тройных интерметаллидов элементов группы железа с медью и оловом. *Кошелев А.В., Кирюхина Г.В., Осадчий Е.Г. (ИЭМ РАН)* синтезировали и изучали магнитные свойства тройного интерметаллида $\text{Fe}_3\text{Cu}_2\text{Sn}$. *Кузин А.М. (ИПНГ РАН)* впервые выполнил совместный анализ сейсмических

и электрических волноводов консолидированной коры и угольных бассейнов (районов, площадей) на территории России. Кузин А. М. (ИПНГ РАН) изучал вопрос происхождения метана в угольных пластах. Салаватова Д. С., Бычков Д. А., Файзуллина Р. В. (геол. ф-т МГУ) исследовали адсорбционные свойства глин майкопской серии и грязевулканических глин в отношении ионов ртути (II), которые могут стать полезными в понимании поведения данного микроэлемента в грязевулканической системе. Федяева М. А. (геол. фак. МГУ, ГЕОХИ РАН), Лепешкин С. В. (ГЕОХИ РАН), Оганов А. Р. (Сколтех, ГЕОХИ РАН) в связи с важностью серы в природных процессах, авторы применили метод глобальной оптимизации для определения оптимальных структур молекул серы S_n в широком диапазоне составов ($n = 2-21$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ

Гришанцева Е. С. (геол. ф-т МГУ, ИГ РАН), Кашутина Е. А., Ясинский С. В. (ИГ РАН) продемонстрировали результаты исследования форм нахождения и биодоступности тяжелых металлов в осадках ливневой канализации г. Нижний Новгород. Карасева О. Н., Лакистанов Л. З., Ханин Д. А. (ИЭМ РАН), Бадьянова Л. В. (ИЭМ РАН, ИОФ РАН) определяли растворение силикатных и алюмосиликатных минералов в присутствии органических комплексообразователей. Мальковский В. И., Жариков А. В. (ИГЕМ РАН) рассмотрели влияние формирующихся тектонических разломов на миграцию радионуклидов из пункта глубинного захоронения высокорadioактивных отходов (ПГЗРО) в биосферу в зависимости от проницаемости пород в зоне формирующегося разлома. Мартынов К. В., Андрищенко Н. Д., Захарова Е. В. (ИФХЭ РАН) изучали проявление сопряженных процессов при диффузии радионуклидов в глинистых материалах. Проскурякова А. С., Карасева О. Н., Лакистанов Л. З., Ханин Д. А. (ИЭМ РАН) исследовали влияния состава и кислотности раствора на скорость и механизм растворения серпентина. Роговая И. В. (ГЕОХИ РАН), Каргаполова Д. С. (Университет "Дубна"), Зуев Б. К. (ГЕОХИ РАН) обсудили проблему изменения химического состава в условиях геохимического барьера на примере реки Волга в районе Ивановской ГЭС и применение аналитических методов для исследования его трансформации на уровне фракций. Русакова М. -А., Дроздова О. Ю., Ланицкий С. А. (геол. ф-т МГУ) определяли формы тяжелых металлов в речных водах бореальной зоны в период летней межени. Симакин А. Г., Девятова В. Н.

(ИЭМ РАН), Ширяев А. А. (ИФХЭ РАН) экспериментально изучали взаимодействие углекислого газа с водосодержащим альбитовым расплавом при $P = 200$ МПа. Симакин А. Г. (ИФЗ РАН, ИЭМ РАН), Шапошникова О. Ю., Девятова В. Н., Бондаренко Г. В. (ИЭМ РАН), Исаенко С. И. (ИГ УрО РАН) исследовали природу флюида в системе C-O-CL-(H) при низкой fO_2 как потенциального растворителя благородных металлов. Травкина А. В., Володин В. Д., Лигаев А. Н., Мясников И. Ю. (ГЕОХИ РАН) провели изучение особенностей распределения техногенных радионуклидов в морях Российской Арктики. Циркунова В. Д. (ИГЕМ РАН, геол. ф-т МГУ), Уланова А. С., Никольский М. С. (ИГЕМ РАН) изучали фазовые отношения в системе Nd_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 . Эпова Е. С., Еремин О. В. (ИПРЭК СО РАН) определили поведение урана в экспериментах по выщелачиванию пород вольфрамовых и золоторудных месторождений Забайкалья.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Володин В. Д., Травкина А. В. (ГЕОХИ РАН) разработали малогабаритный проточный анализатор морской среды на флюоресцирующие компоненты (ПАУ, хлорофилл и др.), частицы микропластика и взвесь. Молодец А. М., Голышев А. А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) сделали *in situ* измерения электросопротивления железа, никеля и хромоникелевой стали при высоких давлениях ступенчато-циклического ударного сжатия. Молчанов В. П. (ДВГИ ДВО РАН), Медков М. А., Юдаков А. А. (ИХ ДВО РАН) занимались разложением титаноносного минерального сырья Кокшаровской интрузии ультрабазитов (Приморье) с использованием смеси гидродифторида и сульфата аммония. Пискунова Н. Н. (Институт геологии им. Н. П. Юшкова ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар) проводили эксперименты по влиянию различных факторов на рост кристаллов с помощью атомно-силовой микроскопии.

Семинар завершился общей дискуссией. Участники семинара, в частности, отметили, что результаты и методы экспериментальных исследований в области наук о Земле все шире используются при изучении, как планетарных объектов, так и для решения экологических и других практических задач.

Работа выполнена по теме Госзадания ГЕОХИ РАН.

Ссылка на Труды ВЕСЭМПГ 2023.

THE PROCEEDINGS OF THE ALL-RUSSIAN ANNUAL SEMINAR ON EXPERIMENTAL MINERALOGY, PETROLOGY, AND GEOCHEMISTRY 2023

E. V. Zharkova

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
ул. Косыгина, 19, Moscow, 119991 Russia
e-mail: zharkova@geokhi.ru*

On April 11-12, 2023, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry and the Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences held the commemorative All-Russian annual seminar on experimental mineralogy, petrology, and geochemistry in Moscow (RASEMPG-2023). The seminar discussed the latest results of experimental research in the following key areas: phase equilibria under high P - T conditions; formation and differentiation of magmas; interactions in fluid-melt-crystal systems; hydrothermal equilibria and ore formation; mineral synthesis; thermodynamic properties of minerals, melts, and fluids; planetology, meteoritics, and cosmochemistry; physicochemical properties of geomaterials; experimental geoecology; methods and techniques of experiment. Around 250 scientists from 37 Russian research institutes and seven foreign organizations participated in the seminar, delivering over 160 reports.

Keywords: mineralogy, petrology, geochemistry, planetology, cosmochemistry, phase equilibria, thermodynamic properties of minerals, experimental geoecology, experimental techniques