

Том 69, Номер 7

ISSN 0016-7525
Июль 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 7, 2024

Криолит как реперный минерал редкометальной минерализации (экспериментальное исследование) <i>А. А. Русак, Т. И. Щекина, Н. Г. Зиновьева, А. Ю. Бычков, О. А. Луканин</i>	579
ЭПР спектроскопическое и калориметрическое изучение минералов серии амблигонит– монтебразит из редкометальных пегматитов Вороньих тундр (Кольский п-ов) и Сангиленского нагорья (Тува) <i>С. В. Вяткин, Ю. Д. Гриценко, Л. П. Огородова, М. Ф. Вигасина, Д. А. Ксенофонтов, Л. В. Мельчакова</i>	596
Биогеохимические аспекты трансформации гуминовых веществ и силикатных пород при замерзании-оттаивании <i>Л. М. Кондратьева, Д. В. Андреева, Е. М. Голубева, З. Н. Литвиненко</i>	608
Геохимия и возраст палеопротерозойских метавулканических и метаосадочных пород Донского террейна Волго-Донского орогена <i>Р. А. Терентьев, К. А. Савко, Е. Х. Кориш, М. В. Червяковская</i>	621
Двадцать четвертая международная конференция “Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле” <i>А. В. Жариков, Е. В. Кронрод, В. А. Минаев</i>	644

УДК 552.11, 552.13

КРИОЛИТ КАК РЕПЕРНЫЙ МИНЕРАЛ РЕДКОМЕТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

© 2024 г. А. А. Русак^{а, *}, Т. И. Шекина^{б, **}, Н. Г. Зиновьева^б, А. Ю. Бычков^б, О. А. Луканин^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, д. 19, Москва, 119334 Россия

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

*e-mail: aleks7975@yandex.ru

**e-mail: t-shchekina@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 05.04.2024 г.

Принята к публикации 09.04.2024 г.

Экспериментально изучены фазовые отношения и распределения редкоземельных элементов, Sc, Y и Li между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при 700 °С, 1 и 2 кбар с содержанием воды от 3 до 50 мас. %. На основании полученных и имеющихся экспериментальных данных по фазовым отношениям в гранитной системе, насыщенной водой, фтором и содержащей редкие элементы, было проведено сопоставление с парагенезисами редкометалльных криолитсодержащих гранитов трех месторождений Восточной Сибири: Зашихинского, Катугинского и Улуг-Танзекского. Показано, что процессы жидкостной несмешиваемости между гранитным и солевым алюмофторидным расплавами, проявляющиеся при высоких содержаниях в системе фтора и лития, способствуют накоплению редких элементов в солевых криолитоподобных расплавах. При температуре 700 °С и давлении 1 и 2 кбар происходит кристаллизация алюмофторидного расплава в гранитной системе, из которого образуется криолит. Именно в ассоциации с криолитом и литиевыми слюдами в рассмотренных природных объектах находятся минералы редких и редкоземельных элементов, содержащие фтор, такие как пироклор, гагаринит и другие. В результате сопоставления экспериментальных и природных данных подтверждается гипотеза о важной роли жидкостной несмешиваемости в образовании криолита. Предполагается, что криолит может служить реперным минералом редкометалльно-редкоземельной минерализации в гранитах с повышенным содержанием лития и фтора.

Ключевые слова: граниты, криолит, алюмофториды, криолитсодержащие редкометалльные граниты, редкие металлы, литий, редкоземельные элементы

DOI: 10.31857/S0016752524070013, EDN: JAKOET

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования искусственных систем силикат–соль фторидного состава (Когарко, Кригман, 1981) и гранит–фториды щелочей–H₂O (Глюк, Труфанова, 1977; Коваленко, 1977; Коваленко, 1979) показали, что процесс кристаллизации гранитного расплава сопровождается проявлением жидкостной несмешиваемости между алюмосиликатным и солевым фторидным расплавами. Данные по влиянию фтора и щелочных элементов (Na, K, Li) на фазовые отношения в гранитах показали, что присутствие в гранитном расплаве лития расширяет область силикатно-солевой несмешиваемости (Труфанова, Глюк, 1986). В работах (Граменицкий и др., 1989, 1993, 2005; Девятова и др., 2007) была выделена область несмешиваемости алюмосиликатных и алюмофторидных расплавов в модельной гранитной системе Si-Al-Na-F-O-H при температуре 800 °С и давлении 1 кбар и исследовано влияние лития на фазовые

отношения. Позднее (Алферьева и др., 2011) была более детально изучена та же система с литием при 800 °С и 1 кбар, в которой показано, что вхождение в систему лития увеличивает область существования щелочно-алюмофторидного расплава и уменьшает область кристаллизации криолита. Была выделена обширная область Li-содержащего щелочно-алюмофторидного расплава, равновесного с алюмосиликатным расплавом. Было обнаружено (Граменицкий и др., 2005; Шекина и др., 2020, 2021; Veksler et al., 2005, 2012), что Li-содержащий солевой расплав способен концентрировать многие редкие элементы в особенности редкие земли, иттрий, скандий, торий, уран, стронций, в меньшей степени вольфрам, свинец, ниобий, гафний.

Для понимания влияния фтора и лития на процесс кристаллизации при охлаждении гранитного расплава и поведения рудных и редких компонентов в гранитной системе были проведены эксперименты

при более низких температурах. Дальнейшие эксперименты показали (Русак и др., 2020), что при понижении температуры до 700 °С из алюмофторидного расплава кристаллизуется криолит. При этом в пределах выделений алюмофторидного расплава сохранялся остаточный солевой расплав, обогащенный рудными компонентами, вплоть до 500 °С (Русак и др., 2021). Результаты экспериментального изучения фазовых отношений и поведения редких элементов в F- и Li-содержащей гранитной системе позволяет лучше понять условия и механизмы формирования природных криолитсодержащих гранитов и генетически связанных с ними редкометальных месторождений.

Криолит (Na_3AlF_6) — редкий минерал, встречающийся преимущественно в гранитах и гранитных пегматитах. Чаще всего криолит является акцессорным минералом альбит-рибекитовых пород, но иногда он может выступать в качестве породообразующего минерала (при содержаниях до 5 %), образуя крупные жилы и линзы. Он кристаллизуется совместно с главными породообразующими минералами: альбитом, калиевым полевым шпатом (микроклином), кварцем, рибекитом, эгирином, Li-слюдами (полилитом, циннвальдитом), с акцессорными и рудными минералами: цирконом, пироксеном, титаномагнетитом, колумбитом, торитом, ториацитом, гагаринитом, бастнезитом, иттриофлюоритом и др. Важно отметить, что криолит является полезным сырьем для производства алюминия, стекла и эмалей.

В мире известно около 20 рудопроявлений криолита, связанных с редкометальными гранитами (Щекина и др., 2013). Наиболее крупные скопления криолита, образующие протяженное тело диаметром около 300 м в массиве среднепротерозойских гранитов, известны на месторождении Ивигтут (Гренландия), где был впервые обнаружен криолит (Pauly, Bailey, 1999). В России наиболее известными содержащими криолит редкометальными месторождениями, связанными с гранитными массивами, являются Катугинское в Забайкальском крае, Зашихинское в Иркутской области и Улуг-Танзекское в республике Тыва, активное изучение которых проводилось в 1970–80-е годы. Все указанные месторождения относятся к богатым по запасам тантала, ниобия, циркония, тяжелых редких земель, иттрия, а также криолита. Геологическое положение и общие особенности массивов подробно рассмотрены в работах (Архангельская, Шурига, 1997; Бескин, 2014; Ларин и др., 2015; Складов и др., 2016; Донская и др., 2018 и др.). На них была проведена разведка и оценка потенциала месторождений редких элементов и криолита. Однако добыча не была начата в связи с трудной доступностью этих месторождений. Большинство исследователей относили образование редкометальных месторождений и самого криолита к постмагматической метасоматической стадии формирования массива. Как правило, месторождения криолита связаны с щелочными анорогенными гранитами, формирующимися в обстановке внутриконтинентального растяжения.

В последние годы возобновились комплексные исследования этих месторождений редких элементов (Ярмолюк и др., 2010; Ларин и др., 2015; Алымова и др., 2016; Складов и др., 2016; Донская и др., 2018 и др.), которые включали уточнение и определение абсолютного возраста пород, детализацию геологического положения и оценки T - P условий образования пород. В литературе появилось суждение о более вероятной магматической природе образования криолитсодержащих гранитов и связанных с ними редкометальных руд. При этом авторы работ использовали при интерпретации данных по природным образцам (Складов и др., 2016; Донская и др., 2018; Толмачева и др., 2020) результаты экспериментальных исследований (Граменицкий и др., 2005; Щекина и др., 2013).

В связи с актуальностью изучения редкометальных месторождений, связанных с криолитсодержащими гранитами, и важностью понимания их генезиса, возникла необходимость приложения и интерпретации экспериментальных данных, полученных авторами, в решении вопроса происхождения самих криолитсодержащих гранитов и концентрации в них редких элементов. Поэтому, было решено провести сопоставление структур и минерального состава редкометальных криолитсодержащих гранитов Восточной Сибири со структурами образцов и составами фаз, полученных в экспериментах, а также с данными по фазовым отношениям в модельной гранитной фтор- и литийсодержащей системе $\text{Si-Al-Na-K-Li-F-O-H}$ с рудными компонентами.

Нами были изучены парагенезисы наиболее представительных образцов редкометальных криолитсодержащих гранитов Зашихинского, Улуг-Танзекского и Катугинского месторождений. Данные большинства работ, полученные при исследованиях этих трех месторождений, также были приняты во внимание.

В настоящей работе сопоставление с парагенезисами криолитсодержащих редкометальных гранитов Восточной Сибири проведено на основании уже имеющихся экспериментальных данных для F- и Li-содержащей гранитной системы при температуре 800 °С и давлении 1 и 2 кбар и наших новых данных, полученных при более низкой температуре 700 °С, 1 и 2 кбар, представленных ниже.

МЕТОДИКА

Исходные материалы для экспериментов

Для экспериментального исследования была выбрана модельная гранитная система, в которой алюмосиликатный расплав соответствовал гранитной эвтектике кварц-альбит-ортоклаз при $T = 690$ °С и $P = 1$ кбар при содержании 1 мас. % F (Manning, 1981) и 1.5 мас. % Li. В качестве солевой составляющей системы использовался состав соединения $(\text{Li,Na,K})_3\text{AlF}_6$, близкий по стехиометрии к при-

Таблица 1. Исходный состав силикатно-солевой смеси для всех серий опытов (ат. % и мас. %)

Единицы измерения	Элементы							Сумма
	Si	Al	Na	K	Li	F	O	
Ат. %	17.24	6.92	5.07	3.84	4.46	21.82	40.65	100.00
Мас. %	23.76	9.19	5.74	7.37	1.54	20.40	32.00	100.00

Примечания. В качестве исходной шихты использовались следующие реактивы: высушенный гель SiO_2 , LiF , K_2SiF_6 , NaF , AlF_3 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3 .

родному криолиту (*CrI*). В систему добавлялось такое его количество, которое достаточно для насыщения алюмосиликатного расплава фторидной фазой. Соотношения реактивов были подобраны таким образом, чтобы ожидаемый в продуктах опытов алюмосиликатный расплав был близок к составам криолитсодержащих гранитов. Исходный состав силикатно-солевой смеси указан в табл. 1.

В серии экспериментов при 700 °С, 1 и 2 кбар, также, как и при 800 °С, 1 и 2 кбар, в силикатно-солевую смесь добавлялся весь ряд редкоземельных элементов (REE) от La до Lu, а также Sc и Y по 0.5–1 мас. % каждого элемента в виде оксидов. Это не влияло на фазовые отношения в системе. Тщательно перемешанные в яшмовой ступке исходные вещества помещались в платиновые ампулы (внешний диаметр — 3 мм, толщина стенок — 0.2 мм, длина — 25 мм), в которые дозатором вводились заданные количества (от 3 до 50 мас. %) дистиллированной воды. Ампулы заваривали при помощи электродуговой сварки угольным стержнем. Опыт считался удачным, если разница массы ампулы с исследуемым веществом до и после эксперимента не превышала 0.001 г.

Полученный после опытов твердый материал представлял собой столбик стекла. Образцы изучались под бинокляром. Чаще всего закаленное силикатное стекло (полупрозрачное белого цвета) включало солевые глобулы (солевую фазу) белого цвета, которые иногда легко отделялись от матрицы стекла в виде отдельных шариков. Для анализа методом ICP — MS были отобраны под бинокляром глобулы солевой фазы и фрагменты стекла, включавшего закалочные мелкие фазы (до 10–20 мкм), в количестве 20–30 мг.

Содержания лития, редкоземельных элементов, иттрия и скандия в алюмосиликатном стекле (L) и солевой щелочно-алюмофторидной фазе (LF) анализировались методом ICP-MS. Ампулы после вскрытия вместе с твердым материалом помещали в пробирки объемом 150 мл, заливали дистиллированной водой в количестве 40–50 мл. Помещали их в ультразвуковую ванну для более качественно отделения закалочных фаз (закалочного стекла) и флюида от стенок ампулы.

Силикатное стекло и глобулы отдельно растирали в порошок, разлагали в смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот объемом 1.5 мл в пропорции 1 : 5 и соляной кислоты объемом 0.5 мл. В течение 3 минут разлагали пробы в микроволновой

печи Вольта в режиме быстрого нагрева (150 W), а потом подвергали микроволновому излучению (50 W) в течение 35 минут. Фториды металлов из глобул трижды выпаривали в концентрированной соляной кислоте под лампами до сухих солей. К полученным таким образом солям добавляли 1 мл соляной кислоты и 0.5 н азотной кислоты, разбавляя перед этим азотную кислоту до конечной концентрации 0.5 н весовым способом. На конечной стадии разбавления в 50 раз в пробу добавляли раствор индия в качестве внутреннего стандарта в таком количестве, чтобы его концентрация не превышала 10 ppb (Щекина и др., 2020). Полученный раствор исследовали на ICP — MS.

Из другой части материала продуктов опытов (алюмосиликатное стекло и солевые глобулы) изготавливали шашки диаметром 25 мм из эпоксидной смолы и отвердителя. Отполированные образцы снимали на сканирующем электронном микроскопе, выявляли фазы, получившиеся в опыте, изучали их морфологические особенности и затем на микронзонде исследовали их состав.

Природные образцы

Редкометальные криолитсодержащие граниты Зашихинского, Улуг-Танзекского и Катугинского месторождений были отобраны из личных коллекций Т. Н. Шуриги и В. А. Архангельской музея Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н. М. Федоровского (ВИМС). Для определения химического состава минералов на сканирующем электронном микроскопе изготавливались прозрачно полированные шлифы в МГУ имени М. В. Ломоносова и в ГЕОХИ им. В. И. Вернадского РАН.

Аппаратура

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом (“газовая бомба”) в Институте экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН при температурах 700 °С и давлении 1 и 2 кбар. Погрешность измерения температуры равна ± 5 °С и давления ± 10 бар. Летучесть кислорода в экспериментах соответствовала буферу NNO (Berndt et al., 2005). Длительность опытов составляла от 6 до 7 суток. Критериями равновесия являлись воспроизводимость продуктов опытов при повторном проведении экспериментов разной продолжительности, постоянство

состава фаз. Скорость закалки на “газовой бомбе” составляла 150–200 град/мин.

Используемое оборудование для исследования структуры, морфологии и состава продуктов опытов и природных образцов

Фазовый состав модельной гранитной системы и природных образцов, содержания породообразующих элементов, фтора и кислорода определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM–IT500 (Jeol, Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X–MaxN (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 0.7 нА. Стекла экспериментальных образцов анализировались по площади не менее (7.5×7.0 мкм), чтобы избежать миграции щелочных элементов. При таких параметрах точность оценки содержания главных элементов составляла 2 отн. %, а погрешность при измерении фтора составляла ± 1 отн. %. Для изучения природных образцов гранитов использовались программы пересчета элементов для породообразующих минералов “пироксены”, за исключением анализов микроклина и калиевого полевого шпата, они измерялись по программе “полевые шпаты”. Отдельно использовались специальные программы для рудных минералов, например, “апатит” для бастнезита, “ThSiO₄” для торита и др.

Определение содержаний Li и REE в экспериментальных образцах были выполнены в аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН. Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой X Series II (Thermo Scientific, США) с приставкой для лазерной абляции UP266 MACRO (New Wave Research, США). Время одного измерения составляло 10 с. Внешнюю калибровку проводили с помощью стандартных образцов силикатного стекла NIST SRM–610 ÷ 616. В качестве внутреннего стандарта использовали кремний (Zinovieva et al., 2022).

Изучение валового состава алюмосиликатного и солевого закаленных расплавов, содержащих Li, REE, Y и Sc, проводили на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с двойной фокусировкой Element-2 кафедры геохимии МГУ имени М. В. Ломоносова. Пределы обнаружения элементов составляли от 0.01 нг/г для тяжелых и средних по массе элементов с возрастанием до 1 нг/г для легких элементов. Погрешность измерения составляла 1–3 отн. % (Щекина и др., 2020).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Опыты проводились в модельной гранитной системе Si–Al–Na–K–Li–F–O–H с одним и тем же опорным составом главных компонентов (табл. 1) и содержаниями редкоземельных элементов, скандия,

Таблица 2. Условия проведения и фазовый состав продуктов экспериментов

№ опыта	T, °C	P, кбар	H ₂ O, мас. % в системе		Фазовый состав
			Исх.	Реал.	
820	700	1	10	9.2	L + LF + CrI + FI
821	700	1	30	27	L + LF + FI
822*	700	1	50	41	L + CrI + FI
823	700	2	5	3	L + LF + CrI
824	700	2	10	7.5	L + LF + FI
825*	700	2	30	29.9	L + FI
826	700	2	50	49	L + LF + CrI + FI

Примечания. H₂O, мас. % в системе: Исх. — исходное количество воды, которое добавлялось в Pt ампулы до их сварки. Реал. — рассчитанное количество воды, которое осталось в Pt ампуле после заваривания. Длительность опытов составляла 6–7 суток. Условные обозначения: L — алюмосиликатный расплав, LF — солевой расплав (глобуль), CrI — криолит, FI — водный флюид. *Солевые глобулы не были обнаружены из-за сложности отбора мелких фаз.

иттрия и лития при температуре 700 °C и давлении 1 и 2 кбар с различным содержанием воды (табл. 2).

Опыты при 700 °C и 1 кбар

В серии экспериментов при температуре 700 °C, давлении 1 кбар и содержаниях воды от 3 до 50 мас. % в системе продукты эксперимента представляли закаленное алюмосиликатное стекло (L), в матрице которого находились крупные округлые глобулы, сложенные в основном агрегатом мелких закалочных фаз фторидов, закристаллизовавшихся из солевого алюмофторидного расплава (LF). Эти фазы представлены алюмофторидами щелочей (криолитом, криолитионитом, симмонситом), фторидом лития (грайситом) и редких земель. Наблюдаются различия в отношении внутреннего строения глобул алюмофторидного расплава. По форме и внутреннему строению глобулы можно разделить на три типа. Глобулы первого типа (рис. 1а) наиболее близки по морфологии к солевым фазам, наблюдавшимся при 800 °C (Щекина и др., 2020). Они представлены выделениями овальной (180 × 80 мкм) или округлой формы (50–100 мкм в диаметре) с равномерно распределенными мелкими закалочными фазами фторидов (рис. 1а). Кристаллы алюмофторидов Li, Na, K и фторидов REE, Y и Sc имеют размер от 2 до 10 мкм. В глобулах второго типа (рис. 1б, в) фториды распределены неравномерно, представляя скопления или области мелких кристаллов закалочных фторидов Al, Na, K, Li, которые в BSE имеют разные оттенки серого цвета в зависимости от преобладания того или другого щелочного элемента, а также участки кристаллических фаз фторидов REE, Y, Sc. Фторид Li (LiF) имеет черный цвет (в BSE), алюмофториды, наиболее богатые натрием — темно-серый, обогащенные калием — светло-серый цвет. Фториды редкоземельных элементов имеют белый цвет.

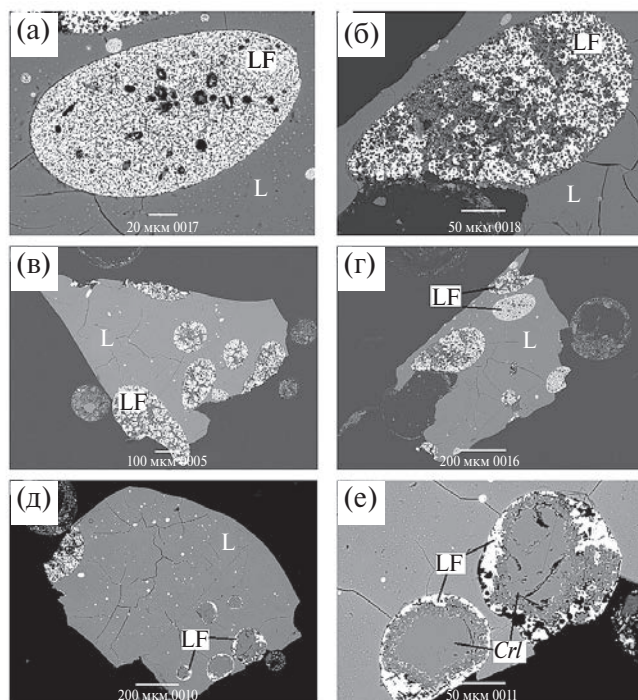


Рис. 1. Фазы в продуктах опыта 820 ($T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ кбар, 9,2 мас. % H_2O). а — глобуль 1 типа (LF); б — глобуль 2 типа (LF); в, г — глобули солевого состава (LF) 1 и 2 типов в матрице алюмосиликатного стекла (L); д — фрагмент образца с глобулями (LF) 3 типа; е — солевые глобули 3 типа диаметром до 150 мкм, в центре которых образовались кристаллы криолита (CrI), окруженные закаленным солевым расплавом (LF). Фториды REE находятся в краевой части глобулей. Изображение в BSE.

Большинство глобулей второго типа имеют овальную форму и размеры до 600–800 мкм в длину и 200–300 мкм в ширину (рис. 1в). Некоторые глобули имеют круглую форму и диаметр от 50 до 100–200 мкм. Их валовый состав определялся путем усреднения

анализов нескольких площадок в пределах крупных солевых глобулей. Для обоих типов глобулей характерна пористость, особенно явно проявленная в их центральных частях. Поры имеют размер до 10 мкм и часто распределены согласно с границами глобулей (рис. 1а, б). Главный интерес представляют глобули третьего типа (рис. 1д, е). Их особенностью является присутствие округлых кристаллов, иногда с элементами граней (рис. 1е), щелочных алюмофторидов до 100 мкм в центральной части глобулей, по составу близких к криолиту. Предположительно эта фаза, судя по дефициту суммы щелочей (~ 0.3 ф.е.) в ее формуле, помимо натрия содержит литий в виде молекулы симмонсита ($\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$). Щелочные алюмофториды имеют состав, в целом, близкий к криолиту ($(\text{Na}, \text{K})_3\text{AlF}_6$) и не содержат включений фаз REE. Солевой расплав, после закалки представленный агрегатом мелких фторидных фаз, окружает кристалл щелочного алюмофторида по четкой границе, отороченной мельчайшими кристаллами редкоземельных фторидов белого цвета (рис. 1е). Состав солевого расплава и состав кристаллов щелочных алюмофторидов близки к составу криолитоподобной фазы, в которой содержание $\text{Na} \gg \text{K}$. Большие агрегаты кристаллов фторидов редких земель оттесняются к краю глобулей к границе с алюмосиликатным расплавом. Таким образом, можно предполагать, что из солевого расплава глобулей в условиях эксперимента начался рост монокристаллов фторидов щелочей со стехиометрией типа криолита или симмонсита. Одновременно образовывался остаточный расплав, обогащенный Li, Sc, Y и REE, который при быстрой закалке образовал фториды лития, скандия, иттрия и редкоземельных элементов. Полуколичественно удалось оценить их суммарный состав и оказалось, что содержание всех редкоземельных элементов и иттрия в виде закалочных фторидов практически полностью соответствует их исходному содержанию в системе. Исключением является скандий, содержание

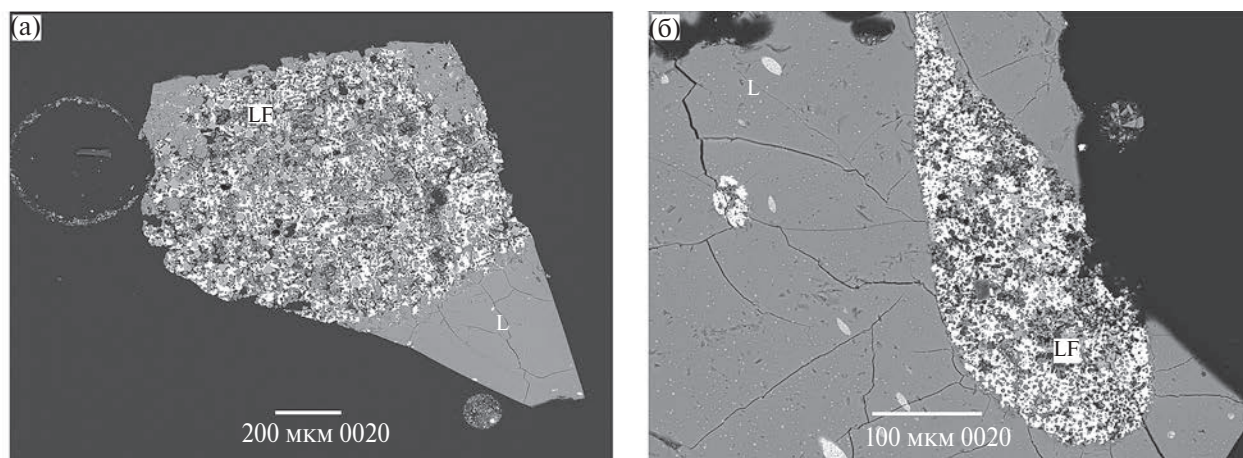


Рис. 2. Фазовые отношения в опыте 821 при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 кбар, 27 мас. % H_2O (в BSE): а — контакт алюмосиликатного (L) и солевого (LF) расплавов; б — каплевидный глобуль (LF) 2 типа размером 500 мкм в поперечнике с неравномерно распределенными закалочными фазами. Изображения в BSE.

которого было меньше. Ранее было показано, что Sc может входить как в состав солевого расплава, так и в криолит (Щекина, Граменицкий, 2008).

В алюмосиликатных стеклах образцов практически нет пор, в отличие от солевых глобулей. В крупных глобулях поры достигают 10 мкм, а их общий объем достигает 10 %. В опыте 821, в котором содержание воды в системе составляет 27 мас. %, проявляется закономерность — чем больше добавлено воды, тем больше размер глобулей (рис. 2а). По морфологии их можно отнести к глобулям 1 и 2 типа. Размеры глобулей увеличиваются и достигают 600–700 мкм в диаметре (рис. 2а), а иногда приобретают каплевидную форму (рис. 2б).

В опыте 822 образуются алюмосиликатное стекло и кристалл щелочного алюмофторида с формулой близкой криолиту Na_3AlF_6 . Солевые глобули не удалось обнаружить, вероятнее всего, вследствие их мельчайшего размера (< 1 мкм).

Опыты при 700 °C и 2 кбар

При увеличении давления от 1 до 2 кбар при 700 °C в опытах сохраняется присутствие алюмосиликатного стекла в виде матрицы (L) и солевых фаз в виде глобулей (LF). По изображениям в BSE видно, что в эксперименте при 3 мас. % H_2O (опыт 823) в солевых глобулях образовались изометричные кристаллы щелочных алюмофторидов (до 20 мкм) и участки фторидов REE, Sc и Y (от 10 до 20 мкм)

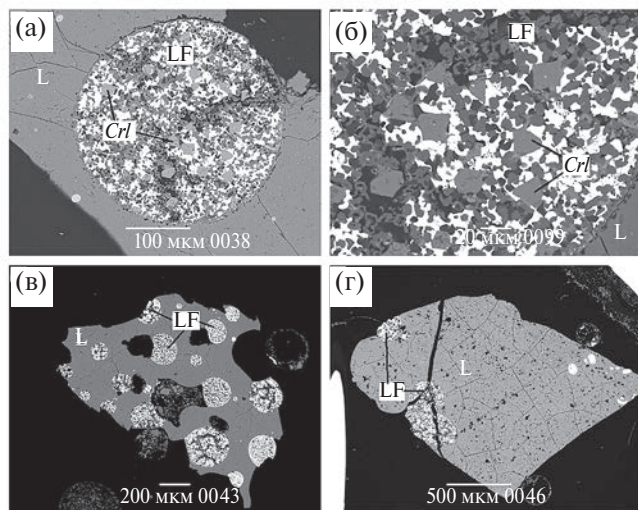


Рис. 3. Разные виды глобулей при 700 °C и 2 кбар: а — крупный солевой глобуль (LF) размером 250 мкм с изометричными кристаллами щелочного алюмофторида (Crl) и фторидами редкоземельных элементов (REE) (оп. 823, 3 мас. % H_2O); б — изометричные кристаллы криолита (Crl), достигшие 20 мкм (увеличенный рис. а); в — закалочные солевые глобули (LF) первых двух типов (оп. 823, 3 мас. % H_2O) в стекле (L) с крупными порами > 200 мкм; г — пористое алюмосиликатное стекло (оп. 824, 7.5 мас. % H_2O). Изображение в BSE.

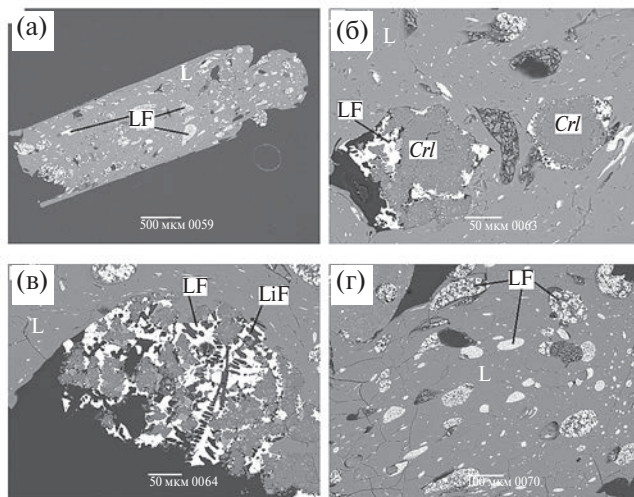


Рис. 4. Фазовые отношения в опыте 826 (700 °C, 2 кбар, 49 мас. % H_2O): а — разнообразные по форме солевые глобули (LF) от 100 до 400 мкм; б — кристаллы криолитоподобной фазы (Crl) в глобулях третьего типа; в — дендритные кристаллы Li фторида — грайскита LiF (удлиненные черные кристаллы); г — флюидальность алюмосиликатного расплава. Изображения в BSE.

(рис. 3а). В опыте 824 при 7.5 мас. % воды (рис. 3б) образовались гантелеподобные солевые глобули, размер которых достигал 400 мкм в длину и 200 мкм в ширину и крупные поры более 200 мкм (рис. 3в). В алюмосиликатном стекле обнаружены многочисленные мелкие поры до 10–15 мкм (рис. 3г).

В опыте 826 с содержанием воды 49 мас. % глобули по форме приобрели извилистые очертания, стали крупнее (рис. 4а). Внутри солевых глобулей четко видны скелетные кристаллы грайскита (рис. 4в). В алюмосиликатном расплаве наблюдается флюидальность (рис. 4г). В стеклах и глобулях наблюдались крупные поры, которые в основном располагались рядом с глобулями, образуя полости разной формы. Можно предположить, что эти поры в основном образуются в результате выделения воды из солевого расплава в процессе закалки и кристаллизации закалочных фаз. В то время как при закалке силикатного расплава растворенная вода остается в закалочном стекле. Кроме того, в опыте 826 встречены глобули третьего типа (рис. 4б), в которых крупные шестигранные кристаллы криолитоподобной фазы занимают практически весь объем солевого глобуля, оттесняя остаточный расплав LF_{res} , насыщенный фторидами REE, к контакту с алюмосиликатным расплавом.

Химический состав фаз и распределение между ними главных и редких (REE, Sc и Y) элементов при 700 °C, 1 и 2 кбар

Состав фаз в отношении породообразующих компонентов и REE, Sc и Y в опытах, проведенных при температуре 700 °C и давлении 1 и 2 кбар,

Таблица 3. Средние составы закаленных алюмосиликатных (L) и алюмофторидных (LF) расплавов и коэффициенты разделения элементов $KD_i = C_i^{LF} / C_i^L$ между ними при температуре 700 °С, давлении 1 и 2 кбар и различных содержаниях воды в модельной гранитной системе

Компонент	оп. № 820			оп. № 821			оп. № 822****
	L (3)*	LF (5)	KD	L (4)	LF (2)	KD	L (2)
Si	28.32	0.23	0.01	27.85	1.80	0.06	27.78
Al	7.87	6.74	0.86	7.88	3.86	0.49	7.80
Na	2.46	11.24	4.57	2.67	11.83	4.44	2.64
K	7.59	4.52	0.59	7.51	5.34	0.71	7.40
Li**	0.42	1.38	3.29	0.02	0.28	14.00	0.21
F	9.45	39.87	4.22	10.18	40.40	3.97	8.95
O	44.46	2.32	0.05	43.35	3.02	0.07	42.93
REE***	1.29	8.61	0.01	0.03	1.62	0.10	0.11
Сумма	101.87	74.89	-	99.47	68.14	-	97.80
Содержание REE, Y, Sc, ppm							
La	734	5204	7.09	12	976	81.33	26
Ce	877	6414	7.31	14	1185	84.64	35
Pr	797	5588	7.01	13	1043	80.23	34
Nd	750	5111	6.81	13	999	76.85	34
Pm	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Sm	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Eu	899	6181	6.88	16	1165	72.81	47
Gd	883	5976	6.77	16	1140	71.25	45
Tb	923	6234	6.75	17	1186	69.76	55
Dy	914	6154	6.73	17	1179	69.35	61
Ho	980	6379	6.51	19	1210	63.68	67
Er	918	6152	6.70	19	1156	60.84	71
Tm	953	6147	6.45	20	1151	57.55	86
Yb	938	6032	6.43	21	1136	54.10	95
Lu	867	5418	6.25	20	1033	51.65	93
Y	836	5870	7.02	15	1114	74.27	51
Sc	652	3235	4.96	32	533	16.66	306

Таблица 3. Продолжение

Компо- нент	оп. № 823			оп. № 824			оп. № 825*****	оп. № 826		
	L (4)*	LF (4)	KD	L (3)	LF (2)	KD	L (2)	L (3)	LF (4)	KD
Si	27.76	0.38	0.01	26.83	0.63	0.02	26.58	29.23	0.31	0.01
Al	7.77	5.55	0.71	7.72	6.06	0.78	7.52	7.91	6.99	0.88
Na	2.63	12.22	4.65	2.85	11.88	4.17	2.88	2.21	11.78	5.34
K	7.32	4.19	0.57	6.95	3.97	0.57	6.75	7.79	4.35	0.56
Li**	0.37	1.48	4.00	0.29	1.81	6.24	1.22	0.57	1.67	2.93
F	10.61	42.92	4.05	12.47	44.52	3.57	12.93	7.33	42.22	5.76
O	43.45	2.45	0.06	40.13	2.40	0.06	38.67	45.83	2.05	0.04
REE***	1.07	8.84	0.01	0.30	9.40	0.06	0.72	2.69	9.96	0.01
Сумма	100.97	78.02	-	97.55	80.64	-	97.25	103.55	79.32	-
Содержание REE, Y, Sc, ppm										
La	583	5416	9.29	84	5706	67.93	131****	1572	5808	3.69
Ce	708	6502	9.18	118	6854	58.08	184	1855	7254	3.91
Pr	634	5749	9.07	109	6096	55.93	198	1674	6329	3.78
Nd	608	5255	8.64	108	5565	51.53	211	1545	5758	3.73
Pm	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Sm	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Eu	735	6373	8.67	150	6748	44.99	304	1897	7093	3.74

Таблица 3. Окончание

Компо- нент	оп. № 823			оп. № 824			оп. № 825****	оп. № 826		
	L (4)*	LF (4)	KD	L (3)	LF (2)	KD	L (2)	L (3)	LF (4)	KD
Gd	731	6157	8.42	142	6541	46.06	324	1835	6827	3.72
Tb	754	6458	8.56	171	6826	39.92	405	1942	7206	3.71
Dy	753	6331	8.41	184	6727	36.56	463	1885	7294	3.87
Ho	799	6545	8.19	203	6917	34.07	501	1993	7387	3.71
Er	776	6368	8.21	215	6653	30.94	555	1910	7142	3.74
Tm	796	6285	7.90	245	6580	26.86	623	1902	7114	3.74
Yb	776	6152	7.93	272	6499	23.89	711	1935	6893	3.56
Lu	729	5580	7.65	267	5949	22.28	700	1730	6205	3.59
Y	671	6010	8.96	150	6439	42.93	372	1826	6781	3.71
Sc	652	3264	5.01	593	3875	6.53	1512	1398	4460	3.19

Примечания. н.о. — не определялось. * В скобках приведено количество анализов; ** Li определяли методом ICP — MS; *** приведена сумма REE, Y, Sc, определенная методом ICP — MS; **** Li, REE, Sc, Y определены методом LA — ICP — MS; ***** в опытах 822 и 825 состав LF выделить в чистом виде и проанализировать не удалось.

представлен в табл. 3. Алюмосиликатное стекло (L) анализировалось на электронном микроскопе Jeol JSM—IT500 (с приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа Oxford X—MaxN) в результате сканирования по большим площадям (до 0.02 мм²), во избежание миграции щелочных элементов. Стекло часто содержит мелкие закалочные фазы (размером не больше 10 мкм), имеющие неоднородный по щелочным элементам, Al и F состав. Солевые глобулы также сканировали по большим площадям. Отдельно снимались участки монокристаллов криолита (CrI) и отдельно остаточный солевой расплав (LF). Коэффициент разделения рассчитывали в виде отношения концентрации элемента (i) в солевой фазе (LF) к концентрации элемента (i) в алюмосиликатной фазе (L) ($KD_i = C_i^{LF} / C_i^L$).

Содержания главных элементов в алюмосиликатном стекле варьируют в следующих пределах (мас. %): кремния 27–29, алюминия ~7–8, натрия ~2–3, калия ~7–8, лития — 0.02–1.25, фтора ~7–13, кислорода ~39–46. В алюмофторидных солевых глобулах наблюдаются следующие вариации концентраций элементов (мас. %): по кремнию они составляют 0.23–1.8, алюминию ~4–7, натрию ~11–12, калию ~4–5, литию ~0.28–1.81, фтору ~40–45, кислороду ~2–3.

Как видно из табл. 3 и 4, в отношении концентрации главных породообразующих элементов (Si, Al, Na, K, O, F) в силикатном расплаве не наблюдается

существенной зависимости от давления и содержания воды. В то же время в солевой фазе имеются заметные колебания содержаний щелочных элементов, лития и фтора.

Для лития наблюдается уменьшение концентрации в алюмосиликатном расплаве и солевом расплаве при увеличении содержания воды в системе при 1 кбар в опытах 820–822. Концентрация фтора в щелочно-алюмофторидном солевом расплаве растет при увеличении содержания воды в системе при 1 и 2 кбар, кроме оп. 826, в который было добавлено 49 мас. % воды.

Следует отметить, что сумма всех элементов в анализах остаточного солевого расплава LF значительно (примерно на 20 мас. %) ниже идеального значения 100 мас. % (табл. 3). Измерение состава LF проводилось по площади солевого глобула, который был представлен агрегатом закалочных кристаллов фторидных и алюмофторидных фаз. В связи с этим на результаты анализа помимо точности используемого метода, очевидно, большое влияние оказало присутствие в интерстициях закалочных фаз в виде микровключений воды, выделившейся из солевого расплава при закалке, и флюидной фазы, присутствующей в системе. Полученные данные свидетельствуют о высоком содержании воды в солевом остаточном расплаве, хотя количественно оценить растворимость воды не представляется возможным.

Таблица 4. Коэффициенты разделения $KD_i(LF/L)$ для главных элементов (Si, Al, Na, K, F) в зависимости от содержания воды в системе (700 °C, 1 и 2 кбар)

T, °C	P, кбар	№ опыта	H ₂ O, мас. %	KD_{Si}	KD_{Al}	KD_{Na}	KD_K	KD_F
700	1	820	9.2	0.01	0.86	4.57	0.59	4.22
700	1	821	27	0.06	0.49	4.44	0.71	3.97
700	2	823	3	0.01	0.71	4.65	0.57	4.05
700	2	824	7.5	0.02	0.78	4.17	0.57	3.57
700	2	826	49	0.01	0.88	5.34	0.56	5.76

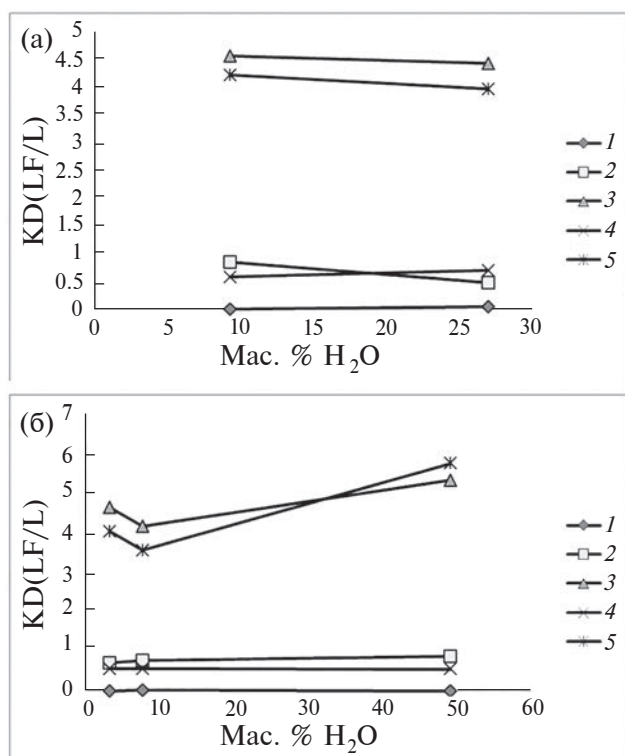


Рис. 5. Коэффициенты разделения главных породообразующих элементов между солевым и алюмосиликатным расплавами при 700 °C и давлении 1 кбар (а) и 2 кбар (б) в зависимости от содержания воды в системе. Условные обозначения: 1 — KD_{Si} , 2 — KD_{Al} , 3 — KD_{Na} , 4 — KD_K , 5 — KD_F .

В табл. 3 и на рис. 5а, б представлены значения коэффициентов разделения (KD). Во всех опытах, судя по коэффициентам разделения элементов, отмечается преимущественное распределение натрия, алюминия и фтора в пользу алюмофторидной солевой фазы, а калия, кремния и кислорода — в пользу алюмосиликатной фазы. При этом KD_{Al} и KD_K близки к 1.

Тенденция уменьшения KD наблюдается для Na и F в опытах 823–826 при давлении 2 кбар с увеличением содержания воды до 29.9 мас. %, но затем происходит относительно резкое увеличение KD этих элементов при достижении 49 мас. % воды. При этом значения KD практически не меняются с содержанием воды, а для Al — незначительно монотонно увеличивается при давлении 2 кбар (табл. 4, рис. 5б).

Коэффициенты разделения редкоземельных элементов между солевым и алюмосиликатным расплавами увеличиваются при 700 °C (1 и 2 кбар) по сравнению с таковыми при 800 °C (Щекина и др., 2020). В экспериментах, проведенных при 800 °C, коэффициенты разделения KD для всех редкоземельных элементов, Sc и Y между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 1 кбар имеют значения от 21 до 73 по данным ICP — MS. При

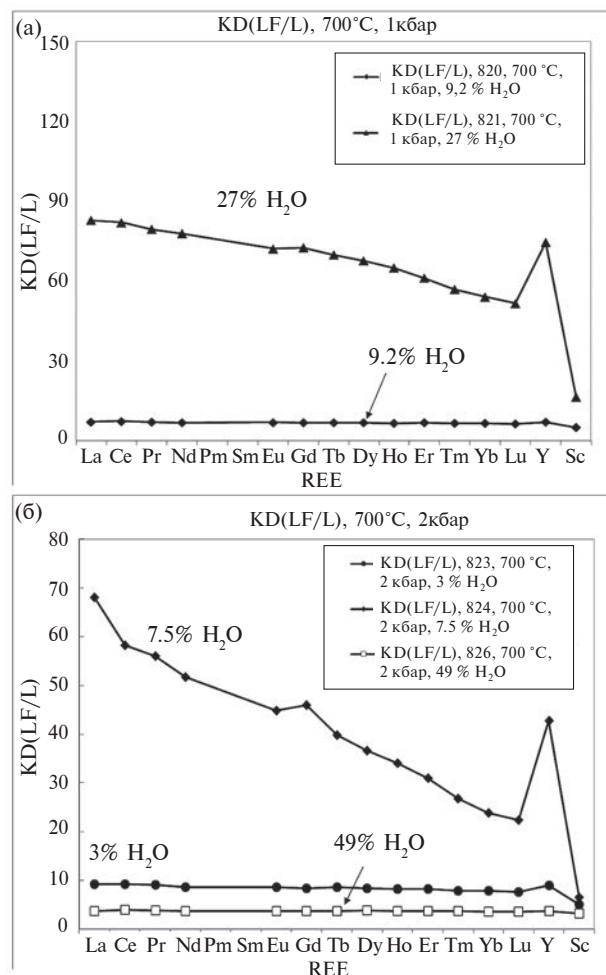


Рис. 6. Коэффициенты разделения REE, Y и Sc между солевым и алюмосиликатным расплавами при 700 °C, 1 (а) и 2 кбар (б) и разных содержаниях воды в системе.

700 °C и 1 кбар коэффициенты разделения для церия ($KD_{Ce} = C_{Ce}^{LF} / C_{Ce}^L$) достигают 85 при содержании воды 27 мас. % (рис. 6а). Коэффициенты разделения для скандия не превышают 17 при 1 кбар (рис. 6а). Скандий в большей степени может входить в состав алюмосиликатного расплава, тогда как иттрий преимущественно накапливается в солевой фазе, подобно легким REE ($KD_Y = 74$ в оп. 821). В каждом спектре значения коэффициентов разделения REE монотонно понижаются с увеличением атомного номера от La к Lu (рис. 6а, б).

Для 700 °C и 1 кбар наблюдается возрастание содержания KDREE при увеличении концентрации воды, но для 2 кбар это проявлено менее определенно (рис. 6а, б). Возможно, это можно объяснить увеличением количества флюидной фазы, но данный вопрос требует дальнейшего исследования.

При увеличении давления от 1 до 2 кбар (рис. 6б) происходит изменение характера распределения REE, а именно, уменьшение коэффициентов разделения $KD_{REE, Y, Sc}$ между солевым и алюмосиликатным

расплавами, как это имело место при 800 °С (Щекина и др., 2020). Это явление остается не до конца понятным, но независимо от изменения давления и содержания воды в системе при 700 °С все REE, Y и Sc всегда распределяются в пользу алюмофторидного солевого расплава. Литий тоже распределяется в пользу солевого расплава (табл. 3).

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИОЛИТСОДЕРЖАЩИХ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ГРАНИТОВ

Криолит является аксессуарным или второстепенным минералом редкометалльных гранитов и пегматитов, но нередко он образует гнездовые скопления, жилы, линзы (Скляр и др., 2016; Gladkochub et al., 2017; Starikova et al., 2024 и др.). Выделения криолита имеют согласные границы с породообразующими минералами гранитов — крупными порфировыми выделениями кварца (часто горошковидными), лейстами плагиоклаза (альбита), ксеноморфными кристаллами калиевого полевого шпата (микроклина), идиоморфными кристаллами литиевой слюды (полилитионитом, циннвальдитом), щелочными пироксеном и амфиболом (эгирином и рибекитом). Криолит равномерно распределен в гранитах, размеры его отдельных кристаллов или скоплений (агрегатов) колеблются от 40–50 до 5000 и более мкм. Иногда криолит образует крупные тела до 300 м в диаметре, как на месторождении Ивигтут (Pauly, Bailey, 1999), или протяженные тела, достигающие в длину 200 м по простиранию массива, как на Катугинском месторождении (Скляр и др., 2016).

На основании изучения представительных образцов редкометалльных криолитсодержащих гранитов из коллекции музея ВИМС можно выделить типичные парагенезисы Улуг-Танзекского, Зашихинского и Катугинского месторождений.

Породы из **Улуг-Танзекского месторождения** представляют собой щелочные криолитсодержащие редкометалльные граниты, к которым приурочено месторождение комплексных редкометалльных руд (Ta, Nb, Zr, Hf, TR, U, Li, криолит). Главными породообразующими минералами являются призматические выделения альбита, кварца (часто горошковидного), калиевого полевого шпата, литиевой слюды (полилитионит), эгирина, амфибола и криолита (рис. 7а). Кварц и полевые шпаты вместе составляют около 70 % породы. Рудные минералы представлены гагаринитом, бастнезитом и пирохлором. Часто гагаринит (NaYCaF_6) кристаллизуется совместно с бастнезитом ($(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})\text{CO}_3\text{F}$), поэтому в бастнезите фиксируются примеси кальция и натрия. В некоторых образцах встречаются вторичные изменения в виде оксидов и гидроксидов железа. Кроме того, в породе присутствует слюда с четко выраженной спайностью, трещины которой сложены оксидами марганца, свинца, цинка и хрома. Криолит образует крупные

(до 500–700 мкм) выделения между зернами главных породообразующих минералов (полевых шпатов, слюды), а также встречаются рудные минералы. Криолит, слюда и рудные фазы кристаллизуются совместно. Циркон образует изометричные метакристаллы, края которого часто не изменены, а центральная часть включает кристаллы торанита и других ториевых минералов. Циркон часто содержит примеси Hf (~1.86 %). На контакте с цирконами кристаллизуются ниобиевые фазы — подобные пирохлору или плюмбопирохлору. Альбит и криолит часто окаймляют кристаллы циркона. В породе встречается амфибол с трещинами спайности. В ассоциации с амфиболом кристаллизуются слюда, альбит, калиевый полевой шпат, криолит, эгирин, магнетит с примесями Mn и Ti, а также гагаринит.

При изучении парагенезисов природных образцов **Зашихинского месторождения**, предоставленных А. Ю. Бычковым (поле 2022 г.) и музеем ВИМС, нами были выявлены следующие закономерности. Главными породообразующими минералами криолитсодержащих редкометалльных гранитов являются кварц (часто горошковидный), альбит, калиевый полевой шпат (микроклин), литиевая слюда (полилитионит), эгирин, криолит, флюорит. Рудные минералы представлены колумбитом, ксенотимом, торанитом, торитом, фторидом тория (ThF_4) (рис. 7в), томсенитом и пирохлором. Аксессуарными минералами, как и в месторождении Улуг-Танзек, являются циркон и магнетит. В качестве вторичных минералов встречаются оксиды и гидроксиды железа. Криолит представлен выделениями темно-серого цвета в BSE размером в длину от 50 до 1000 мкм. Калиевый полевой шпат представлен крупными выделениями с неровными краями, погруженными в массу альбита или криолита. Количественные соотношения минералов $Ab : Kfs : CrI$ соответствуют 55 : 25 : 20. Слюда часто кристаллизуется совместно с калиевым полевым шпатом, альбитом и криолитом и достигает более 500 мкм в поперечнике. Слюда содержит около 2 мас. % Fe и первые проценты Zn. Слюда литийсодержащая, поскольку нередко участки слюды в поляризационном микроскопе при одном николе имеют голубые окраски, характерные для литиевых слюд типа полилитионита. Циркон кристаллизуется на контакте с альбитом, эгирином и калиевым полевым шпатом, имеет сложное строение, иногда имеет неровные очертания (рис. 7б), чаще изометричные: внешняя часть почти не изменена, а в центральной части обнаружены мелкие включения торита (ThSiO_4) с иттрием, гафнием, свинцом и фторидом тория (рис. 7в). Кроме того, иногда встречаются мелкие включения минералов из группы тантало-ниобатов. Размеры циркона колеблются от 40 до 150 мкм в длину. В породе встречаются колумбиты 20×20 мкм, изометричные, ромбовидной формы. Определения химического состава пород редкометалльных гранитов представлены в работах (Алымова, 2016; Алымова, Владыкин, 2018).

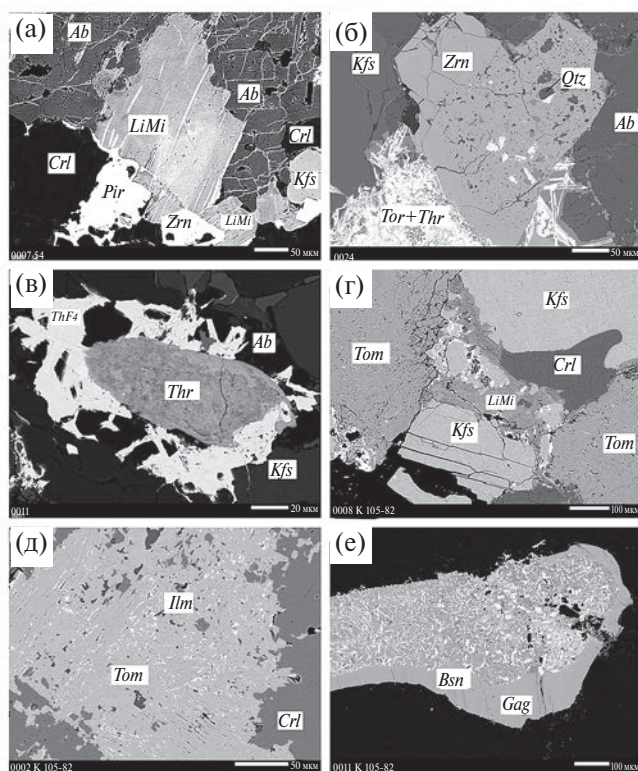


Рис. 7. Типичные парагенезисы криолитсодержащих редкометальных гранитов: а — Улуг-Танзекское месторождение; б, в — Зашихинское месторождение; г, д, е — Катугинское месторождение. Условные обозначения: *Kfs* — калиевый полевой шпат (KAlSi_3O_8), *Ab* — альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), *Qtz* — кварц (SiO_2), *LiMi* — литиевая слюда (полилитинит — $\text{K}(\text{AlLi}_2)[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$), *Crl* — криолит (Na_3AlF_6), *Pir* — пироксид ($\text{NaCa}_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$), *Zrn* — циркон (ZrSiO_4), *Thr* — торинит (ThO_2), *Tor* — торит (ThSiO_4), *ThF_4* — фторид тория, *Tom* — томсенолит ($\text{NaCaAlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), *Ilm* — ильменит (FeTiO_3), *Gag* — гагаринит (NaCaYF_6), *Bsn* — бастнезит ($(\text{Ce},\text{La},\text{Y})\text{CO}_3\text{F}$).

В изученных нами криолитсодержащих гранитах **Катугинского месторождения** главными породообразующими минералами являются кварц, калиевый полевой шпат, плагиоклаз, эгирин, арфведсонит, литиевая слюда, криолит, томсенолит (вторичный минерал по криолиту), гагаринит; из акцессорных — циркон (рис. 7г, д, е). Криолит кристаллизуется совместно с калиевым полевым шпатом и слюдой. Томсенолит часто образует мелкие прожилки медового цвета, которые секут монокристаллы криолита. В этих прожилках и в самом криолите встречаются мелкие включения (до 20–30 мкм) рудной фазы (ильменита). Во фторидной фазе располагаются зерна полевого шпата в виде овальных выделений с гладкими очертаниями, более светлого оттенка, чем окружающая фторидная фаза. Встречены также выделения Ca-Al фторида, содержащего больше Al и O, чем томсенолит, в виде удлиненных кристаллов темно-серого цвета с элементами огранки. В ассоциации со слюдой видны многочисленные выделения гагаринита

изометричной формы (2×1.7 мм) белого цвета в BSE. Он имеет зональное строение: центр зерна более темный, край зерна — более светлый. Краевая часть зерна содержит Sr и Ba. Гагаринит содержит почти все редкие земли в заметных количествах, некоторых более 1 мас. %. Также в редкометальном граните обнаружена редкоземельная фаза — бастнезит. Часто на контакте с бастнезитом (удлиненные, извилистые образования, имеющие зональное строение) кристаллизуется гагаринит. По петрографическому и минералогическому описанию изученные нами породы относятся к группе арфведсонитовых, эгирин-арфведсонитовых и эгириновых гранитов Катугинского месторождения (Донская и др., 2018, Gladkochub et al., 2017).

Довольно часто во всех образцах месторождений наблюдается типичная для редкометальных гранитов структура “снежной кома” в кристаллах кварца, образованная кристаллами альбита.

На изображениях в BSE минеральных парагенезисов всех трех месторождений (рис. 7а–д) наблюдается тесная пространственная связь ассоциаций алюмофторидов (криолита и томсенолита) не только с главными породообразующими, но и с рудными и акцессорными минералами. Это позволяет предполагать их генетически связанными, кристаллизующимися в ходе единого процесса при формировании гранитов. Представляется вполне реальным предположение о важной роли алюмофторидного солевого расплава, возникающего в процессе дифференциации богатого фтором гранитного расплава и способного концентрировать рудные элементы, особенно, редкоземельные элементы, Y, Sc и Th (Shchekina et al., 2023).

Химический состав криолитов трёх месторождений Восточной Сибири (Улуг-Танзекское, Зашихинское и Катугинское) представлен в табл. 5.

Примеси кремния, железа, кальция и кислорода в криолите, очевидно, свидетельствуют о его частичном замещении томсенолитом ($\text{NaCaAlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), геарксутитом ($\text{CaAlF}_4(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) и прозопитом ($\text{Ca}_{12}(\text{F},\text{OH})_8$) (табл. 5) (Рябенко и др., 1983).

В некоторых образцах криолит непосредственно соседствует с кварцем, что также свидетельствует об их совместной кристаллизации и, соответственно, о магматической природе криолита. В литературе известны факты кристаллизации криолита внутри крупных зерен кварца (Lenharo et al., 2003). Вокруг кварца отсутствуют реакционные структуры. Кварц, криолит и сопутствующие фазы являются ликвидусными фазами насыщенного фтором гранитного расплава. Совместно с криолитом в изучаемых гранитах часто кристаллизуется литиевая слюда, что говорит об обогащении литием (наряду с фтором) остаточного расплава редкометальных гранитов изучаемых месторождений. Литий, как было показано в наших экспериментах (Щекина и др., 2020, 2021), играет важную роль при формировании солевых

Таблица 5. Химический состав криолитов трёх месторождений Восточной Сибири: Улуг-Танзекское, Зашихинское и Катугинское

Месторождение	Средние значения, стандартные отклонения	Si	Al	Fe	Ca	Na	O	F	Сумма
Улуг-Танзек (20/396) (2)*	X S _x	0.08** 0.00	13.89 0.28	0.00 -	0.02 0.02	38.25 0.54	0.00 -	49.13 0.88	101.36*** -
Улуг-Танзек (20/432,5) (5)	X S _x	0.09 0.02	14.22 1.02	0.00 -	0.04 0.04	37.57 4.26	0.00 -	51.22 3.11	103.14 -
Зашихинское (101/76) (3)	X S _x	0.06 0.02	13.41 0.32	0.04 0.04	- -	35.16 2.81	0.14 0.04	53.62 2.41	102.44 -
Катугинское (K 105/82) (1)	X	0.00	13.18	0.00	0.00	32.43	0.10	56.16	101.87

Примечания. X — среднее значение, S_x — стандартное отклонение. * В скобках указаны номера образцов и количество анализов; ** значения представлены в мас. %; *** избыток в сумме связан с относительной ошибкой измерения фтора и щелочей на микрозонде, она равна ±2 отн. % (см. раздел “методика”).

фторидных расплавов и концентрировании в них редких элементов.

Все вышеупомянутые факты дают возможность утверждать, что криолит имеет магматическую природу. Доказательством его магматического происхождения помимо четких и согласных границ между породообразующими минералами редкометальных гранитов, отсутствия реакционных зон, также является присутствие криолита в составе расплавных включений в кварце из онгонитов массива Ары-Булак (Перетяжко, Савина, 2010). В наших образцах в кварце расплавные включения не изучались.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из целей экспериментов было изучение фазовых отношений в модельной литийсодержащей гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при изменении *P-T-X* параметров опытов: понижении температуры с 800 до 700 °С; повышении давления от 1 до 2 кбар; увеличении интервала содержания воды в системе от 3 до 50 мас. %.

На диаграмме, представляющей фазовые отношения в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H (рис. 8), основанной на данных работы (Алферьева и др., 2011) для системы без калия, показаны средние составы алюмосиликатных расплавов, равновесных с фторидными фазами, в экспериментах при 700 и 800 °С, 1 и 2 кбар. Видно, что все полученные составы алюмосиликатных расплавов являются агпаитными (находятся выше линии Ka = 1), что соответствует составам наиболее распространенных криолитсодержащих гранитов. Показано, что при частичной замене натрия калием (3.84 ат. %), повышении давления и количества воды при 700 °С, фазовые отношения в системе принципиально не изменились. Остались главные фазы фторсодержащей системы — алюмосиликатный и равновесный с ним алюмофторидный расплав, т.е. при 700 °С и 1 и 2 кбар отчетливо проявлена жидкостная несмеси-мость. Из солевого расплава кристаллизуется существенно натриевый криолит, но часть его так же, как и большая часть алюмосиликатного расплава, все еще остаются в жидком состоянии. Равновесной фазой, возникающей в системе при содержании воды в системе ~10 мас. %, является водный флюид. В системе возникает следующее равновесие: алюмосиликатный расплав + солевой расплав + кристаллическая фаза (криолит) + водный флюид. Продуктами закалки солевого алюмофторидного расплава являются щелочные алюмофториды, которые по стехиометрии соответствуют криолиту (Na,K)₃AlF₆, криолитиониту Na₃Al₂(LiF₄)₃ и симмонситу Na₂LiAlF₆, а также фториды REE. Литий образует отдельную фторидную

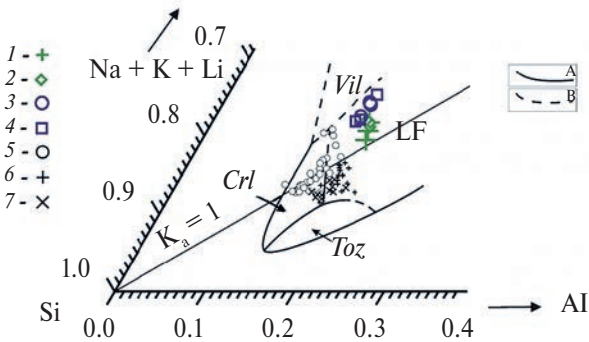


Рис. 8. Фазовые отношения в системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H (ат. % элементов от суммы Si+Al+Na+K) при 800 °С при вхождении в систему 1.5 мас. % Li (Алферьева и др., 2011 с изменениями).
Условные обозначения. Области существования алюмосиликатного расплава, равновесного с фторидными фазами — криолитом *Crl*, топазом *Toz*, виллимитом *Vil*, солевым расплавом LF при: 1 — 700 °С, 1 кбар; 2 — 700 °С, 2 кбар; 3 — 800 °С, 1 кбар; 4 — 800 °С, 2 кбар (приведены усредненные данные по опытам с различным содержанием воды); 5 — составы криолитсодержащих гранитов; 6 — топазсодержащих гранитов; 7 — онгонитов; А — обоснованные границы; В — границы, требующие уточнения. Линия Ka — линия коэффициента агпаитности ((Na+K)/Al).

фазу — грайсит LiF , формируя агрегаты мелких дендритных кристаллов.

Причиной возникновения несмесимости между алюмосиликатным и щелочно-алюмофторидным расплавами в гранитной системе при увеличении в нем содержания фтора является переход части алюминия из четверной в шестерную координацию в гранитном расплаве с образованием комплексов $[\text{AlF}_6]^{3-}$, обнаруженных в алюмосиликатных стеклах методом КР-спектроскопии (Mysen, Virgo, 1985). При насыщении алюмосиликатного расплава фтором образование алюмофторидных фаз становится неизбежным.

В наших опытах содержание фтора в алюмосиликатном расплаве растет с увеличением содержания воды в системе (исключениями являются оп. 822, 826), вероятно, это связано с увеличением растворимости воды в расплаве. По данным работы (Holtz et al., 2001) растворимость воды в силикатном расплаве без фтора при температуре 800 °C и давлении 1 кбар равна 3–4 мас. %. При добавлении 1 мас. % фтора растворимость воды возрастает на 0.5 мас. %. При содержании 4 мас. % фтора растворимость воды достигает 5 мас. % (Holtz et al., 1993). В работе (Алферьева и др., 2018) показано, что при 800 °C и 1 кбар содержание воды в алюмосиликатном расплаве, равновесном со фторидными фазами (солевым расплавом и криолитом), составляет 5.5 мас. % при содержании фтора в расплаве 12 мас. % и 7.4 мас. % при содержании фтора 14.6 мас. %. По расчетным данным в солевом расплаве растворимость воды выше, примерно, в два раза, чем в алюмосиликатном расплаве (Алферьева и др., 2018). Таким образом, при добавлении воды в систему, содержащую алюмосиликатный и алюмофторидный расплав ($\text{L} + \text{LF}$), в процессе насыщения этих расплавов водой происходит частичное перераспределение фтора в пользу алюмосиликатного расплава. Определить содержание воды в солевом расплаве не предоставляется возможным, так как при его закалке образуются безводные алюмофторидные и фторидные кристаллические фазы. В солевом расплаве системы водосодержащие минеральные фазы не образуются. Судя по изображениям в обратно рассеянных электронах, после закалки солевые глобулы содержат большее количество пор, чем алюмосиликатная матрица, что может свидетельствовать о более высоком содержании воды в солевом расплаве по сравнению с алюмосиликатным.

В данной работе не было изучено распределение REE, Sc, Y и Li между водным флюидом (Fl) и алюмосиликатным расплавом (L), но в работе (Шекина и др., 2020) показано, что при 800 °C и 2 кбар KD лития между водным флюидом и алюмосиликатным расплавом составляли 0.0009–0.04, для редкоземельных элементов и иттрия содержания в алюмосиликатном расплаве превышают содержания в водном флюиде в тысячи раз, для скандия в сотни раз, что говорит о весьма незначительных содержаниях этих элементов в водном флюиде. Таким образом,

присутствие флюидной фазы в системе даже в относительно больших количествах не может повлиять на содержание REE в алюмосиликатном и солевом расплавах и распределение REE между ними.

Полученные нами новые данные в Li-K-Na части модельной системы по распределению редких элементов при давлении 1 и 2 кбар и температуре 700 °C в присутствии различных концентраций воды показывают четкое разделение этих элементов между двумя несмешивающимися расплавами в пользу солевых расплавов, подобное наблюдаемому при 800 °C. Коэффициенты разделения между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 2 кбар уменьшаются по сравнению с таковыми для 1 кбар. Редкоземельные элементы кристаллизуются в солевой фазе при дальнейшем понижении температуры в виде фторидов LnF_3 , а иттрий и скандий в виде YF_3 , ScF_3 (Русак и др., 2020, 2021).

Литий является важнейшим компонентом, способствующим процессу возникновения силикатно-солевой несмесимости в изучаемой системе, а также играет ключевую роль в распределении редкоземельных элементов в пользу солевых расплавов. В экспериментах наблюдается прямая корреляция между коэффициентами разделения лития и REE, скандия и иттрия (табл. 3). Экспериментально доказано, что REE, Y, Sc и Li распределяются в пользу солевого алюмофторидного расплава. В меньшей степени они распределяются в алюмосиликатный расплав и в минимальных количествах во флюид.

Наблюдается последовательное уменьшение коэффициентов разделения от легких редкоземельных элементов к тяжелым, при этом на всех спектрах KD_{REE} проявляется небольшой максимум по гадолинию (рис. 6б). Это связано, по-видимому, со скачком потенциала ионизации при переходе от Gd к Tb, который вызван 50 % заполнением f-подуровня атома гадолиния, так называемый “гадолиниевый разрыв”.

Реальность существования солевых расплавов в природе, одними из компонентов которых являются фтор и литий, подтверждается многочисленными работами по исследованию расплавных включений, которые содержат фторидные фазы, в породах кислого состава (Андреева и др., 2007; Баданина и др., 2010; Перетяжко, Савина, 2010; Соловова и др., 2010; Thomas et al., 2005). Генезис силикатно-солевых систем с явлениями жидкостной несмесимости, по-видимому, тесно связан с режимом декомпрессии при формировании магматических пород в коллизионных зонах земной коры. Данный аспект поведения флюидно-магматических систем обсуждался в работах (Котельников и др., 2019; Шаповалов и др., 2019), в которых были рассмотрены и экспериментально смоделированы различные механизмы реализации жидкостной несмесимости при снижении давления (декомпрессии) во флюидно-магматических системах. Силикатно-солевые системы в присутствии воды являются системами PQ-типа, для которых

характерна сильная зависимость фазовых отношений от давления.

Способность солевых расплавов концентрировать Li, REE и ряд других элементов объясняет тот факт, что всем криолитсодержащим гранитам сопутствует редкометально-редкоземельная минерализация. Криолит иногда образует большие линзы среди гранита, которые мы наблюдали в образце из Катугинского месторождения (размером до 70 см в длину и 60 см в ширину). Криолит, скорее всего, кристаллизовался из солевого расплава, насыщенного редкими элементами. Солевые расплавы, благодаря своей меньшей плотности по отношению к алюмосиликатному расплаву, могут всплывать и накапливаться в верхней части магматических камер, образуя при дальнейшей кристаллизации такие или еще большего размера криолитовые линзы и жилы с редкометальной минерализацией. Криолитсодержащие редкометальные граниты богаты рудными минералами такими как колумбит, танталит, циркон и др. Редкоземельные элементы входят в состав оксидов, силикатов, фосфатов, карбонатов и фторидов наряду с редкими элементами (Ta, Nb, Zr, Hf) и актинидами (U, Th) и образуют также собственные минералы типа гагаринита (NaCaYF_6), твейтита $(\text{Y, Na})_6(\text{Ca, Na, Y})_{12}(\text{Ca, Na})\text{F}_{42}$, флюоцерита $((\text{La, Ce})\text{F}_3)$, костинита (NaYF_4). Поэтому при поиске редкоземельных элементов криолит может служить индикатором редкометально-редкоземельной минерализации, характерной для щелочных редкометальных гранитов.

Полученные данные подтверждают возможность образования криолитовых тел (линзы, жилы) в гранитных массивах месторождений Зашихинское, Улуг-Танзекское, Катугинское (Россия), Ивигтут (Гренландия), Питинга (Бразилия) и др. на магматической стадии их существования вследствие возникновения силикатно-солевой несмешиваемости в расплавах на поздних стадиях дифференциации.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально доказана возможность возникновения в литийсодержащем, насыщенном водой гранитном расплаве с высокими концентрациями фтора равновесных несмешивающихся расплавов — алюмосиликатного и щелочно-алюмофторидного (солевого, криолитоподобного) при температурах 700 и 800 °C и давлении 1 и 2 кбар в широком диапазоне содержания воды в системе.

2. Показано, что в гранитной системе литий, иттрий и редкоземельные элементы распределяются в пользу солевого расплава с высокими коэффициентами разделения $\gg 1$ и при понижении температуры образуют фторидные минеральные фазы в ассоциации с кристаллизующимся криолитом.

3. Фазовые отношения, наблюдаемые при охлаждении модельной гранитной системы с фтором и литием, сопоставимы с парагенезисами природных

редкометальных гранитов на поздних этапах их кристаллизации.

4. Сходство фазовых отношений между алюмо-силикатным, солевым щелочно-алюмофторидным расплавами и криолитом в экспериментах при 700 и 800 °C, 1 и 2 кбар и структурных отношений породообразующих минералов в природных гранитах показывают, что криолит имеет магматическую природу.

5. Характер распределения редкоземельных элементов, иттрия, скандия и лития в экспериментально полученных фазах и в природных гранитах доказывают несомненное участие процессов несмешиваемости в гранитных расплавах на поздних стадиях их дифференциации.

Авторы выражают благодарность сотруднику музея ВИМС Надежде Эдуардовне Коростелевой за возможность поработать и исследовать каменный материал кернохранилища из коллекции Т. Н. Шуриги и В. В. Архангельской. Также авторы благодарят за возможность работать на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM IT500, приобретенном за счет средств Программы развития Московского Университета, в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ и выражают благодарность Н. Н. Коротаевой за сотрудничество при работе на приборе. Отдельную благодарность хочется выразить научному редактору статьи журнала "Геохимия" С. А. Силантьеву и рецензентам за замечания и ценные советы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ГЕОХИ РАН.

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алферьева Я. О., Граменицкий Е. Н., Шекина Т. И. (2011) Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе. *Геохимия*. (7), 713–728.
- Alferyeva Ya. O., Gramenitskii E. N., Shchekina T. I. (2011) Experimental Study of Phase Relations in a Lithium Bearing Fluorine Rich Haplogranite and Nepheline Syenite System *Geochem. Int.* **49** (7), 676–690.
- Алферьева Я. О., Шекина Т. И., Граменицкий Е. Н., Русак А. А. (2018) Растворимость воды в гранитных глубоко дифференцированных высокофтористых расплавах. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ — 2018). М.: ГЕОХИ РАН, 143–144.
- Алымова Н. В. (2016) Металлогеническая специализация и рудоносность щелочных редкометальных гранитов Зашихинского месторождения (Иркутская

- область). *Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН*. **55** (2), 9–20.
- Алымова Н. В., Владыкин Н. В. (2018) Рудоносность редкометалльных гранитов Зашихинского массива (Иркутская область) и минералы-концентраторы Ta, Nb, Th, Zr, TR. *Известия Иркутского государственного университета*. **25**, 15–29.
- Андреева И. А., Коваленко В. И., Ярмолюк В. В., Листратова Е. Н., Кононкова Н. Н. (2007) Несмесимость силикатных и солевых (Li, Na, F) расплавов в комендитах проявления Дзарта-Худук (центральная Монголия): данные изучения расплавных включений. *ДАН*. **414** (4), 528–534.
- Архангельская В. В., Шурига Т. Н. (1997) Геологическое строение, зональность и оруденение Зашихинского тантал-ниобиевого месторождения. *Отчетственная геология*. (5), 7–10.
- Баданина Е. В., Сырицо Л. Ф., Волкова Е. В., Томас Р., Трамболл Р. Б. (2010) Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье. *Петрология*. **18** (2), 139–167.
- Бескин С. М. (2014) Геология и индикаторная геохимия тантал-ниобиевых месторождений России (редкометалльные граниты). М.: Научный мир, 112 с.
- Глюк Д. С., Труфанова Л. Г. (1977) Плавление в системе гранит — H_2O с добавками HF, HCl, фторидов, хлоридов и гидроокислов лития, натрия и калия при давлении 1000 кг/см². *Геохимия*. (7), 1003–1011.
- Граменицкий Е. Н., Шекина Т. И., Митрейкина О. Б. (1989) Ликвидусная алюмосиликатно-щелочно-алюмофторидная несмесимость (экспериментальные данные). *ДАН СССР. Сер. петрография*. **306** (6), 1446–1450.
- Граменицкий Е. Н., Шекина Т. И., Берман И. Б., Попенко Д. П. (1993) Концентрирование лития алюмофторидным расплавом в гранитной системе с фтором. *ДАН*, **331** (1), 87–90.
- Граменицкий Е. Н., Шекина Т. И., Девятова В. Н. (2005) Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС, 186 с.
- Девятова В. Н., Граменицкий Е. Н., Шекина Т. И. (2007) Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах при 800 °С и 1 кбар. *Петрология*. **15** (1), 21–36.
- Донская Т. В., Гладкочуб Д. П., Скляров Е. В., Котов А. Б., Ларин А. М., Старикова А. Е., Мазукабзов А. М., Толмачева Е. В., Великославинский С. Д. (2018) Происхождение палеопротерозойских редкометалльных гранитов Катугинского массива. *Петрология*. **26** (1), 52–71.
- Коваленко В. И. (1977) Петрология и геохимия редкометалльных гранитов. Новосибирск: Наука, 206 с.
- Коваленко Н. И. (1979) Экспериментальное исследование образования редкометалльных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 152 с.
- Когарко Л. Н., Кригман Л. Д. (1981) Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.: Наука, 126 с.
- Котельников А. Р., Сук Н. И., Коржинская В. С., Котельникова З. А., Шаповалов Ю. Б. (2019) Межфазовое разделение редких и редкоземельных элементов в силикатно-фторидных системах при $T = 800–1200$ °С и 1–2 кбар (экспериментальные исследования). *ДАН*. **484** (5), 595–599.
- Ларин А. М., Котов А. Б., Владыкин Н. В., Гладкочуб Д. П., Ковач В. П., Скляров Е. В., Донская Т. В., Великославинский С. Д., Загорная Н. Ю., Сотникова И. А. (2015) Источники и геодинамическая обстановка формирования редкометалльных гранитов катугинского комплекса (Алданский щит). *ДАН*. **464** (1), 75–79.
- Перетяжко И. С., Савина Е. А. (2010) Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье). *Геология и геофизика*. **51** (10), 1423–1442.
- Русак А. А., Шекина Т. И., Алферьева Я. О., Граменицкий Е. Н., Зиновьева Н. Г., Хвостиков В. А., Котельников А. Р. (2020) Особенности кристаллизации фаз в высокофтористой модельной гранитной системе при понижении температуры от 700 до 400 °С и давлении 1 кбар. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 112–115.
- Русак А. А., Шекина Т. И., Зиновьева Н. Г., Хвостиков В. А. (2021) Особенности субликвидусной кристаллизации в высокофтористой модельной гранитной системе (экспериментальное исследование). Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 77–80.
- Рябенко С. В., Гайдукова В. С., Шурига Т. Н. (1983) Мономинеральные скопления криолита в редкометалльных щелочных метасоматитах. В кн.: Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 25–29.
- Скляров Е. В., Гладкочуб Д. П., Котов А. Б., Старикова А. Е., Шарыгин В. В., Великославинский С. Д., Ларин А. М., Мазукабзов А. М., Толмачева Е. В., Хромова Е. А. (2016) Генезис Катугинского редкометалльного месторождения: магматизм против метасоматоза. *Тихоокеанская геология*. **35** (3), 9–22.
- Соловова И. П., Гирнис Ф. А., Коваленко В. И. (2010) Жидкостная несмесимость в системе пантеллеритовый расплав-F-Cl. *ДАН*. **433** (3), 390–393.
- Толмачева Е. В., Великославинский С. Д. (2020) Несмесимость фторидно-натриевого и алюмосиликатного расплавов в щелочных гранитах Катугинского массива (Алданский щит): петрологические и металлогенетические следствия. Труды к 90-летию ИГЕМ РАН. М.: Научно-электронное издание, 227–230.
- Труфанова Л. Г., Глюк Д. С. (1986) Условия образования литиевых минералов. Новосибирск: Наука, 151 с.
- Шаповалов Ю. Б., Котельников А. Р., Сук Н. И., Коржинская В. С., Котельникова З. А. (2019) Жидкостная

- несмесимость и проблемы рудогенеза (по экспериментальным данным). *Петрология*. **27** (5), 577–597.
- Щекина Т. И., Граменицкий Е. Н. (2008) К геохимии скандия в магматическом процессе по экспериментальным данным. *Геохимия*. (4), 387–402.
- Shchekina T. I., Gramenitskii E. N. (2008) Geochemistry Of Sc In The Magmatic Process: Experimental Evidence. *Geochem. Int.* **46** (4), 351–366.
- Щекина Т. И., Граменицкий Е. Н., Алферьева Я. О. (2013) Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения. *Петрология*. **21** (5), 499–516.
- Щекина Т. И., Русак А. А., Алферьева Я. О., Граменицкий Е. Н., Котельников А. Р., Зиновьева Н. Г., Бычков А. Ю., Бычкова Я. В., Хвостиков В. А. (2020) Распределение REE, Y, Sc и Li между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от давления и содержания воды. *Геохимия*. **65** (4), 343–361.
- Shchekina T. I., Rusak A. A., Alferyeva Y. O., Gramenitskiy E. N., Kotelnikov A. R., Zinovieva N. G., Bychkov A. Y., Bychkova Y. V., Khvostikov V. A. (2020) REE, Y, Sc, and Li partition between aluminosilicate and aluminofluoride melts, depending on pressure and water content in the model granite system. *Geochem. Int.* **58** (4), 391–407.
- Щекина Т. И., Русак А. А., Алферьева Я. О., Граменицкий Е. Н., Хвостиков В. А., Котельников А. Р., Бычков А. Ю., Зиновьева Н. Г. (2021) Поведение лития в ликвидусной части высокофтористой гранитной системы при давлении от 10 до 50 МПа. *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*. (3), 76–88.
- Ярмолюк В. В., Никифоров А. В., Сальникова Е. Б., Травин А. В., Козловский А. М., Котов А. Б., Шурига Т. Н., Лыхин Д. А., Лебедев В. И., Анисимова И. В., Плоткина Ю. В., Яковлева С. З. (2010) Редкометалльные гранитоиды месторождения Улуг-Танзек (Восточная Тыва): возраст и тектоническое положение. *ДАН*. **430** (2), 248–253.
- Berndt J., Kreppe J., Holtz F. (2005) An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 МПа. *J. Petrol.* (46), 135–167.
- Gladkochub D. P., Donskaya T. V., Sklyarov E. V., Kotov A. B., Vladykin N. V., Pisarevsky S. A., Larin A. M., Salnikova E. B., Saveleva V. B., Sharygin V. V., Starikova A. E., Tolmacheva E. V., Velikoslavinsky S. D., Mazukabzov A. M., Bazarova E. P., Kovach V. P., Zagornaya N. Yu., Alymova N. V., Khromova E. A. (2017) The unique Katugin rare-metal deposit (southern Siberia): Constraints on age and genesis. *Ore Geology Reviews*. **91**, 246–263.
- Holtz F., Dingwell D. B., Behrens H. (1993) Effects of F, B₂O₃ and P₂O₅ on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **113** (4), 492–501.
- Holtz F., Johannes W., Tamic N., Behrens H. (2001) Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: a reevaluation and implications. *Lithos*. **56** (1), 1–14.
- Lenharo S. L. R., Pollard P. J., Born H. (2003) Petrology and textural evolution of granites associated with tin and rare metal mineralization at the Pitinga mine, Amazonas, Brazil. *Lithos*. **66**, 37–61.
- Manning D. A. C. (1981) The effect of fluorine on liquidus phase relationship in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. *Contrib. Mineral. Petrol.* **76**, 206–215.
- Mysen B. O., Virgo D. (1985) Structure and properties of fluorine-bearing aluminosilicate melts: the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-F at 1 atm. *Contrib. Mineral. Petrol.* **91** (3), 205–220.
- Pauly H., Bailey J. C. (1999) Genesis and evolution of Ivigtut cryolite deposit, SW Greenland. *Meddelelser Greenland, Copenhagen, Geoscience*. **37**, 60.
- Shchekina T. I., Rusak A. A., Zinovieva N. G., Alferyeva Y. O., Kotelnikov A. R. (2023) Distribution of thorium and uranium between silicate and salt alkali-aluminum-fluoride melts in a granite system at 700 and 800 °C and 1 kbar. *Experiment in GeoSciences*. **29** (1), 155–159.
- Starikova A. E., Doroshkevich A. G., Sklyarov E. V., Donskaya T. V., Gladkochub D. P., Shaparenko E. O., Zhukova I. A., Semenova D. V., Yakovenko E. S., Ragozin A. L. (2024) Magmatism and metasomatism in the formation of the Katugin Nb-Ta-REE-Zr-cryolite deposit, eastern Siberia, Russia: Evidence from zircon data. *Lithos*. **472–473**, 1–19.
- Thomas R., Foerster H. J., Rickers K., Webster J. D. (2005) Formation of extremely F-rich hydrous melt fractions and hydrothermal fluids during differentiation of highly-evolved tin-granite magmas: a melt/fluid inclusion study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **148**, 582–601.
- Veksler I. V., Dorfman A. M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingwell D. B. (2005) Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **69** (11), 2847–2860.
- Veksler I. V., Dorfman A. M., Dulski P., Kamenetsky V. S., Danyushevsky L. V., Jeffries T., Dingwell D. B. (2012) Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **79**, 20–40.
- Zinovieva N. G., Shchekina T. I., Rusak A. A., Khvostikov V. A., Kotelnikov A. R., Bychkov A. Y., Alferyeva Y. O. (2022) Experience in applying several types of substance analysis in studies silicate and fluoride phases in the system Si-Al-Na-K-Li-F-O-H containing rare earth elements. *Experiment in GeoSciences*. **28** (1), 151–154.

CRYOLITE AS A REFERENCE MINERAL FOR RARE METAL MINERALIZATION (EXPERIMENTAL STUDY)

© 2024 A. A. Rusak^{a, *}, T. I. Shchekina^{b, **}, N. G. Zinovieva^b, A. Y. Bychkov^b, O. A. Lukanin^a

^a*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, st. Kosygina, 19, Moscow, 119334 Russia*

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

^{*}*e-mail: aleks7975@yandex.ru*

^{**}*e-mail: t-shchekina@mail.ru*

Received March 01, 2024; revised April 05, 2024; accepted April 09, 2024

The phase relationships and distributions of rare earth elements, Sc, Y and Li between aluminofluoride and aluminosilicate melts in the model granite system Si-Al-Na-K-Li-F-O-H at 700 °C, 1 and 2 kbar with a water content from 3 to 50 wt. % were experimentally studied. Based on the obtained and available experimental data on phase relationships in a granite system saturated with water, fluorine and containing rare elements, a comparison was made with the parageneses of rare-metal cryolite-containing granites from three deposits in Eastern Siberia are Zashikhinsky, Katuginsky and Ulug-Tanzeksky. It has been shown that the processes of liquid immiscibility between granite and salt aluminofluoride melts, which manifest themselves at high contents of fluorine and lithium in the system, contribute to the accumulation of rare elements in salt cryolite-like melts. At a temperature of 700 °C and a pressure of 1 and 2 kbar, crystallization of the aluminofluoride melt occurs in the granite system, from which cryolite is formed. It is in association with cryolite and lithium micas that the considered natural objects contain minerals of rare and rare earth elements containing fluorine, such as pyrochlore, gagarinite, etc. As a result of a comparison of experimental and natural data, the hypothesis about the important role of liquid immiscibility in the formation of cryolite is confirmed. It is assumed that cryolite can serve as a reference mineral for rare metal-rare earth mineralization in granites with high lithium and fluorine content.

Keywords: granites, cryolite, aluminofluorides, cryolite-containing rare-metal granites, rare metals, lithium, rare earth elements

ЭПР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОВ СЕРИИ АМБЛИГОНИТ–МОНТЕБРАЗИТ ИЗ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ПЕГМАТИТОВ ВОРОНЫХ ТУНДР (КОЛЬСКИЙ П-ОВ) И САНГИЛЕНСКОГО НАГОРЬЯ (ТУВА)

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

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

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

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.

После доработки 26.03.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Впервые было проведено комплексное физико-химическое изучение минералов серии амблигонит LiAlPO_4F — монтебразит $\text{LiAlPO}_4(\text{OH})$. Выполнено ЭПР спектроскопическое и калориметрическое изучение монтебразита $\text{LiAlPO}_4(\text{OH})_{0.9}\text{F}_{0.1}$ из редкометальных гранитных пегматитов Шук-Бюль (Сангиленское нагорье, Тува) и амблигонита $\text{LiAlPO}_4\text{F}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}$ из пегматитов Вороньих тундр (Кольский полуостров). Методом ЭПР были обнаружены радиационно-чувствительные парамагнитные центры О—, образующиеся без участия примесных элементов в регулярных узлах кристаллической решетки. Впервые показана возможность проведения ЭПР-геохронометрии по минералам серии амблигонит–монтебразит. Методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения на микрокалориметре Тиана-Кальве получены энтальпии образования из элементов $\Delta_f H_{\text{el}}^0(298.15 \text{ K}) = -2326.3 \pm 2.2 \text{ кДж/моль}$ монтебразита состава $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{0.9}\text{F}_{0.1}$ и амблигонита состава $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}$ ($-2347.9 \pm 3.1 \text{ кДж/моль}$), а также рассчитаны значения этого параметра для конечных членов серии идеального состава: для монтебразита $-2315.5 \pm 2.2 \text{ кДж/моль}$ и для амблигонита $-2401.6 \pm 3.1 \text{ кДж/моль}$. Оценены значения стандартной энтропии $S^0(298.15 \text{ K})$ и энергии Гиббса образования $\Delta_f G_{\text{el}}^0(298.15 \text{ K})$ для промежуточных и конечных членов серии амблигонит–монтебразит.

Ключевые слова: ЭПР спектроскопия, микрокалориметрия Кальве, энтальпия образования, монтебразит, амблигонит, геохронометрия, Вороньи Тундры, Тува, литиевые пегматиты

DOI: 10.31857/S0016752524070022, EDN: JAIVRO

ВВЕДЕНИЕ

Монтебразит — гидроксилсодержащий крайний член изоморфной серии монтебразит $\text{LiAlPO}_4(\text{OH})$ — амблигонит LiAlPO_4F . Монтебразит встречается главным образом в гранитных пегматитах, обогащённых литием и фосфором, и является одним из поздних первичных продуктов пегматитового процесса. Впервые минерал был найден во Франции в 1871 году и назван по месту его обнаружения в руднике Монтебраз. Амблигонит в отличие от довольно широко распространенного монтебразита встречается редко и является типичным минералом богатых фосфором пегматитовых жил и альбитизированных гранитов. Наряду с другими литиевыми минералами он входит в состав ценных литиевых руд. Амблигонит был открыт в 1817 году в Саксонии. Для природных объектов характерны промежуточные члены этой

изоморфной серии. При этом минералы с содержанием фтора более 0.6 а.ф. (*apfu*) встречаются крайне редко (Groat et al., 1990).

Минералы серии амблигонит–монтебразит являются типичными акцессорными минералами в редкометальных Li-Cs-Ta-Sn-Be и Li-Cs-Rb-Ta-Be гранитных пегматитах. В некоторых типах пегматитов они являются важными породообразующими минералами и могут служить перспективным сырьем на литий. Амблигонит и монтебразит встречаются в ассоциации с кварцем, калиевым полевым шпатом, альбитом, сподуменом, петалитом, турмалином, лепидолитом. Первичные амблигонит и монтебразит часто преобразуются с образованием вторичных гидроксил-апатита, мусковита, карбонат-апатита и других минералов. Состав минералов достаточно постоянен за исключением содержания гидроксильных групп и фтора.

В редкометальных пегматитах преобладает обогащённый гидроксидом монтебразит, в котором содержание фтора не превышает 7 мас. %.

На территории России монтебразит отмечен в литиеносных пегматитах месторождений Вороньи Тундры (Кольский полуостров) и Завитинское (Забайкалье); присутствует в составе кварцево-сульфидных жил среди грейзенов месторождения Кестёр (Северная Якутия). Амблигонит найден в Вишняковском месторождении (Восточные Саяны), в литиевых пегматитах Калбинского хребта (Юго-западный Алтай, Казахстан), в пегматитах на р. Енашино (Енисейский край); его крупные кристаллы встречаются в пегматитах Кара-Адыра (Тува). Используемые в ювелирном деле кристаллы амблигонита встречаются в Бразилии (штат Минас-Жерайс), в США (Калифорния, Южная Дакота, Нью-Мексико, Аризона), в Намибии, в Швеции и во Франции.

Оба минерала кристаллизуются в триклинной сингонии (пространственная группа $C\bar{1}$, $z = 4$). Структура образована располагающимися вдоль оси с цепочками искаженных $AlO_4(F, OH)_2$ -октаэдров, соединённых между собой анионами F^- и/или $(OH)^-$, и почти совершенными PO_4 -тетраэдрами. Октаэдры и тетраэдры образуют полости, которые заняты ионами Li^+ в двух немного отличающихся положениях вне центра (расщеплённая позиция). Два типа октаэдров элементарной ячейки $Al(1)O_4(F, OH)_2$ и $Al(2)O_4(F, OH)_2$, имеют несколько различную ориентацию и структуру: в первых октаэдрах расстояния от Al до кислородных лигандов составляет 1.900, 1.899 и 1.918 Å, а во вторых — 1.906, 1.856 и 1.920 Å (Groat et al., 1990).

Исследованию физико-химических свойств минералов серии амблигонит–монтебразит посвящено небольшое количество работ: авторами (Симонов, Белов, 1958; Baur, 1959; Loh, Wise, 1976; Groat et al., 1990; Dias et al., 2011) была изучена структура минералов и определены параметры элементарной ячейки; ИК и КР спектроскопические исследования проведены в (Groat et al., 1990; Rondeau et al., 2006; Dias et al., 2011; Almeida et al., 2015); результаты ЭПР спектроскопического изучения приведены в (Dias et al., 2011); информация о термической устойчивости амблигонита и монтебразита представлена в (Manly, 1950; Иванова и др., 1974; Braga et al., 2020; Hu et al., 2023). Авторами работы (Loh, Wise, 1976) на основании изучения при $t = 600$ °C и $P = 2$ кбар обменного равновесия монтебразит + HF ↔ амблигонит + H_2O была определена величина разности между энергиями Гиббса образования монтебразита и амблигонита равная 37 ккал = 154.8 кДж.

Дальнейшие исследования этих минералов не прекращаются и по сей день, и причиной такого интереса является тот факт, что монтебразит и амблигонит с содержанием около 10 мас. % оксида

лития оказались неплохим природным источником лития, столь необходимого для производства литий-ионных аккумуляторов и батарей, широкое распространение которых требует все большего количества лития — этого уникального по своим свойствам самого легкого металла. Как отмечается в работе (Braga et al., 2020), растущий мировой спрос на литий сделал актуальным его получение из литиевых минералов, таких как сподумен, петалит, амблигонит, монтебразит и лепидолит, которое ранее считалось нерентабельным. Таким образом, дальнейшее изучение свойств, условий образования и технологии переработки богатых литием полезных ископаемых приобрело новое значение (Dessemond et al., 2019). В работе (Braga et al., 2020) предложен технически осуществимый способ извлечения лития из концентрата монтебразита с преобладанием гидроксила и низкой концентрацией фтора, что делает его переработку экологически привлекательной.

Настоящая работа, посвященная изучению физико-химических свойств минералов серии амблигонит–монтебразит, является продолжением выполненных авторами в последние годы исследований фосфатных минералов различного состава и генезиса (Ogorodova et al., 2017; Огородова и др., 2018а, 2018б; Огородова и др., 2020; Гриценко и др., 2022; Огородова и др., 2022; Гриценко и др., 2023б).

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ, ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При отборе материала для исследований был изучен химический состав группы образцов серии амблигонит–монтебразит из различных месторождений России, Зимбабве и Бразилии (табл. 1) из коллекции Минералогического музея имени А. Е. Ферсмана РАН.

Представленные в табл. 1 результаты химического анализа демонстрируют устойчивый состав минералов, различающийся соотношением анионов $F^-/(OH)^-$. Для дальнейших ЭПР спектроскопического и термохимического исследований были выбраны наиболее однородные, хорошо окристаллизованные образцы из месторождений Шук-Бюль, Сангиленское нагорье (Тува) № NF-1063 (далее обр. I) и Вороньи тундры (Мурманская область, Кольский полуостров) № 59627 (далее обр. II). Состав этих образцов значительно отличается по соотношению F^- и OH^- .

Сольбельдырское поле литиевых пегматитов расположено в южной части Сангиленского нагорья, республика Тува. В нем выявлено несколько жильных серий сподуменовых пегматитов литиевой специализации с повышенными содержаниями Li, Nb, Ta, Sn, Be, наиболее крупная из этих серий — месторождение Шук-Бюль. Оно включает

Таблица 1. Содержание основных компонентов в минералах серии амблигонит-монтебразит по данным электронно-зондового анализа

№ образца	Мас. %				Формульные коэффициенты ^а		Географическая привязка образца ^б
	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	F	F	ОН	
66086–1	34.02	51.52	Не обн.	0.4	0.03	0.97	Кара-Адыр, Тува
58365	34.90	49.55	–“–	0.90	0.07	0.93	Вороньи Тундры, Кольский п-ов
FN-1063 ^в	34.88	50.20	–“–	1.18	0.09	0.91	Шук-Бюль, Тува
55557	34.47	49.91	–“–	1.34	0.10	0.90	Охмыльск, Кольский п-ов
58499	36.02	52.15	–“–	1.46	0.11	0.89	Вороньи Тундры, Кольский п-ов
96873	36.56	52.84	–“–	1.47	0.11	0.89	Бразилия
59628	35.41	51.34	–“–	1.54	0.11	0.89	Вороньи Тундры, Кольский п-ов
69599	34.44	50.82	0.47	2.27	0.17	0.83	–“–
79201	34.22	50.48	Не обн.	2.43	0.19	0.81	Бикита, Зимбабве
63846	35.59	51.49	0.46	2.65	0.20	0.80	Васин-Мыльк, Кольский п-ов
69576	34.61	50.00	Не обн.	3.22	0.25	0.75	Хребет Олений, Кольский п-ов
58498	34.86	50.07	Не обн.	3.38	0.26	0.74	Вороньи Тундры, Кольский п-ов
66086–2	35.63	51.58	–“–	4.0	0.30	0.70	Кара-Адыр, Тува
59627	36.26	52.17	–“–	6.39	0.47	0.53	Вороньи Тундры, Кольский п-ов

Примечания. ^аРассчитано с учетом $\Sigma = F^- + (ОН)^- = 1$. ^бГеографическая привязка образцов дана в соответствии с базой данных Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана РАН. ^вДля данного образца определено содержание Li₂O методом ICP MS — 9.82 мас. %.

более десяти жил, образующих в апикальной части раздв с минерализацией комплексного Li-Cs-Ta-Sn-Be редкометального типа (Владимиров и др., 2012). Установленный в работе (Кузнецова, Шокальский, 2011) U-Pb методом по цирконам возраст сподуменовых пегматитов Сольбельдерского поля для месторождения Шук-Бюль и рудопроявления Кара-Адыр составляет соответственно 272 и 292.4 ± 5.2 млн лет. Жилы представляют собой субвертикальные плитообразные или изогнутые тела протяженностью до нескольких сотен метров и мощностью от 0.5 до 3–4 м. Они прорывают метапесчаники и метасланцы чахыртойской свиты нижнего кембрия и характеризуются слабо зональным строением, обусловленным чередованием фациальных разновидностей доминирующего мелко- или среднезернистого кварц-сподумен-полевошпатового комплекса. В зоне раздува в кварц-сподумен-полевошпатовом комплексе встречаются гнезда голубоватого альбита клевеландита и лепидолита с кристаллами полихромного эльбаита, кристаллами поллуцита, отдельными крупными кристаллами монтебразита и щелочного берилла, мелкими редкими зернами тантало-ниобатов.

Пегматитовое поле Вороньих тундр находится на правом берегу р. Воронья, имеет длину около 15 км и ширину 5–6 км и расположено в грабен-синклинории, сложенной верхнеархейскими породами зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья: первично-осадочными, эффузивными и интрузивными, метаморфизованными в условиях амфиболитовой фации. Пегматиты, связанные с двуслюдяными пегматоидными гранитами, имеют позднеархейский возраст. Они образуют жилы, залегающие главным

образом в параамфиболитах (Пеков, Кононкова, 2010). Большинство пегматитовых тел практически не содержит минералов редких элементов, в некоторых телах обнаруживается сподумен, а несколько жил обладают комплексной Li-Cs-Rb-Ta-Be редкометальной специализацией. Пегматиты концентрируются в отдельные жильные поля, удаленные одно от другого на расстояние 1–8 км. Обнаружено и разведывалось четыре жильных поля: на горе Охмыльк, у р. Мутайок, на хребте Оленьем и на возвышенности Васин-Мыльк. Наиболее богатые пегматитовые жилы имеют сложное зональное строение. В их строении выделяют от контакта к центру четыре зоны: 1) кварц-плагиоклазовая зона с шерлом; 2) зона блокового микроклина; 3) кварц-альбитовая с мусковитом, сподуменом, бериллом и танталитом; 4) грубозернистая кварц-альбитовая с поллуцитом, лепидолитом, сподуменом, бериллом, монтебразитом, эльбаитом и разнообразными танталатами.

Изученные в настоящей работе образцы представляют собой фрагменты центральных частей пегматитовых жил, содержащих минералы серии амблигонит–монтебразит в ассоциации с калиевым полевым шпатом, сподуменом, кварцем и литиевыми слюдами.

Для изучения минералов методами термического и микрозондового анализов, порошковой рентгенографии, ИК, КР и ЭПР спектроскопии, микрокалориметрии Кальве были использованы подробно описанные нами ранее в работе (Гриценко и др., 2023а) экспериментальные методики и оборудование, установленное на геологическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова.

Метод атомно-эмиссионного анализа La ICP-MS. Содержание Li и примесных элементов в образце FN-1063 (Шук-Бюль, Тува) определено с использованием спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (серия iCAP 6300 Duo, Thermo Fisher Scientific), оснащенного приставкой лазерного пробоотбора (NWR213, ESI New Wave Research). Съемка спектров производилась при условиях: мощность высокочастотного генератора составляла 1200 Вт; время интегрирования на первой щели составляло 25 с; время интегрирования на второй щели — 20 с; число повторов равнялось 3; расход плазмообразующего потока Ar — 15 л/мин. Параметры работы приставки лазерного пробоотбора были следующими: расход гелия через ячейку с образцом составлял 0.4 дм³/мин; диаметр пятна лазерного луча составлял 80 мкм. Используемое оборудование установлено в ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” — ИРЕА.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика образцов

Изученные образцы I и II представлены однородными белыми непрозрачными фрагментами крупных (до 4 см) кристаллов минералов серии амблигонит–монтебразит.

Порошковая дифрактометрия. Результаты исследования образцов I и II методом порошкового рентгендифракционного анализа показали, что образец I является монтебразитом согласно базе данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-072-6915), а положение линий дифрактограммы образца II наиболее близко соответствует промежуточному члену изоморфной серии с соотношением $\text{OH}^-/\text{F}^- = 50 : 50$ (Groat et al., 2003) (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-072-6922). Рассчитанные параметры элементарной ячейки (табл. 2) образца I близки к таковым для практически чистого монтебразита с $\text{F}^-/(\text{F}^- + \text{OH}^-) = 0.04$ по данным (Groat et al., 2003), а образца II — к амблигониту с $\text{F}^-/(\text{F}^- + \text{OH}^-) = 0.55$ (табл. 2).

Спектроскопия инфракрасного поглощения. Спектры образцов I и II представлены на (рис. 1). Спектр образца I согласуется со спектром № P225

монтебразита с Голтсовского месторождения (Восточные Саяны), представленным в (Chukanov, 2014). Химический состав этого образца характеризовался весьма незначительным содержанием натрия в позиции лития и преимущественным содержанием гидроксильных групп по сравнению с содержанием фтора, что установлено и для образца изученного в настоящей работе (по данным микрозондового анализа, табл. 1). Спектр образца II согласуется со спектром № 389 амблигонита, найденного в районе горы Васин-Мульк (Кольский полуостров) и спектром № 390 амблигонита из района горы Оловянная (Южная Дакота, США), представленными в (Chukanov, 2014). Состав обоих образцов характеризовался почти равным содержанием гидроксильных групп и фтора, однако, с незначительным превышением содержания гидроксидов над содержанием фтора.

В спектрах изученных нами образцов установлено присутствие незначительного количества адсорбированной воды, которая диагностируется по полосам поглощения при 1588 и 1624 см⁻¹ (деформационная колебательная мода) и при 3272 и 3235 см⁻¹ (мода валентных колебаний). Присутствие в составе минералов гидроксильных групп фиксируется по наличию в спектре образца I узкой интенсивной полосы с максимумом поглощения при 3390 см⁻¹ с плечом при 3521 см⁻¹, а в спектре образца II — по менее интенсивной и уширенной полосе поглощения при 3366 см⁻¹ и двум слабым по интенсивности полосам при 3547 и 3614 см⁻¹. Валентные колебания тетраэдров (PO_4) проявляются полосами поглощения в области 1000–1200 см⁻¹, причем для спектра монтебразита (обр. I) полоса поглощения отличается расщепленной на три компоненты формой. Либрационным колебаниям гидроксильных групп соответствуют интенсивные узкие полосы при 808 см⁻¹ в спектре монтебразита и при 822 см⁻¹ в спектре амблигонита. В низкочастотной спектральной области от 400 до 700 см⁻¹ зарегистрированы полосы поглощения при 478/484 и 531/535 см⁻¹, относящиеся к деформационным колебаниям тетраэдров (PO_4), и полосы при 592/595 и 621/641 см⁻¹, приписываемые деформационным колебаниям $\text{AlO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ -октаэдров в соответствии с (Накамото, 1991; Сергеева, 2019). Как отмечалось в работе (Dias et al., 2011), с увеличением количества фтора в минералах серии

Таблица 2. Параметры и объём элементарной ячейки^a минералов серии амблигонит–монтебразит, изученных в настоящей работе (обр. I и II) и в работе (Groat et al., 2003)

Образец	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α, град.	β, град.	γ, град.	<i>V</i> , Å ³
I	6.713(3)	7.714(3)	7.008(2)	91.24(2)	117.92(3)	91.70(3)	320.3(2)
II	6.6791(8)	7.7123(7)	6.9553(5)	90.832(8)	117.669(7)	91.309(7)	317.58
<i>Mnt</i> ^b	6.7160(4)	7.7173(7)	7.0228(4)	91.250(6)	117.913(4)	91.786(6)	321.21(4)
<i>Amb</i> ^b	6.6815(6)	7.7160(6)	6.9565(5)	90.777(6)	117.617(6)	91.275(7)	317.43(5)

Примечания. ^aТриклинная сингония, пространственная группа C_2^1 . ^bМонтебразит (*Mnt*) с соотношением $\text{F}^-/(\text{F}^- + \text{OH}^-) = 0.04$ (Groat et al., 2003). ^cАмблигонит (*Amb*) с соотношением $\text{F}^-/(\text{F}^- + \text{OH}^-) = 0.55$ (Groat et al., 2003).

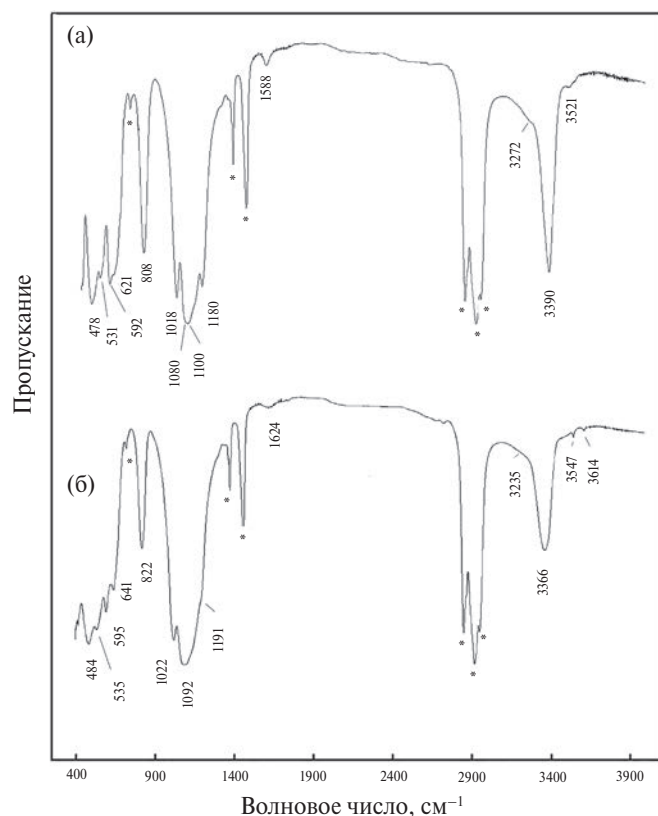


Рис. 1. Спектры инфракрасного поглощения: (а) — монтебразита (обр. I) и (б) — амблигонита (обр. II).

* — полосы поглощения вазелинового масла.

амблигонит—монтебразит полосы поглощения, соответствующие либрациям гидроксильных групп и их валентным колебаниям, смещаются — первая в сторону больших, а вторая в сторону меньших значений волновых чисел. Аналогичная картина отмечена и в спектрах изученных нами образцов: увеличение значения волнового числа либрационного колебания происходит с 808 см^{-1} в спектре монтебразита до 822 см^{-1} в спектре амблигонита. Основная интенсивная полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям гидроксидов, наоборот, смещается в сторону меньших значений волнового числа — от значения 3390 см^{-1} в спектре монтебразита и до 3366 см^{-1} в спектре амблигонита.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектры изученных минералов представлены на (рис. 2) и согласуются с результатами работы (Rondeau et al., 2006): образец I является монтебразитом, а образец II — амблигонитом. Спектры образцов могут быть описаны с учетом результатов, изложенных в работах (Накамото, 1991; Rondeau et al., 2006; Сергеева, 2019). В высокочастотной спектральной области проявляются линии рассеяния, относящиеся к валентным колебаниям гидроксильных групп: узкая и интенсивная линия с максимумом при 3375 см^{-1} в спектре монтебразита и слабая по интенсивности и широкая линия при 3353 см^{-1} в спектре амблигонита, малая

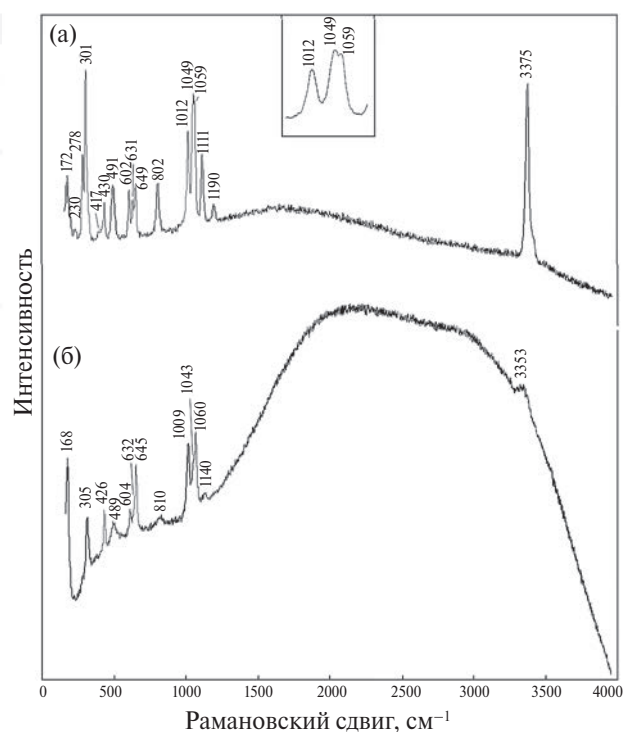


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния: (а) — монтебразита (обр. I) и (б) — амблигонита (обр. II).

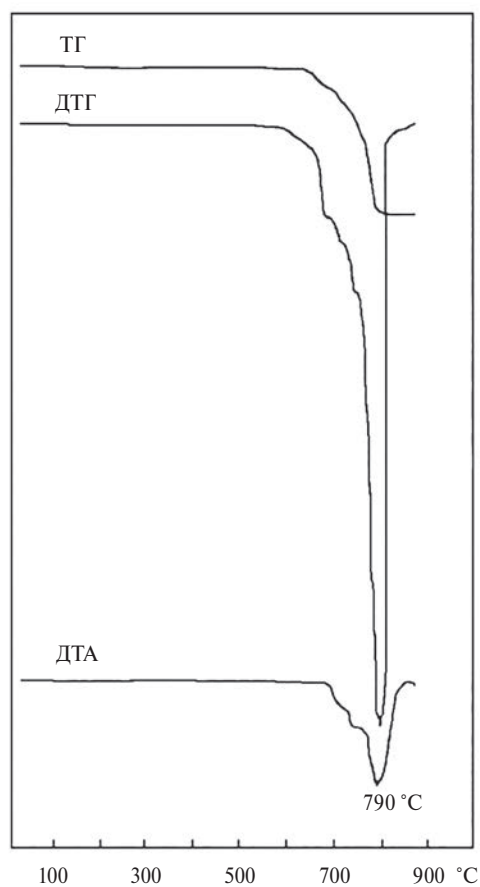


Рис. 3. Термические кривые монтебразита (обр. I).

интенсивность которой указывает на замещение гидроксильных групп анионом F^- . В области средних частот в спектре монтебразита зарегистрированы две узкие и интенсивные линии рассеяния с максимумами на 491 см^{-1} и 802 см^{-1} , которым в спектре амблигонита соответствуют слабые линии при 489 см^{-1} и 810 см^{-1} , что позволяет связать эти линии с либрационными колебаниями ОН-групп. В спектральном диапазоне $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ зарегистрирована серия линий рассеяния, соответствующих валентным симметричным и расщепленным трижды вырожденным колебательным модам (PO_4) -тетраэдров. В диапазоне $600\text{--}650\text{ см}^{-1}$ располагаются линии рассеяния трижды вырожденных деформационных колебаний, а в области $415\text{--}432\text{ см}^{-1}$ сосредоточены линии дважды вырожденных деформационных колебаний тетраэдров. Линии рассеяния, относящиеся к колебаниям $AlO_4(F,OH)_2$ -октаэдров, перекрываются с линиями деформационных колебаний фосфорокислородных тетраэдров и в связи с этим в виде отдельных линий не зарегистрированы. В низкочастотной области спектров (примерно $< 350\text{ см}^{-1}$) расположены линии рассеяния, соответствующие решеточным модам.

Термический анализ. Результаты изучения поведения при нагревании монтебразита (обр. I) до 850°C представлены на рис. 3. На кривых ТГ и ДТГ в интервале температур от 600 до 800°C наблюдается потеря массы равная $5.7\text{ мас. \%}$. На кривой ДТА в этой области температур фиксируется эндотермический эффект с максимумом при 790°C , соответствующий дегидроксилированию монтебразита и проходящий в несколько непрерывных этапов. При температуре около 840°C на ДТА кривой зафиксировано начало эндотермического эффекта, связанного с началом плавления образовавшегося в процессе разложения минерала фторида лития. Полученные данные согласуются с результатами предшествующих исследований (Иванова и др.,

1974; Braga et al., 2020; Hu et al., 2023). Картина термического поведения амблигонита (обр. II) аналогична картине поведения при нагревании монтебразита (обр. I), потеря массы при дегидроксилировании амблигонита составила $3.2\text{ мас. \%}$.

На основании результатов проведенных исследований методами химического, КР и ИК спектроскопического и рентгендифракционного анализов образец I был отнесен к монтебразиту с формулой $LiAl(PO_4)(OH)_{0.91}F_{0.09}$, а образец II — к амблигону с формулой $LiAl(PO_4)(OH)_{0.53}F_{0.47}$. Содержание гидроксильных групп в составе минералов согласуется с результатами термического анализа.

ЭПР спектроскопическое исследование

Исследования были проведены на монокристаллическом фрагменте размером $5 \times 5 \times 1.5\text{ мм}$ образца I, и изометричном фрагменте кристалла с поперечным размером около 2 мм образца II.

Спектры ЭПР исследованных образцов получены в ориентации кристаллов $H||b$; для юстировки были использованы угловые зависимости, описанные в работах (Dias et al., 2011; Toledo et al., 2020). Спектры обусловлены присутствием в их кристаллической структуре нескольких парамагнитных центров. Линии с эффективными значениями g-фактора, равными 7.21 и 4.04 , принадлежат катиону Fe^{3+} , замещающему Al^{3+} в октаэдрической позиции в структуре образца I (рис. 4а). Этот центр детально описан в работе (Dias et al., 2011). На рис. 4 отражены лишь две принадлежащие спектру ЭПР этого центра линии, другие проявлены в более высоких полях и малоинтенсивны. В спектре образца II (рис. 4б) линия с $g = 7.21$ не зарегистрирована, а линия с $g = 4.04$ имеет амплитуду на уровне фона. Вероятными причинами этого факта следует считать, с одной стороны, в четыре раза меньший объем образца II по сравнению с образцом I,

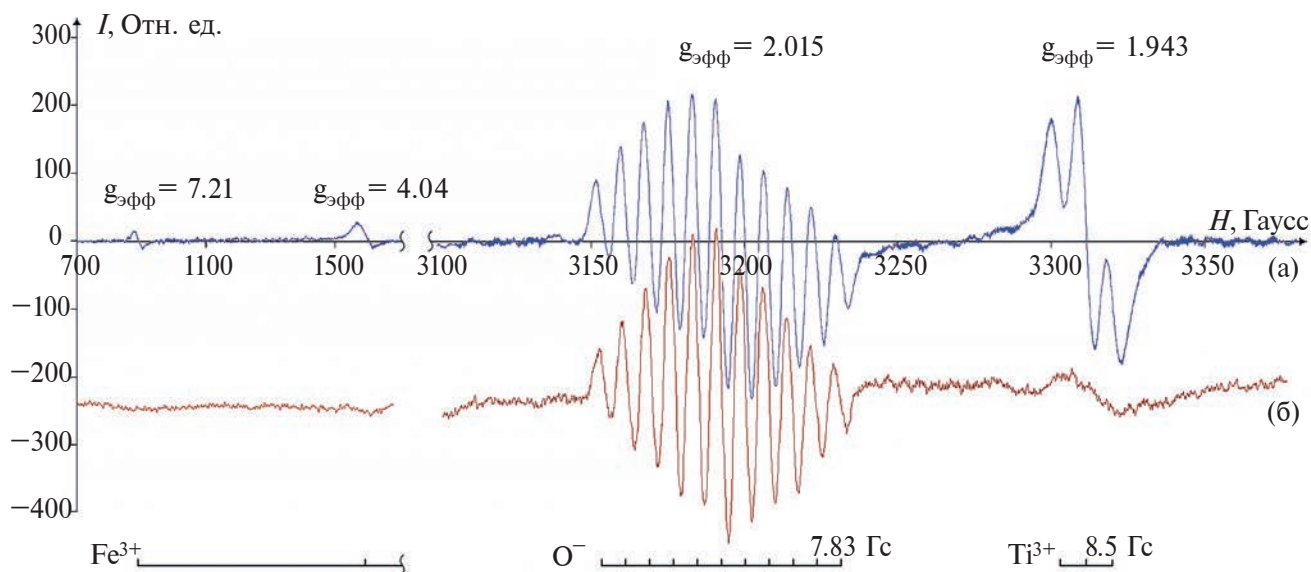


Рис. 4. ЭПР спектры изученных образцов: (а) — монтебразита (обр. I), (б) — амблигонита (обр. II).

а с другой — более низкую концентрацию парамагнитного центров Fe^{3+} в образце II.

Две октаэдрические позиции катиона Al^{3+} в структуре монтебразита различаются лишь длиной связей Al–O. Из шести лигандов четыре являются ионами кислорода; два оставшихся представлены либо гидроксильными группами (собственно монтебразит), либо ионами фтора (амблигонит). И в первом, и во втором случае, а также для промежуточных членов ряда, в непосредственном окружении замещающего алюминий Fe^{3+} присутствуют два иона (F^- или H^+) с магнитным моментом ядер, равным $\frac{1}{2}$, однако суперсверхтонкое взаимодействие (ССТВ) с ними неспаренного электрона парамагнитного центра Fe^{3+} не наблюдается в спектре ЭПР. По мнению авторов (Dias et al., 2011), это происходит из-за значительной ширины линий центра.

Парамагнитный центр с $g_{\text{yy}} = 2.015$, спектр которого состоит из 11 линий с постоянной расщепления $A = 7.83$ Гс, обусловлен неспаренным электроном, локализованным на мостиковом ионе O^- , соединяющем два Al^{3+} –октаэдра (Toledo et al., 2020). Расщепление на 11 компонент возникает благодаря ССТВ с двумя ядрами изотопа ^{27}Al ($I = 5/2$; природная распространенность 100 %). Данный парамагнитный центр является дырочным и образуется в результате потери мостиковым кислородом одного электрона вследствие природного (или лабораторного) радиационного облучения (Toledo et al., 2020).

Исследованные в нашей работе образцы по своим парамагнитным свойствам идентичны изученным в работах (Dias et al., 2011; Toledo et al., 2020), за исключением интенсивности линий радиационно-чувствительных центров O^- и Ti^{3+} ; содержание титана в составе образца I согласно данным дополнительно проведенного для этого образца ICP MS анализа составляет около 850 ppm.

Исследованный в работе (Toledo et al., 2020) образец монтебразита приобретал интенсивность ЭПР сигналов указанных центров, сопоставимую с полученной для образца I в нашем исследовании, лишь после лабораторного γ -облучения с дозой порядка 20 Мрад, тогда как исследованные нами образцы никакой лабораторной радиационной обработке не подвергались. Наличие в значительном количестве радиационно-чувствительных центров O^- и Ti^{3+} в парамагнитном состоянии указывает на присутствие радиоактивных изотопов в составе окружающих пород, а также на древний возраст этих образцов, позволивший накопить палеодозу облучения, достаточную для образования значительных количеств радиационно-чувствительных дырочных и электронных центров. Кристаллизация монтебразита (обр. I) в сподуменовых пегматитах литиевой специализации с высокой долей вероятности обуславливает наличие природного внешнего радиационного фона. Накопление в этих условиях большой дозы облучения, требует еще

и длительного, даже по геологическим масштабам, промежутка времени, и косвенно подтверждает данные о возрасте пегматитов Сольбельдырского пегматитового поля, включающего месторождение Шук-Бюль, установленные в работе (Кузнецова, Шокальский, 2011) в пределах 272 ± 5.2 млн лет.

Интенсивность линий парамагнитного центра O^- в образце II практически идентична их интенсивности в спектре образца I, хотя объемы вещества самих образцов различаются в четыре раза; а сами спектры были получены в одинаковых условиях. Такой эффект может быть следствием сравнительно более высокой концентрации радиоактивных изотопов в химическом составе образца II или в его окружении, либо, что более вероятно, его значительно большего возраста. Возраст литиевых пегматитов Вороньих тундр, согласно полученным изотопным исследованиям возраста магматического циркона из этих пород, составляет 2607 ± 9 млн лет для месторождения Охмыльк и 2619 ± 29 млн лет для месторождения Васин-Мыльк (Кудряшов и др., 2023).

Авторы работы (Toledo et al., 2020) также предполагают, что электроны, освобождающиеся при образовании кислородных дырочных центров, захватываются вторым типом радиационно-чувствительных центров в кристаллической структуре монтебразита. Он представляет собой примесный центр, возникающий при замещении алюминия на титан. После захвата электрона катион титана становится парамагнитным (Ti^{3+}), наиболее интенсивная часть его ЭПР спектра представлена тремя линиями (рис. 4а, $g_{\text{yy}} = 1.943$, расщепление $A = 8.5$ Гс). Такой спектр возникает в результате ССТВ захваченного неспаренного электрона, локализуемого на $3d$ орбитали основного природного изотопа ^{48}Ti ($I = 0$, природная распространенность 73.8 %), с двумя ядрами ^1H гидроксильных комплексов или с ядрами F, находящимися на тех же позициях, входящих в октаэдрическое окружение занимаемой Ti^{3+} структурной позиции.

Рассчитанные нами g -факторы этих двух парамагнитных центров (для использованной при съемке ориентации кристаллов $H||b$) близки к значениям, определенным в работе (Toledo et al., 2020): $g_{\text{yy}} = 2.0075(2)$ для O^- центра и $g_{\text{yy}} = 1.9386(1)$ для Ti^{3+} центра.

Окружающие наиболее интенсивную часть ЭПР спектра центра Ti^{3+} малоинтенсивные спутательные линии (рис. 4а) обязаны своим появлением ССТВ с двумя другими природными изотопами титана: ^{47}Ti ($I = 5/2$, природная распространенность 7.4 %) и ^{49}Ti ($I = 7/2$, природная распространенность 5.4 %).

Интенсивность линий центра Ti^{3+} в спектре образца II (рис. 4б) мала, несмотря на накопленную им значительную палеодозу излучения. Причиной может быть более низкое содержание в нем титана в качестве структурной примеси. В отличие от

парамагнитного центра O^- , образующегося на регулярных узлах кристаллической решетки, концентрация Ti^{3+} центра в парамагнитном состоянии зависит не только от полученной дозы облучения, но и от исходной концентрации структурной примеси титана.

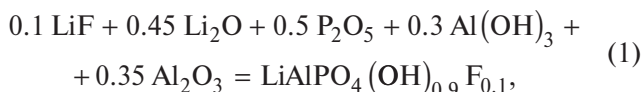
Следует отметить, что пара из радиационно-чувствительных центров, один из которых является дырочным и локализуется на O^- , связанном с Al, а второй — электронным и образуется на ионе Ti^{3+} , известна также в кристаллической структуре кварца (Ikeuа, 1993). Свойства этих центров переходить в парамагнитное состояние под действием ионизирующего облучения положены в основу методик ЭПР-датирования.

Калориметрическое исследование

На микрокалориметре Кальве методом “сброса” были измерены значения суммарного теплового эффекта, состоящего из приращения энтальпии минералов при 973 К [$H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К})$] и энтальпии их растворения при этой температуре $\Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ К})$. Средние значения величин измеренных тепловых эффектов из 7 экспериментов для образца I и из 6 экспериментов для образца II составили $1339.3 \pm 8.0\text{ Дж/г} = 195.7 \pm 1.2\text{ кДж/моль}$ ($M = 146.11\text{ г/моль}$) и $1192.3 \pm 19.0\text{ Дж/г} = 175.27 \pm 2.8\text{ кДж/моль}$ ($M = 146.92\text{ г/моль}$) соответственно; погрешности определены с вероятностью 95 %.

С использованием полученных калориметрических данных и термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, а также реакций (1) и (4), уравнений (2), (3), (5) и (6) были рассчитаны энтальпии образования из элементов, изученных в настоящей работе промежуточных членов изоморфной серии амблигонит–монтебразит с упрощенными формулами составов.

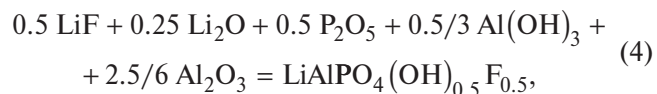
Для образца I:



$$\Delta_{\text{р-ции(1)}}H^0(298.15\text{ К}) = 0.1\Delta_{\text{H}}\text{LiF} + 0.45\Delta_{\text{H}}\text{Li}_2\text{O} + 0.5\Delta_{\text{H}}\text{P}_2\text{O}_5 + 0.3\Delta_{\text{H}}\text{Al}(\text{OH})_3 + 0.35\Delta_{\text{H}}\text{Al}_2\text{O}_3 - \Delta_{\text{H}}\text{LiAlPO}_4(\text{OH})_{0.9}\text{F}_{0.1}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(298.15\text{ К})\text{LiAlPO}_4(\text{OH})_{0.9}\text{F}_{0.1} = \\ = \Delta_{\text{р-ции(1)}}H^0(298.15\text{ К}) + 0.1\Delta_f H^0(298.15\text{ К})\text{LiF} + \\ + 0.45\Delta_f H^0(298.15\text{ К})\text{Li}_2\text{O} + \\ + 0.5\Delta_f H^0(298.15\text{ К})\text{P}_2\text{O}_5 + \\ + 0.3\Delta_f H^0(298.15\text{ К})\text{Al}(\text{OH})_3 + \\ + 0.35\Delta_f H^0(298.15\text{ К})\text{Al}_2\text{O}_3 \end{aligned} \quad (3)$$

и для образца (II):



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{р-ции(4)}}H^0(298.15\text{ К}) = 0.5\Delta_{\text{H}}\text{LiF} + 0.25\Delta_{\text{H}}\text{Li}_2\text{O} + \\ + 0.5\Delta_{\text{H}}\text{P}_2\text{O}_5 + 0.5/3\Delta_{\text{H}}\text{Al}(\text{OH})_3 + \\ + 2.5/6\Delta_{\text{H}}\text{Al}_2\text{O}_3 - \Delta_{\text{H}}\text{LiAlPO}_4(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{0.5}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(298.15\text{ К})\text{LiAlPO}_4(\text{OH})_{0.9}\text{F}_{0.1} = \\ = \Delta_{\text{р-ции(4)}}H^0(298.15\text{ К}) + 0.5\Delta_f H^0(298.15\text{ К})\text{LiF} + \\ + 0.25\Delta_f H^0(298.15\text{ К})\text{Li}_2\text{O} + 0.5\Delta_f H^0(298.15\text{ К})\text{P}_2\text{O}_5 + \\ + 0.5/3\Delta_f H^0(298.15\text{ К})\text{Al}(\text{OH})_3 + \\ + 2.5/6\Delta_f H^0(298.15\text{ К})\text{Al}_2\text{O}_3, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Delta_{\text{H}} = [H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ К})]$ — термохимические данные для оксидов лития, фосфора, алюминия, гидроксида алюминия и фторида лития (табл. 3); $\Delta_f H^0(298.15\text{ К})$ — энтальпии образования компонентов реакций (1) и (4) (табл. 3). Рассчитанные значения энтальпии образования изученных минералов приведены в (табл. 4).

Для расчета энтальпии образования конечных членов ряда — собственно монтебразита и амблигонита в полученные в работе калориметрические данные для образцов I и II были введены поправки на их молекулярные массы ($M = 145.90$ и 147.90 г/моль соответственно). По уравнениям, аналогичным (1), (2) и (3), были рассчитаны значения $\Delta_f H^0(298.15\text{ К})$ монтебразита и амблигонита, приведенные в (табл. 4).

Величины абсолютной энтропии минералов (табл. 4) были оценены по методу Латимера, учитывающего усредненные энтропийные вклады катионов и анионов, входящих в состав минералов (Наумов и др., 1971). Значения $\Delta_f S^0(298.15\text{ К})$ (табл. 4) были рассчитаны с использованием данных по $S^0(298.15\text{ К})$ элементов, входящих в их состав (Robie, Hemingway, 1995). Значения $\Delta_f G^0(298.15\text{ К})$ вычислены с учетом полученных данных по энтропии и энтальпии образования минералов (табл. 4).

На рис. 5 показана зависимость энтальпии образования из элементов четырех членов серии амблигонит–монтебразит от соотношения $\text{OH}^-/(\text{F}^- + \text{OH}^-)$ по данным табл. 4. Полученное значение $\Delta_f H^0(298.15\text{ К})$ для промежуточного члена серии с соотношением $\text{OH}^-/(\text{F}^- + \text{OH}^-)$ близким к 0.5 отклоняется от прямой, соответствующей идеальному непрерывному твердому раствору. В работах (Cerna et al., 1973; Greiner, Bloss, 1987; Groat et al., 1990) представлены результаты,

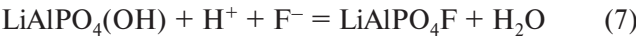
Таблица 3. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования минералов серии амблигонит–монтебразит (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298.15\text{ K})$
Li ₂ O (к.)	-18.3 ± 2.2^a	597.9 ± 2.1^b
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59^b	1675.7 ± 1.3^b
Al(OH) ₃ (гиббсит)	172.6 ± 1.9^c	1293.1 ± 1.2^b
P ₂ O ₅ (к.)	-326.48 ± 1.21^d	1504.9 ± 0.5^b
LiF (к.)	92.8 ± 1.2^e	$618.3 \pm 0.7^*$

Примечания. ^aПо данным (Xu et al., 1999). ^bСправочные данные (Robie, Hemingway, 1995). ^cРассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K})]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$ для корунда (Ogorodova et al., 2003). ^dПо данным (Огородова и др., 2011). ^eПо данным (Ushakov et al., 2001). ^{*}По данным (Огородова et al., 2004). ^{*}Справочные данные (Термодинамические..., 1982).

указывающие на нелинейную зависимость оптических свойств, параметра *b* и объема элементарной ячейки минералов этой серии от соотношения F⁻ и OH⁻; причем в работе (Groat et al., 1990) этот факт объясняется тем, что при отношении F⁻ : OH⁻ = 0.5 : 0.5 происходит расщепление кристаллографической позиции лития, что и приводит к отступлению от линейной зависимости указанных выше параметров.

С использованием полученных значений термодинамических параметров для конечных членов серии амблигонит–монтебразит и заимствованных в справочном издании (Robie, Hemingway, 1995) термодинамических констант для H₂O и аниона F⁻, по уравнению (7)



была рассчитана кривая равновесия минеральных фаз в условиях высокой кислотности минералообразующей среды (рис. 6). Как следует из диаграммы, при типичных температурах образования редкометалльных литиевых гранитных пегматитов

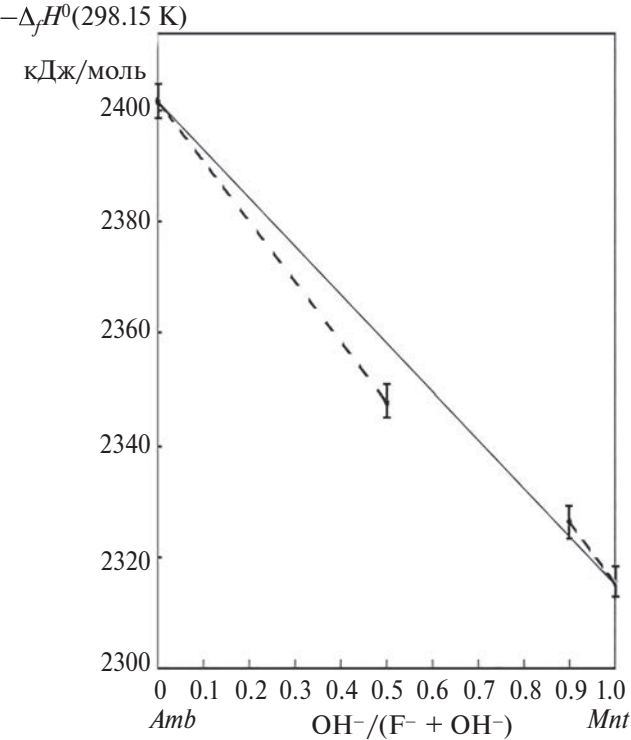


Рис. 5. Зависимость энтальпии образования из элементов минералов серии амблигонит–монтебразит (с соответствующими погрешностями) от соотношения OH⁻/(F⁻ + OH⁻). Сплошная линия соответствует идеальному твердому раствору; пунктирные линии построены по полученным в настоящей работе данным.

(400–600 °С) амблигонит образуется в условиях повышенной кислотности минералообразующей среды (рН < 3) при высокой активности HF, что соответствует его относительно редкой встречаемости в природе (Groat et al., 1990). В условиях не высокой кислотности (при значениях рН близких к нейтральным) с уменьшением активности HF устойчивым минералом становится монтебразит, что проявляется в образовании вторичного

Таблица 4. Термодинамические свойства минералов серии амблигонит–монтебразит, полученные в настоящей работе^a

Минерал	$-\Delta_f H^0(298.15\text{ K}),$ кДж/моль	$S^0(298.15\text{ K})^b,$ Дж/(моль·К)	$-\Delta_f S^0(298.15\text{ K})^b,$ Дж/(моль·К)	$-\Delta_f G^0(298.15\text{ K})^c,$ кДж/моль
Монтебразит LiAl(PO ₄)(OH)	2315.5 ± 2.2^d	136.0	540.7	2154.2
LiAl(PO ₄)(OH) _{0.9} F _{0.1}	2326.3 ± 2.2^e	135.2	534.8	2166.8
Амблигонит LiAl(PO ₄) F _{0.5} (OH) _{0.5}	2347.9 ± 3.1^e	132.2	511.2	2195.5
LiAl(PO ₄) F	$2401.6 \pm 3.1^*$	128.4	481.7	2258.0

Примечания. ^aПогрешности $-\Delta_f H^0(298.15\text{ K})$ рассчитаны методом накопления ошибок. ^bОценено по методу Латимера. ^cРассчитано с использованием данных по $S^0(298.15\text{ K})$ элементов, входящих в состав изученных минералов (Robie, Hemingway, 1995). ^dРассчитано по формуле $\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T\Delta_f S^0$. ^eОценено из калориметрических данных по растворению монтебразита состава LiAl(PO₄)(OH)_{0.9}F_{0.1}. ^{*}Получено методом расплавленной калориметрии растворения. ^{*}Оценено из калориметрических данных по растворению амблигонита состава LiAl(PO₄) F_{0.5}(OH)_{0.5}.

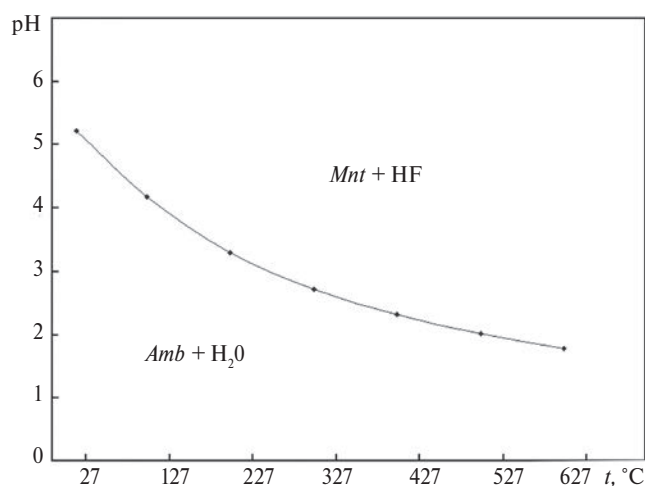


Рис. 6. Диаграмма равновесия амблигонит (Amb) — монтебразит (Mnt).

монтебразита по амблигониту (London, Burt, 1982; Baldwin et al., 2000).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом ЭПР экспериментально зарегистрировано накопление в значимых количествах в минералах серии амблигонит—монтебразит радиационно-чувствительных парамагнитных центров O^- и Ti^{3+} под воздействием природного радиационного облучения. Показана перспективная возможность проведения ЭПР-геохронометрии, основанная на зависимости количества парамагнитных центров O^- от полученной палеодозы облучения. При этом радиационно-чувствительный парамагнитный центр O^- формируется только с участием видообразующих химических элементов, входящих в регулярные узлы кристаллической решетки; таким образом определение возраста не будет осложнено вариациями примесных элементов, как в большинстве ЭПР-геохронологических методик.

Впервые определены значения термодинамических констант $\Delta_f G^0(298.15\text{ K})$ и $\Delta_f H^0(298.15\text{ K})$ для конечных и промежуточных членов серии амблигонит—монтебразит; полученные данные могут быть рекомендованы для термодинамического моделирования процессов образования ассоциаций, содержащих эти минералы, а также моделирования оптимальных технологических условий переработки литиевых руд.

Работа выполнена по госбюджетным темам: “Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения” номер ЦИТИС 121061600049-4 и “Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии” номер ЦИТИС АААА-А16-116033010121-7

Авторы выражают благодарность рецензентам и научному редактору чл.-корр. РАН О.Л. Кускову за полезные замечания и советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Владимиров А. Г., Ляхов Н. З., Загорский В. Е., Макагон В. М., Кузнецова Л. Г., Смирнов С. З., Исапов В. П., Белозеров И. М., Уваров А. Н., Гусев Г. С., Юсупов Т. С., Анникова И. Ю., Бескин С. М., Шокальский С. П., Михеев Е. И., Котлер П. Д., Мороз Е. Н., Гаврюшкина О. А. (2012) Литиевые месторождения сподуменовых пегматитов Сибири. *Химия в интересах устойчивого развития*. **20**, 3–20.
- Гриценко Ю. Д., Вигасина М. Ф., Дедушенко С. К., Вяткин С. В., Ксенофонтов Д. А., Мельчакова Л. В., Огородова Л. П. (2022) As-содержащий фосфосидерит из Чили (район Копьяпо, Атакама). *Геохимия*. **67**(10), 1029–1036.
- Gritsenko Yu D., Vigasina M. F., Dedushenko S. K., Ksenofontov D. A., Melchakova L. V., Ogorodova L. P. (2022) As-bearing phosphosiderite from Copiapo district, Atacama, Chile. *Geochem. Int.* **60**(10), 1029–1036.
- Гриценко Ю. Д., Ерёмкина Е. Н., Вигасина М. Ф., Вяткин С. В., Огородова Л. П., Мальцев В. В., Мельчакова Л. В. (2023а) 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. (2023a) Sodalite: spectroscopic and thermochemical investigations. *Geochem. Int.* **61**(7), 735–743.
- Гриценко Ю. Д., Огородова Л. П., Вигасина М. Ф., Дедушенко С. К., Вяткин С. В., Мельчакова Л. В., Ксенофонтов Д. А. (2023б) Физико-химические характеристики железосодержащего лазулита из гранитных пегматитов Патомского нагорья, Иркутская область. *Новые данные о минералах*. **57**(3), 63–73.
- Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розинова Е. Л. (1974) Термический анализ минералов и горных пород. Ленинград: Недра, 400 с.
- Кудряшов Н. М., Калинин А. А., Лялина Л. М., Удоратина О. В., Селиванова Е. А., Галеева Е. В., Зыкова Т. С. (2023) Редкометалльные пегматитовые месторождения Охмыльк и Васин-Мыльк (северо-восточная часть Фенноскандинавского щита): U-Pb изотопно-геохронологические исследования циркона. Труды Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. **20**, 588–596.
- Кузнецова Л. Г., Шокальский С. П. (2011) Месторождения лития в редкометалльных пегматитах Республики Тыва. Материалы Всероссийского научно-практического совещания “Литий России”. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 65–70.
- Накамото К. (1991) ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 536 с.

- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. (1971) Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 230 с.
- Огородова Л. П., Киселева И. А., Мельчакова Л. В., Вигасина М. Ф., Спиридонов Э. М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пиррофиллита. *Журнал физической химии*. (9), 1609–1611.
- Огородова Л. П., Мельчакова Л. В., Вигасина М. Ф., Гриценко Ю. Д., Ксенофонов Д. А. (2018a) Калориметрическое изучение природного основного фосфата меди – псевдомалахита. *Геохимия*. (5), 485–489.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Vigasina M. F., Gritsenko Yu. D., Ksenofontov D. A. (2018a) Calorimetric study of natural basic copper phosphate – pseudomalachite. *Geochem. Int.* **56**(4), 397–401.
- Огородова Л. П., Мельчакова Л. В., Вигасина М. Ф., Ксенофонов Д. А., Брызгалов И. А. (2018b) Калориметрическое изучение природного анапайта. *Геохимия*. (4), 402–406.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Vigasina M. F., Gritsenko Yu. D., Ksenofontov D. A. (2018b) Calorimetric study of natural anapaite. *Geochem. Int.* **56**(5), 484–487.
- Огородова Л. П., Гриценко Ю. Д., Вигасина М. Ф., Косова Д. А., Мельчакова Л. В., Фомина А. Д. (2020) Природные водные ортофосфаты магния – боберит и ковдорскит: ИК- и КР-спектроскопическое, термическое и термохимическое исследования. *Геохимия*. **65** (2), 153–164.
- Ogorodova L. P., Gritsenko Yu. D., Vigasina M. F., Kosova D. A., Fomona A. D., Melchakova L. V. (2020) Natural magnesium hydrous orthophosphates bobierite and kovdorskite: FTIR, Raman, thermal and thermochemical study. *Geochem. Int.* **58**(2), 189–199.
- Огородова Л. П., Гриценко Ю. Д., Вигасина М. Ф., Вяткин С. В., Мельчакова Л. В., Ксенофонов Д. А. (2022) Энтальпия образования бразилианита (по калориметрическим данным). *Геохимия*. **67**(11), 1101–1108.
- Ogorodova L. P., Gritsenko Yu. D., Vigasina M. F., Vyatkin S. V., Melchakova L. V., Ksenofontov D. A. (2022) Enthalpy of formation of brazilianite: calorimetric data. *Geochem. Int.* **60** (11), 1114–1121.
- Пеков И. В., Кононкова Н. Н. (2010) Рубидиевая минерализация в редкометальных гранитных пегматитах Вороньих тундр (Кольский полуостров, Россия). *Геохимия*. (7), 741–760.
- Pekov I. V., Kononkova N. N. (2010) Rubidium mineralization in rare-element granitic pegmatites of the Voron'i Tundras, Kola Peninsula, Russia. *Geochem. Int.* **48** (7), 695–713.
- Сергеева А. В. (2019) Инфракрасные спектры минералов группы алунита, сформированных на термальных полях. *Журнал прикладной спектроскопии*. **86**(3), 333–340.
- Симонов В. И., Белов Н. В. (1958) Определение структуры амблигонита методом минимализации. *Кристаллография*. **3**(4), 428–437.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. (1982). (Под ред. В. П. Глушко). Т. IV. Кн. 2. М.: Наука. 560 с.
- Almeida R. M., Höfer S., Mayerhöfer T. C., Popp J., Krambrock K., Lobo R. P. S. M., Dias A., Moreira R. L. (2015) Optical phonon features of triclinic montebrasite: dispersion analysis and non-polar Raman modes. *Vib. Spectrosc.* **77**, 25–34.
- Baldwin J. R., Hill P. G., Knorring O., Oliver G. J. H. (2000) Exotic aluminium phosphates, natromontebrasite, brazilianite, goyazite, gorceixite and crandallite from rare-element pegmatites in Namibia. *Mineral. Mag.* **64**(6), 1147–1164.
- Baur W. H. (1959) Die Kristallstruktur des Edelambligonite $\text{LiAlPO}_4(\text{OH}, \text{F})$. *Acta Cryst.* **12**, 988–994.
- Braga P. F. A., França C. A., Gonçalves C. C., Ferraz P. F. V., Neumann R. (2020) Extraction of lithium from a montebrasite concentrate: Applied mineralogy, pyro- and hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*. **191**, No. 105249.
- Černa I., Černý P., Ferguson R. B. (1973) The fluorine content and some physical properties of the amblygonite–montebrasite minerals. *Am. Mineral.* **58**, 291–301.
- Chukanov N. V. (2014) Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 1726 p.
- Dessemond C., Lajoie-Leroux F., Soucy G., Laroche N., Magnan J. F. (2019) Spodumene: the lithium market, resources and processes. *Minerals*. **9** (6), No. 334.
- Dias L. N., Pinheiro M. V. B., Moreira R. L., Krambrock K., Guedes K. J., Menezes Filho L. A. D., Karfunkel J., Schnellrath J., Scholz R. (2011) Spectroscopic characterization of transition metal impurities in natural montebrasite/amblygonite. *Am. Mineral.* **96**, 42–52.
- Greiner D. J., Bloss F. D. (1987) Amblygonite-montebrasite optics: Response to (OH^-) orientation and rapid estimation of F^- from 2V. *Am. Mineral.* **72**, 617–624.
- Groat L. A., Raudsepp M., Hawthorne F. C. (1990) The amblygonite–montebrasite series: characterization by single-crystal structure refinement, infrared spectroscopy, and multinuclear MAS-NMR spectroscopy. *Am. Mineral.* **75**, 992–1008.
- Groat L. A., Chakoumakos B. C., Brouwer D. H., Hoffman C. M., Fyfe C. A., Morell H., Schultz A. J. (2003) The amblygonite (LiAlPO_4F)–montebrasite (LiAlPO_4OH) solid solution: A combined powder and single-crystal neutron diffraction and solid-state ^6Li MAS, CP MAS, and REDOR NMR study. *Am. Mineral.* **88**, 195–210.
- Hu D., Ma B., Liu Yu., Zhao Q., Lv Yi., Wang C., Chen Yo. (2023) Phase transformation of montebrasite for efficient extraction and separation of lithium, aluminum, phosphorus. *J. Environmental Chemical Engineering (JECE)*. **11**, No. 109817.
- Ikeya M. (1993) New Applications of Electron Spin Resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy. Singapore: World Scientific. 500 p.

- Loh S. E., Wise W. S. (1976) Synthesis and fluorine-hydroxyl exchange in the amblygonite series. *Can. Mineral.* **14**, 357–363.
- London D., Burt D. M. (1982) Alteration of spodumene, montebrasite and lithiophilite in pegmatites of the White Picacho District, Arizona. *Am. Mineral.* **67**, 97–113.
- Manly R. L. (1950) The differential thermal analysis of certain phosphates. *Am. Mineral.* **35**(1–2), 108–115.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Kiseleva I. A., Belitsky I. A. (2003) Thermochemical study of natural polucite. *Thermochim. Acta.* **403**, 251–256.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Kiseleva I. A., Peretyzhko I. S. (2004) Thermodynamics of natural tourmaline–elbaite. *Thermochim. Acta.* **419**, 211–214.
- Ogorodova L., Vigasina M., Melchakova L., Rusakov V., Kosova D., Ksenofontov D., Bryzgalov I. (2017) Enthalpy of formation of natural hydrous iron phosphate: vivianite. *J. Chem. Thermodyn.* **110**, 193–200.
- Robie R. A., Hemingway B. S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U. S. Geol. Surv. Bull.* **2131**, 461 p.
- Rondeau B., Fritsch E., Lefevre P., Guiraud M., Francoislet A.-M., Lulzac Y. (2006) A Raman investigation of the amblygonite–montebrasite series. *Can. Mineral.* **44**, 1109–1117.
- Toledo J. R., de Oliveira R., Dias L. N., Chaves M. L. C., Karfunkel J., Scholz R., Pinheiro M. V. B., Krambrock K. (2020) Radiation-induced defects in montebrasite: An electron paramagnetic resonance study of O^- hole and Ti^{3+} electron centers. *Am. Mineral.* **105**(7), 1051–1059.
- Ushakov S. V., Helean K. V., Navrotsky A., Boatner L. A. (2001) Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *J. Mater. Res.* **16**(9), 2623–2633.
- Xu H. W., Heaney P. J., Navrotsky A., Topor L. J., Liu J. (1999) Thermochemistry of stuffed quartz–derivative phases along the join $LiAlSiO_4$ – SiO_2 . *Am. Mineral.* **84**, 1360–1369.

EPR SPECTROSCOPIC AND CALORIMETRIC STUDY OF MINERALS OF THE AMBLYGONITE–MONTEBRASITE SERIES FROM RARE-METAL PEGMATITE OF THE VORONIYE TUNDRY (KOLA PENINSULA) AND SANGILEN HIGHLANDS (TUVU)

© 2024 S. V. Vyatkin^a, Yu. D. Gritsenko^{a, b, *}, L. P. Ogorodova^{a, **}, M. F. Vigasina^a, D. A. Ksenofontov^a, L. V. Melchakova^a

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

^bFersman Mineralogical Museum RAS, Leninsky pr., 18, Moscow, 119692 Russia

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Received January 17, 2024; revised March 26, 2024; accepted April 03, 2024

For the first time, a comprehensive physicochemical study of minerals of the amblygonite $LiAlPO_4F$ – montebrasite $LiAlPO_4(OH)$ series was carried out. An EPR spectroscopic and calorimetric study of montebrasite $LiAlPO_4(OH)_{0.9}F_{0.1}$ from rare-metal granite pegmatites Shuk-Byul (Sangilen Highlands, Tuva) and amblygonite $LiAlPO_4F_{0.5}(OH)_{0.5}$ from pegmatites of the Voroniye tundras (Kola Peninsula) was carried out. Using the EPR method, radiation-sensitive paramagnetic O^- centers were discovered, they were formed without the participation of impurity elements in regular sites of the crystal lattice. For the first time, the possibility of carrying out EPR geochronometry on minerals of the amblygonite–montebrasite series has been demonstrated. Using the method of high-temperature melt dissolution calorimetry on a Tian-Calvé microcalorimeter, the enthalpies of formation from the elements $\Delta_f H^0_{el}(298.15\text{ K}) = -2326.3 \pm 2.2$ kJ/mol of montebrasite with the composition $LiAl(PO_4)(OH)_{0.9}F_{0.1}$ and of amblygonite with the composition $LiAl(PO_4)F_{0.5}(OH)_{0.5}$ (-2347.9 ± 3.1 kJ/mol) were obtained; and the values of this parameter were calculated for the end members with ideal composition of the series: for montebrasite (-2315.5 ± 2.2 kJ/mol) and for amblygonite (-2401.6 ± 3.1 kJ/mol). The values of the standard entropy $S^0(298.15\text{ K})$ and the Gibbs energy of formation $\Delta_f G^0_{el}(298.15\text{ K})$ for intermediate and end members of the amblygonite–montebrasite series are estimated.

Keywords: EPR spectroscopy, Calvet microcalorimetry, enthalpy of formation, montebrasite, amblygonite, geochronometry, Voroniye tundras, Tuva, lithium pegmatites

УДК 556.550.424.6

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТРАНСФОРМАЦИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И СИЛИКАТНЫХ ПОРОД ПРИ ЗАМЕРЗАНИИ-ОТТАИВАНИИ

© 2024 г. Л. М. Кондратьева^а, Д. В. Андреева^{а, *}, Е. М. Голубева^б, З. Н. Литвиненко^а

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

^бИнститут тектоники и геофизики Дальневосточного отделения РАН им. Ю. А. Косыгина,
ул. Ким-Ю-Чена, 65, Хабаровск, 680000 Россия

*e-mail: freckles2008@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023 г.

После доработки 01.03.2024 г.

Принята к публикации 29.03.2024 г.

В северных регионах в результате сезонных изменений температуры происходит циклическое оттаивание-замерзание почв и пород, которое сопровождается опасными природными явлениями, включая оползни. Особые условия складываются на горных склонах многих водохранилищ при флуктуациях уровня воды и взаимодействии гумифицированных вод с горными породами. В работе представлены результаты экспериментального исследования биотрансформации гумата натрия (ГNa) и изменения микроструктуры поверхности силикатной породы, входящей в состав тела Бурейского оползня при различных условиях циклического заморозания/оттаивания (ЦЗО). Замораживание образцов проводили при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, а оттаивание при разном диапазоне температур ($+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$). В роли биогенного фактора выступали 4 штамма микроорганизмов, выделенных из поверхностных и придонных слоев воды Бурейского вдхр. выше и ниже тела оползня. Характер биотрансформации ГNa при ЦЗО исследовали спектральными методами при разных длинах волн (254 нм, 275 нм, 465 нм). Анализ состава водорастворимых форм химических элементов в водной среде при разрушении породы проводили методом ICP-MS, а изменение микроструктуры ее поверхности с использованием сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что наиболее активно происходила трансформация ароматической составляющей ГNa. После ЦЗО максимальную активность при температуре оттаивания $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ по отношению к ГNa и выщелачиванию элементов из породы (Al, Ca, Mg, Mn) проявлял штамм *Actinomyces sp.* 45 ВД, выделенный из придонных слоев воды. Его активность была сопоставима с интенсивностью выщелачивания элементов природным микробным консорциумом нестерильной породы. Для сравнения использовали породы, прошедшие ЦЗО в деионизированной воде, в этом варианте содержание водорастворимых форм многих химических элементов (Fe, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Tl, Bi, As) было ниже пределов обнаружения прибора ($<0.001\text{ мкг/дм}^3$). Высокая биогеохимическая активность *Actinomyces sp.* 45 ВД подтверждается анализом СЭМ изображений микроструктуры поверхности силикатной породы и формированием большого разнообразия изоморфных биоминералов.

Ключевые слова: оползень, заморозание-оттаивание, биогеохимические процессы, гуминовые вещества, силикатные породы, биотрансформация

DOI: 10.31857/S0016752524070034, **EDN:** IZXSCW

ВВЕДЕНИЕ

Последствия потепления климата приводят к многочисленным эколого-биогеохимическим изменениям ландшафтов, однако чаще всего их оценивают главным образом по эмиссии парниковых газов. Рост глобальной температуры приводит к крупномасштабным изменениям в биосфере и криосфере, включая многолетнюю мерзлоту (Margesin, Collins, 2019). Многочисленные исследования последствий таяния многолетней мерзлоты в разных регионах показали, что крупномасштабные эффекты на нашей планете могут быть связаны

с биологической и химической активностью на микроскопическом уровне (Zona, 2016).

Существуют различные режимы таяния многолетней мерзлоты (O'Donnell et al., 2014), от которых зависит концентрация и состав ОВ в поверхностных водах. Важным фактором, регулирующим состав ОВ в водных экосистемах в регионах с оттаивающими мерзлыми грунтами, может выступать гидрологический режим, влияющий на степень увлажнения береговых склонов (Vincent et al., 2017). Натурные и экспериментальные исследования показали, что разрушение горных пород и изменение устойчивости горных склонов происходит

ускоренно при минусовых температурах и при их повышенном увлажнении. В естественных трещинах фазовая трансформация вода-лед ускоряют разрушение мезоструктуры горных пород (Wang et al., 2020), при этом в случае неоднократного замораживания и оттаивания увеличивается раскрытие трещин, вода переходит в лед и в трещине возникает сила морозного пучения (Wang et al., 2021). Установлено, что в интервале температур от $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ повышается хрупкость пород за счет увеличения количества микротрещин, снижается устойчивость горных пород к деформации и разрушению (Yang et al., 2022).

Такая критическая ситуация произошла в Северо-Восточном Китае при строительстве железной дороги в провинции Цзилинь (Luo et al., 2018). Исследования, проведенные после оползня, показали, что в результате длительных циклов замораживания-оттаивания устойчивость материнских пород зависела от присутствия силикатного минерала монтмориллонита (Li et al., 2020).

Изменения в динамике биохимических процессов в многолетней мерзлоте могут критически влиять на водные экосистемы и ландшафты непосредственно через активность микробных сообществ. Недавние исследования показали, что функциональная реакция микробиома многолетней мерзлоты зависела от конечной температуры оттаивания, чем от местоположения отбора проб и их фильтрации (Messan et al., 2020). Было показано, что многолетнемерзлые почвы являются важным источником органических веществ (ОВ), продуктов деградации растительных остатков, включая гуминовые вещества (ГВ). Согласно проведенной масс-спектрометрии при оттаивании мерзлых грунтов Гренландии было обнаружено более 300 различных органических соединений (Kramshøj et al., 2018). Многие из этих соединений, включая ГВ, влияют на условия окружающей среды и способны изменять структуру и активность микробных сообществ (Kulikova, Perminova, 2021).

Состав ГВ формируется в природных поверхностных и подземных водах в результате их взаимодействия с почвами, горными породами, и в значительной степени зависит от климатических условий (Lipczynska-Kochany, 2018). Традиционно ГВ рассматриваются как супрамолекулярные структуры или ассоциации гетерогенных макромолекул, генезис которых связан с деградацией и разложением в основном лигноцеллюлозы растительных остатков (Piccolo, 2001). ГВ играют важную роль в биохимических процессах, а трансформация их макромолекулярной структуры приводит к изменению физико-химических свойств и характера дальнейшего взаимодействия с другими соединениями и химическими элементами (Perminova, 2019). Считают, что реакционная способность ГВ в окружающей среде зависит от набора функциональных

групп в структуре макромолекул (Bell et al., 2014; Lee et al., 2015) и происхождения органических остатков (Rupiasih, Vidyanaagar, 2005). Изменение соотношения кетонных и ауксохромных групп в составе ароматических колец влияет на интенсивность окрашивания водной среды, а цветность раствора ГВ обусловлена присутствием хромофорных функциональных групп: азотсодержащих ($-\text{N}=\text{N}-$), азометиновых ($>\text{C}=\text{N}-$), карбоимидных ($>\text{C}=\text{NH}$), нитро- ($-\text{NO}_2$) и нитрозогрупп ($-\text{NO}$) (Chen et al., 2002).

В условиях оттаивания многолетней мерзлоты и сезонного замерзания-оттаивания грунтов, все больший интерес вызывают исследования биотрансформации горных пород (Struvay, Feller, 2012; Tribelli, López, 2018). Бактерии, участвующие в разрушении горных пород часто относятся к психрофильным микроорганизмам, которые развиваются при низких температурах в виде биопленок на их поверхности, в трещинах и поровом пространстве (Puente et al., 2006). Психрофильные бактерии отличаются особым составом клеточных мембран; ферментативной активностью при низкой температуре; специализированными генами, которые отвечают за жизнеспособность при холодовом шоке и способны удалять денатурированные холодовые белки (Hou et al., 2017; Manyaru et al., 2022). Важную роль в качестве антифризов могут выполнять бактериальные белки и некоторые полисахариды в виде полимерных слизистых веществ (Dreischmeier et al., 2017).

Установлено, что температура является важным фактором окружающей среды, влияющим на разрушение гранита при участии микроорганизмов (Song et al., 2007). Экспериментальное исследование биоразрушения трех минералов (базальт, гранит, гнейс) показало, что температура влияет на микробное выветривание пород и приводит к изменению последовательности извлечения элементов (Štyriaková et al., 2012).

На многих водохранилищах в зоне влияния ГЭС активные биогеохимические процессы происходят под влиянием “флуктационного пояса”, связанного с уровнем воды, когда переувлажненные горные породы на берегах, могут циклически замерзать, оттаивать и затем разрушаться. По неполной статистике, около 69 %, оползневых катастроф, которые произошли в Китае в районе вдхр. “Три ущелья”, связаны с деформацией и разрушением склонов, при взаимодействии воды с рыхлыми горными породами. Крупный оползень произошел в 2003 году, через 33 дня после первого накопления воды в вдхр. “Три ущелья” до уровня 135 м (Chai et al., 2009).

Для дальневосточного региона особую актуальность приобретает прогнозирование последствий взаимодействия воды с горными породами после уникального зимнего оползня на Бурейском вдхр. в декабре 2018 г. Основная масса тела оползня

находится под водой и существуют предпосылки изменения качества воды в результате выщелачивания элементов из породообразующих силикатных минералов. До настоящего времени продолжается дискуссия о причинах схода оползня в период ледостава на Бурейском вдхр. (Зеркаль и др., 2019; Кулаков и др., 2019; Махинов и др., 2019; Коковкин, 2020; Кондратьева и др., 2020).

В представленной работе циклическое замерзание-оттаивание (ЦЗО) силикатной породы в эксперименте (*in vitro*) используется в качестве модели для исследования абиогенных и биогенных факторов, влияющих на изменение состава воды вокруг тела оползня на Бурейском вдхр. Среди биогеохимических факторов, особое внимание уделяется влиянию гумификации природных вод, сезонным изменениям температуры и микробиологической трансформации (разрушению, растворению) горных пород.

Цель исследования состояла в оценке воздействия циклического замерзания-оттаивания на биогеохимические процессы при взаимодействии микроорганизмов с породой, влияния диапазона температуры оттаивания на изменение спектральных характеристик гуминового вещества и микроструктуры поверхности силикатной породы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Характеристика объекта исследования. Гигантский оползень, который произошел в декабре 2018 при $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ с левого склона Бурейского водохранилища (БВДХ), является одним из крупнейших и уникальных в мире. Он произошел в водоем, покрытый льдом, его обрушение вызвало речное цунами. Большая скорость прохождения волны и физические свойства почвы (пористость, повышенная пластичность) привели к полному разрушению почвенного покрова фактически до скальных пород (Махинов и др., 2020). Глубина водохранилища на месте схода оползня составляет более 70 м. По расчетам специалистов основная часть оползня находится под водой. Описание геологических, геоморфологических и геофизических особенностей Бурейского оползня представлены в ряде работ (Зеркаль и др., 2019; Кулаков и др., 2019; Махинов и др., 2019; Коковкин, 2020).

На водосборе БВДХ встречаются области с островной, прерывистой и сплошной многолетней мерзлоты, мощностью до 200 м, чаще всего на низинных участках водоразделов и склонах рек северной экспозиции при температуре пород до $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Размельчение горных пород произошло не только в результате перемещения тела оползня, но и после взрывных работ (Кондратьева и др., 2020). Амплитуда сезонного колебания “флюктуационного пояса” в БВДХ составляет 20 м. Поэтому трансформация и разрушение горных пород могут

происходить при различной степени их обводнения и разном диапазоне температур.

В результате выветривания скальных интрузивных пород на склонах долин водотоков бассейна р. Бурей формируются элювиально-делювиальные глыбовые отложения с супесчаным заполнителем мощностью от 1 до 3 м. На левом берегу Бурейского вдхр., где произошел гигантский оползень, развиты палеозойские интрузии (граниты, гранодиориты) (Кулаков и др., 2019).

Граниты характеризуются высокой степенью микротрещиноватости и сложной морфологией минералов, с размером зерен от 0.2 до 5 мм следующего химического состава: SiO_2 68–72 %; Al_2O_3 15–18 %; Na_2O_3 —6 %; Fe_3O_4 1–5 %; CaO 1.5–4 %; MgO до 1.5 % и другие микропримеси. Среди крупных зерен преобладает полевой шпат с пластинчатой формой кристаллов. К минералам, имеющим мелкий размер зерен (0.4–1.0 мм), относится биотит с чешуйчатой структурой поверхности (Gao et al., 2021).

Описание эксперимента. Для оценки влияния процессов циклического замерзания-оттаивания (ЦЗО) на изменение спектральных характеристик водного раствора гуминовых веществ в результате взаимодействия с горными породами использовали обломочный материал скальных пород с места схода Бурейского оползня, просеянный через гранулометрическое сито с размером ячеек 3 мм. Перед ЦЗО 5 г сухой породы загружали в стерильные одноразовые медицинские полимерные контейнеры на 50 мл с крышкой (Berimed, ООО “ЕВРОКЭП”, РФ). В эксперименте (табл. 1) использовали 12 проб: стерильную породу (прокаливание при температуре $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сушильном шкафу в течение 1 часа), залитую 50 мл стерильной питательной среды (KH_2PO_4 — 1.33; K_2HPO_4 — 2.67; NH_4Cl — 1; Na_2SO_4 — 2; KNO_3 — 2; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.001; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.1 г/л), содержащей 0.2 г/л гомата натрия (ГNa), в контейнер вносили по 1 мл суспензии каждого отдельно из 4 штаммов микроорганизмов; не стерильную породу с автохтонным микробным консорциумом, залитую 50 мл среды с ГNa и не стерильную породу, залитую 50 мл деионизированной воды.

Деионизированную воду ($\text{H}_2\text{O}_\text{д}$) готовили на приборе Barnstead EASYpure II (фирма Thermo Scientific, США). По химическим и биологическим показателям вода имела следующие характеристики: удельное сопротивление 18.2 МΩ; содержание общего органического углерода после финального фильтра (размер пор 0.2 мкм) не более 5–10 ppb; бактериальные клетки отсутствовали (по регламенту меньше 1 КОЕ/мл).

Для оценки роли микроорганизмов в трансформации гуминовых веществ в условиях ЦЗО в качестве инокулята были выбраны 4 штамма гетеротрофных бактерий, выделенных из воды Бурейского

Таблица 1. Варианты эксперимента циклического замерзания / оттаивания гуминовых веществ при взаимодействии с силикатной породой

№ пробы	Температурный диапазон –18 °С / +4 °С (медленное оттаивание)		№ пробы	Температурный диапазон –18 °С / +23 °С (быстрое оттаивание)	
	Инокулят / порода			Инокулят/ порода	
1	17 ВП	Стерильная порода + гумат натрия	7	17 ВП	Стерильная порода + гумат натрия
2	13 НП		8	13 НП	
3	45 ВД		9	45 ВД	
4	40 НД		10	40 НД	
5	ПК нестерильной породы + гумат натрия		11	ПК нестерильной породы + гумат натрия	
6	Нестерильная порода + Н ₂ О _д		12	Нестерильная порода + Н ₂ О _д	

вдхр. из разных местообитаний. Они обладали характерными физиологическими свойствами, определяющими их адаптационный потенциал к низким температурам: штамм *Arthrobacter sp.* 13 НП (выделен ниже тела оползня из поверхностной воды), синтезирующий фиолетово-черный пигмент виолацин (violacin); штамм *Pseudomonas sp.* 17 ВП (выделен выше тела оползня из поверхностной воды) активно продуцировал слизистый матрикс; штамм *Bacillus sp.* 40 НД (выделен ниже тела оползня из придонной воды) активно продуцировал слизистый матрикс; спорообразующий штамм *Actinomyces sp.* 45 ВД (выделен выше тела оползня из придонной воды), способный быстро осваивать местообитание, благодаря активному росту на твердых поверхностях. Также в качестве биогенного фактора использовали природный консорциум (ПК), присутствующий в поровом пространстве и на поверхности нестерильной породы.

Продолжительность эксперимента составила 80 суток. На первом этапе проведено длительное замораживание образцов в течение 30 суток в морозильной камере при температуре –18 °С. Затем были сформированы две группы образцов, которые отличались условиями оттаивания: первая (пробы 1–6) — медленное оттаивание в холодильнике от –18 °С до +4 °С; вторая (пробы 7–12) — быстрое оттаивание, при комнатной температуре от –18 °С до +23 °С. На втором этапе все образцы прошли 5 циклов поочередного замерзания/ оттаивания через 7 суток. Для дальнейших анализов использовали растворы, отобранные из верхней части экспериментального контейнера с помощью шприцевых мембранных фильтров с диаметром пор 0.45 мкм (фирма “Navigator”, КНР).

Трансформацию и изменение спектральных характеристик гумата натрия (ГNa) оценивали с помощью спектрофотометрического метода (спектрофотометр Shimadzu UV-3600). Культуральную жидкость, с присутствующими микроорганизмами, и водные растворы над породой фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм. Основные водорастворимые компоненты ГNa определяли при следующих длинах волн: суммарное содержание растворенных ОВ при $\lambda = 254$ нм, содержание ароматических компонентов — при

$\lambda = 275$ нм (Kumar, 2006) и хромоформных групп при $\lambda = 465$ нм (Ширшова и др., 2015; Cory, McKnight, 2005). В качестве контроля использовали питательную среду с ГNa после процедуры ЦЗО.

Элементный состав водных растворов определяли методом ICP-MS на приборе ELAN9000 (фирмы Perkin Elmer, США) по стандартным методикам (ПНД Ф 14.1 : 2 : 4 .143–98, 2011). После фильтрации пробы водных растворов консервировали свежеприготовленным раствором HNO₃, очищенной методом изотермической перегонки, в соотношении 1 : 1 (HNO₃ : H₂O). В полипропиленовые пробирки на 50 мл вносили 3 мл раствора HNO₃ и 100 мкл азотнокислого раствора In в концентрации 20 ppm, в качестве внутреннего стандарта.

Микроструктуру поверхности частиц породы после ЦЗО исследовали методом локального зондирования с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (VEGA 3 LMH TESCAN, Чехия) на предметных столиках с электропроводящими углеродными дисками, после напыления Pt. Для определения элементного состава микроструктур использовали кремний-дрейфовый рентгеновский детектор X-MAX 80 мм² (Oxford Instruments, Великобритания) в режиме вторичных электронов (SE-детектор). Анализы проводили в Хабаровском инновационно-аналитическом центре коллективного пользования на базе Института тектоники и геофизики ДВО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение спектральных характеристик гумата натрия при циклическом замерзании-оттаивании

Хромоформные растворенные ОВ, представленные фракциями, поглощающими в ультрафиолетовой (УФ) и видимой части спектра являются важным фактором, контролирующим оптические свойства поверхностных вод, с учетом микробиологических процессов (Birdwell, Engel, 2010). Существует мнение, что хромоформные ОВ включают производные гуминовых и белковоподобных веществ, поглощают и возбуждаются УФ светом при диапазоне длин волн 240–280 нм. Гуминоподобные

флуорофоры идентифицируют в зеленой части спектра при 400–500 нм, что обусловлено присутствием хиноидных структур, ответственных за гумификацию природных вод (Cory, McKnight, 2005). Ранее считали, что поглощение при $\lambda = 254$ нм можно отнести за счет “карбоксифенолов”, а поглощение при $\lambda = 436, 465$ нм связано с хромофорами, ответственными за черно-коричневую окраску химически зрелого гуминового материала (Bloom, Leenheer, 1989). В то же время для получения информации о химической зрелости гуминовых фракций предлагают хромофорные ОВ определять при длинах волн 254 нм и 465 нм (Ширшова и др., 2015).

Для определения изменения молекулярной структуры водорастворимого гумата натрия (ГНа) под влиянием заморзания-оттаивания и микробного метаболизма 4 штаммов микроорганизмов, выделенных из воды вокруг тела оползня, были использованы три длины волны (254, 275, 465 нм) с учетом дискуссий о связи спектров поглощения с молекулярной структурой ГВ.

Как видно из табл. 2, спустя 80 суток после ЦЗО наиболее существенные изменения спектральных характеристик ГНа были отмечены при длинах волн 254 и 275 нм. Контрольные растворы ГНа после ЦЗО при разных температурах оттаивания отличались незначительно.

Самым активным оказался штамм *Actinomyces* sp. 45 ВД, независимо от температуры оттаивания. Его активность была сопоставимой с природным консорциумом (ПК), присутствующим в нестерильной породе. Наименьшую активность по отношению к ГНа проявлял штамм *Bacillus* sp. 40 НД. Биогенная трансформация хромофорной составляющей

ГНа при 4 °С была одинаковой и не зависела от вида микроорганизмов. Однако при 23 °С вновь выделялись штамм *Actinomyces* sp. 45 ВД и ПК нестерильной породы. Стоит подчеркнуть, что самые значительные изменения молекулы ГНа происходили при 23 °С в области длин волн 254 и 275 нм при участии ПК нестерильной породы. Скорее всего в этом случае происходило разрушение двойной связи C = C ароматического кольца в составе молекулы, а карбоксильные группы использовались микроорганизмами в качестве источника углерода.

Ранее, на основании экспериментальных исследований была выдвинута гипотеза о том, что значительная часть фракций ГВ представляют собой динамичную систему макроагрегатов, различающихся составом и характером взаимодействия субъединиц. Макроагрегаты формируются за счет гидрофобных, водородных, сложноэфирных связей и др. При промерзании и оттаивании разных почв и пород меняются не только оптические свойства включенных в них ГВ, но и реакционная способность макромолекул (Shirshova et al., 2009). Не исключено, что в нашем эксперименте происходила частичная биосорбция ГНа на биомассе развивающихся микроорганизмов. Подобные процессы, некоторые авторы (Esparza-Soto, Westerhoff, 2003) объясняют гидрофобным взаимодействием между гуминовыми веществами и внеклеточными полимерами бактериальных клеток.

Штамм *Bacillus* sp. 40 НД выделялся своей способностью активно продуцировать полимерные слизистые вещества, которые, с одной стороны, могли защищать клетку от замораживания, но с другой стороны, эти продукты метаболизма могли способствовать появлению новых макроагрегатов ГНа, фактически маскирующих изменение

Таблица 2. Влияние микроорганизмов на изменение спектральных характеристик раствора ГНа после циклического заморзания/оттаивания при взаимодействии с горной породой

Микроорганизмы	Изменения величины абсорбции ГНа при разных длинах волн		
	254 нм	275 нм	465 нм
Оттаивание при 4 °С			
<i>Pseudomonas</i> sp. 17 ВП	0.302	0.365	0.381
<i>Arthrobacter</i> sp. 13 НП	0.319	0.357	0.379
<i>Actinomyces</i> sp. 45 ВД	0.406	0.429	0.397
<i>Bacillus</i> sp. 40 НД	0.157	0.218	0.357
ПК нестерильной породы	0.449	0.457	0.398
Контроль	2.502	2.227	0.392
Оттаивание при 23 °С			
<i>Pseudomonas</i> sp. 17 ВП	0.275	0.306	0.371
<i>Arthrobacter</i> sp. 13 НП	0.075	0.138	0.339
<i>Actinomyces</i> sp. 45 ВД	0.448	0.468	0.405
<i>Bacillus</i> sp. 40 НД	0.102	0.168	0.348
ПК нестерильной породы	0.601	0.588	0.422
Контроль	2.636	2.361	0.400

Примечания. В таблице представлены показатели изменения величины абсорбции раствора ГНа при индикаторных длинах волн относительно контрольного раствора; ПК — природный консорциум нестерильной породы.

оптических свойств самого раствора. Поэтому при участии этого штамма мы наблюдали минимальные изменения спектральной характеристики ГНа при 254 и 275 нм.

Однако, в результате ЦЗО на оптические свойства раствора могли повлиять выщелачиваемые из породы элементы. В этом случае воздействие на спектральные характеристики ГНа оказывали одновременно физико-химические и биогенные факторы.

Выщелачивание химических элементов при разной температуре оттаивания

Определение ко-факторов, сопутствующих взаимодействию микроорганизмов с горными породами, является довольно сложной задачей. Остается много вопросов при оценке воздействии микробных метаболитов на скорость растворения минералов (Shirokova et al., 2012). Мало изученным фактором выступает изменение температуры оттаивания при ЦЗО водного раствора в поровом пространстве породы и его влияние на динамику биогеохимических процессов при непосредственном контакте бактериальных клеток с поверхностью частиц.

Для оценки влияния непосредственно влаги на трансформацию породы при ЦЗО и выщелачивание химических элементов мы использовали деионизированную воду (H_2O_d). Анализ водных растворов из разных вариантов оттаивания показал, что все четыре штамма отличались большей активностью выщелачивания отдельных элементов, по сравнению с H_2O_d (рис. 1, 2).

Стоит подчеркнуть, что некоторые штаммы способствовали более активному выщелачиванию при низкой температуре оттаивания. Особенно наглядно это проявлял штамм *Actinomyces sp.* 45ВД из придонных слоев воды по отношению к Al (рис. 1). Такие элементы как Ca, Mg и As активно выщелачивались при воздействии биогенного фактора при разной температуре оттаивания. Природные комплексы, ассоциированные с нестерильной породой, активно выщелачивали Ca и Mg при низкой температуре. Выщелачивание халькофильного As в меньшей степени зависело от температуры оттаивания и влияния штаммов микроорганизмов (рис. 2). Поведение литофильного Cr зависело от сочетания температурного фактора и метаболизма микроорганизмов. Стоит подчеркнуть, что этот элемент выщелачивался также под влиянием H_2O_d .

Известно, что реакционная активность воды приводит к изменению микроструктуры породы и выщелачиванию растворимых элементов. Взаимодействие воды с породами представляет собой сложный феномен, который многие изменения на уровне микроструктуры приводит к макроскопическому ухудшению механических параметров горных склонов (Liu et al., 2009; Deng et al., 2016). Моделирование поведения химических элементов в присутствии гуминовых веществ показало (Olk et al., 2019), что концентрации Cd, Ni и Zn в растворе увеличиваются в выщелачивающем растворе при добавлении хлорида натрия (NaCl) и, что присутствие этой соли мало влияет на сильно связанные ионы Cu^{2+} , Cr^{3+} и Pb^{2+} . В нашем эксперименте

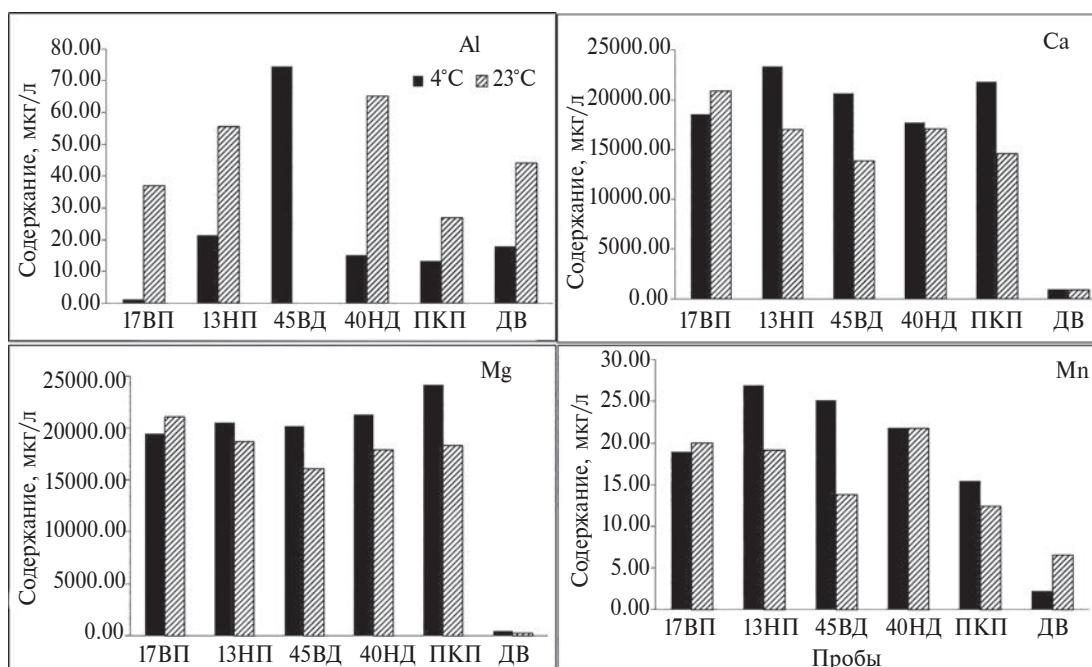


Рис. 1. Влияние температуры оттаивания (4 °C, 23 °C) и биогенного фактора на особенности выщелачивания петрогенных элементов в присутствии гумата натрия. Обозначения проб: 17 ВП, 13 НП, 45 ВД, 40 НД — штаммы микроорганизмов; ПКП — природный консорциум нестерильной породы; ДВ — деионизированная вода.

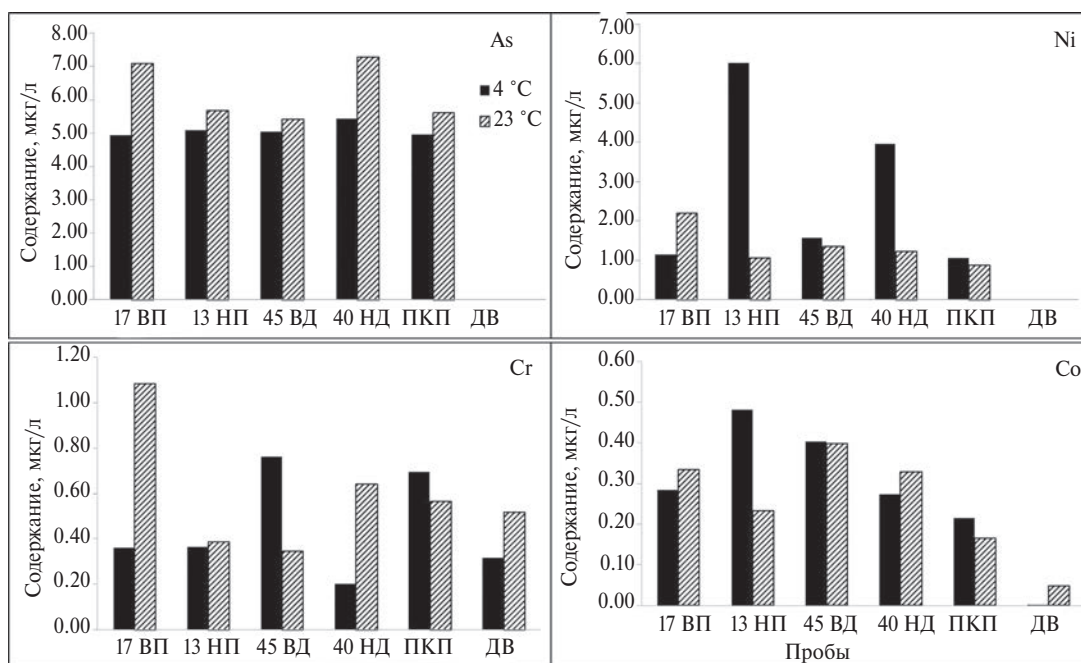


Рис. 2. Влияние температуры оттаивания (4 °C, 23 °C) и биогенного фактора на особенности выщелачивания элементов разного генезиса: As — халькофильный, Cr — литофильный, Ni и Co — сидерофильные; Обозначения проб: см. рис. 1.

NaCl отсутствовал, однако выщелачивающим фактором выступали метаболиты микроорганизмов. Более активно в раствор поступали кальций и мышьяк при разной температуре оттаивания, а такие элементы как Cu, Zn и Pb в водном растворе отсутствовали. Поведение хрома сильно зависело от активности того или иного штамма при разной температуре оттаивания и вероятности образования его коллоидных форм.

Недавно установлено, что после нескольких ЦЗО болотных вод поведение многих элементов систематически изменяется в результате образования высокомолекулярных и/или низкомолекулярных коллоидных форм. Так при использовании фильтров разного диаметра доказано, что высокомолекулярные органические коллоиды (50 кДа — 0.45 мкм), Fe, Al и ряд других металлов удалялись из раствора в ходе ЦЗО. В то же время увеличивалось содержание низкомолекулярного коллоидного Si за счет фракции < 3 кДа, а также низкомолекулярных фракций Fe, Al и некоторых микроэлементов, включая Cr (Pokrovsky et al., 2018).

Некоторые бактериальные метаболиты и продукты лизиса клеток образуют комплексы с Al^{3+} на поверхности минералов и в водном растворе, способствуя разрыву связей Al—O в кристаллической решетке. Однако, бактериальные экзополисахариды могут ингибировать скорость растворения некоторых элементов, блокируя участки отслоения катионов с поверхности минералов (Lee, Fein, 2000). Этим можно объяснить разное поведение Al

в нашем эксперименте в присутствии ГВ и разных штаммов микроорганизмов.

Следовательно, микроорганизмы играют важную роль в связывании и/или подвижности ионов металлов, влияние которых не всегда учитывается, хотя они являются важным инструментом для оценки динамики биогеохимических процессов при изменении температурного режима.

Изменение микроструктуры поверхности силикатной породы

В процессе проникновения воды внутрь образцов горных пород можно наблюдать два явления. С одной стороны, происходит растворение минеральных частиц, коррозия и химические реакции. С другой стороны, растворение и химическое выщелачивание элементов с контактных поверхностей приводит к новой цементации минеральных частиц. Эти два эффекта изменения микроструктуры породы наблюдали при флуктуации уровня воды и циклическом погружении породы (вода-воздух), которые оказывают существенное влияние на механизмы деградации горной породы (Deng et al., 2016). Не менее значимые изменения поверхности минералов происходят при ЦЗО, разном диапазоне температуры оттаивания и под воздействием продуктов метаболизма микроорганизмов.

В наших исследованиях, в результате ЦЗО контрольного образца сухой стерильной породы поверхность частиц изменялась незначительно

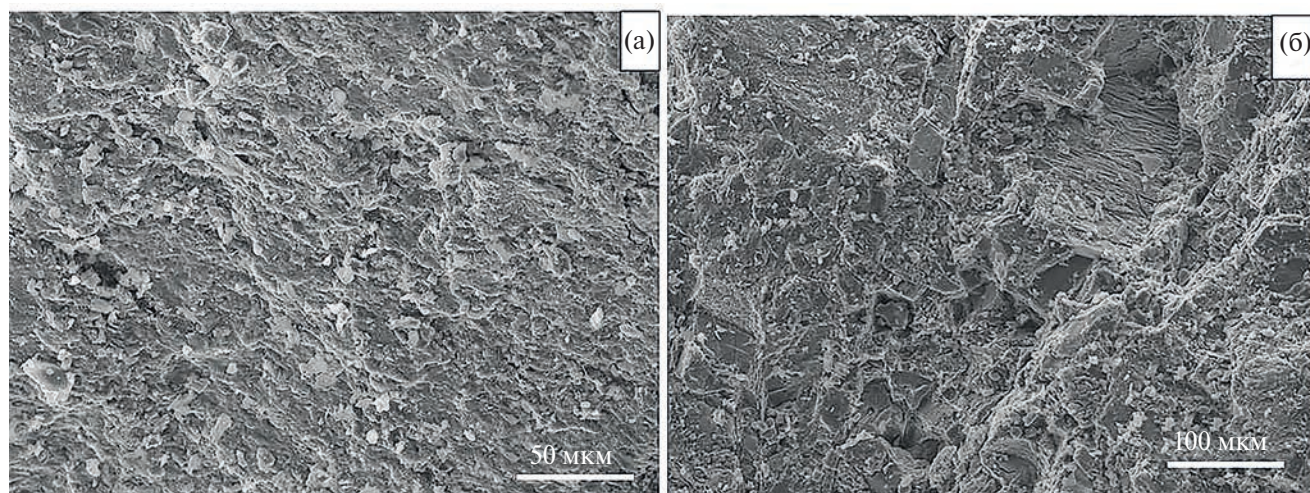


Рис. 3. СЭМ изображение поверхности образцов сухой породы после циклического заморозания ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) и оттаивания при разной температуре: а — $4\text{ }^{\circ}\text{C}$; б — $23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(рис. 3). На СЭМ изображениях поверхность частиц покрыта чешуйчатыми микроструктурами. Возможно, что длительное замораживание могло привести к утрате связанной воды, которая при оттаивании периодически могла скапливаться в поровом пространстве и кристаллизоваться. Такие циклические изменения могли привести к образованию чешуйчатых микроструктур на поверхности частиц сухой породы. Микроструктура поверхности частиц образца, погруженных в $\text{H}_2\text{O}_\text{д}$, изменялась незначительно. Это подтверждается минимальным изменением содержания элементов в деионизированной воде (рис. 1, 2).

Но более значительное преобразование поверхности образца породы происходило под влиянием штамма *Actinomyces* sp. 45 ВД, образующего биопленки на его поверхности. Трансформация поверхности образца зависела от температуры оттаивания (рис. 4, 5). Согласно элементному составу отдельных микроструктур (табл. 3), многие из них имеют биогенное происхождение (спектры 8–10), по сравнению с фоном самой силикатной породы (спектр 11). Богатый элементный состав, включая присутствие фосфора в аморфных и палочковидных микроструктурах, можно объяснить биоаккумуляцией, которая происходит в слизистой матрице биомассы. Присутствие Fe в микроструктурах может быть связано с утилизацией гуминовой составляющей железо-гуматных комплексов и его сорбцией биомассой.

Наиболее существенное преобразование поверхности образцов породы наблюдали при температуре оттаивания $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5). На СЭМ изображениях отмечена повышенная эрозия поверхности частиц, присутствуют разнообразные микроструктуры с богатым элементным составом, включая значительно трансформированные рыхлые, “гофрированные” образования. Некоторые авторы называют подобные

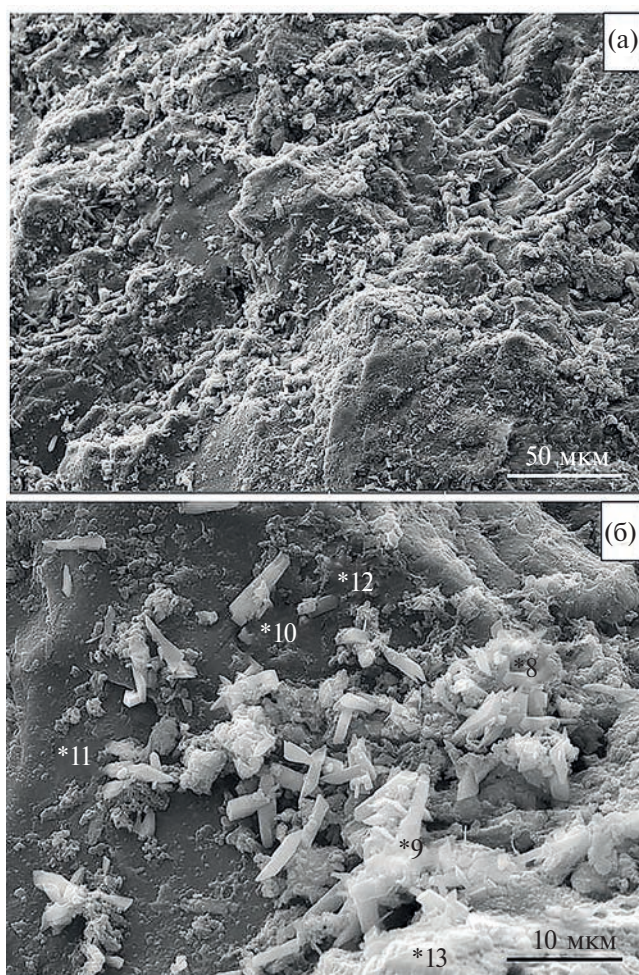


Рис. 4. СЭМ изображение поверхности образца породы и образование микроструктур в присутствии *Actinomyces* sp. 45 ВД и температуре оттаивания $4\text{ }^{\circ}\text{C}$: а — общий вид при $\times 1000$; б — $\times 5000$, с номерами спектров (элементный состав микроструктур представлен в табл. 3).

Таблица 3. Влияние циклического заморзания-оттаивания на элементный состав поверхностных микроструктур образцов силикатной породы в присутствии гуминовых веществ и *Actinomyces sp.* шт. 45 ВД (оттаивание при 4 °С)

Спектр/микроструктура	Элементный состав, мас. %									
	C	O	Si	Al	K	Na	P	Ca	Fe	Mg
8 — аморфная	35.85	47.74	4.86	1.62	0.67	0.73	3.59	4.37	0.30	0.26
9 — биогенная	20.67	56.79	5.01	2.25	0.53	0.64	5.34	6.18	1.13	1.47
10 — палочка	16.33	54.05	19.24	0.77	0.20	0.35	4.24	4.47	0.36	-
11— порода	14.98	56.25	28.53	-	-	-	-	-	-	-
12 — аморфная	26.54	47.55	23.16	0.59	0.16	0.40	-	0.92	0.92	0.28
13 — аморфная	20.12	53.47	14.22	5.48	0.17	5.97	-	0.43	0.14	-

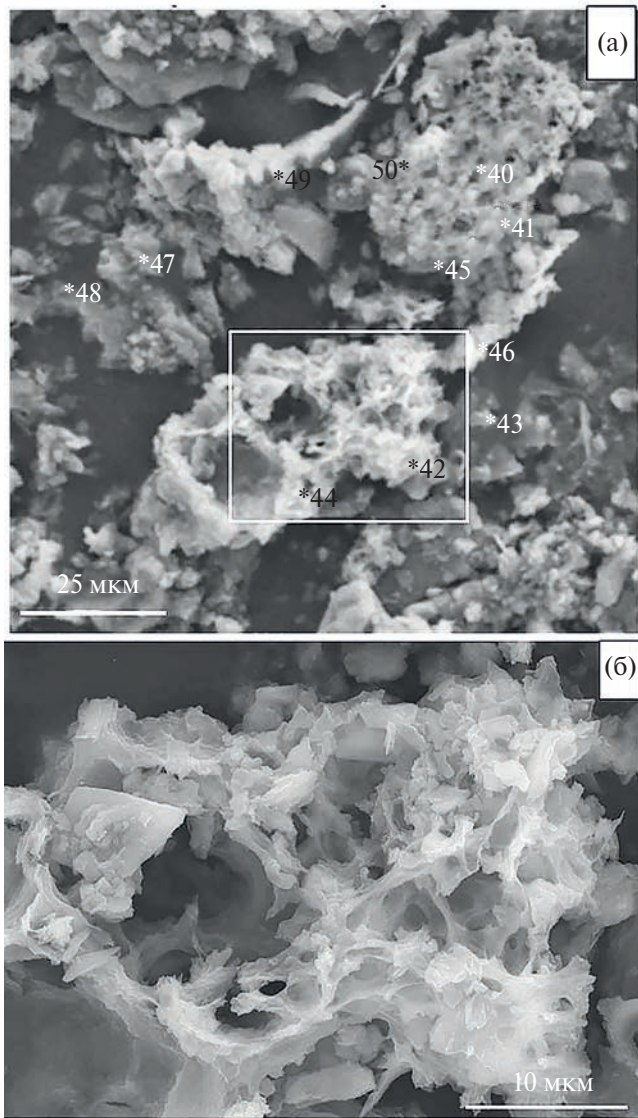


Рис. 5. СЭМ изображение поверхности образцов породы и образование микроструктур в присутствии *Actinomyces sp.* 45 ВД при температуре оттаивания 23 °С: а — общий вид поверхности при ×1000, с номерами спектров (элементный состав микроструктур представлен в табл. 4); б — увеличенный фрагмент, выделенный белым контуром, ×7000.

микроструктуры “волнистыми кристаллами” монтмориллонита (Fesharaki et al., 2007) или идентифицируют как “волоконистый иллит” (Christidis, 2011). При 23 °С отмечено образование разнообразных изоморфных микроструктур, отличающихся непостоянством элементного состава (табл. 4). Есть основание считать, что после ЦЗО и оттаивании при 23 °С происходит формирование вторичных биоминералов, которые могут участвовать в цементации порового пространства. Возможно, за счет формирования такого разнообразия микроструктур при температуре оттаивания 23 °С происходит перевод многих элементов в нерастворенное состояние и наблюдается обеднение элементного состава в экспериментальных растворах.

Бактериальный вклад в разрушение силикатных пород при разных температурах был продемонстрирован на примере *Bacillus sp.* (Štyriaková et al., 2012). Установлено, что в результате воздействия бактерий на поверхность минералов происходило выщелачивание К, Са, Мg, Si, Fe и Al. Повышение температуры от 4 °С до 18 °С оказывало существенное влияние на эффективность извлечения железа из гранита и базальта, а кремния из гранита и гнейса. В нашем эксперименте штамм *Bacillus sp.* 40 НД при повышении температуры оттаивания активнее выщелачивал Al, As, Со, Сг, тогда как характер растворения Са и Мп не зависел от температуры оттаивания. Такие элементы как Ni и Мg активнее выщелачивались при низкой температуре оттаивания.

Исходя из данных, представленных в табл. 4, при 23 °С можно отметить высокую степень окисления некоторых элементов в микроструктурах (спектры 42, 44, 46) при участии *Actinomyces sp.* шт. 45 ВД. Минимальный вклад кислорода отмечен в тех микроструктурах, в которых согласно элементному составу происходила кристаллизация NaCl (спектры 47, 50). Важно подчеркнуть, что в вариантах эксперимента Fe в растворенном состоянии отсутствовало, но в микроструктурах на поверхности частиц не зависимо от температуры оттаивания в большинстве случаев присутствовало Fe. Эти результаты свидетельствуют о том, что состав растворенных элементов вокруг тела оползня

Таблица 4. Элементный состав поверхностных микроструктур при культивировании *Actinomyces sp.* шт. 45 ВД в присутствии гуминовых веществ (оттаивание при 23 °С)

Спектры на рис. 5	Элементный состав, мас. %										
	C	O	Si	Al	K	Na	P	Ca	Fe	Mg	Cl
40	42.89	17.83	0.55	0.45	13.69	3.67	1.13	1.76	0.13	0.24	17.66
41	43.53	35.50	3.04	2.17	2.0	1.43	2.70	4.38	1.83	0.59	2.73
42	36.83	41.49	2.63	1.77	2.34	2.15	3.46	5.89	0.61	0.61	1.83
43	14.88	31.28	36.34	10.7	0.40	5.46	-	0.96	-	-	-
44	38.79	45.45	1.72	1.51	1.76	1.52	2.79	4.19	0.48	0.6	1.07
45	45.28	36.16	2.99	1.77	1.80	1.61	2.38	4.03	1.01	0.67	2.17
46	30.70	50.26	7.41	3.41	0.92	3.47	-	2.06	0.61	0.47	0.7
47	38.74	12.66	1.57	1.06	0.88	19.5	1.07	1.54	1.15	0.24	21.12
48	48.01	37.50	2.41	1.38	8.11	0.71	0.24	0.54	0.58	0.35	-
49	31.92	19.38	5.23	4.08	17.06	1.74	1.43	2.14	0.83	0.37	15.82
50	48.94	17.41	-	-	2.72	10.4	0.91	1.44	0.11	-	18.09

может существенно изменяться при сезонных изменениях температуры и смене доминантных форм в структуре микробных сообществ.

Исследования трансформации силикатных пород *in vitro* при разном сочетании абиогенных (замораживание-оттаивание, разный диапазон оттаивания, присутствие гуминовых веществ) и биогенных факторов (разные виды микроорганизмов, выделенные из поверхностных и придонных слоев воды в зоне влияния Бурейского оползня, природный консорциум горной породы) показали возможность существования разных механизмов разрушения горных пород в зависимости от сочетания температуры оттаивания и специфики микробного метаболизма при конкретных условиях.

При взаимодействии горных пород с гумифицированными водами “горячей точкой” на БВДХ на неопределенный период времени может выступать место локации оползня, значительная часть которого находится под водой, а в зимний период под льдом. За счет разрушения кристаллической решетки минералов в водные массы может поступать широкий спектр химических элементов и микробных метаболитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования трансформации горных пород *in vitro* при разном сочетании абиогенных и биогенных факторов свидетельствуют о важной роли биогеохимических процессов. В результате сезонного заморзания и оттаивания пород на береговых склонах водохранилища в присутствии гуминовых веществ автохтонные группы микроорганизмов из поверхностных и придонных слоев воды проявляют разную активность. В период ледостава при взаимодействии вода(лед)—порода—микробиом может происходить разрушение кристаллической решетки минералов и в воду вокруг

оползня будут поступать различные химические элементы. Экспериментально показано, что в результате циклического заморзания-оттаивания в зависимости от температуры оттаивания и присутствия гуминовых веществ, характер метаболизма микроорганизмов-деструкторов может существенно изменяться. Высокую активность после ЦЗО и оттаивании при 4 °С проявляли микроорганизмы, образующие мицелий *Actinomyces sp.* 45 ВД из придонных слоев воды и природные консорциумы микроорганизмов, ассоциированных с поверхностью минеральных частиц, которые использовали в качестве источника углерода и энергии стойкие гуминовые вещества. Сравнительный анализ изменения элементного состава в водной среде при выщелачивании в присутствии деионизированной воды и гумата натрия показал, что в условиях циклического заморзания-оттаивания максимальную активность проявляли бактерии, продуцирующие слизистые полимеры и образующие биопленки на поверхности частиц породы. Несмотря на низкую активность трансформации гумата натрия штамм *Arthrobacter sp.* 13 НП активно выщелачивал в водную среду ряд элементов (Ca, Mn, Mg, Co, Ni и As). Трансформация породы и образование вторичных биоминералов доказаны с помощью сканирующей электронной микроскопии. При значительной эрозии поверхности частиц породы при участии *Actinomyces sp.* 45 ВД и температуре оттаивания 4 °С выщелачивались в водную среду в значительном количестве такие элементы как Al, Ca, Mn и Cr. Дополнительно, независимо от температуры оттаивания выщелачивались Co, Ni и As. Ярко выраженное отсутствие в растворах ионов Fe во всех вариантах оттаивания свидетельствует об образовании железо-гуматных комплексов, которые могли служить в качестве предшественников для образования вторичных железосодержащих биоминералов. В результате выветривания горных пород водные экосистемы с гумифицированными водами

в зависимости от динамики микробиологических процессов могут быть лимитированы ионами железа, и насыщены токсичными элементами.

Авторы признательны научному редактору статьи М. И. Дину и рецензентам за детальные редакционные замечания, позволившие улучшить текст рукописи, выражают благодарность за помощь в проведении работ на сканирующем электронном микроскопе Н. С. Коноваловой сотруднику ИТИГ ДВО РАН.

Работа выполнена в рамках темы Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 121021500060-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Зеркаль О. В., Махинов А. Н., Кудымов А. В., Харитонов М. Е., Фоменко И., Барыкина О. С. (2019). Бурейский оползень 11 декабря 2018 г. Условия формирования и особенности механизма развития. *Гео Риск*. **13** (4), 18–30.
- Коковкин А. А. (2020). Феномен Бурейского оползня: данные полевых исследований и модель формирования. *Отечественная геология*. **4–5**, 48–63.
- Кондратьева Л. М., Литвиненко З. Н., Филиппова Г. М. (2020). Экологический риск образования летучих органических веществ после крупного оползня. *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология*. **3**, 167–174.
- Кулаков В. В., Махинов А. Н., Ким В. И., Остроухов А. В. (2019). Катастрофический оползень и цунами в водохранилище Бурейской ГЭС (бассейн Амура). *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология*. **3**, 12–20.
- Махинов А. Н., Ким В. И., Остроухов А. В., Матвеев Д. В. (2019). Крупный оползень в долине реки Бурей и цунами в водохранилище Бурейской ГЭС. *Вестник Дальневосточного отделения РАН*. **2**, 35–44.
- Махинов А. Н., Махинова А. Ф., Левшина С. И. (2020). Оценка смыва водно-ледяным цунами почвенного покрова и качество воды в районе оползня на Бурейском водохранилище. *Метеорология и гидрология*. **11**, 64–73.
- Ширшова Л. Т., Гиличинский Д. А., Остроумова Н. В., Ермолаев А. М. (2015). Применение спектрофотометрии для определения содержания гуминовых веществ в многолетнемерзлых отложениях. *Криосфера Земли*. **19**(4), 107–113.
- Bell N. G. A., Murray L., Graham M. C., Uhrin D. (2014). NMR methodology for complex mixture 'separation'. *Chem. Commun.* **50**(14), 1694.
- Birdwell J. E., Engel A. S. (2010). Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV–Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry*. **41**, 270–280.
- Bloom P. R., Leenheer J. A. (1989) Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. *Humic Substances II — In Search of Structure* /M. H. B. Hayes, P. MacCarthy, R. L. Malcolm, R. S. Swift (eds.). Chichester, USA, Wiley, 409–446.
- Chai B., Yin K., Jian W., et al. (2009) Analysis of water-rock interaction characteristics and bank slope failure process of red-bed. *Journal of Central South University (Science and Technology)* **4**, 1092–1098.
- Chen J., Gu B., LeBoeuf E. J. et al. (2002). Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*. **48**(1), 59–68.
- Christidis G. (2011). Industrial clays. *EMU Notes in Mineralogy*. Chapter 9, 341–414.
- Cory R. M., McKnight D. M. (2005). Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*. **39**, 8142–8149.
- Deng H. F., Zhou M. L., Li J. L., Sun X. S., Huang Y. L. (2016). Creep degradation mechanism by water-rock interaction in the red-layer soft rock. *Arab J. Geosci.* **9**: e 601.
- Dreischmeier K., Budke C., Wiehemeier L., Kottke T., Koop T. (2017). Boreal pollen contain ice-nucleating as well as ice-binding “antifreeze” polysaccharides. *Sci. Rep.* **7**, 1–13.
- Esparza-Soto M., Westerhoff P. (2003) Biosorption of humic and fulvic acids to live activated sludge biomass. *Water Research*. **37**(10), 2301–2310.
- Fesharaki O., Garcia-Romero E., Cuevas-Gonzalez J., Lopez-Martinez N. (2007). Clay mineral genesis and chemical evolution in the Miocene sediments of Samosaguas, Madrid Basin, Spain. *Clay Minerals*. **42**, 187–201.
- Gao M., Li T., Zhu J., Yin H., Yang Y. (2021). An Analysis of Relationship between the Microfracture Features and Mineral Morphology of Granite. *Advances in Civil Engineering*. Article ID4765731.
- Hou N., Wen L., Cao H., Liu K., An X., Li D., Wang H., Du X., Li Ch. (2017). Role of psychotrophic bacteria in organic domestic waste composting in cold regions of China. *Bioresour Technol.* **236**, 20–28.
- Kramshøj M., Albers C. N., Holst T. et al. 2018. Biogenic volatile release from permafrost thaw is determined by the soil microbial sink. *Nat Commun.* **9**. e-3412.
- Kulikova N. A., Perminova I. V. (2021) Interactions between humic substances and microorganisms and their implications for nature-like bioremediation technologies. *Molecules*. **26**. E 2706.
- Kumar S. (2006). Organic chemistry. Spectroscopy of Organic Compounds. *Guru Nanak Dev University*. 36 p.
- Lee J. U. and Fein J. B. (2000). Experimental study of the effects of *Bacillus subtilis* on gibbsite dissolution rates under near-neutral pH and nutrient-poor conditions. *Chem. Geol.* **166**, 193–202.
- Lee B. M., Seo Y. S., Hur J. (2015). Investigation of adsorptive fractionation of humic acid on graphene oxide

- using fluorescence EEM-PARAFAC. *Water Research*. **73**, 242.
- Li T., Kong L., Liu B. (2020). The California Bearing Ratio and Pore Structure Characteristics of Weakly Expansive Soil in Frozen Areas. *Appl. Sci.*, **10**, e 7576.
- Lipczynska-Kochany E. (2018). Effect of climate change on humic substances and associated impacts on the quality of surface water and groundwater: A review. *Sci. Total Environ.* **640–641**, 1548.
- Liu X., Fu Y., Wang Y. (2009) Stability of reservoir bank slope under water-rock interaction. *Rock Soil Mech.* **3**, 613–616,
- Luo J., Tang L., Ling X., Geng L. (2018). Experimental and analytical investigation on frost heave characteristics of an unsaturated moderately expansive clay. *Cold Reg. Sci. Technol.*, **155**, 343–353.
- Manyapu V., Lepcha A., Sharma S. K., Kumar R. (2022). Role of psychrotrophic bacteria and cold-active enzymes in composting methods adopted in cold regions. Chapter One. *Advances in Appl. Microbiology*. **121**, 1–26.
- Margesin R. and Collins T. (2019). Microbial ecology of the cryosphere (glacial and permafrost habitats): current knowledge. *Appl. Microbiology and Biotechnology*. **103**, 1–13.
- Messan K. S., Jones R. M., Doherty S. J. et al. (2020). The role of changing temperature in microbial metabolic processes during permafrost thaw. *PLoS ONE*, **15**(4), e0232169.
- O'Donnell J. A., Aiken G. R., Walvoord M. A., Raymond P. A. et al. (2014). Using dissolved organic matter age and composition to detect permafrost thaw in boreal watersheds of interior Alaska. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* **119**, 2155–2170.
- Olk D. C., Bloom P. R., Perdue E. M., McKnight D. M. et al. (2019). Environmental and Agricultural Relevance of Humic Fractions Extracted by Alkali from Soils and Natural Waters. *J. of Environmental Quality*. **48**(2), 217–232
- Perminova I. V. (2019). From green chemistry and nature-like technologies towards ecoadaptive chemistry and technology. *Pure Appl. Chem.* **91**(5), 851–864
- Piccolo A. (2001). The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*. **166**(11), 810–832.
- Pokrovsky O. S., Karlsson J., Giesler R. (2018). Freeze-thaw cycles of Arctic thaw ponds remove colloidal metals and generate low-molecular-weight organic matter. *Biogeochemistry*. **137**, 321–336.
- Puente M. E., Rodriguez-Jaramillo M. C., Li C. Y., Bashan Y. (2006). Image analysis for quantification of bacterial rock weathering. *J. Microbiol. Methods*. **64**, 275–286.
- Rupiasih N. N., Vidyanagar P. B. (2005). A Review: Compositions, Structures, Properties and Applications of Humic Substances. *International J. Advanced Science and Technology*. **8**(I–II), 16.
- Shirokova L. S., Bénézeth P., Pokrovsky O. S., Gerard E., Ménez B., Alfredsson H. (2012). Effect of the heterotrophic bacterium *Pseudomonas reactans* on olivine dissolution kinetics and implications for CO₂ storage in basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **80**, 30–50.
- Shirshova L. T., Kholodov A. L., Zolotareva B. N. et al. (2009). Fluorescence spectroscopy studies of humic substance fractions isolated from permanently frozen sediments of Yakutian coastal lowlands. *Geoderma*. **149**(1–2), 116–123.
- Song W., Ogawa N., Oguchi C. T., Hatta T., Matsukura Y. (2007). Effect of *Bacillus subtilis* on granite weathering: a laboratory experiment. *Catena*. **70**, 275–281.
- Struvay C. and Feller G. (2012). Optimization to Low Temperature Activity in Psychrophilic Enzymes. *Intern. J. of Molecular Sciences*. **13**(9), 11643–11665.
- Štyriaková I., Štyriak I., Oberhänsli H. (2012). Rock weathering by indigenous heterotrophic bacteria of *Bacillus spp.* at different temperature: a laboratory experiment. *Mineralogy and Petrology*. **105**(3–4), 135–144.
- Tribelli P. M., López N. I. (2018). Reporting Key Features in Cold-Adapted Bacteria. *Life*. **8**(8), e8010008
- Vincent W. F., Lemay M., Allard M. (2017). Arctic permafrost landscapes in transition: Towards an integrated Earth system approach. *Arct. Sci.* **3**, 39–64.
- Wang Y., Li C. H., Liu H., Han J. Q. (2020). Fracture failure analysis of freeze–thawed granite containing natural fracture under uniaxial multi-level cyclic loads. *Theoretical and Appl. Fracture Mechanics*. **110**, e 102782.
- Wang Y., Yi X., Gao S., Liu H. (2021). Laboratory Investigation on the Effects of Natural Fracture on Fracture Evolution of Granite Exposed to Freeze-Thaw-Cyclic (FTC) Loads. *Geofluids*. e 6650616. 20 pages.
- Yang Y., Zhang N., Wang J. (2022). Study on the Effect of Negative Temperature Change on the Fracture Morphology of Granite under Impact. *Geofluids*. e 4918680. 13 pages.
- Zona D. (2016). Long-term effects of permafrost thaw. *Nature*. **537**(7622), 625–626.

BIOGEOCHEMICAL ASPECTS OF HUMIC SUBSTANCES AND SILICATE ROCKS TRANSFORMATION DURING FREEZING-THAWING

© 2024 L. M. Kondratyeva^a, D. V. Andreeva^a, *, E. M. Golubeva^b, Z. N. Litvinenko^a

^a*Institute of the Water and Ecology Problems, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences,
Dikopoltsev St., 56, Khabarovsk, 680000 Russia*

^b*Yu.A. Kosygin Institute of Tectonics and geophysics Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences,
Kim Yu Chen St., 65, Khabarovsk, 680000 Russia*

**e-mail: freckles2008@yandex.ru*

Received December 04, 2023; revised March 01, 2024; accepted March 29, 2024

In the northern regions, as a result of seasonal temperature changes, cyclic thawing and freezing of soils and rocks occurs, which is accompanied by dangerous natural phenomena, including landslides. Special conditions arise on the mountain slopes of many reservoirs due to fluctuations of water levels and the interaction of humified waters with rocks. The paper presents the results of an experimental study of the biotransformation of sodium humate (SH) and changes in the microstructure of the surface of silicate rock that is part of the body of the Bureya landslide under various conditions of cyclic freezing-thawing (CFT). Freezing of samples was carried out at a temperature of $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, and thawing at different temperature ranges ($+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$). The role of biogenic factor was played by 4 strains of microorganisms isolated from the surface and bottom layers of water in the Bureiskoe Reservoir above and below the landslide body. The nature of the biotransformation of SH during CFT was studied by spectral methods at different wavelengths (254 nm, 275 nm, 465 nm). Analysis of the composition of water-soluble forms of chemical elements in an aqueous environment during rock destruction was carried out with use of the ICP-MS method, and changes in the microstructure of its surface with use of scanning electron microscopy. It was found that the transformation of aromatic component of SH occurred most active. After CFT, the strain *Actinomyces sp.* 45 VD, isolated from bottom layers of water, showed maximum activity at a thawing temperature of $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ in relation to SH and leaching of elements from rock (Al, Ca, Mg, Mn). Its activity was comparable to the intensity of leaching of elements by a natural microbial consortium of non-sterile rock. For comparison, we used rocks subjected to CFT in deionized water; in this case, the content of water-soluble forms of many chemical elements (Fe, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Tl, Bi, As) was below the detection limits of the device (<0.001). High biogeochemical activity of *Actinomyces sp.* 45 VD is confirmed by analysis of SEM-images of the microstructure of the silicate rock surface and the formation of a wide variety of isomorphic biominerals.

Keywords: landslide, freezing-thawing, biogeochemical processes, humic substances, silicate rocks, biotransformation

УДК 552.42/.46/.48:551.72:550.4(470.324)

ГЕОХИМИЯ И ВОЗРАСТ ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ МЕТАВУЛКАНИЧЕСКИХ И МЕТАОСАДОЧНЫХ ПОРОД ДОНСКОГО ТЕРРЕЙНА ВОЛГО-ДОНСКОГО ОРОГЕНА

© 2024 г. Р.А. Терентьев^{a, *}, К.А. Савко^a, Е.Х. Кориш^a, М.В. Червяковская^b

^aВоронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

^bИнститут геологии и геохимии им. Заварицкого УрО РАН, Почтовый пер., 7, Екатеринбург, 620219 Россия

*e-mail: terentiev@geol.vsu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2024 г.

После доработки 15.03.2024 г.

Принята к публикации 24.03.2024 г.

Сильно переработанный метаморфизмом и интрузиями гранитоидов Донской террейн является частью Волго-Донского орогена. Он расположен вдоль восточной окраины Сарматского сегмента Восточно-Европейского кратона. Этот террейн состоит из гнейсо-гранитов павловского комплекса и метавулканических пород от андезибазальтов до дацитов (амфиболиты и гнейсы) и метаосадочных пород (мраморы и карбонатно-силикатные породы) в объеме донской серии. Вулканические породы характеризуются обогащением LILE и LREE и отрицательными аномалиями HFSE, что указывает на плавление мантийного клина с участием флюида в зоне субдукции. Изотопный состав неодима ($\epsilon_{Nd2200} = -1.2...+3.4$, модельный возраст 2180–2550 млн лет) и гафния ($\epsilon_{Hf} = -4.3...+3.3$, модельный возраст 2290–2640 млн лет) указывают на обогащенный мантийный или смешанный корово-мантийный источник исходных расплавов вулканитов и ювенильный источник для осадков донской серии. U-Pb данные по циркону позволили оценить возраст (2047 ± 7 млн лет) метаморфизма гнейсов и амфиболитов и возраст (2060 ± 4 млн лет) термального воздействия гранитоидного батолита на вмещающие породы. По изотопным и геохронологическим данным донская серия подстилается архейскими породами, содержит архейские детритовые цирконы, но ее возраст не древнее 2300 млн лет. Фациальным и возрастным аналогом донской серии является темрюкская свита центральноприазовской серии Украинского щита. Предполагается, что в палеопротерозое восточная окраина Сарматии представляла собой континентальную дугу, которая была субсинхронна системе островная дуга — задуговой бассейн лосевской серии.

Ключевые слова: Воронежский кристаллический массив, известково-щелочные базиты, U-Pb возраст, Sm-Nd изотопный состав, обогащенная мантия, субдукция

DOI: 10.31857/S0016752524070042, **EDN:** IZVYVD

ВВЕДЕНИЕ

Значимость геологии Волго-Донского орогена (ВДО) в эволюции земной коры Восточно-Европейского кратона подчеркивается большим интересом к нему многих исследователей. Несмотря на это, геодинамическая интерпретация палеопротерозойских пород западной части ВДО была предметом многочисленных дискуссий (Буш и др., 2000; Терентьев, 2005; Чернышов и др., 1997; Щипанский и др., 2007; Bogdanova et al., 2005; Mints et al., 2015; Shchipansky, Bogdanova, 1996 и др.). Некоторые исследователи полагают, что ювенильная кора ВДО образовалась в островодужной обстановке андийского (Shchipansky, Bogdanova, 1996; Щипанский и др., 2007) или тихоокеанского типов (например, Terentiev et al., 2017; Terentiev, Santosh, 2020), другие считают, что породы орогена возникли в результате континентального рифтогенеза без превращения в океан (Чернышов и др., 1997; Mints et al., 2015). К разным выводам приводит,

в том числе, недостаток информации по геологии, возрасту, вещественному составу, геохимии пород донской серии, которая распространена на западе ВДО. До недавнего времени отсутствовали прецизионные геохимические и изотопные исследования по супракrustальным и интрузивным породам Донского террейна.

Донская ассоциация пород (серия) была выделена в объеме архейского обоянского плутоно-метаморфического комплекса (Лебедев, 1998) Воронежского кристаллического массива (ВКМ). Она прорывается батолитами павловского гранитоидного комплекса с обширными мигматитовыми полями. Вещественный состав донской серии в научных публикациях охарактеризован очень скудно, петрографические и геохимические исследования пород типовых разрезов отсутствуют. Возраст гнейсов донской серии является предметом острых дискуссий. (1) Слабо отрицательные значения ϵ_{Nd} и сходство изотопных составов Sr-Nd гнейсов донской

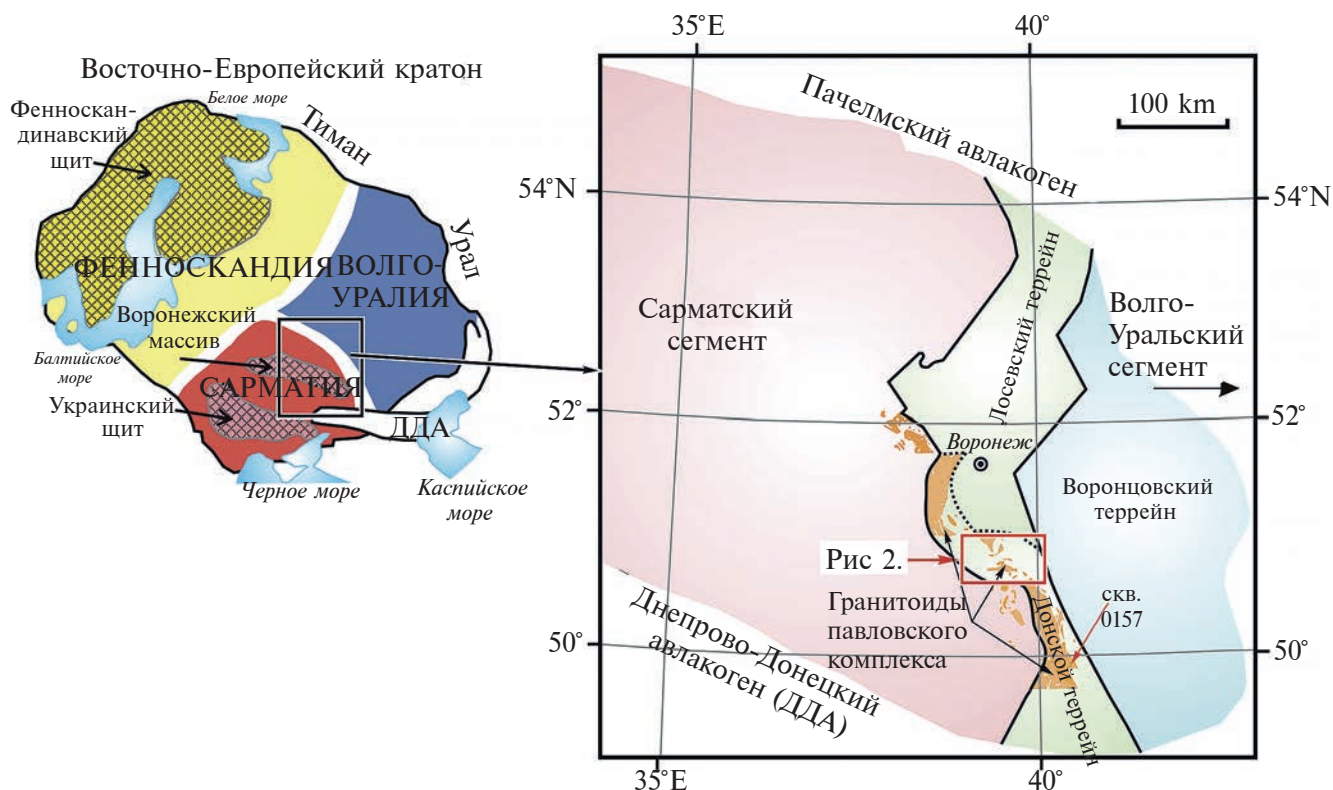


Рис. 1. Схема расположения зоны сочленения Сарматии и Волго-Уралии в пределах Восточно-Европейского кратона.

серии и локализованных в них гранитоидов павловского комплекса позволили предположить генерацию гранитных расплавов и протолитов гнейсов за счет палеопротерозойского мантийного источника (Щипанский и др., 2007). (2) Традиционно, полагаясь на петрографическое и петрохимическое сходство всех гнейсово-мigmatитовых образований ВКМ с гранито-гнейсовыми образованиями других регионов мира, возраст донской серии отнесен к архейскому эону (Бердников, Молотков, 1977; Епифанов, 1959; Лебедев, 1998; Полишук и др., 1970). Вероятность архейского возраста метаморфических пород серии подтверждается находками древних ядер цирконов (около 2.6 млрд лет) в постколлизийных палеопротерозойских лейкогранитах Лискинского плутона (Терентьев, 2016) и цирконов возрастом 2902 ± 13 млн лет (Лобач-Жученко и др., 2017) гнейсов/гранитов из Шкурлатского карьера, вскрывающего Павловский батолит.

Задачами нашего исследования являются: (1) геологическая, геохимическая и изотопная характеристика докембрийских супракrustальных пород Донского террейна; (2) оценка возраста донской серии и (3) в контексте новых данных, реконструкция источников расплавов метавулканогенных пород, протолита метаосадков, геодинамической обстановки их формирования.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ ДОНСКОГО ТЕРРЕЙНА

Супракrustальные породы донской серии одноименного террейна ВДО, скрытые под мощным (0–300 м) чехлом осадочных отложений, распространены на восточной окраине Сарматского сегмента Восточно-Европейского кратона. Это западная часть палеопротерозойского ВДО аккреционного типа (рис. 1). ВДО разделяет два крупных докембрийских мегаблока Восточно-Европейского кратона — Сарматия и Волго-Уралия. ВДО возник в результате орогенеза 2.2–2.05 млрд лет назад (Щипанский и др., 2007; Бибикина и др., 2009; Bogdanova et al., 2005; Terentiev et al., 2017; Savko et al., 2018). Западная часть этой провинции состоит из нескольких террейнов (Донской, Лосевский и Воронцовский, рис. 1), разделенных крупными региональными разломами и зонами дробления. Первые два террейна, как правило, объединяются и известны в литературе под названиями Лосевская шовная зона (Петров, Чернышев, 1998; Терентьев, 2005), Ливенско-Богучарская структура (Чернышов и др., 1997) или Липецко-Лосевский вулканоплутонический пояс (Mints et al., 2015). Донской террейн/пояс, самый западный в ВДО, протягивается вдоль восточной границы Сарматского сегмента Восточно-Европейского кратона.

По данным И. П. Лебедева с соавторами в схеме стратиграфии и магматизма ВКМ (Петров,

Чернышев, 1998) в объеме обоянской серии раннего архея выделен донской тип разреза (или донская ассоциация пород): гранодиорито-гнейсы биотит-амфиболовые, порфиروبластические, монотонные; плагиогнейсы амфибол-биотитовые, реже биотитовые, мигматиты по перечисленным породам. Позднее в составе донской серии среди в различной степени гранитизированных амфиболовых гнейсов и биотитовых амфиболитов обнаружены прослои 0.8–1.2 м клиногумитсодержащих мраморов (Савко, Скрыбин, 1999). В работе (Терентьев, 2018) было показано, что гнейсо-граниты не имеют отношения к донской серии/ассоциации, а являются директивными и контаминированными аналогами (инъекционными мигматитами) пород павловского комплекса в широком эндоконтактовом глубинном ореоле батолитов. Выделена стратифицированная ассоциация донской серии, состоящая из чередования преимущественно мелкозернистых биотитовых, биотит-амфиболовых гнейсов и амфиболитов, мраморов и карбонатно-силикатных пород (Терентьев, 2018), прослоев амфиболовых магнетитовых

кварцитов и пироксен-магнетит-амфиболовых кристаллических сланцев (Епифанов, 1959).

В Донском террейне, метаморфизм $\sim 2071 \pm 10$ млн лет (Savko et al., 2018) связывается со средне палеопротерозойским орогенезом. Большая часть террейна сложена роговообманково-биотитовыми гранитоидами павловского комплекса. Эти гранитоиды преобладают на севере и юге террейна в виде крупных (1500–2000 км²) плутонов (например, Павловский и Хохольско-Репьевский батолиты), которые окружены обширными полями мигматитов. Магматизм здесь рассматривается как постколлизийный, так как он датирован от 2063 ± 9 до 2077 ± 3 млн лет (Бибикова и др., 2009; Terentiev et al., 2020) более поздним временем, чем коллизийное тектоно-метаморфическое событие около 2115 млн лет (Terentiev et al., 2020) в регионе. В Донском поясе также развиты линзовидные, изометричные тела площадью 0.5–2 км² неустановленной мощности метаморфизованных горнблендитов, габбро-амфиболитов и пироксенитов белогорьевского комплекса (рис. 2) с предполагаемым архейским возрастом. Из состава белогорьевского

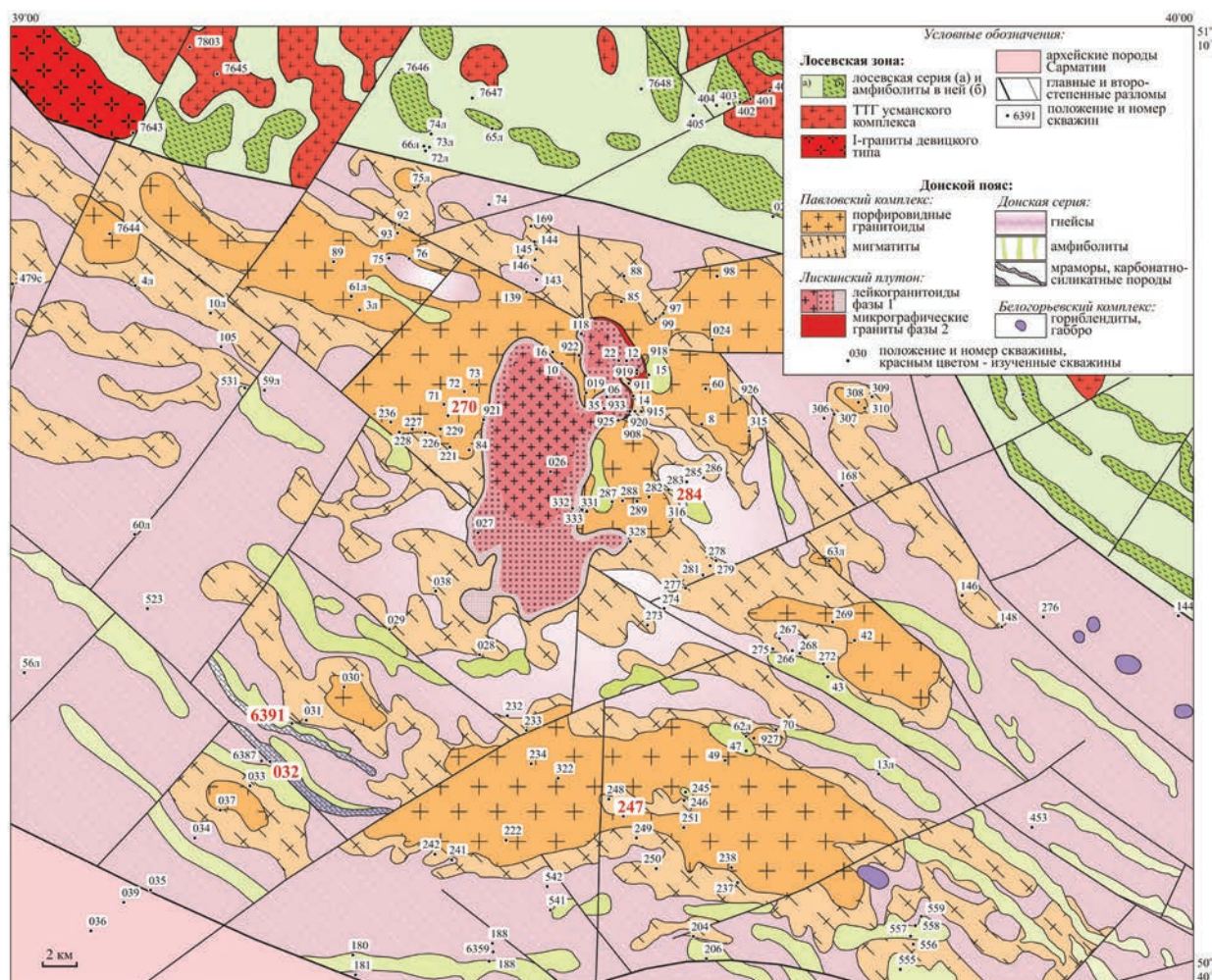


Рис. 2. Геологическая схема стратотипической местности донской серии (запад Волго-Донского орогена).

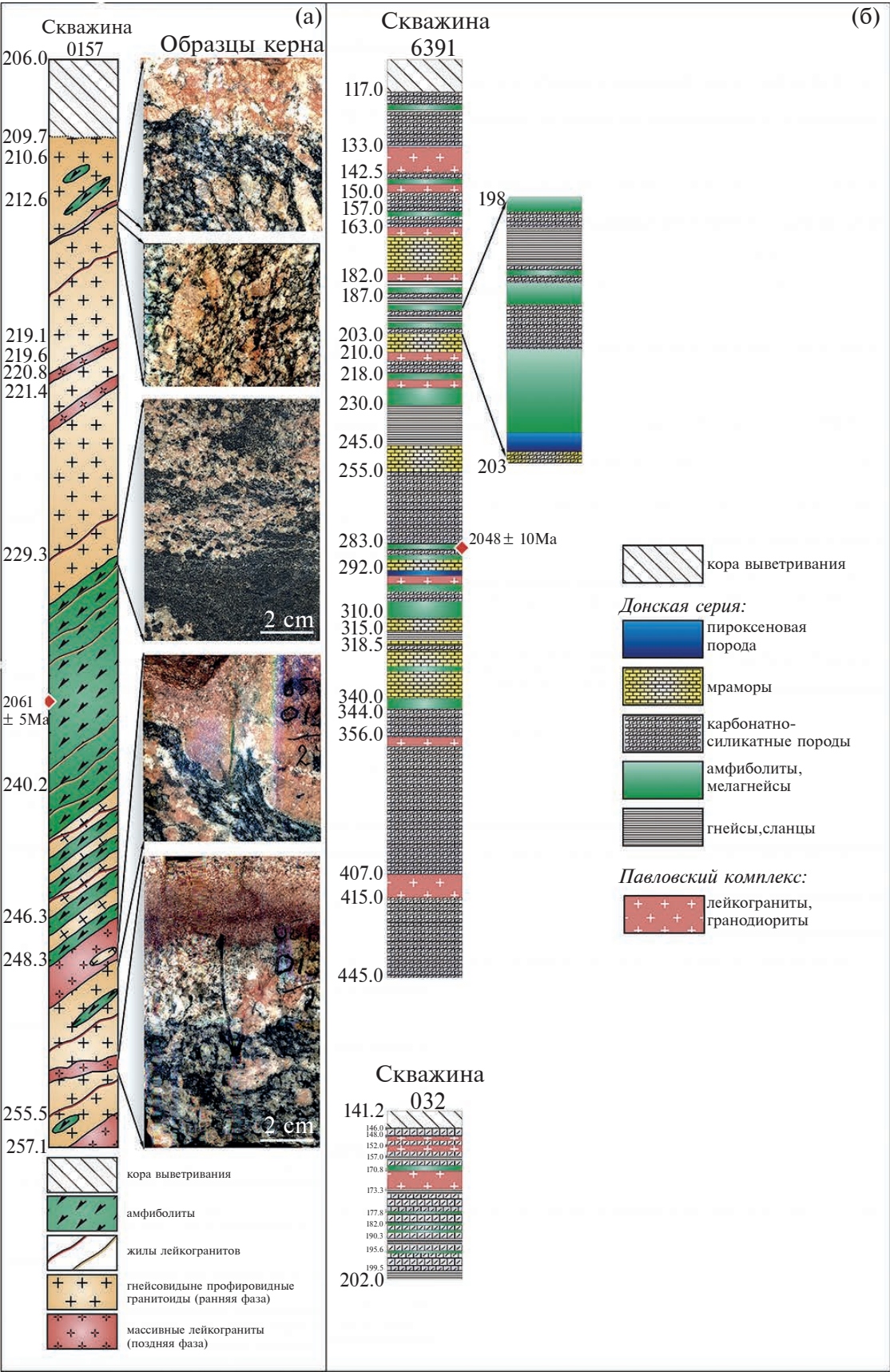


Рис. 3. Геологические разрезы скважин 0157 (гранитоиды павловского комплекса со скиалитами амфиболитов и гнейсов донской серии) и 6391 (донская серия).

комплекса выделены штокообразные тела монцогаббро-монцодиорит-гранодиоритов Потуданского плутона с палеопротерозойским возрастом кристаллизации 2061 ± 5 млн лет (Петракова и др., 2022). Наиболее молодым докембрийским проявлением магматизма является Лискинский лейкогранитный pluton с возрастом 2064 ± 14 млн лет (Терентьев, 2016), который прорывает павловские гранитоиды и породы донской серии.

Все типы пород донской серии повсеместно, но в разной степени, подвержены региональному анатексису и/или инъецированию мигматитами/гранитами (рис. 3а). Исключение представляет район детальных исследований, который расположен вблизи Лискинского плутона между двумя крупнейшими батолитами павловского комплекса (рис. 2). Эта область ранее считалась стратотипической для донской ассоциации в объеме обоянского плутоно-метаморфического комплекса (Петров, Чернышев, 1998).

ПЕТРОГРАФИЯ

Дислоцированные метаморфические породы Донского террейна, включая многочисленные ксенолиты в гранитоидных батолитах, обладают похожими текстурными, деформационными, метаморфическими и структурными характеристиками. По директивным и полосчатым текстурам и мелкозернистой структуре породы донской серии отличаются от окружающих средне-крупнозернистых гранитоидов и мигматитов павловского комплекса. Опорный разрез состоит из амфиболитов, гнейсов, мраморов и карбонатно-силикатных пород (рис. 3б). Все эти породы испытали метаморфизм амфиболитовой фации. Условия метаморфизма оценены по минеральным геотермометрам в мраморах (температура $500\text{--}700^\circ\text{C}$ и давление 5 кбар (Савко, Скрыбин, 1999)), и амфиболитах (температура 780°C и давление 4 кбар (Терентьев, 2018)). На участке детализации породы донской серии прорывают палеопротерозойские дайки мелкозернистых и пегматоидных лейкогранитов мощностью менее 10 м (рис. 3б), но не оказывают заметного термального влияния на них. Дайки секут сланцеватость и полосчатость вмещающих пород под большим углом. Гнейсы и амфиболиты чаще встречаются в средних и верхних частях разреза среди более мощной толщи мраморов и карбонатно-силикатных пород. Мощность прослоев гнейсов и амфиболитов варьирует от нескольких сантиметров до первых метров. Амфиболиты и меланократовые гнейсы в маломощных прослоях, как правило, сланцеватые, а в центральных частях наиболее мощных тел характеризуются массивной текстурой. Мраморы и карбонатно-силикатные породы представляют собой один литотип, так как первые отличаются от вторых лишь количеством примеси силикатной составляющей. Карбонатные породы характеризуются разнообразными текстурами — от массивных до

полосчатых и пятнистых. Пятнистая текстура обусловлена вкраплениями/включениями силикатного состава и кварца, так же, как и полосчатость — чередованием тонких полос обогащенных или обедненных силикатными минералами и кварцем.

Гнейсы биотитовые слагают незначительные по распространенности прослои. От биотит-амфиболовых гнейсов отличаются более светлой окраской (серые и светло-серые) полосчатой текстурой и лейкократовым составом. Нередко встречаются участки с постепенным переходом от биотитовых к биотит-амфиболовым гнейсам или тонкое чередование полос разного состава. Биотитовые гнейсы характеризуются разной зернистостью от тонкой до мелкой, лепидобластовой структурой. Породы сложены кварцем, полевым шпатом, зеленовато-бурым биотитом, иногда присутствуют графит, силлиманит, турмалин. Среди полевых шпатов преобладает олигоклаз. Часто встречаются крупные угловатые зерна кварца или кварц-полевошпатовые срастания.

Гнейсы биотит-амфиболовые и амфиболиты. Эти мелкозернистые породы рассматриваются совместно, так как отличаются только по содержанию кварц-полевошпатовой составляющей. Амфиболиты и гнейсы имеют гипидиобластовую мелкозернистую структуру. Амфиболиты состоят из плагиоклаза (27–65 %) и амфибола (20–70 %) с примесью биотита (0–18 %) и кварца. В гнейсах значительную роль играет плагиоклаз (42–68 %), биотит (7–23 %), а количество амфибола (1–17 %) уменьшается вместе с увеличением содержаний кварца (11–26 %). В обоих типах пород присутствует одинаковый набор акцессорных минералов: титанит, магнетит, апатит, циркон и сульфиды. Большинство амфиболов имеют $(\text{Ca})_B > 1.5$ и $(\text{Na} + \text{K})_A < 0.5$ и относятся к магнезиальным и железистым роковым обманкам, реже к эденитам. Плагиоклаз образует гранобластовый агрегат. Его средний состав и в гнейсах, и в амфиболитах соответствует олигоклазу-андезину ($An = 31\%$). Иногда встречаются крупные кристаллы плагиоклаза, напоминающие реликтовые фенокристаллы. Лепидобласты биотита характеризуются умеренной магнезиальностью ($Mg\#$ от 0.46 до 0.54). Первично метаморфические калиевые полевые шпаты не обнаружены. По структурно-текстурным особенностям среди пород выделяются апоэффузивные массивные и директивные, чаще всего однородные и апограувакковые (туфы и туффиты) директивные и полосчатые, часто с реликтовыми терригенными структурами.

Мраморы и карбонатно-силикатные породы. Карбонатные породы обычно содержат многочисленные включения или тонкие слои, сложенные силикатными минералами и кварцем. Кальцитовые мраморы серого и зеленоватого цвета встречаются в виде слоев, чередующихся с амфиболитами, гнейсами и карбонатно-силикатными породами. Их

мощность колеблется от нескольких сантиметров до, в исключительных случаях, 20 метров (интервалы в средней части разреза скв. 6391). Карбонатные породы часто характеризуется от широкой до тонкой полосчатостью и пльчатостью, благодаря чему даже в одном образце керна можно наблюдать мелкие складки. На границе мраморов и амфиболитов в редких случаях наблюдаются маломощные (до 35 см) слои пироксеновых пород (метаморфические породы, почти полностью состоящие из пироксена, вероятно, скарноиды). Панидиобластовая карбонатная часть пород состоит из кальцита с примесями клинопироксена, плагиоклаза, титанита, редких зерен клиногумита и оливина. Полосы, линзы, включения состоят из изометричных зерен клинопироксена, кварца, полевых шпатов, амфибола, эпидота и сульфидов. В карбонатно-силикатных породах или силикатных прослоях часто наблюдаются ксеноморфные ойкобласты клинопироксена и/или амфибола. Заметных реакционных зон на границе карбонатных и силикатных агрегатов не обнаружено. Контакты между карбонатно-силикатными породами и мраморами постепенные, а контакты с амфиболитами и гнейсами отчетливые прямые или извилистые, особенно в сильно деформированных породах, где карбонатно-силикатные прослои очень сложной формы и переменной толщины (до нескольких сантиметров).

Карбонаты в изученных образцах представлены почти чистыми кальцитами, иногда с примесями магния или железа. Составы клинопироксенов сосредоточены вдоль линии, разделяющей миналы диопсида и волластонита. Они практически лишены примесей, например, Cr, Ti, Na. Плагиоклаз в мраморах представлен битовнитом ($An = 72-75\%$), а в карбонатно-силикатных породах — андезином. Кварц, чаще всего, образует ксеноморфные зерна, соразмерные основной ткани пород или значительно превышающие средний размер кристаллов. Крупные ксеноморфные кристаллы кварца, наряду с ксеноморфным относительно кислым плагиоклазом (альбит-олигоклаз), — свидетельство терригенной примеси в карбонатных породах.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе исследованы породы донской серии минимально затронутые гранитизацией или мигматизацией (скважины 6391 (рис. 3б), 032, К-284). Также были изучены крупные ксенолиты амфиболитов и гнейсов среди средне-крупнозернистых гранитоидов павловского комплекса за пределами участка детализации (скважины 0157 (рис. 3а), 9056, 9061, К-270, К-247)

Химический состав проб определен на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS GmbH, Германия). Результаты определения

содержаний главных элементов получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ. В представительных образцах концентрации редких и редкоземельных (РЗЭ) элементов определены методом индуктивно-связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием анализа (ICP-MS) в лаборатории ВСЕГЕИ (Санкт-Петербург) на приборе ELAN-DRC-6100 с относительной погрешностью 5–10 %.

Определение U-Pb возраста по циркону. Выделение акцессорного циркона проводилось по стандартной методике с использованием тяжелых жидкостей. Зерна циркона, выделенные из гнейсов и амфиболитов, были помещены в эпоксидную смолу, отшлифованы приблизительно на половину своей толщины и приполированы. Микрофотографии зерен циркона в режиме катодолюминесценции были получены на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500 (ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург). Датирование циркона было произведено с помощью мультиколлекторного, вторично-ионного масс-спектрометра высокого разрешения SHRIMP-II в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург по стандартной методике, следуя процедуре, описанной (Larionov et al., 2004). Вычисление значений U-Pb возраста и соответствующих параметрических величин производилось с помощью программы Isoplot Ex ver. 3.6 (Ludwig, 2008).

Определения изотопного состава Lu и Hf в цирконе. Изучение Lu-Hf-изотопного состава зерен циркона выполнено на многоколлекторном масс-спектрометре Neptune Plus с приставкой для лазерной абляции NWR213 в Институте геологии и геохимии им. академика А. Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург. Измерения проводились в тех же точках, где были выполнены определения изотопного возраста на SHRIMP II. Проведена оптимизация работы масс-спектрометра и приставки для лазерной абляции, подбор стандартов, отработка процедуры корректировки эффектов фракционирования, дискриминации ионов по массе и изобарических наложений ^{176}Yb и ^{176}Lu на ^{176}Hf , оптимизация процедуры обработки экспериментальных данных с использованием образцов сравнения циркона Mud Tank, GJ-1 (Black, Gulson, 1978; Jackson et al., 2004). Неопределенность единичного измерения отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в виде 2SD — в интервале 0.005–0.008 %, единичного определения значения ϵ_{Hf} в виде 2SD варьировала для перечисленных стандартов в интервале 5–9 %. Параметры процесса лазерной абляции: плотность энергии лазерного излучения — 14 Дж/см², частота повторения импульсов — 20 Гц, диаметр кратера — 25 мкм. Для обработки Lu-Hf данных был использован макрос Hf-INATOR для Excel (Giovanardi, Lugli, 2017).

Определения изотопного состава Sm и Nd валовых проб выполнены на девятиколлекторном масс-спектрометре TRITON

в статическом режиме (ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург). Измеренные отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ нормализованы к $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ и приведены к $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511860$ в международном изотопном стандарте La Jolla. Точность определения концентраций Sm и Nd составила 0.5%, изотопных отношений $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} - 0.5\%$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} -$ не более 0.006 % (2σ). Средневзвешенное значение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в стандарте La Jolla по результатам 10 измерений отвечает 0.511868 ± 11 . Уровень холостого опыта за время исследований составлял 0.03–0.2 нг для Sm и 0.1–0.5 нг для Nd. При расчете величин $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ и модельных возрастов $t_{\text{Nd}}(\text{DM})$ использованы современные значения

для однородного хондритового резервуара CHUR по (Jacobsen, Wasserburg, 1984) ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512638$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1967$) и деплетированной мантии DM по (Goldstein, Jacobsen, 1988) ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.513151$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.2136$).

ГЕОХИМИЯ

Большинство изученных образцов представляет породы, в наименьшей степени подвергнутые воздействию гранитоидов и/или мигматизации, поэтому их химический состав приближается к составу продуктов вулканических извержений или составу вулканогенно-осадочного и осадочного протолита.

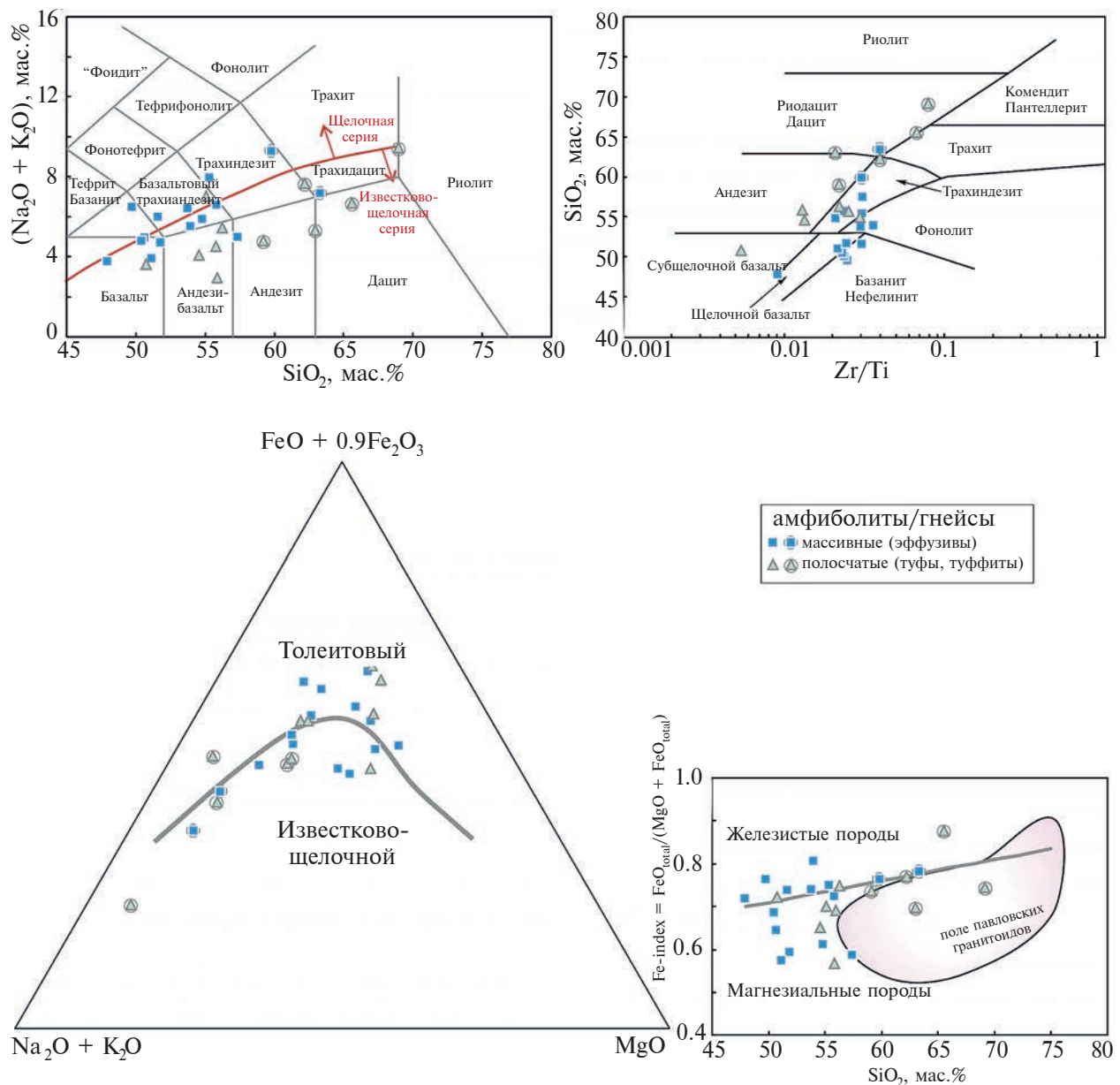


Рис. 4. Классификационные петрохимические диаграммы для метавулканических пород донской серии: SiO_2 –($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) (LeBas et al., 1986), Zr/Ti – SiO_2 (Winchester, Floyd, 1977), AFM (Irvine, Barragar, 1971) и SiO_2 –Fe-index (Frost, Frost, 2008).

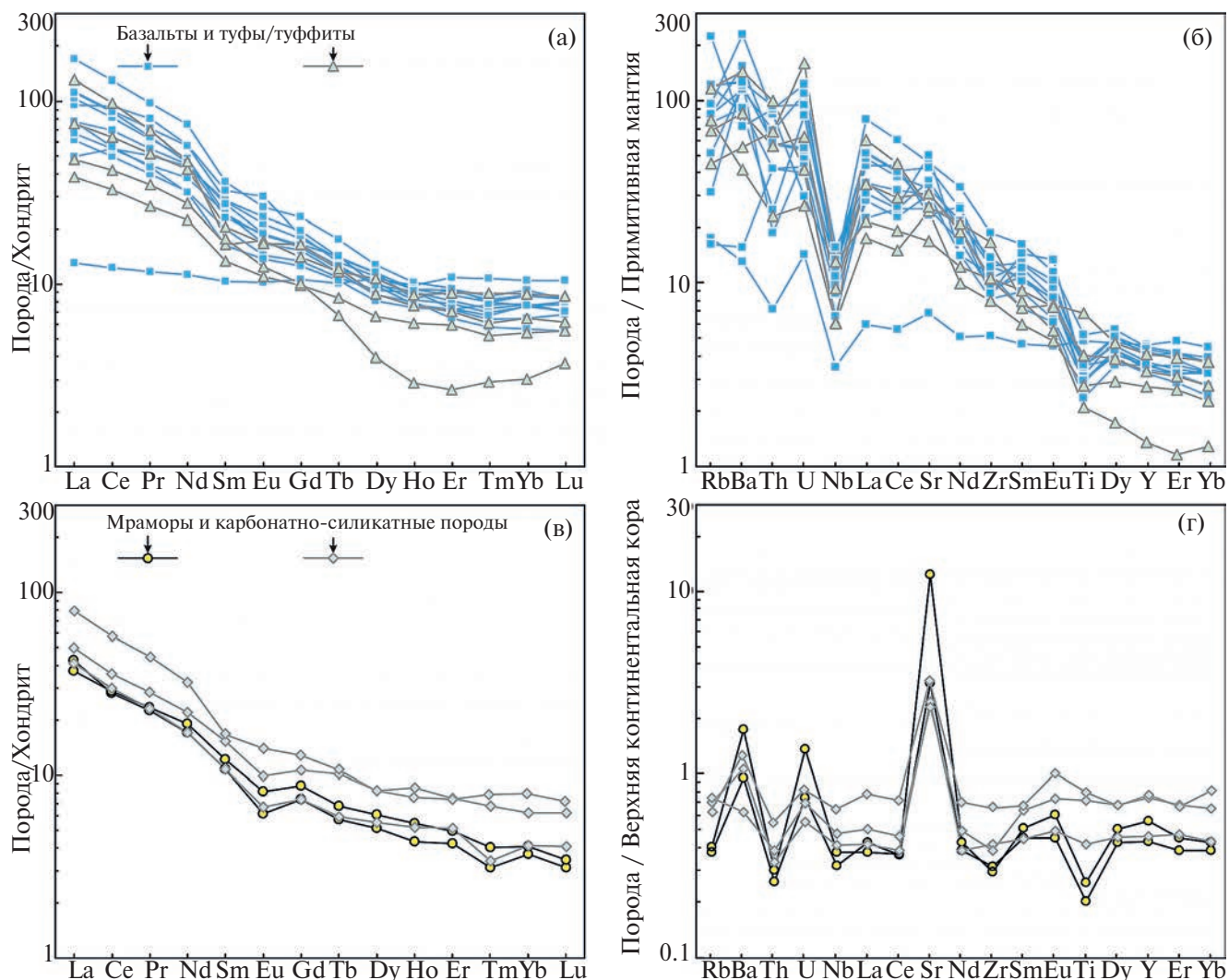


Рис. 5. Распределение редких и редкоземельных элементов в породах донской серии. Хондрит CI и примитивная мантия по (Sun, McDonough, 1989), верхняя кора по (Rudnick, Gao 2003).

К эффузивным породам мы относим, прежде всего, массивные породы из слоев максимальной мощности; к вулканогенно-осадочным (туфам и туффи-там) — отчетливо директивные и полосчатые породы из слоев минимальной мощности. Амфиболиты и биотит-амфиболовые гнейсы характеризуются постепенными переходами от одной петрографической разновидности к другой, образуют единые тренды на диаграммах кремнезем — петрогенный оксид, свидетельствующими о генетической связи и рассматриваются совместно. Дискриминантная функция DF (Shaw, 1972), диаграмма TiO_2-SiO_2 (Tarrey et al., 1976), диаграмма параметров Ниггли (Simonen, 1953) были использованы для реконструкции протолитов биотит-амфиболовых гнейсов и амфиболитов. Большинство значений DF для изученных пород — положительные (несколько образцов, особенно полосчатых амфиболитов имеют отрицательные значения DF), что указывает на вероятное магматическое происхождение. Этот вывод подтверждается диаграммой TiO_2-SiO_2

(не приводится), на которой точки составов пород донской серии попадают в поле изверженных пород и лишь три образца полосчатых амфиболитов попадают в поле осадков. На диаграмме параметров Ниггли образцы биотит-амфиболовых гнейсов и амфиболитов располагаются в области вулканических пород (не приводится), что позволяет предположить, что эти образцы имеют вулканическое происхождение. MFW-индекс выветривания по (Ohta, Arai, 2007), показывает, что протолиты пород гнейсов и амфиболитов донской серии располагаются вдоль магматического тренда (от базальтов до дацитов), в область выветрелых и/или измененных пород незначительно отклоняются директивные/полосчатые разновидности.

Амфиболиты и гнейсы донской серии демонстрируют смешанный известково-щелочной и толеитовый тренд дифференциации (рис. 4) с вариациями кремнезема от 47.9 до 65.7 мас. %. В гнейсах содержание кремнезема всегда выше, чем в амфиболитах,

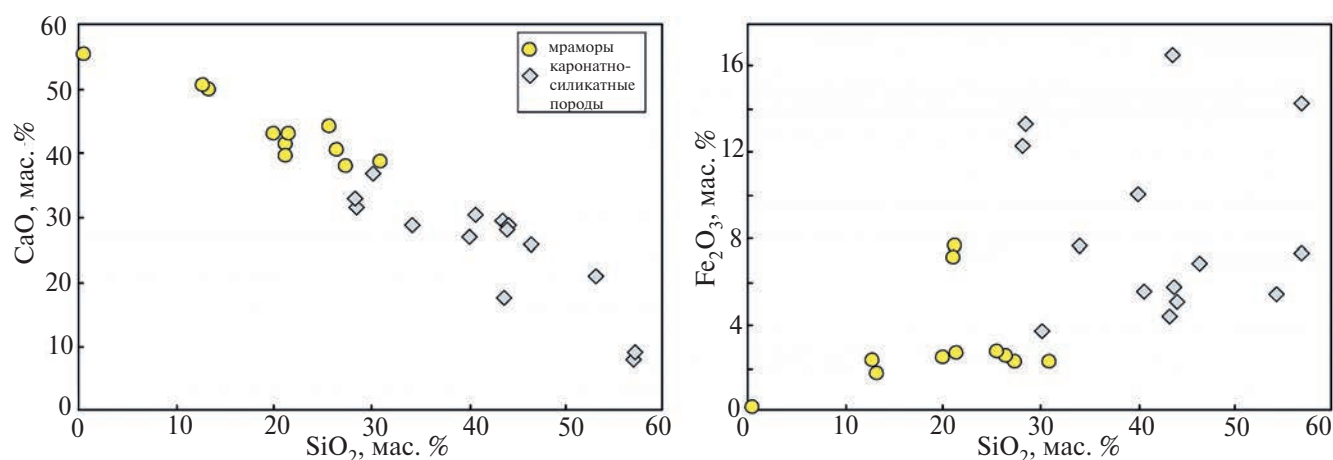


Рис. 6. Петрохимические диаграммы для карбонатсодержащих пород донской серии.

условная граница проходит по значению 58 %. Некоторые массивные амфиболиты обогащены MgO (5.3–7.9 мас. %), что типично для высокомагнезиальных андезитов и базальтов. Амфиболиты и гнейсы классифицируются как известково-щелочные, высококалиевые и даже щелочные, что подтверждается графиками в координатах кремнезем и отношения несовместимых элементов (например, Zr/Ti , рис. 4). Единственный образец толеита в донской серии обнаруживает слабо фракционированный спектр редкоземельных элементов ($\text{La/Yb}_N = 1.3$) и отсутствие аномалии Eu ($\text{Eu/Eu}^* = 0.98$) (рис. 5). На спайдерграммах он демонстрирует слабое обогащение LILE (например, Rb, Ba и Sr), U, но небольшое истощение HFSE (Nb и Ti). На хондрит-нормализованных диаграммах (рис. 5) известково-щелочные эффузивы и туфы/туффиты, неразличимы, обогащены легкими редкоземельными элементами ($\text{La/Yb}_N = 5.4\text{--}43.3$), без выраженных аномалий Eu ($\text{Eu/Eu}^* = 0.84\text{--}1.13$). Эти

известково-щелочные породы экстремально обогащены несовместимыми элементами, такими как Rb, Ba, Th и U, но деплетированы Nb и Ti.

Мраморы и карбонатно-силикатные породы донской серии демонстрируют изменчивые концентрации главных элементов (табл. 1, рис. 6). Среди обогащенных карбонатом пород чистые мраморы отсутствуют, поэтому наряду с высокими содержаниями CaO (38–49 %) и потерь при прокаливании (18–28 %) в них обнаруживаются высокие концентрации кремнезема (до 31 %) и других оксидов: Al_2O_3 (3.3–4.5 %), Fe_2O_3 (1.8–7.6 %), MgO (0.6–2.6 %). Карбонатно-силикатные породы по сравнению с мраморами содержат меньше CaO (7.9–36.8 %) и потерь при прокаливании (1–17 %), более высокие концентрации кремнезема (до 57 %) и других оксидов: Al_2O_3 (3.9–14.2 %), Fe_2O_3 (5.1–13.3 %), MgO (до 4.8 %). По распределению РЗЭ обе группы пород похожи (рис. 5), они имеют сильно наклонные графики, отрицательные

Таблица 1. Химический состав представительных образцов донской серии

Компоненты	Амфиболиты и гнейсы массивные									
	9056	6391	к-247	6391	6391	0157	032	6391	0157	6391
	288.0	310.0	149.4	118.5	144.0	231.1	201.0	283.0	242.7	343.0
SiO_2	47.55	49.47	50.09	50.51	50.71	51.39	52.96	53.36	54.46	62.49
TiO_2	1.05	0.64	0.70	0.78	1.14	0.80	0.76	0.63	0.78	0.64
Al_2O_3	12.80	13.44	12.17	10.86	15.95	12.96	16.31	15.19	14.10	15.09
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{общ})$	16.28	13.61	14.60	11.78	11.98	11.24	10.26	13.26	9.65	6.18
MnO	0.27	0.22	0.23	0.18	0.16	0.19	0.15	0.16	0.16	0.10
MgO	5.77	5.66	7.30	7.92	3.84	6.96	3.26	2.91	5.55	1.56
CaO	11.54	9.98	8.60	12.46	7.77	10.38	7.97	7.42	7.89	4.92
Na_2O	2.71	4.21	3.06	2.52	3.71	3.12	4.56	4.08	3.97	4.16
K_2O	1.06	0.47	1.86	1.36	2.17	1.53	1.77	1.39	1.87	2.92
P_2O_5	0.12	0.24	0.26	0.27	0.56	0.32	0.38	0.34	0.44	0.36
ППП	0.76	0.55	0.93	1.18	1.57	0.52	1.19	0.96	0.39	1.12
S	0.08	0.10	0.04	0.07	0.21	0.26	0.10	0.20	0.46	0.23
Сумма	99.97	98.60	99.83	99.89	99.76	99.66	99.70	99.87	99.70	99.77

Таблица 1. Продолжение

Компоненты	Амфиболиты и гнейсы массивные									
	9056	6391	к-247	6391	6391	0157	032	6391	0157	6391
	288.0	310.0	149.4	118.5	144.0	231.1	201.0	283.0	242.7	343.0
Sc	30.9	32.5	24.4	30.9	19.2	34.1	19.9	20.6	28.7	19.9
V	297	200	196	181	158	234	190	172	198	86.1
Cr	300	234	788	562	35.4	262	38.2	40.2	211	44.3
Ni	110	56.9	103	235	11.2	69.1	7.56	6.74	55.1	7.72
Cu	27.7	68.7	40.9	59.2	47.8	12.6	31.4	38.4	27.9	30.8
Zn	93.3	77.7	93.6	87.0	127	116	109	101	122	154
Ga	15.7	15.6	16.9	12.6	21.1	19.7	19.2	18.3	21.1	17.9
Rb	11.1	10.3	74.0	47.6	59.8	19.6	52.5	32.3	139	75.7
Sr	144	636	495	533	949	750	888	690	642	543
Y	20.9	16.1	19.4	14.7	20.4	19.9	18.4	15.6	17.0	16.3
Zr	57.6	92.0	97.6	103	211	119	139	137	98.4	155
Nb	2.50	6.26	8.51	4.70	8.75	8.96	8.63	6.91	11.2	9.58
Mo	1.71	0.72	1.35	1.30	0.72	0.79	-	2.12	0.78	2.55
Ba	91.5	110	588	625	1560	858	1050	826	497	858
La	4.10	19.2	29.7	20.9	53.2	15.5	35.2	32.5	24.1	34.9
Ce	9.94	40.5	76.8	44.6	106	44.9	72.3	66.5	56.3	71.4
Pr	1.43	4.91	9.81	5.49	12.0	6.20	8.73	7.65	6.70	7.77
Nd	6.85	19.3	35.0	23.0	45.0	26.6	34.2	29.2	27.2	28.0
Sm	2.04	3.95	6.37	4.82	7.13	5.58	5.65	4.76	5.34	4.52
Eu	0.76	1.06	2.24	1.24	1.94	1.58	1.73	1.36	1.39	1.39
Gd	2.76	3.49	4.81	4.01	6.04	4.62	5.13	4.29	4.12	4.24
Tb	0.48	0.52	0.63	0.55	0.84	0.66	0.67	0.68	0.58	0.60
Dy	3.49	3.02	3.56	2.83	4.12	3.74	3.75	3.19	3.33	3.19
Ho	0.71	0.65	0.68	0.58	0.74	0.68	0.60	0.56	0.59	0.66
Er	2.31	1.72	1.84	1.38	2.01	1.96	1.99	1.54	1.64	1.55
Tm	0.35	0.24	0.26	0.19	0.26	0.27	0.28	0.21	0.23	0.22
Yb	2.21	1.62	1.61	1.20	1.81	1.83	1.94	1.36	1.59	1.60
Lu	0.34	0.25	0.26	0.18	0.27	0.27	0.27	0.22	0.23	0.23
Hf	1.49	2.23	2.23	2.41	4.46	3.05	3.41	3.22	2.60	3.63
Ta	0.18	0.42	0.61	0.31	0.55	0.72	0.62	0.47	0.97	0.67
Th	0.61	3.56	2.12	3.53	7.07	1.59	4.82	4.92	7.55	7.79
U	0.30	0.90	1.71	0.83	0.62	1.02	1.11	1.13	2.53	1.94
Pb	5.55	12.1	14.1	5.65	16.2	7.54	14.7	17.5	10.7	59.5

Таблица 1. Окончание

Компоненты	Амфиболиты и гнейсы директивные/ полосчатые				Мраморы		Карбонатно-силикатные породы		
	9061	6391	6391	к-284	6391	6391	6391	6391	032
	332.0	225.0	241.0	154.0	170.0	322.0	255.0	436.0	186.5
SiO ₂	55.27	55.28	55.64	65.32	21.26	13.28	30.16	43.87	52.56
TiO ₂	1.50	0.60	0.87	0.46	0.13	0.16	0.26	0.46	0.51
Al ₂ O ₃	10.59	13.29	15.35	15.10	3.44	3.36	4.82	6.28	8.26
Fe ₂ O ₃ (общ)	13.57	9.06	10.06	6.90	7.69	1.75	3.74	5.80	5.50
MnO	0.20	0.14	0.15	0.15	0.09	0.02	0.12	0.15	0.13
MgO	5.50	6.24	3.08	0.90	1.25	0.62	4.23	1.91	0.99
CaO	9.07	9.49	7.62	3.71	41.35	49.81	36.86	28.22	20.62
Na ₂ O	1.44	3.31	3.66	3.80	0.45	0.38	0.37	1.03	1.24
K ₂ O	1.50	1.17	1.75	2.79	0.59	0.65	1.41	1.98	1.70
P ₂ O ₅	0.19	0.19	0.39	0.21	0.07	0.06	0.10	0.11	0.14
ППП	1.00	0.84	0.77	0.33	22.08	28.86	17.43	9.49	7.43
S	0.03	0.27	0.35	0.15	1.33	0.60	0.26	0.49	0.55
Сумма	99.84	99.88	99.69	99.82	99.72	99.55	99.76	99.79	99.70
Sc	21.7	25.2	20.1	5.99	4.82	5.11	5.46	12.5	9.00
V	229	157	163	62.3	43.0	31.9	33.2	98.7	115
Cr	373	455	39.3	51.6	44.8	26.6	46.3	131	118
Ni	146	144	9.56	4.88	24.7	17.3	35.9	37.4	27.2
Cu	10.5	45.4	59.2	14.2	17.3	19.8	7.76	8.27	24.2
Zn	70.5	83.0	136	52.4	33.8	32.6	45.6	47.2	54.1
Ga	16.2	14.8	17.6	19.9	5.92	6.75	6.50	8.48	10.1
Rb	28.2	48.8	42.7	72.6	31.5	33.7	58.7	62.4	52.5
Sr	359	516	645	549	996	3850	789	737	1040
Y	18.7	12.5	15.1	6.23	8.98	11.7	9.60	15.6	16.3
Zr	118	89.1	119	187	60.7	56.5	80.1	74.3	126
Nb	9.27	4.34	6.69	4.30	3.80	4.49	4.90	5.67	7.78
Mo	1.18	0.90	1.17	2.40	0.87	1.22	<0.60	1.10	-
Ba	384	289	583	980	594	1080	661	389	790
La	14.9	12.0	23.5	41.1	13.2	11.6	12.8	15.5	24.3
Ce	34.3	26.8	51.5	79.2	22.8	23.2	24.2	29.0	45.7
Pr	4.27	3.27	6.38	8.49	2.75	2.87	2.84	3.49	5.32
Nd	16.6	13.5	25.6	28.4	10.3	11.5	10.3	13.3	19.2
Sm	3.22	2.63	4.02	3.50	2.11	2.37	2.09	2.97	3.20
Eu	1.28	0.81	1.24	0.92	0.45	0.60	0.49	0.73	1.02
Gd	3.68	2.56	4.31	2.64	1.91	2.26	1.91	2.76	3.27
Tb	0.56	0.40	0.58	0.32	0.27	0.32	0.28	0.48	0.50
Dy	3.48	2.16	2.86	1.29	1.65	1.96	1.77	2.66	2.64
Ho	0.63	0.44	0.55	0.21	0.31	0.39	0.37	0.61	0.54
Er	1.89	1.26	1.50	0.56	0.88	1.03	1.08	1.56	1.54
Tm	0.29	0.17	0.20	0.10	0.10	0.13	0.11	0.22	0.25
Yb	1.85	1.13	1.36	0.64	0.77	0.85	0.86	1.30	1.65
Lu	0.28	0.18	0.20	0.12	0.10	0.11	0.13	0.20	0.23
Hf	2.92	2.19	2.60	4.85	1.45	1.53	1.89	2.10	3.44
Ta	0.76	0.34	0.45	0.21	0.29	0.33	0.37	0.49	0.62
Th	5.65	1.97	4.72	8.27	2.71	3.15	3.46	4.01	5.73
U	3.29	0.55	1.30	0.86	2.01	3.65	1.48	1.87	2.25
Pb	7.79	8.90	16.3	12.3	7.52	9.67	6.51	10.3	12.5

Примечания. Содержания петрогенных элементов приведены в мас. %, малых элементов — в ppm.

европиевые аномалии ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.67\text{--}0.96$), что сближает их с палеопротерозойскими и неoarхейскими граувакками (Condie, 1993). От PAAS мраморы и карбонатно-силикатные породы донской серии отличаются меньшей суммой РЗЭ. Отношение $(\text{La}/\text{Yb})_N$ изменяется в интервале 8.0–11.6, сумма РЗЭ 57–75 ppm, что сопоставимо с суммой РЗЭ в верхней континентальной коре (ВКК). По содержаниям LILE и HFSE карбонатные породы близки к верхней континентальной коре (ВКК) (рис. 5), однако деплетированы Th и Ti в мраморах и обогащены Sr в обоих типах пород.

РЕЗУЛЬТАТЫ U-Pb ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ И Lu-Hf ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЦИРКОНА

Для геохронологических исследований были отобраны две пробы (табл. 2): (1) директивные и полосчатые гнейсы из стратотипического разреза вне зоны влияния гранитных батолитов павловского комплекса (рис. 3, скв. 6391, глубина 282–298 м) и (2) массивные амфиболиты из крупного ксенолита среди Павловского гранитоидного батолита (рис. 3, скв. 0157, глубина 231.1–242.7 м).

Цирконы в пробе 6391/282–298 представлены полупрозрачными идиоморфными и ксеноморфными кристаллами и их обломками призматического

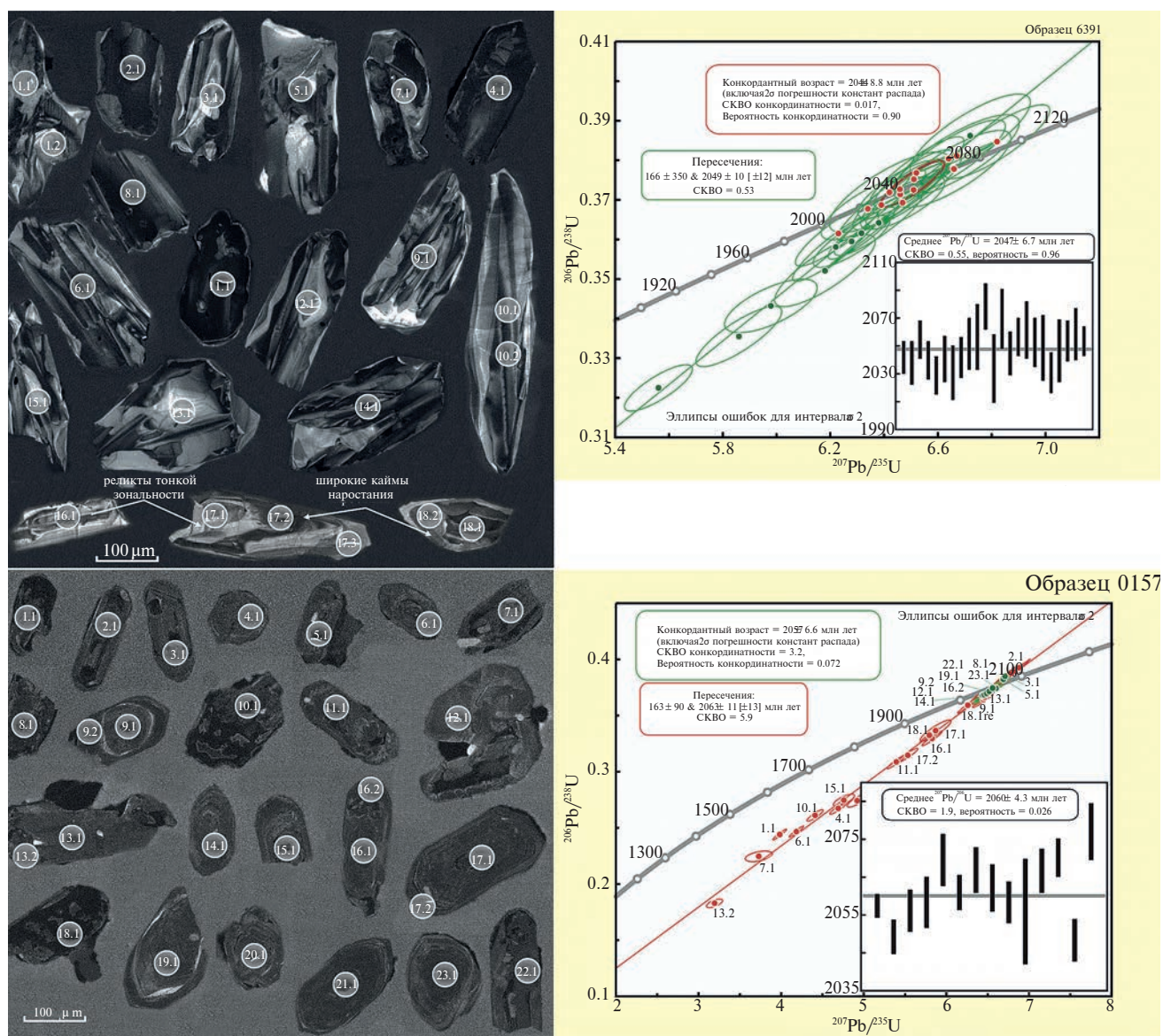


Рис. 7. Микрофотографии зерен циркона в режиме катодолуминесценции и диаграммы с конкордией для циркона из амфиболита и гнейса донской серии (пробы 0157/231–243 и 6391/282–288). Номера участков измерений соответствуют результатам измерений в табл. 2.

Таблица 2. Результаты U-Pb (SHRIMP-II) геохронологических исследований цирконов из пород донской серии

Точка	²⁰⁶ Pb _c , %	U, ppm	Th, ppm	²³² Th/ ²³⁸ U	²⁰⁶ Pb*, ppm	(1) Age ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U, Ma	±	(1) Age ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb, Ma	±	D, %	(1) ²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb*	±, %	(1) ²⁰⁷ Pb*/ ²⁰⁶ Pb*	±, %	(1) ²⁰⁷ Pb*/ ²³⁵ U	±, %	(1) ²⁰⁶ Pb*/ ²³⁸ U	±, %	Rho
гнейсы (скв. 6391, глубина 282–298 м, 50.80314 с.ш., 39.23778 в.д.)																			
12.1	0.07	59	9	0.15	19.6	2105	±32	2046	23	-3	2.589	1.8	0.1262	1.30	6.720	2.2	0.3862	1.8	0.804
10.1	0.10	91	20	0.23	29.8	2078	±31	2051	19	-1	2.629	1.7	0.1266	1.10	6.640	2.1	0.3804	1.7	0.844
13.1	0.00	50	7	0.15	16.5	2081	±33	2056	24	-1	2.624	1.8	0.1270	1.40	6.670	2.3	0.3811	1.8	0.799
8.1	0.03	128	155	1.25	41.6	2061	±28	2037	16	-1	2.654	1.6	0.1256	0.89	6.520	1.8	0.3768	1.6	0.875
1.1	0.13	106	34	0.33	35.1	2098	±29	2078	17	-1	2.599	1.6	0.1285	0.99	6.820	1.9	0.3847	1.6	0.853
5.1	0.16	56	8	0.14	18.0	2038	±31	2033	25	0	2.689	1.8	0.1253	1.40	6.420	2.3	0.3719	1.8	0.782
3.1	0.26	115	28	0.25	37.5	2066	±30	2069	22	0	2.647	1.7	0.1279	1.30	6.660	2.1	0.3778	1.7	0.801
9.1	0.07	165	94	0.59	52.6	2036	±27	2044	16	0	2.693	1.6	0.1261	0.89	6.460	1.8	0.3714	1.6	0.870
2.1	0.01	149	295	2.04	47.8	2041	±28	2054	14	1	2.685	1.6	0.1268	0.80	6.510	1.8	0.3725	1.6	0.893
11.1	0.09	234	289	1.28	74.2	2023	±27	2039	12	1	2.712	1.6	0.1257	0.69	6.390	1.7	0.3687	1.6	0.915
7.1	0.62	597	614	1.06	186	1989	±25	2028	14	2	2.766	1.5	0.1250	0.77	6.230	1.7	0.3615	1.5	0.888
15.1	0.16	261	55	0.22	81.8	2002	±26	2056	14	3	2.745	1.5	0.1270	0.77	6.380	1.7	0.3642	1.5	0.893
4.1	0.03	204	100	0.51	62.7	1973	±27	2041	12	3	2.793	1.6	0.1259	0.70	6.220	1.7	0.3581	1.6	0.913
14.1	0.09	85	41	0.50	25.8	1944	±28	2061	21	6	2.840	1.7	0.1273	1.20	6.180	2.0	0.3521	1.7	0.817
6.1	0.21	224	107	0.49	64.7	1865	±25	2052	18	10	2.981	1.5	0.1267	1.00	5.860	1.8	0.3355	1.5	0.828
1.2	0.49	101	50	0.51	30.0	1902	±21	2048	24	8	2.914	1.3	0.1263	1.40	5.980	1.9	0.3432	1.3	0.683
10.2	0.20	161	166	1.07	51.9	2054	±22	2041	15	-1	2.665	1.3	0.1259	0.85	6.512	1.5	0.3752	1.3	0.827
16.1	0.27	202	271	1.39	62.4	1980	±21	2053	15	4	2.782	1.2	0.1267	0.84	6.280	1.5	0.3595	1.2	0.823
17.1	0.28	135	21	0.16	43.0	2026	±21	2058	19	2	2.708	1.2	0.1271	1.10	6.470	1.6	0.3693	1.2	0.759
17.2	0.27	181	171	0.98	50.2	1802	±19	2030	15	13	3.101	1.2	0.1251	0.85	5.562	1.5	0.3225	1.2	0.813
17.3	0.17	111	13	0.12	35.6	2042	±22	2040	17	0	2.683	1.3	0.1258	0.94	6.460	1.6	0.3727	1.3	0.802
18.1	0.13	284	74	0.27	88.2	1990	±20	2053	11	3	2.766	1.2	0.1267	0.60	6.317	1.3	0.3616	1.2	0.891
18.2	0.19	97	11	0.11	30.7	2018	±24	2030	20	1	2.720	1.4	0.1251	1.20	6.340	1.8	0.3677	1.4	0.766
мегаксеролит амфиболита (скв. 0157, глубина 231.1–242.7 м, 49.919791 с.ш., 40.453098 в.д.)																			
2.1	0.02	3753	4234	1.17	1270	2135	29	2057.5	3.2	-4	2.547	1.6	0.1271	0.18	6.880	1.6	0.3926	1.6	0.994
3.1	0.03	2416	1801	0.77	800	2100	31	2049.3	4.6	-2	2.597	1.8	0.1265	0.26	6.710	1.8	0.3851	1.8	0.989
5.1	0.02	1288	240	0.19	423	2087	29	2056.2	5.6	-1	2.616	1.6	0.1270	0.32	6.690	1.6	0.3823	1.6	0.981
8.1	0.02	1179	59	0.05	379	2051	28	2058.4	6.8	0	2.670	1.6	0.1271	0.39	6.560	1.7	0.3745	1.6	0.973
23.1	0.04	783	468	0.62	252	2049	29	2069.6	6.9	1	2.672	1.6	0.1279	0.39	6.600	1.7	0.3743	1.6	0.972
22.1	0.02	1793	1645	0.95	572	2037	28	2061.0	4.7	1	2.691	1.6	0.1273	0.27	6.520	1.6	0.3716	1.6	0.986
19.1	0.03	1108	565	0.53	355	2043	28	2066.9	6.1	1	2.682	1.6	0.1277	0.35	6.570	1.7	0.3728	1.6	0.978
16.2	—	1035	822	0.82	329	2028	28	2062.2	6.3	2	2.705	1.6	0.1274	0.35	6.490	1.7	0.3697	1.6	0.977

Таблица 2. Окончание

Точка	$^{206}\text{Pb}_c$, %	U, ppm	Th, ppm	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}^*$, ppm	(1) Age $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ Ma	$\pm$	(1) Age $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Ma	$\pm$	D, %	(1) $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}^*$	$\pm$, %	(1) $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$	$\pm$, %	(1) $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$	$\pm$, %	(1) $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$	$\pm$, %	Rho
9.2	0.02	1293	636	0.51	409	2022	28	2058.4	5.6	2	2.714	1.6	0.1271	0.32	6.460	1.6	0.3685	1.6	0.981
12.1	0.04	272	16	0.06	86	2020	29	2056.0	14	2	2.718	1.7	0.1269	0.78	6.440	1.9	0.3680	1.7	0.908
14.1	0.05	1107	769	0.72	352	2028	28	2066.7	5.9	2	2.704	1.6	0.1277	0.33	6.510	1.7	0.3698	1.6	0.979
13.1	0.02	1586	1432	0.93	499	2012	28	2070.2	5.1	3	2.731	1.6	0.1280	0.29	6.460	1.6	0.3662	1.6	0.984
18.1re	0.16	1600	1226	0.79	495	1978	27	2048.4	5.7	4	2.784	1.6	0.1264	0.32	6.260	1.6	0.3592	1.6	0.980
9.1	0.12	809	716	0.91	254	2002	28	2077.1	7.6	4	2.746	1.6	0.1285	0.43	6.450	1.7	0.3642	1.6	0.966
17.1	0.03	2737	1692	0.64	792	1870	38	2050.0	21	10	2.971	2.3	0.1265	1.20	5.870	2.6	0.3366	2.3	0.889
18.1	0.08	1923	293	0.16	550	1851	26	2047.9	4.9	11	3.007	1.6	0.1264	0.28	5.794	1.6	0.3325	1.6	0.986
16.1	0.01	616	263	0.44	174	1836	26	2073.8	8.2	13	3.034	1.6	0.1282	0.46	5.827	1.7	0.3296	1.6	0.962
17.2	0.14	475	113	0.25	129	1764	25	2064.0	11	17	3.178	1.6	0.1275	0.63	5.533	1.8	0.3147	1.6	0.935
11.1	0.32	756	328	0.45	201	1734	25	2052.7	9.3	18	3.239	1.6	0.1267	0.53	5.394	1.7	0.3087	1.6	0.952
15.1	2.13	1129	912	0.84	272	1565	23	2037.0	25	30	3.641	1.6	0.1256	1.40	4.760	2.2	0.2747	1.6	0.751
10.1	0.17	1544	676	0.45	347	1495	21	1994.0	14	33	3.830	1.6	0.1225	0.81	4.411	1.8	0.2611	1.6	0.894
4.1	0.79	1527	1387	0.94	354	1528	22	2060.0	12	35	3.739	1.6	0.1273	0.69	4.692	1.8	0.2674	1.6	0.920
1.1	0.33	1605	350	0.23	338	1408	20	1931.1	8.3	37	4.096	1.6	0.1183	0.46	3.983	1.7	0.2441	1.6	0.961
6.1	0.76	1339	1316	1.02	286	1422	21	2000.5	9.1	41	4.053	1.6	0.1230	0.51	4.185	1.7	0.2467	1.6	0.953
13.2	1.47	441	249	0.58	70.3	1083	16	2053.0	34	90	5.469	1.7	0.1267	1.90	3.195	2.5	0.1829	1.7	0.649
20.1	2.96	575	363	0.65	140	1562	23	2098.0	21	34	3.646	1.7	0.1300	1.20	4.920	2	0.2742	1.7	0.810
7.1	1.18	1847	1249	0.70	361	1306	20	1961.0	57	50	4.451	1.7	0.1203	3.20	3.730	3.6	0.2247	1.7	0.457
21.1	0.13	684	160	0.24	266	2408	33	2587.0	7.8	7	2.209	1.6	0.1730	0.47	10.800	1.7	0.4528	1.60	0.961

Примечания. Ошибки $\pm 1\sigma$; Pb, и Pb* обозначают общую и радиогенную части соответственно. (1) Поправка для обычного свинца сделана с использованием отношения $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. D, % дискордантность = $100 \times [(\text{возраст } ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}) / (\text{возраст } ^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}) - 1]$. Rho — корреляция ошибок для отношений $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ — $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$.

Таблица 3. Lu-Hf данные по цирконам из пород донской серии

Точка	Age (Ma)	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	2SE	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	2SE	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2SE	$^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2SE	$\epsilon_{\text{Hf}}(0)$	2SD	$\epsilon_{\text{Hf}}(t)$	2SD	t_{DM}	2SD	t_{DM}^{C}	2SD
мегаэксенолит амфиболита (скв. 0157, глубина 231.1–242.7 м)																	
2.1	2058	0.116531	0.005526	0.004100	0.000077	0.281515	0.000077	1.467328	0.000185	-44.5	2.7	-4.1	2.7	2640	113	3005	184
8.1	2058	0.009083	0.000683	0.000421	0.000043	0.281541	0.000043	1.467315	0.000106	-43.5	1.5	1.8	1.5	2361	58	2553	94
9.1	2077	0.021837	0.000520	0.000897	0.000043	0.281481	0.000043	1.467136	0.000090	-45.7	1.5	-0.5	1.5	2468	58	2716	95
9.2	2058	0.030515	0.001075	0.001125	0.000040	0.281535	0.000040	1.467507	0.000137	-43.7	1.4	0.7	1.4	2408	54	2630	88
12.1	2056	0.004992	0.000192	0.000207	0.000031	0.281538	0.000031	1.467260	0.000066	-43.6	1.1	2.2	1.1	2341	40	2522	66
13.1	2070	0.137529	0.001181	0.004919	0.000064	0.281723	0.000064	1.467221	0.000127	-37.1	2.3	2.5	2.3	2377	98	2571	159
14.1	2067	0.021583	0.000518	0.000810	0.000044	0.281505	0.000044	1.467403	0.000086	-44.8	1.6	-0.3	1.5	2452	58	2695	95
16.2	2062	0.044495	0.000835	0.001736	0.000098	0.281570	0.000098	1.467356	0.000202	-42.5	3.4	1.6	3.4	2382	133	2584	217
18.1re	2048	0.099221	0.001735	0.003551	0.000064	0.281561	0.000064	1.467120	0.000129	-42.8	2.2	-2.0	2.2	2533	93	2840	151
19.1	2067	0.015066	0.000289	0.000551	0.000058	0.281371	0.000058	1.467506	0.000132	-49.6	2.0	-4.1	2.0	2595	77	2929	125
гнейсы (скв. 6391, глубина 282–298 м)																	
1.1	2078	0.017061	0.002277	0.000450	0.000095	0.281440	0.000095	1.467392	0.000190	-47.1	3.3	-1.3	3.4	2492	127	2754	208
2.1	2054	0.063656	0.000406	0.001529	0.000088	0.281461	0.000088	1.467295	0.000158	-46.4	3.1	-2.5	3.1	2532	122	2835	200
3.1	2069	0.046815	0.002387	0.001145	0.000073	0.281584	0.000073	1.467112	0.000120	-42.0	2.6	2.7	2.6	2338	100	2508	163
4.1	2041	0.043337	0.002013	0.001116	0.000079	0.281619	0.000079	1.467283	0.000150	-40.8	2.8	3.3	2.8	2291	109	2448	178
5.1	2033	0.013361	0.000803	0.000400	0.000098	0.281477	0.000098	1.467535	0.000230	-45.8	3.4	-1.3	3.4	2453	130	2718	213
6.1	2052	0.014042	0.000207	0.000411	0.000080	0.281482	0.000080	1.467450	0.000157	-45.6	2.8	-0.5	2.9	2442	108	2689	177
12.1	2046	0.008808	0.001010	0.000273	0.000088	0.281350	0.000088	1.467019	0.000168	-50.3	3.1	-4.3	3.2	2577	119	2913	194
13.1	2056	0.024149	0.001377	0.000624	0.000076	0.281405	0.000076	1.467227	0.000148	-48.4	2.7	-3.2	2.7	2548	103	2859	169

Примечания. $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ — рассчитано с использованием значений $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}=0.0332$ и $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}=0.282772$; t_{DM} — модельный возраст источника, рассчитанный с учетом выплавки магмы из деплетированной мантии с использованием $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.28325$ и $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0.0384$; t_{DM}^{C} — модельный возраст источника, рассчитанный по двухстадийной модели с использованием $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0.015$, основанной на выплавке магмы из средней континентальной коры, образованной из деплетированной мантии.

и иногда удлинено призматического габитуса. В центральных частях зерен редко наблюдаются реликты тонкой концентрической зональности (рис. 7). Эти участки небольшого размера до 35 мкм шириной, как правило, трещиноватые, обрастают широкими каймами циркона светло-серого, серого и почти черного цвета в катодолюминесценции. Для большинства зерен характерны неоднородные участки то светлой, то темной окраски на светло-сером фоне, затрагивающие как кристаллы целиком (несколько почти полностью темных зерен), так и их отдельные части. Несмотря на морфологические различия, аналитические данные по цирконам достаточно однородны и укладываются в один временной интервал. Результаты изотопных исследований позволили оценить дисконкордантный возраст 2049 ± 10 млн лет (рис. 7) по всем 23 точкам и конкордантный возраст 2044 ± 9 млн лет по 14 точкам с низкой дисконкордантностью ($D \leq 2$). Эти значения хорошо согласуются со средневзвешенным $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возрастом 2047 ± 7 млн лет.

Цирконы в пробе 0157/231.1–242.7 представлены полупрозрачными идиоморфными кристаллами и их обломками призматического и изометричного габитуса. В них наблюдается пятнистая и тонкая зональность. Характерны неоднородные участки темной окраски на светло-сером фоне, затрагивающие как кристаллы целиком, так и их отдельные части. В некоторых кристаллах по тонкой светлой оторочке выделяются ядерные зоны. На изображениях в отраженных электронах в цирконе, за редким исключением, наблюдается сильная трещиноватость и зоны перекристаллизации, которые охватывают как весь кристалл, так и предшествующие узкие зоны концентрического роста. Аналитические данные по цирконам достаточно однородны и 27 точек образуют дискордию на графике с конкордией, за исключением одного ядра (рис. 7). Конкордантный возраст равен 2057 ± 7 млн лет по 10 точкам. Средневзвешенный $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраст по 14 зернам составил 2060 ± 4 млн лет. Одно зерно в ядерной части имеет $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ архейский возраст.

Результаты исследований изотопного состава гафния в цирконах приведены в табл. 3. Величины $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ в гнейсах-амфиболитах изменяются от -4.3 до 3.3 . Модельный возраст источника по DM составил $2290\text{--}2640$ млн лет.

Sm-Nd ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА ПОРОД

В настоящей статье приведены новые изотопные данные (табл. 4 и рис. 8) для пород донской серии. Исследованные гнейсы, амфиболиты, мрамор и карбонатно-силикатная порода имеют радиогенный изотопный состав Nd и характеризуются узкими вариациями величин $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ от -1.2 до $+3.4$ (рассчитаны на возраст 2200 млн лет) и Nd-модельными возрастными $t_{\text{Nd}}(\text{DM})$ от 2180 до 2550 млн лет.

Общая изохронная зависимость фигуративных точек по породам (табл. 4) в $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} - ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ координатах, отвечает возрасту 2186 ± 45 млн лет. Данные Sm-Nd-исследований (Шипанский и др., 2007) гнейсо-гранитоидов, в свете новых данных о геологии региона, относятся к павловскому комплексу Донского террейна, а не донской серии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Возраст

Архейский возраст донской серии в существующей легенде Центрально-Европейской серии листов не согласуется с новыми Sm-Nd данными. Как метаосадки, так и метавулканы донской серии имеют палеопротерозойский модельный возраст (табл. 4). Это свидетельствует о том, что метаосадки образовались из палеопротерозойских источников, а расплавы вулканических пород произошли из палеопротерозойского ювенильного мантийного источника. В цирконах, согласно Lu-Hf изотопии, также не обнаружено архейских значений модельного возраста (табл. 3). Оцененные по циркону возрасты из двух проб (2047 ± 7 и 2060 ± 4 млн лет), вероятно, не отражают ни время накопления туфов, ни время извержения вулканитов, так как они очень близки по возрасту или моложе прорывающих их гранитоидов павловского комплекса с возрастом 2063–2077 млн лет (Бибикова и др., 2009; Terentiev et al., 2020). Глубина становления павловских магм в верхней коре оценена по составам амфиболов и находится в интервале 7.5–12 км (Терентьев, Савко, 2017). Если использовать эту оценку, то погружение вулканогенных и осадочных пород донской серии до глубин более 7.5 км становится невозможным, так как на это требуется несколько десятков миллионов лет.

Пятнистое строение цирконов пробы 6391/282–298 вне зоны влияния павловских гранитоидов характерно для метаморфических цирконов (Corfu et al., 2003). Считается, что породы донской серии метаморфизованы в условиях не ниже амфиболитовой фации (Савко, Скрыбин, 1999; Терентьев, 2018), которая может обеспечить метаморфическую перекристаллизацию циркона (Rubatto, 2017). Возраст метаморфизма в Донском террейне по монациту и титаниту (Savko et al., 2018) составляет около 2072 ± 7 млн лет, что с учетом погрешностей не совпадает с возрастом циркона 2047 ± 7 млн лет. Тем не менее, результаты U-Pb датирования циркона в пробе 6391/282–298 по пятнистым кристаллам с хорошо видимыми признаками перекристаллизации на BSE-изображениях отражают возраст метаморфизма гнейсов. Препятствием для такой интерпретации служит слишком высокое отношение Th/U в цирконах (более 0.1), что считается характерным для магматического циркона (например, Kelsey, Hand, 2015; Rubatto, 2017). Однако,

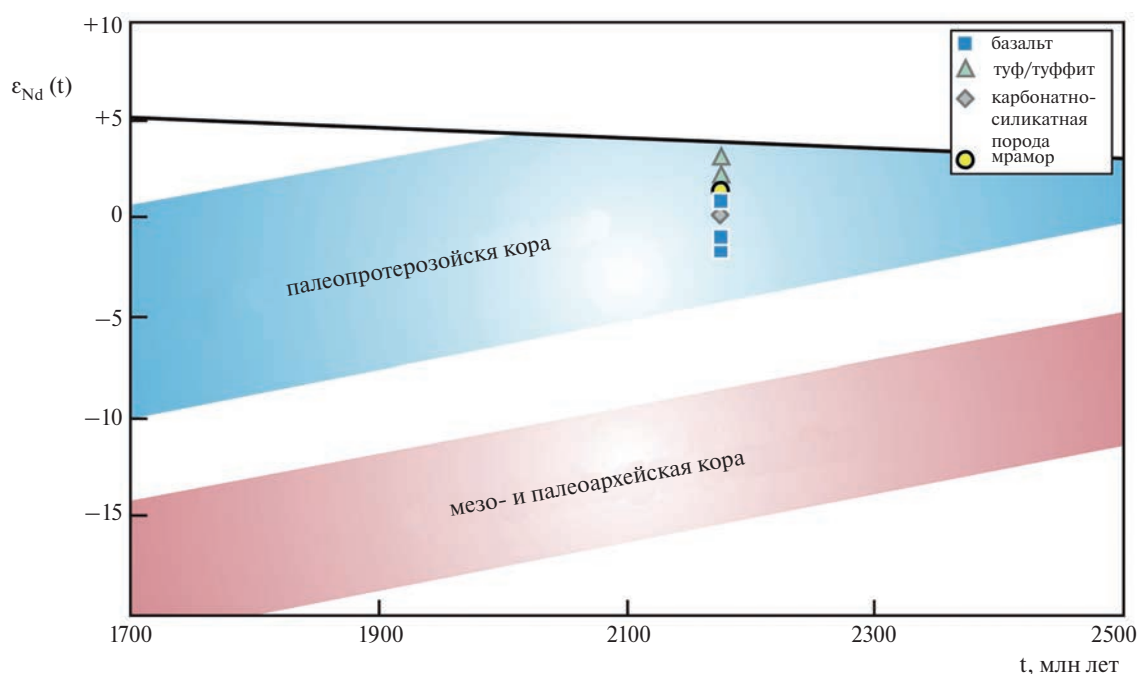


Рис. 8. Диаграмма $\epsilon_{Nd}(t)$ – Возраст для пород донской серии. Поля эволюции изотопного состава Nd континентальной коры даны по (Бибикова и др., 2009; Щипанский и др., 2007; Savko et al., 2021; Terentiev et al., 2016, 2017).

Таблица 4. Sm-Nd данные для супракрусталльных пород донской серии

Номер образца	Порода	Sm ppm	Nd ppm	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm$	t^* , млн лет	$\epsilon_{Nd}(t)$	$t_{Nd}(\text{DM})$, млн лет
0157/231.1	амфиболит массивный	5.20	25.28	0.1244	0.511662	4	2200	+1.4	2364
6391/219.0	амфиболит полосчатый	3.46	16.61	0.1259	0.511783	5	2200	+3.4	2181
К-247/2	амфиболит массивный	6.83	37.08	0.1113	0.511372	5	2200	–0.6	2500
6391/343.0	Вт гнейс субмассивный	5.91	32.33	0.1104	0.511326	7	2200	–1.2	2549
К-284/1	Вт гнейс директивный	4.37	33.26	0.0794	0.511063	4	2200	+2.5	2243
6391/436.0	карбонатно-силикатная порода	3.11	15.38	0.1224	0.511584	5	2200	+0.4	2448
6391/322.0	мрамор	2.57	12.61	0.1230	0.511654	6	2200	+1.6	2339

Примечания. t^* — возраст образования.

высокие отношения Th/U (1 и более) в метаморфических цирконах не редкость (Yakymchuk et al., 2018), особенно при высоких температурах и в присутствии флюида или расплава (Rubatto, 2017; Kunz et al., 2018). Метаморфические каймы замещают полностью реликтовые ядра в условиях амфиболитовой фации при температурах 750–780 °C (Kunz et al., 2018), что соответствует пиковым температурам метаморфизма донской серии 780 °C (Терентьев, 2018). Вероятных метаморфических событий, судя по CL-изображениям, два: им отвечают в цирконах изотропные темные участки и пятнистые светлые и светло-серые зоны. Однако по аналитическим

данным эти зоны почти не различимы, можно лишь отметить, что темные участки преимущественно моложе, чем 2050 млн лет ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраст), а светлые зоны древнее этой границы.

Полученный в пробе 0157/231.1–242.7 возраст 2060 ± 4 млн лет по осцилляционно-зональным кристаллам совпадает с возрастом гранитоидного батолита, вмещающего ксенолит. Это подтверждается как близким возрастом кристаллизации павловских гранитоидов, так и многочисленными признаками перекристаллизации циркона. Тем не менее, единственное ядро с архейским возрастом, наряду с 2831 ± 21 и 2979 ± 7 млн лет возрастными

ядер из лискинских гранитоидов и гнейсов Донского террейна (Терентьев, 2016; Лобач-Жученко и др., 2017), свидетельствуют о том, что, по крайней мере, подстилающие или окружающие породы донской серии имеют архейский возраст. Это подтверждает и изотопный состав гранитоидов в Донском террейне, которые характеризуются как архейскими до 2.8 млрд лет, так и протерозойскими Nd-модельными возрастами (Terentiev et al., 2020; Петракова и др., 2024).

Таким образом, вопрос о точном возрасте накопления осадков и вулканитов донской серии остался нерешенным. Основной вывод по изотопным и геохронологическим данным: донская серия, состоящая из вулканогенных и осадочных пород, может подстилаться архейскими породами, содержит архейские детритовые цирконы, но ее возраст не древнее 2300 млн лет.

Тектоническая обстановка

Как упоминалось ранее, тектоническое положение ВДО, и Донского террейна в частности, вызывает разногласия, при этом одни исследователи полагают, что этот ороген представлял собой внутриконтинентальный рифт (Чернышов и др., 1997; Mints et al., 2015), тогда как другие утверждают, что он развился на континентальной окраине (Shchipansky, Bogdanova, 1996; Щипанский и др., 2007). Формирование лосевской серии, нижняя часть которой — это предполагаемый эквивалент донской серии, в системе островная дуга — задуговой бассейн предложено позднее (Terentiev et al., 2017; Terentiev, Santosh, 2020).

Донская серия включает следующие наиболее широко распространенные типы пород: (1) амфиболиты и гнейсы, преимущественно вулканогенной и вулканогенно-осадочной природы; (2) метаморфизированные известняки и мергели (мраморы и карбонатно-силикатные породы). Метатерригенные породы встречаются очень редко, — это гнейсы с примесью глиноземистых минералов и графита. Такая ассоциация пород характерна как для современных активных континентальных окраин, так и для внутриплитных бассейнов. Следует отметить, что среди палеопротерозойских пород Донского террейна встречаются “окна” фундамента архейского Курского блока (Savko et al., 2021), установленные по редким древним (2.6–3.0 млрд лет) ядрам циркона, как из амфиболита, так и из гранитоидов. Таким образом, отложения донской серии формировались рядом и/или на древнем континентальном фундаменте, что также может быть связано с образованием либо в обстановке активной континентальной окраины, либо во внутриплитной обстановке.

Доступные U-Pb данные по циркону для вулканических пород донской серии согласуются с возрастом метаморфизма Волго-Донского орогена

или моделью коллизии континентальных блоков. Модельные возрасты показывают, что вулканизм и седиментация, которые сформировали протолиты донской серии произошли в период около 2.2 млрд лет назад. Эти вулканические и осадочные события сопоставимы с возрастом около 2175 млн лет нижней части лосевской серии, которая примыкает к донской серии с востока (Terentiev et al., 2017).

Большинство изученных пород донской серии имеют ювенильный изотопный состав Nd: положительные или слабо отрицательные значения $\epsilon_{Nd}(t)$ и близкие модельные возрасты 2181–2448 млн лет. Два образца метавулканитов характеризуются отрицательными значениями $\epsilon_{Nd}(t)$ и на 100 млн лет более древними модельными возрастами [$t_{Nd}(DM)$], что, скорее всего, связано с контаминацией материалом континентальной коры. Для цирконов из метавулканитов характерны знакопеременные значения $\epsilon_{Hf}(t)$, в среднем близкие к нулю и схожие модельные возрасты, около 2.4 млрд лет. Эти изотопные характеристики предполагают обогащенный мантийный или смешанный корово-мантийный источник исходных расплавов вулканитов и ювенильный источник для осадков. На рис. 8, показано, что изотопный состав неодима в вулканитах донской серии существенно отличался от изотопного состава деплетированной мантии в момент формирования пород. Их источниками могли являться субдуцирующая океаническая плита, расположенные выше мантийный клин и континентальная кора, что характерно для обстановки активной континентальной окраины. Океаническая плита старше на 100–200 млн лет, чем породы донской серии, если опираться на неодимовые и гафниевые модельные возрасты (табл. 3 и 4).

На нормализованных к примитивной мантии диаграммах микроэлементов вулканические породы донской серии демонстрируют обогащение LILE и LREE, а также отрицательные аномалии Nb-Ta-Ti, подобно вулканическим породам островодужного типа, образовавшимся в результате плавления метасоматизированного мантийного клина (что подтверждают высокие содержания Sr и Ni в основных вулканитах, до 788 и 255 ppm, соответственно). Относительно высокое содержание HFSE и оксидов Fe-Ti в вулканических породах донской серии позволяет предположить, что их расплавы могли возникнуть из мантийного источника с амфиболом в рестите, подобного базальтам окраин континентов. Реститовый амфибол в мантии предполагает, что вулканические породы донской серии произошли из водонасыщенной магмы. Переменные отношения несовместимых элементов Ce/Y (0.5–5.2) при постоянном Zr/Nb (около 20) (Elliott et al., 1997) также позволяют предположить, что формирование вулканических пород Донского террейна произошло в результате значительного притока флюидов. Считается, что повышенные

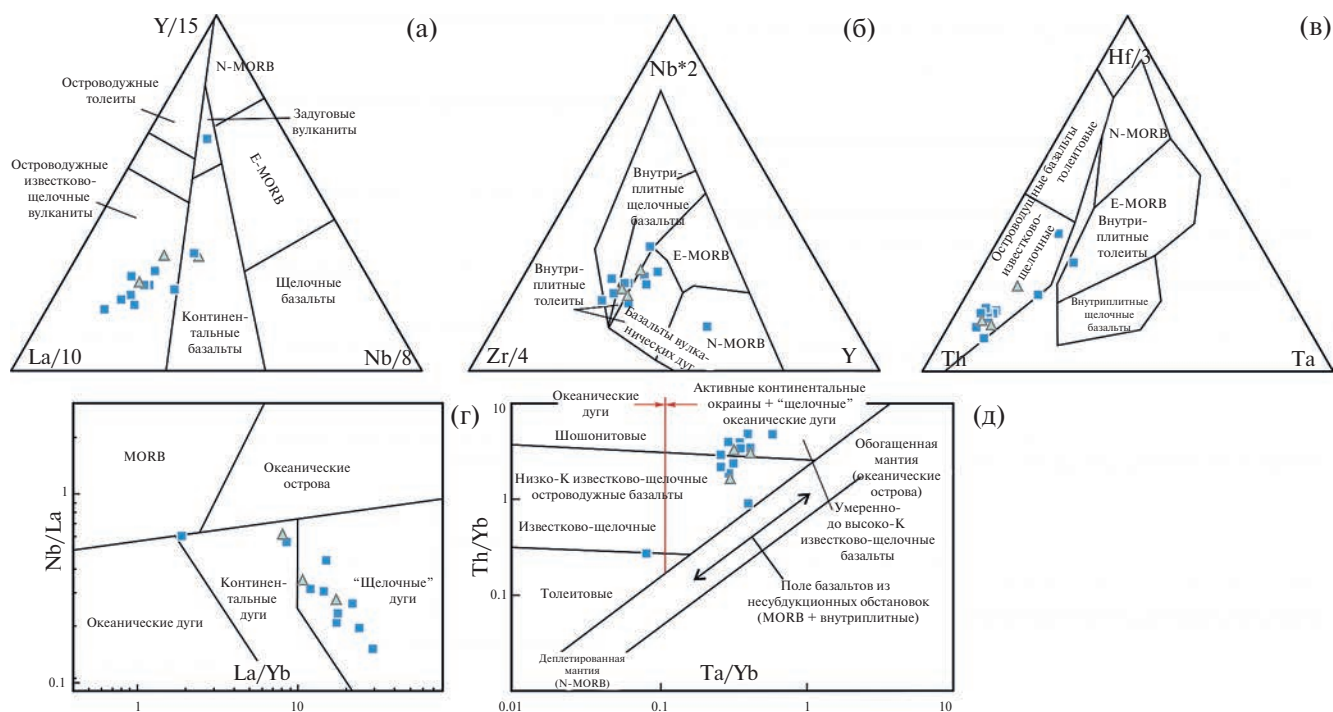


Рис. 9. Дискриминационные диаграммы для амфиболитов донской серии: (а) — (Cabanis et Lecolle, 1989); (б) — (Meschede, 1986); (в) — (Wood, 1980); (г) — (Hollocher et al., 2012); (д) — (Pearce, 1982).

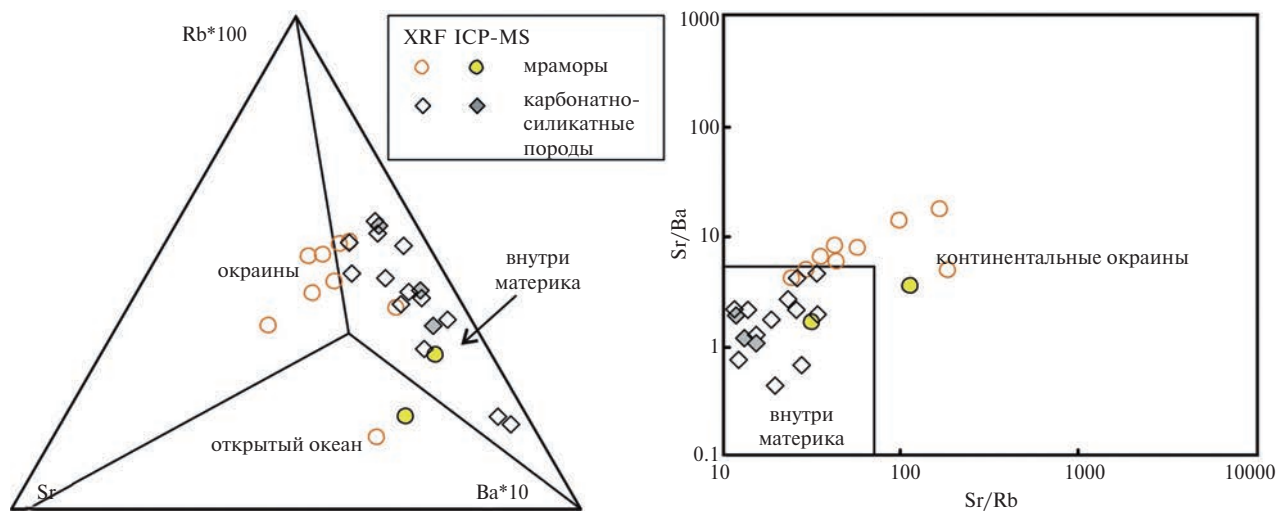


Рис. 10. Дискриминационные диаграммы (Zhang et al., 2017) для карбонатных пород донской серии.

отношения Sr/Nd (чаще всего более 20) при низких отношениях Th/Yb (менше 1) для андезибазальт-андезита отражают привнос флюидов из погружающейся плиты (Woodhead et al., 1998).

На дискриминантных диаграммах большинство вулканических пород донской серии имеют сходство с магматическими дугами на окраинах континентов; немногие образцы демонстрируют родство с внутриплитными породами (рис. 9). Кроме того, в вулканических породах донской серии относительно близковозрастных вулканических пород нижней части лосевской серии (Terentiev

et al., 2017) наблюдается увеличение содержаний K_2O , K_2O/Na_2O , K_2O+Na_2O и $(K_2O+Na_2O)/Al_2O_3$ с востока на запад, что подразумевает субдукцию на запад и согласуется с геологическим распространением вулканических пород донской и лосевской серий. Вулканические породы донской серии в районе исследований и вулканические породы нижней части лосевской серии, примыкающей с востока, имеют сходные комплексы пород. Они сложены в основном базальтами, андезибазальтами и андезитами с небольшим количеством дацитов, которые литологически сходны с ассоциациями

вулканитов в современных дугах на окраинах континентов, но явно отличаются от ассоциаций континентальных рифтов или мантийных плюмов, которые, как правило, бимодальны.

По метасадочным породам также осуществлена попытка оценки геодинамических условий формирования. Использованы дискриминационные диаграммы для известняков различных тектонических обстановок (Zhang et al., 2017). Мы отдаем себе отчет об отсутствии “чистых” мраморов в донской серии, и примесь силикатной составляющей сильно нарушает концентрации редких элементов, однако их соотношения могут остаться постоянными. Мраморы и карбонатно-силикатные породы (по данным ICP-MS и XRF) донской серии попадают в поля континентальных окраин и внутренних частей континентов (рис. 10), что может отражать их промежуточное тектоническое положение. Однако контрастные положительные Eu-аномалии на графиках, нормализованных к постархейским австралийским сланцам, характерные для известняков внутренних частей континентов, отсутствуют в мраморах и карбонатно-силикатных породах донской серии.

Таким образом, мы приходим к выводу, что вулканические породы Донского террейна, скорее всего, образовались в результате плавления метасоматизированной мантии в зоне субдукции на восточной окраине Сарматии. В совокупности имеющиеся петрологические, геохимические и геохронологические данные подтверждают модель дуги на континентальной окраине для формирования вулканических и осадочных пород донской серии. Возможным аналогом донской серии является центральноприазовская серия (в основном это — темрюкская свита) Украинского щита. Она, как правило, изучена в районах распространения архейских пород Приазовского блока и содержит плагиогнейсы биотит-амфиболовые, амфибол-двупироксеновые, двупироксеновые, гранат-биотитовые, графит-биотитовые, биотит-силиманитовые, основные пироксенсодержащие кристаллосланцы, железистые и безрудные кварциты, мраморы и карбонатно-силикатные породы. Возраст детритовых цирконов из слюдистых кварцитов темрюкской свиты варьирует от 3.23 до 2.76 млрд лет (Артеменко и др., 2020), однако Nd-модельный возраст силикатных осадков центральноприазовской серии составил 2.34–2.31 млрд лет (Кузнецов и др., 2017). Корреляция центральноприазовской и донской серий позволяет сделать важный вывод: донская серия может быть обнаружена западнее Донского террейна на архейских породах Сарматии, где она фациально изменится с преимущественно вулканогенной на осадочную — увеличится доля глиноземистых и графитовых гнейсов, кварцитов, уменьшится доля амфиболитов.

Признание Донского террейна как окраинной континентальной дуги важно для реконструкции Восточно-Европейского кратона. Как отмечено во множестве работ (например, Zhao et al., 2003; Johansson, 2014; Terentiev, Santosh, 2020), до окончательной сборки суперконтинента Колумбия, слагающие его блоки претерпели длительное, связанное с субдукцией разрастание вдоль некоторых своих континентальных окраин, образовав ряд аккреционных зон, включая огромный магматический аккреционный пояс возрастом 2.3–2.05 млрд лет (Трансамазонский ороген в Амазонии, Эбурнианский ороген в Западной Африке и ВДО). В этой работе, компиляция наших недавних петрологических, геохимических и геохронологических данных по западной части ВДО, показывает, что на восточной окраине Сарматии существовали две близковременные зоны субдукции — одна с погружением слэба непосредственно под Сарматию (в результате образуется донская серия) и вторая в системе островная дуга — задуговой бассейна (в объеме лосевской серии) с погружением слэба под Лосевскую островную дугу.

ВЫВОДЫ

1. Вулканические породы донской серии изначально представляли собой преимущественно базальты, андезибазальты и андезиты с небольшим количеством дацитов, их туфы, которые литологически сходны с породными ассоциациями дуг окраин континентов, но отличаются от ассоциаций континентальных рифтов или мантийных плюмов. Осадочные породы представлены мраморами и карбонатно-силикатными породами, которые аналогичны карбонатным осадкам континентальных дуг.
2. По изотопным и геохронологическим данным отложения донской серии могли подстилаться архейскими породами, содержат архейские детритовые цирконы, но возраст ее образования не древнее 2300 млн лет. Фациальным и возрастным аналогом донской серии является темрюкская свита центральноприазовской серии Украинского щита.
3. Изотопный состав гафния в цирконе и неодима в валовых пробах пород донской серии указывают на их ювенильное происхождение. Основным источником расплавов, очевидно, был обогащенный мантийный клин над субдуцирующей океанической плитой возрастом около 2300 млн лет.
4. Геохимия вулканических пород Донского террейна, характерная для вулканитов активных окраин континентов, указывает на наличие палеопротерозойской зоны субдукции вдоль восточной окраины Сарматского сегмента Восточно-Европейской платформы, которая существовала одновременно/близко по времени второй зоне субдукции под внутриокеаническую островную (Лосевскую) дугу.

Авторы выражают благодарность анонимным рецензентам за детальное ознакомление с рукописью и замечания, которые способствовали улучшению статьи, а также научному редактору журнала С. А. Силантьеву.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Артеменко Г. В., Беккер А. Ю., Хоффманн А., Шумлянський Л. В. (2020) LA-ICP-MS U-Pb вік кластогенного циркону з кварцитів темрюцької світи (Новоукраїнське залізорудне родовище Корсацького блоку, Західне Приазов'я). *Геологічний журнал*. (3), 36–46.
- Бердников М. Д., Молотков С. П. (1977) Раннедокембрийский гранитоидный комплекс юго-востока ВКМ. *Вопросы геологии и металлогении докембрия ВКМ*. Воронеж, 14–20.
- Бибикова Е. В., Богданова С. В., Постников А. В., Попова Л. П., Кирнозова Т. И., Фугзан М. М., Глушенко В. В. (2009) Зона сочленения Сарматии и Волго-Уралии: изотопно-геохронологическая характеристика супракрустальных пород и гранитоидов. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. 17 (6), 3–16.
- Буш, А.А., Ермаков, Л.Н., Уйманова, Л.Н. (2000) Геодинамическая модель формирования позднейархейских, раннепротерозойских структур Воронежского массива. *Геотектоника*, (4), 14–24.
- Епифанов Б. П. (1959) Вопросы стратиграфии докембрия Курско-Воронежской антеклизы. *Материалы по геологии и полезным ископаемым центральных районов Европейской части СССР, Вып. 2. Курская магнитная аномалия*. Калужское книжное изд-во, 28–52.
- Кузнецов А. Б., Лобач-Жученко С. Б., Каулина, Т. В. Константинова Г. В. (2017) Палеопротерозойский возраст карбонатных пород и трондьемитов центральноприазовской серии: Sr-изотопная хемотратиграфия и U-Pb-геохронология. *ДАН*. 484 (6), 725–728.
- Лебедев И. П. (1998). К вопросу о геологической природе глубинных неоднородностей земной коры Воронежского кристаллического массива и истории их формирования в раннем докембрии. *Вопросы теории и практики геологической интерпретации гравитационных, магнитных и электрических полей*. Труды международной конференции, Воронеж, 308–314.
- Лобач-Жученко С. Б., Рыборак М. В., Салтыкова Т. Е., Сергеев С. А., Лохов К. И., Боброва Е. М., Сукач В. В., Скублов С. Г., Бережная Н. Г., Альбеков А. Ю. (2017) Формирование континентальной коры Сарматии в архее. *Геология и геофизика*. 58 (12), 1886–1914.
- Петракова М. Е., Терентьев Р. А., Юрченко А. В., Савко К. А. (2022) Геохимия и геохронология палеопротерозойских кварцевых монцогаббро-монцодiorит-гранодиоритов плутона Потудань (Волго-Донской ороген). *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*. 67 (1), 74–96.
- Петракова М. Е., Кузнецов А. Б., Балтыбаев Ш. К., Саватенков В. М., Терентьев Р. А., Савко К. А. (2024) Источники расплавов и условия образования гранитоидов Хохольско-Репьевского батолита Волго-Донского орогена Восточно-Европейского кратона. *Геохимия*. 69 (5), 437–460.
- Петров, Б.М., Чернышев Н. М. (1998) Корреляционная схема стратиграфии и магматизма раннего докембрия Воронежского кристаллического массива. МПР РФ, Центрgeo.
- Полищук В. Д., Голивкин Н. И., Зайцев О. С., Клагин Б. Д., Полищук В. И., Павловский В. И., Краусовицкая Р. С. Геология, гидрогеология и железные руды бассейна Курской магнитной аномалии. Том 1. Геология. Книга первая. Докембрий. М. Недра, 1970, 440 с.
- Савко К. А., Скрыбин В. Ю. (1999) Петрология форстерит-клиногумитовых мраморов Воронежского кристаллического массива. *Геология и геофизика*. 40 (4), 592–605.
- Терентьев Р. А. (2005) Раннепротерозойский палеобассейн Лосевской шовной зоны, Воронежский кристаллический массив. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*, (1), 81–94.
- Терентьев Р. А. (2016) Петрография и геохронология гранитов Лискинского плутона Воронежского кристаллического массива. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*, (3), 43–52.
- Терентьев Р. А. (2018) Геология донской серии докембрия Воронежского кристаллического массива. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*, (2), 5–19.
- Терентьев Р. А., Савко К. А. (2017) Минеральная термобарометрия и геохимия палеопротерозойских магнезиально-калиевых гранитоидов Павловского плутона, Восточно-Европейский кратон. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*, (3), 34–45.
- Чернышов Н. М., Ненахов В. М., Лебедев И. П., Стрик Ю. Н. (1997) Геодинамическая модель формирования Воронежского кристаллического массива. *Геотектоника*, (3), 21–31.
- Щипанский А. А., Самсонов А. В., Петрова А. Ю., Ларионова Ю. О. (2007) Геодинамика восточной окраины Сарматии в палеопротерозое. *Геотектоника*. (1), 43–70.
- Black L. P., Gulson B. L. (1978) The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory. *J. Austral. Geol. Geophys.* 3, 227–232.
- Bogdanova S. V., Gorbatshev R., Garetsky R. G. (2005) East European Craton. In: Selley R., Cocks R., Plimer I. (Eds.), *Encyclopedia of Geology*, Elsevier, Amsterdam, 2, 34–49.
- Cabanis B. et Lecolle M. (1989) Le diagramme La/10-Y/15-Nb/8: un outil pour la discrimination des séries volcaniques et la mise en évidence des processus de

- mélange et/ou de contamination crustale. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. **313**, 2023–2029.
- Condie K. C. (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.* **104**, 1–37.
- Corfu F., Hanchar J. M., Hoskin P. W. O., Kinny P. (2003) Atlas of zircon textures. In: Hanchar J. M., Hoskin P. W. O. (eds) *Zircon. Rev. Mineral. Geochem.* **53**, 469–500.
- Elliott T., Plank T., Zindler A., White W., Bourdon B. (1997) Element transport from slab to volcanic front at the Mariana arc. *J. Geophys. Res.* **102**, 14991–15019.
- Frost B. R. and Frost C. D. (2008) A geochemical classification for feldspathic igneous rocks. *J. Petrol.* **49**, 1955–1969.
- Giovanardi T., Lugli F. (2017) The Hf-INATOR: a free data reduction spreads heet for Lu/Hf isotope analysis. *Earth Sci. Informat.* **10**, 517–523.
- Goldstein S. J. and Jacobsen S. B. (1988) Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **87**, 249–265.
- Hollocher K., Robinson P., Walsh E., Roberts D. (2012) Geochemistry of amphibolite-facies volcanics and gabbros of the Støren Nappe in extensions west and southwest of Trondheim, Western Gneiss Region, Norway: a key to correlations and paleotectonic settings. *Am. J. Sci.* **312**, 357–416.
- Irvine T. N. and Baragar W. R. A. (1971) A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can. J. Earth Sci.* **8**, 523–548.
- Jackson S. E., Norman J. P., William L. G., Belousova E. A. (2004) The application of laser ablation -inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chem. Geol.* **211**, 47–69.
- Jacobsen S. B., Wasserburg G. J. (1984) Sm-Nd evolution of chondrites and achondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**, 137–150.
- Johansson Å. (2014) From Rodinia to Gondwana with the 'SAMBA' model — A distant view from Baltica towards Amazonia and beyond. *Precambrian Res.* **244**, 226–235.
- Kelsey D. E. and Hand M. (2015) On ultrahigh temperature crustal metamorphism: Phase equilibria, trace element thermometry, bulk composition, heat sources, timescales and tectonic settings. *Geosci. Front.* **6**, 311–356.
- Kunz B. E., Regis D., Engi M. (2018) Zircon ages in granulite facies rocks: decoupling from geochemistry above 850 °C. *Contrib. Mineral. Petrol.* **173**, 1–26.
- Larionov A. N., Andreichev V. A., Gee D. G. (2004) The Vendian alkaline igneous suite Northern Timan: zircon ages of gabbros and syenites. In: Gee, D. G., Pease, V. (eds.) *The Neoproterozoic Timanide Orogen of Eastern Baltica. Geological Society, London, Memoirs* **30**, 69–74.
- LeBas M. J., LeMaitre R. W., Streckeisen A., Zanettin B. (1986) A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J. Petrol.* **27**, 745–750.
- Ludwig K. R. (2008) Isoplot / Ex ver. 3.6. Berkeley Geochronology Center. Special Publication, **4**, 77 p.
- Meschede M. (1986) A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chem. Geol.* **56**, 207–218.
- Mints M. V., Dokukina K. A., Konilov A. N., Philippova I. B., Zlobin V. L., Babayants P. S., Belousova E. A., Blokh Y. I., Bogina M. M., Bush W. A., Dokukin P. A., Kaulina T. V., Natapov L. M., Piip V. B., Stupak V. M., Suleimanov A. K., Trusov A. A., Van K. V., Zamozhniaya N. G. (2015) East European Craton: Early Precambrian History and 3D Models of Deep Crustal Structure. *Geol. Soc. Am. Spec.*, **510**. DOI: <https://doi.org/10.1130/SPE510>
- Ohta T., Arai H. (2007) Statistical empirical index of chemical weathering in igneous rocks: a new tool for evaluating the degree of weathering. *Chem. Geol.* **240**, 280–297.
- Pearce J. A. (1982) Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In Thorp R. S., editor, *Andesites: Orogenic Andesites and Related Rocks*: John Wiley and Sons, New York, 525–548.
- Rubatto D. (2017) Zircon: The Metamorphic Mineral. *Rev. Mineral. Geochem.* **83**, 261–295.
- Rudnick R., and Gao S. (2003) Composition of the continental crust. *Treatise Geochemistry* **3**, 1–64.
- Savko K. A., Samsonov A. V., Kotov A. B., Salnikova E. B., Korish E. H., Larionov A. N., Anisimova I. V., Bazikov N. S. (2018) The Early Precambrian metamorphic events in Eastern Sarmatia. *Precambrian Res.* **311**, 1–23.
- Savko K. A., Samsonov A. V., Larionov A. N., Chervyakovskaya M. V., Korish E. H., Larionova Yu. O., Bazikov N. S., Tsybulayev S. V. (2021) A buried Paleoproterozoic core of the Eastern Sarmatia, Kursk block: U-Pb, Lu-Hf and Sm-Nd isotope mapping and paleotectonic application. *Precambrian Res.* **353**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.106021>
- Shaw D. M. (1972) The Origin of the Apsley Gneiss, Ontario. *Can. J. Earth i.* **9** (1), 18–35.
- Shchipansky A. A. and Bogdanova S. V. (1996) The Sarmatian crustal segment: Precambrian correlation between the Voronezh Massif and the Ukrainian Shield across the Dniepr-Donets Aulacoeen. *Tectonophysics* **268**, 109–125.
- Simonen A. (1953) Stratigraphy and sedimentation of the svecofennidic, Early Archean supracrustal rocks in southwestern Finland. *Bull. Geol. Soc. Finland* **160**, 1–64.
- Tarrey J., Dalziel I. W. D., DeWit M. J. (1976) Marginal basin 'Rocas Verdes' complex form S. Chile: A model for Archean greenstone belt formation. In *The Early History of the Earth*. Edited by B. F. Windley. Wiley, London, 131–146.
- Terentiev R. A., Santosh M. (2020) Baltica (East European Craton) and Atlantica (Amazonian and West African Cratons) in the Proterozoic: The pre-Columbia connection. *Earth Sci. Rev.* **210**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103378>

- Terentiev R. A., Savko K. A., Santosh M., Korish E. H., Sarkisyan L. S. (2016) Paleoproterozoic granitoids of the Losevo terrane, East European Craton: age, magma source and tectonic implications. *Precambrian Res.* **287**, 48–72.
- Terentiev R. A., Savko K. A., Santosh M. (2017) Paleoproterozoic evolution of the arc–back–arc system in the East Sarmatian Orogen (East European Craton): zircon SHRIMP geochronology and geochemistry of the Losevo volcanic suite. *Am. J. Sci.* **317** (6), 707–753.
- Terentiev R. A., Savko K. A., Petrakova M. E., Santosh M., Korish E. H. (2020) Paleoproterozoic granitoids of the Don terrane, East-Sarmatian Orogen: age, magma source and tectonic implications. *Precambrian Res.* **346**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105790>
- Winchester J. A. and Floyd P. A. (1977) Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chem. Geol.* **20**, 325–343.
- Wood D. A. (1980) The application of a Th–Hf–Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas on the British Tertiary Volcanic Province. *Earth Plan. Sci. Lett.* **50**, 11–30.
- Woodhead J. D., Eggins S. M., Johnson R. W. (1998) Magma genesis in the New Britain island arc: further insights into melting and mass transfer processes. *J. Petrol.* **39**, 1641–1668.
- Yakymchuk C., Kirkland C. L., Clark C. (2018) Th/U ratios in metamorphic zircon. *J. Metamorph. Geol.* **36**, 715–737.
- Zhao G. C., Sun M., Wilde S. A., Li S. Z. (2003) Assembly, accretion and breakup of the Paleo-Mesoproterozoic Columbia supercontinent: records in the North China Craton. *Gondwana Res.* **6**, 417–434.
- Zhang K.-J., Li Q.-H., Yan L.-L., Zeng L., Lu L., Zhang Y.-X., Hui J., Jin X., Tang X.-C. (2017) Geochemistry of limestones deposited in various plate tectonic settings. *Earth. Sci. Rev.* **167**, 27–46.

GEOCHEMISTRY AND AGE OF PALEOPROTEROZOIC METAVOLCANIC AND METASEDIMENTARY ROCKS OF THE DON TERRANE OF THE VOLGA-DON OROGEN

© 2024 R. A. Terentiev^{a,*}, K. A. Savko^a, E. H. Korish^a, M. V. Chervyakovskaya^b

^aVoronezh State University, Universitetskaya square, 1, Voronezh, 394018 Russia

^bZavaritskii Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Pochtovyi per., 7, Yekaterinburg, 620219 Russia

*e-mail: terentiev@geol.vsu.ru

Received January 10, 2024; revised March 15, 2024; accepted March 24, 2024

The Don terrane, which is extensively reworked by metamorphism and granitoid intrusions, is part of the Volga–Don orogen stretching along the eastern margin of the Sarmatian segment of the East European Craton. The terrane consists of gneiss–granites of the Pavlovsk complex, metavolcanic rocks, ranging from basaltic andesites to dacites (amphibolites and gneisses), and metasedimentary rocks (marbles and calc-silicate rocks) of the Don Group. The volcanic rocks are typically enriched in LILE and LREE and show negative HFSE anomalies, indicating fluid-assisted melting of the mantle wedge in a subduction zone. The Nd isotopic composition ($\epsilon_{\text{Nd}2200} = -1.2$ to $+3.4$, model age 2180–2550 Ma) and Hf isotopic composition ($\epsilon_{\text{Hf}} = -4.3$ to $+3.3$, model age 2290–2640 Ma) indicate an enriched mantle or a mixed crustal–mantle source of the parental melts of the volcanics and a juvenile source for sediments of the Don Group. The U–Pb zircon metamorphic age of the gneisses and amphibolites is 2047 ± 7 Ma, and that of the thermal effect of the granitoid batholith on the host rocks is 2060 ± 4 Ma. According to isotope geochemical and geochronological data, the Don Group is underlain by Archean rocks, contains Archean detrital zircons, but the age of this group is no older than 2300 Ma. A facies and age analogue of the Don Group is the Temryuk Formation of the Central Azov Group of the Ukrainian shield. In the Paleoproterozoic, the eastern margin of Sarmatia was likely a continental arc, which was nearly coeval with the island arc–backarc basin system of the Losevo Group.

Keywords: Voronezh crystalline massif, calc-alkaline mafic rocks, U–Pb age, Sm–Nd isotope age, enriched mantle, subduction

ДВАДЦАТЬ ЧЕТВЕРТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ “ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ПЕТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ”

© 2024 г. А. В. Жариков^а, *, Е. В. Кронрод^б, В. А. Минаев^а

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН),
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

^бИнститут геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия,

*e-mail: vil@igem.ru

Поступила в редакцию 13.03.2024 г.

После доработки 18.03.2024 г.

Принята к публикации 18.03.2024 г.

Заседания очередной двадцать четвертой конференции “Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле”, которая, как и предыдущие, была организована четырьмя институтами РАН: ГЕОХИ, ИФЗ, ИГЕМ и ИЭМ, а также Петрофизической комиссией Межведомственного петрографического комитета состоялись с 25 по 27 сентября 2023 г. в Москве: в ГЕОХИ, ИФЗ и ИГЕМ РАН и 29 сентября в Геофизической обсерватории “Борок” (п. Борок Ярославской области).

184 участника конференции представляли 33 российских научные: ГЕОХИ РАН, ИГЕМ РАН, ИФЗ РАН, ИТПЗ РАН, Государственный геологический музей им. В. И. Вернадского РАН, ИПКОН РАН, ГИН РАН, ИПНГ РАН, ПИН РАН, ИФА РАН, ИКИ РАН — Москва, ИЭМ РАН — Черноголовка, Апрельское отделение ВНИГНИ — Московская область, ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН — Сыктывкар, ИГМ СО РАН, ИВ-МиМГ СО РАН — Новосибирск, Институт биофизики СО РАН — Красноярск, ГИ КНЦ РАН — Апатиты, ИГГД РАН, ВСЕГЕИ — Санкт-Петербург, ГО “БОРОК” ИФЗ РАН — Борок, Ярославская область; учебные: МГУ им. М. В. Ломоносова, НИТУ МИСиС, МГРИ — Москва, Государственный университет “Дубна” — Дубна, КФУ — Казань, СПбПУ им. Петра Великого — Санкт-Петербург, БФУ им. И. Канта — Калининград, ФГБОУ ВО “Тюменский индустриальный университет” — Тюмень, ФГБОУ ВО “ВГУ” — Воронеж, и производственные организации: ООО “Монитор” — Белгород, ООО “ВОРКМИ” — Санкт-Петербург; а также 9 зарубежных: БГУ, Баку — Азербайджан, Могилевский государственный университет продовольствия, Могилев, Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Гомель — Республика Беларусь, Институт геологии им. ак.

А. А. Адышева Киргизской АН, Бишкек — Кыргызстан, “Сатрап ресурсиз”, Канберра — Австралия, “Парс Кани”, Тегеран — Иран, Колледж геологоразведочных работ и технологий, Университет Цзилинь, Чанчунь и Национальные астрономические обсерватории Китайской академии наук, Пекин — Китай.

Программа конференции включала 84 доклада, которые были представлены на заседаниях семи тематических секций. Оргкомитет выпустил сборник материалов конференции, который раздавался участникам. Электронная версия сборника размещена на сайте ИГЕМ РАН (http://www.igem.ru/petrometing_XXV/tbgdocs/sbornik_2023.pdf), а также в РИНЦ (<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=59367264>).

Работа конференции началась 25 сентября в Москве, в ГЕОХИ РАН. Открыл конференцию член Оргкомитета Кронрод В. А., обратившийся к участникам с приветственным словом. На заседаниях 6 секций был представлен 41 доклад.

На секции “Петролого-геофизические подходы построения моделей состава и строения планетарных тел и космохимия” была рассмотрена миграция тел из зоны питания планеты Проксима Центавра (Ипатов С. И., ГЕОХИ РАН), представлены данные об органическом веществе в реологических моделях каменно-ледяной мантии Титана (Дунаева А. Н., Кронрод В. А., Кусков О. Л., ГЕОХИ РАН), модель тектонического расслоения внешней оболочки Марса под влиянием гравитации его спутников (Ильченко В. Л., ГИ КНЦ РАН), результаты масс-спектрометрического исследования испарения расплавов Са–Al–включений хондритов (Шорников С. И., Яковлев О. И., ГЕОХИ РАН), влияние эффективного коэффициента теплопроводности в коре на распределение температуры в мантии Луны (Кронрод Е. В., Кронрод В. А., Кусков О. Л.,

ГЕОХИ РАН), метод термолюминесценции в исследовании метеоритов (Куюнко Н. С., ГЕОХИ РАН), распределение микроэлементного состава среди размерных фракций в энстатитовом ахондрите Песчаное (Лаврентьева З. А., Люль А. Ю. ГЕОХИ РАН), планетарные процессы как причина сильных землетрясений (Сафронов А. Н., ИФА РАН), рудопроявление урана Лицевское и Приозерное (Лицевский урановорудный район Кольского региона) (¹Ильченко В. Л., ²Афанасьева Е. Н., ¹Каулина Т. В., ¹Кашук М. О., ¹ГИ КНЦ РАН, ²ВСЕГЕИ), предложено новое физическое объяснение феномена “истинного полярного блуждания (True Polar Wander)” (Баренбаум А. А., ИПНГ РАН), а также рассмотрены реголит и плазменно-пылевая динамика Луны (Кузнецов И. А., Захаров А. В., Дольников Г. Г., Ляш А. Н., Шашкова И. А., Карташева А. А., Дубов А. Е., ИКИ РАН).

В докладах, представленных на секции “Петрофизические и геодинамические исследования в интересах экологии”, были рассмотрены формы нахождения потенциально опасных элементов в углях (Красилова В. А., Эпштейн С. А., Коссович Е. Л. НИТУ МИСис), склонность углей к образованию пыли (Коссович Е. Л., Андреева Ю. Е., Козырев М. М., НИТУ МИСис), опыт применения газохимической съемки при выполнении геодинамических исследований на территории угольных месторождений (¹Батугин А. С., ²Хотченков Е. В., ¹Дашинимаева А. Б., ¹Сафронова Ю. А., ¹НИТУ МИСис, ²Государственный геологический музей им. В. И. Вернадского РАН), а также влияние показателя кислотности pH на степень вымываемости макро- и микроэлементов из отходов добычи и переработки углей (Хао Цзе, Кочеткова Е. М., Эпштейн С. А., НИТУ МИСис).

В докладах секции “Современные методы экспериментальных исследований” были представлены результаты электрохимического определения собственной летучести кислорода оливинов перидотитовых ксенолитов из кимберлитов Якутии (трубка “Удачная-Восточная”) (Жаркова Е. В., Луканин О. А., ГЕОХИ РАН), изучения структуры инертинита углей различных стадий метаморфизма методом спектроскопии комбинационного рассеяния (Андреева Ю. Е., Эпштейн С. А., Добрякова Н. Н., Хао Цзе, НИТУ МИСис), экспериментального исследования термического восстановления SI и P в наносферах металлического железа (¹Сорокин Е. М., ¹Яковлев О. И., ¹Слюта Е. Н., ²Герасимов М. В., ²Зайцев М. А., ¹Рязанцев К. М. ГЕОХИ РАН, ²ИКИ РАН), а также рассмотрен хлор в маловодных восстановленных флюидах как растворитель для ЭПГ или сопутствующих элементов в малосульфидных месторождениях (¹Симакин А. Г., ¹Шапошникова О. Ю., ¹Девятова В. Н., ^{1,2}Тютюнник О. Д., ³Исаенко С. И., ¹ИЭМ РАН, ²ГЕОХИ РАН, ³ИГ УрО).

На секции “Физико-химические свойства пород и расплавов при высоких давлениях и температурах” были представлены результаты исследования халькофильных и сидерофильных свойств Co, Ni, Re, Os, Pt (по данным межфазового распределения при металл-сульфидном расслоении Fe–S–C расплава при 4 ГПа, 1400 °C) (Горбачев Н. С., Костюк А. В., Горбачев П. Н., Некрасов А. Н., Султанов Д. М., ИЭМ РАН), численного моделирования переноса сульфидного вещества при инфильтрации интеркумулусного расплава в стратиформных расслоенных плутонах (Николаев Г. С., Русол А. В., ГЕОХИ РАН), исследования химического состава редкометалльных криолитосодержащих гранитов Восточной Сибири (¹Русак А. А., ²Щекина Т. И., ¹ГЕОХИ РАН, ²МГУ), изучения особенностей образования интерметаллидов платины и сурьмы в гидротермальных условиях при 800 °C и 200 МПа (¹Редькин А. Ф., ¹Некрасов А. Н., ^{1,2}Подображных А. Д., ¹ИЭМ РАН, ²МГУ), экспериментального исследования контактово-реакционного взаимодействия кальцита и фторсодержащего гранитного расплава при 700–750 °C и $p = 1$ кбар (Алферьева Я. О., Григорьева Е. И., Микшин А. В., Щекина Т. И., МГУ), изучения импактного преобразования циркона (Глазовская Л. И., Щербаков В. Д., МГУ), изучения распределения Ni, Co, Fe между силикатным расплавом и металлическим сплавом в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--FeO--NiO--CoO--(C, N, O, H)}$ при 1.5 ГПа и 1400 °C (Куrowsкая Н. А., Луканин О. А., ГЕОХИ РАН), рассмотрены термодинамические свойства расплавов в системе $\text{Na}_2\text{O--TiO}_2$ (Шорников С. И., ГЕОХИ РАН), а также в системе $\text{K}_2\text{O--TiO}_2$ (¹Шорников С. И., ²Голяпа Е. С., ¹ГЕОХИ РАН, ²ВОРКМИ), термодинамика плавления оксидов кальция и магния (¹Шорников С. И., ²Шорников А. С., ¹ГЕОХИ РАН, ²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого), геохимическая термометрия рудоносных габбро-норитов из придонного апофиза Йоко-Довыренского массива (¹Пшеницын И. В., ^{1,2}Арискин А. А., ¹Соболев А. А., ¹ГЕОХИ РАН, ²МГУ), разнообразие анортозитовых пород Йоко-Довыренского массива и возможные физико-химические причины их особенностей (¹Соболев С. Н., ¹Пшеницын И. В., ^{1,2}Арискин А. А., ¹ГЕОХИ РАН, ²МГУ), геохимия литофильных элементов раннедокембрийских коматитов: классификация, источники и условия образования магм (Никитина Л. П., Бабушкина М. С., ИГГД РАН), металлическое железо Fe^0 и ограниченные микропустоты в оливине из палласита Сеймчан как признак твердофазного восстановления Fe^{2+} в метеоритном веществе (¹Хисина Н. Р., ¹Бадюков Д. Д., ¹Лоренц К. А., ²Пальянов Ю. Н., ²Куприянов И. Н., ³Шкурский Б. Б., ¹ГЕОХИ РАН, ²ИГМ СО РАН, ³МГУ), когерентные процессы формирования Максютковского и Атбашинского экологит-глаукофансланцевых комплексов (¹Федькин В. В., ^{1,2}Котова Л. С., ¹ИЭМ РАН, ²Институт геологии им. ак.

А. А. Адышева *Киргизской АН, Бишкек, Кыргызстан*) и находка аварит-содержащей ассоциации в серпентинизированных гарцбургитах массива Рай Из (Полярный Урал) (Девятова В. Н., Симакин А. Г., Некрасов А. Н., ИЭМ РАН).

На заседании секции “Региональные геолого-геофизические, петрофизические и геоэкологические исследования, исследования в целях освоения Арктики” были представлены данные о химическом составе “каменного масла” из Восточного Забайкалья (Ермаков В. В., Голубев Ф. В., Тютиков С. Ф., Данилова В. Н., Сафонов В. А., Гуляева У. А., Дегтярев А. П., ГЕОХИ РАН), рассмотрены биогеохимические аномалии бассейна р. Ардон (Северная Осетия) (Ермаков В. В., Данилова В. Н., Тютиков С. Ф., Гуляева У. А., Дегтярев А. П., Голубев Ф. В., Сафонов В. А., ГЕОХИ РАН), основные закономерности распределения К, U и Th по фациальному профилю осадочных отложений Западно-Сибирского мегабассейна (Турышев В. В., ФГБОУ ВО “Тюменский индустриальный университет”), особенности распределения глинистых минералов по площади, разрезу и фациально-климатическим обстановкам юрских осадочных комплексов центральной части Западно-Сибирской плиты (Турышев В. В., ФГБОУ ВО “Тюменский индустриальный университет”), а также особенности вещественного состава полиминеральных солей Калининградско-Гданьского солеродного бассейна (¹Новиков И. С., ²Ганчик А. О., ¹БФУ им. И. Канта, ²ИПКОН РАН).

Секция “Петрофизика и ее роль в интерпретации геофизических данных и поиске месторождений полезных ископаемых” была представлена единственным докладом об устойчивых характеристиках микроэлементного состава флюидов и горных пород и их интерпретации (^{1, 2, 3}Родкин М. В., ¹Прохорова Т. В., ¹Рукавишникова Т. А., ¹ИТПЗ РАН, ²ИПНГ РАН, ³ИМГиГ ДВО РАН).

26 сентября конференция продолжила работу в ИФЗ РАН. Заместитель директора института Камзолкин В. А. открыл заседание и выступил с приветственным словом. На заседаниях 4х секций было заслушано 18 докладов.

На секции “Петрофизика и ее роль в интерпретации геофизических данных и поиске месторождений полезных ископаемых” было рассмотрено влияние высокопроницаемых пропластков, выделяемых индикаторным методом, на эффективность заводнения нефтяного месторождения (²Кузнецова К. И., ¹Хозяинов М. С., ¹Чернокожев Д. А., ¹ГБОУ ВО “Университет “Дубна”, ²ОИЯИ), формализация анализа источников SES активности для оперативного контроля вариаций НДС (Чирков Е. Б., ИФЗ РАН), моделирование структур и текстур горных пород с помощью программного кода (Кидима-Мбомби Л. К., Вознесенский А. С., НИТУ МИСИС), динамика изменения поддонной

температуры при краткосрочной эрозии морского дна и возможное влияние на положение границ стабильности газовых гидратов в арктических регионах (Суетнова Е. И., ИФЗ РАН), техногенная трансформация физико-механических свойств грунтов в пределах горнопромышленных производств (Обозная А. В., ГГУ имени Ф. Скорины, Гомель, Республика Беларусь), экспериментальное исследование микротрещин в горных породах (Кочанов А. Н., ИПКОН РАН), а также влияние трещинной пористости на удельное электрическое сопротивление доломитов Юряхского и песчаников Хороногоского горизонтов Восточной Сибири (Белкова Е. А., Жуков В. С., ИФЗ РАН).

На заседании секции “Современные методы экспериментальных исследований” было рассмотрено исследование геоматериалов рентгеновской томографией и ее аппаратная база (Якушина О. А. Хозяинов М. С., ГБОУ ВО “Университет “Дубна”), трещинообразование в гранитоиде по данным скоростей упругих волн, акустической эмиссии и сканирующего электронного микроскопа (Дьяур Н. И., Пономарев А. В., Фокин И. В., Егоров Н. А., Чистякова А. В., Багдасарян Т. Э., Шарычев И. В., ИФЗ РАН), методика измерения частотных зависимостей коэффициента затухания продольных ультразвуковых волн в образцах метапесчаников (¹Подымова Н. Б., ²Пономарев А. В., ²Морозов Ю. А., ²Матвеев М. А., ^{1,2}Смирнов В. Б., ²Шарычев И. В., ¹МГУ, ²ИФЗ РАН), результаты исследования малых подвижек на лабораторной модели разлома (Казначеев П. А., Майбук З.-Ю. Я., Патонин А. В., Пономарев А. В., Соболев Г. А., Краюшкин Д. В., Кох В. В., ИФЗ РАН), временных задержек при нормировании сигналов акустической эмиссии (Кох В. В., Казначеев П. А., Краюшкин Д. В., Майбук З.-Ю. Я., Пономарев А. В., ИФЗ РАН), оценки распределения зерен горных пород по размерам (Индаков Г. С., Казначеев П. А., Матвеев М. А., Майбук З.-Ю. Я., Пономарев А. В., Морозов Ю. А., ИФЗ РАН), а также практические результаты исследования трещинной пористости керна с использованием скорости продольных волн (¹Моторыгин В. В., ²Жуков В. С., ¹Апрелевское отделение ВНИГНИ, ²ИФЗ РАН).

В докладе, оглашенном на секции “Физико-химические свойства пород и расплавов при высоких давлениях и температурах”, были представлены особенности поля параметра TAU (аналога Vp/Vs) и поля напряжений в области геологических структур Тумрокско-Никольской структурно-вулканической зоны восточного борта Центральной Камчатской Депрессии (Славина Л. Б., Кучай М. С., ИФЗ РАН),

Участники заседания секции “Петролого-геофизические подходы построения моделей состава и строения планетарных тел и космохимия” заслушали доклад “Современные реологии и тепловой

бюджет активной многослойной Луны” (¹Гусев А. В., ²Мен Чжиго, ³Пин Цзиньсонг, ¹ИГиНГТ, КФУ, ²Колледж геологоразведочных работ и технологий, Университет Цзилинь, Чанчунь, Китай, ³Национальные астрономические обсерватории Китайской академии наук, Пекин, Китай), а секции “Петрофизика и ее роль в интерпретации геофизических данных и поиске месторождений полезных ископаемых” — доклад “Опыт обобщения петрофизических данных при создании петромагнитной карты Воронежского кристаллического массива” (Муравина О. М., Жидких О. С., Сотников А. А., ВГУ).

27 сентября работа конференции продолжилась в ИГЕМ РАН. Заместитель директора института Жариков А. В. открыл заседание и пожелал участникам успешной работы. На сессиях 5ти секций было представлено 15 докладов.

На секции “Современные методы экспериментальных исследований” были представлены результаты исследования минерального состава и происхождения поликристаллических макровключений в оливине ультрамафитов массива Уиткомст, ЮАР (Соловова И. П., ИГЕМ РАН), микроскопического изучения механизмов модифицирования поверхностей рудных минералов (^{1,2}Минаев В. А., ²Матвеева Т. Н., ²Громова Н. К., ¹ИГЕМ РАН, ²ИПКОН РАН), исследования минерального состава бокситов в контактово-карстовых депрессиях на примере Татарского месторождения (¹Слукин А. Д., ¹Боева Н. М., ²Жегалло Е. А., ²Зайцева Л. В., ¹Макарова М. А., ¹Шпилова Е. С., ¹Внучков Д. А., ¹Мельников Ф. П., ¹ИГЕМ РАН, ²ПИН РАН), а также применение фрактального анализа в минералогии (¹Гореликова Н. В., ²Бычков А. Ю., ¹ИГЕМ РАН, ²МГУ).

На заседании секции “Региональные геолого-геофизические, петрофизические и геоэкологические исследования, исследования в целях освоения Арктики” были заслушаны доклады о марганцовистом гранате (гроссуляр-спессартин-альмандин) с включениями кварца, проявление Ичетью, Средний Тиман (Макеев А. Б., ИГЕМ РАН), о результатах совместного анализа магматизма, тектоники и металлогении как ключа к познанию регионов (¹Романько А. Е., ²Имамвердиев Н. А., ³Викентьев И. В., ⁴Хейдари М., ⁵Рашиди Б., ¹Савичев А. Т., ¹Дубенский А. С., ¹Полещук А. В., ¹ГИН РАН, ²БГУ, Баку, Азербайджан, ³ИГЕМ РАН, ⁴Karand Sadr Jahan Mines and Mineral Industries Company, Мешхад, Иран, ⁵Сатран ресурсиз, гео-компания, Перт, Австралия), а также о техногенной трансформации геологической среды в пределах ОАО “Гомельский химический завод” (Кириленко Н. Н., ГГУ имени Ф. Скорины, Гомель, Республика Беларусь).

На заседании секции “Петрофизика и ее роль в интерпретации геофизических данных и поиске месторождений полезных ископаемых” была рассмотрена математическая модель формирования пластовых месторождений урана при смешении

флюидов разного состава (Мальковский В. И., ИГЕМ РАН), предварительные результаты разработки петрофизических критериев для выявления зон с меднопорфировой рудной минерализацией (на примере Новониколаевского участка Михеевского меднопорфирового месторождения, Ю. Урал) (Бурмистров А. А., Хребтневский В. В., МГУ), структурно-петрофизические факторы локализации месторождений Печенгского рудного района (Лобанов К. В., Чичеров М. В., ИГЕМ РАН), рациональный подход к автоматизации поддержки принятия решений при экспресс-оценке площадей, перспективных на выявление колчеданно-полиметаллического оруденения (Чижова И. А., ИГЕМ РАН).

На секции “Петрофизические и геодинамические исследования в интересах экологии” были представлены доклады об анализе безопасности размещения твердых высокорadioактивных отходов в группе глубокозалегающих горизонтальных скважин (Мальковский В. И., Юдинцев С. В., ИГЕМ РАН), выщелачивании В-Si-стекол с имитаторами радионуклидов в присутствии бентонита (¹Мальковский В. И., ¹Юдинцев С. В., ¹Никольский М. С., ²Ореховский А. А., ¹ИГЕМ РАН, ²РХТУ), геохимическом подходе к консервации низкоуровневых хранилищ РАО (Богуславский А. Е., ИГМ СО РАН).

Секция “Петролого-геофизические подходы построения моделей состава и строения планетарных тел и космохимия” была представлена единственным докладом о магнитном поле Марса и россыпи астроблем (Портнов А. М., РГГРУ-МГРИ).

Работа конференции традиционно завершилась выездной сессией, которая состоялась 29 сентября в Геофизической обсерватории “Борок” ИФЗ РАН (п. Борок, Ярославская область). Директор обсерватории Анисимов С. В. открыл заседание приветственным словом. На заседаниях 3х секций было представлено 12 докладов.

На секции “Современные методы экспериментальных исследований” были представлены результаты исследования частотной зависимости коэффициента затухания упругих волн в образцах горных пород (¹Шихова Н. М., ^{1,2}Смирнов В. Б., ¹Патонин А. В., ¹Пономарёв А. В., ²Румянцев И. В., ¹ИФЗ РАН, ²МГУ), связи локализации акустической эмиссии и b-value при разрушении образцов горных пород (Патонин А. В., Шихова Н. М., Пономарёв А. В., ИФЗ РАН) и изучения донного осадка оз. Пеюнгда методом сканирующего микро-РФА (¹Новиков В. С., ¹Дарьин А. В., ²Рогозин Д. Ю., ¹ИГМ СО РАН ²Институт биофизики СО РАН).

В рамках секции “Петрофизика и ее роль в интерпретации геофизических данных и поиске месторождений полезных ископаемых” были заслушаны доклады о влиянии трещинной пористости на удельное электрическое сопротивление доломитов Юряхского и песчаников Хороногохского горизонтов Восточной Сибири (Белкова Е. А.,

Жуков В. С., ИФЗ РАН), исследовании влияния трещинной пористости на переход от упругих деформаций к разрушающим на примере образцов песчаника (Жуков В. С., Кузьмин Ю. О., ИФЗ РАН), взаимосвязи внутреннего строения, состава и упругих свойств известняков (Белобородов Д. Е., Краснова М. А., Багдасарян Т. Э., Пирогов М. В., Баюк И. О., ИФЗ РАН), об экспериментальных исследованиях изменения внутренней структуры и механических свойств образцов горных пород при циклическом нагружении (¹Белобородов Д. Е., ^{1, 2}Дубиня Н. В., ¹Краснова М. А., ¹ИФЗ РАН, ²МФТИ), о применении просветляющих слоёв в конструкции ультразвуковых датчиков для измерения скоростей прохождения ультразвуковых волн через образцы керна горной породы в атмосферных условиях (Анчугов А. В., ИВМиМГ СО РАН) и об акустическом сепараторе для измерения объёма вытесненного флюида из образца керна горной породы и применение алгоритма Байера для автоматического определения времени первого вступления ультразвуковых волн (Анчугов А. В., ИВМиМГ СО РАН).

На секции “Петролого-геофизические подходы построения моделей состава и строения планетарных тел и космохимия” была представлены доклады о микроскопических следах комет, упавших на Землю (Цельмович В. А. ГО “Борок” ИФЗ РАН), поисках следов Чулымского болида (¹Цельмович В. А., ²Шельмин В. Г., ³Максе Л. П., ¹ГО “Борок” ИФЗ РАН, ²ООО “Геомонитор”, ³БГУТ, Могилев, Республика Беларусь), оценке валовых концентраций Al_2O_3 и U в Луне по сейсмическим и теплофизическим моделям (Кронрод В. А., Кронрод Е. В., Кусков О. Л., ГЕОХИ РАН) и современной реологии и тепловом бюджете активной многослойной Луны (¹Гусев А. В., ²Мен Чжиго, ³Пин Цзиньсонг, ¹ИГиНГТ, КФУ, ²Колледж геологоразведочных работ и технологий, Университет Цзилинь, Чанчунь, Китай, ³Национальные астрономические обсерватории Китайской академии наук, Пекин, Китай).

В ходе работы конференции подчеркивалась важность применения к решению важнейших проблем наук о Земле комплексного подхода, который включал бы в себя как физико-химические, петрофизические, геодинамические и численные эксперименты, так и полевые геологические и геофизические исследования. Результаты таких исследований позволят предложить новые, прорывные решения наиболее актуальных задач, отвечающих приоритетным направлениям развития фундаментальной науки, технологий и техники в Российской Федерации, развитию минерально-сырьевой базы, технологического суверенитета и экологической безопасности нашей страны.

Результаты экспериментальных физических и физико-химических исследований, представленные на конференции, дают новую важную

информацию как для выяснения особенностей процессов в глубинных зонах Земли, так и уточнения вещественного состава и строения космических тел. В ряде докладов было уделено внимание новым методам аппаратного анализа вещественного состава и структуры геоматериалов, включая исследования наноструктур в горных породах. Накопленный научный материал находит применение как в теоретическом анализе и моделировании глубинного строения Земли и космических тел, так и в прикладных направлениях: для поиска и разведки месторождений полезных ископаемых, в том числе энергоносителей и стратегических металлов, для решения экологических задач в связи с обеспечением безопасной изоляции радиоактивных и токсичных отходов в геологической среде.

В ходе состоявшейся дискуссии участники конференции подчеркивали важность и плодотворность идеи углубления междисциплинарных связей в науках о Земле, заложенной в тематике конференции. Совместный анализ результатов физико-химических и петрофизических исследований, использование результатов физического эксперимента в качестве исходных данных для численного моделирования, а также привлечение результатов региональных геолого-геофизических исследований дает возможность достичь качественно нового уровня интерпретации геофизических данных. Такой подход позволяет установить связи между наблюдаемыми геофизическими полями и вещественным составом, структурой и состоянием глубинных зон Земли, по-новому интерпретировать природу геофизических границ. Полученные результаты, особенно данные экспериментальных исследований при высоких *РТ*-параметрах очень важны для построения и уточнения региональных моделей литосферы и понимания течения эндогенных процессов. Не менее актуальной областью применения полученных результатов физико-химических, петрофизических и геодинамических исследований являются проблемы генезиса рудных месторождений и поиска рудоносных структур. Наконец, важнейшей областью применения результатов работ, объединенных тематикой конференции, является геоэкология.

Подавляющая часть исследований, результаты которых были изложены в докладах, представленных на конференции, поддержана Министерством науки и высшего образования РФ и грантами Российского научного фонда.

Участники конференции выразили благодарность Оргкомитету, институтам-организаторам и высказали мнение о целесообразности проведения следующей конференции в 2024 г.

Работа поддержана госзаданиями ИГЕМ РАН и ГЕОХИ РАН.