

Том 69, Номер 10

ISSN 0016-7525
Октябрь 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 10, 2024

- Геохимия и Sr-Nd изотопная систематика апатита из корундсодержащих метасоматитов
Беломорского подвижного пояса
Е. Ю. Акимова, А. Б. Кузнецов, Г. В. Константинова, С. Г. Скублов 868
- Совместный расчет химических и изотопных равновесий в программном комплексе
GEOCHEQ_isotope: изотопы железа
В. Б. Поляков, М. В. Мироненко, М. В. Алена 885
- Кристаллизация боросиликатных расплавов, содержащих Na и Cs: результаты спектроскопии
комбинационного рассеяния света
О. Н. Королева, Л. А. Неволлина, А. П. Кривенко 914
- Микроэлементы и органический углерод в донной макрофауне и поверхностных осадках
Восточно-Сибирского моря
Л. Л. Демина, С. В. Галкин, А. С. Соломатина 923
- Сезонная динамика концентраций CH₄ и CO₂ во внутриболотном озере Северное
С. Д. Прасолов, С. А. Забелина, С. И. Климов, А. В. Чупаков, Г. Н. Лосюк 942

ХРОНИКА

- Хроника Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии
и геохимии 2024 года
Е. В. Жаркова 953
-
-

УДК 550.41

ГЕОХИМИЯ И Sr-Nd ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА АПАТИТА ИЗ КОРУНДСОДЕРЖАЩИХ МЕТАСОМАТИТОВ БЕЛОМОРСКОГО ПОДВИЖНОГО ПОЯСА

© 2024 г. Е. Ю. Акимова^а, *, А. Б. Кузнецов^б, **, Г. В. Константинова^б, С. Г. Скублов^{б,с}, ***

^аИнститут наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

^сСанкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: e.akimova@spbu.ru

**e-mail: antonbor9@mail.ru

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

Поступила в редакцию 06.03.2024 г.

После доработки 04.05.2024 г.

Принята к публикации 17.05.2024 г.

Исследованы геохимические характеристики (REE, редкие элементы) и изотопный состав Sr и Nd апатита из корундсодержащих метасоматитов проявления Хитоостров (Беломорский подвижный пояс), а также ассоциирующих с ними плагиоклазитов и вмещающих пород – гранатовых амфиболитов и кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи. Апатиты из корундсодержащих метасоматитов и кианит-гранат-биотитовых гнейсов обогащены средними REE и имеют отрицательную Eu-аномалию ($Eu/Eu^* 0.20–0.35$). Апатит из корундсодержащих пород отличается от апатита из гнейсов чупинской толщи повышенным содержанием Sr, LREE, пониженным содержанием HREE, а также пониженными $^{87}Sr/^{86}Sr(t)$ и $\epsilon_{Nd}(T)$: $0.70865–0.70896$ и -9.3 ± 0.2 против 0.72533 и -8.1 соответственно. Апатит из гранатовых амфиболитов обогащен средними REE без Eu-аномалии ($Eu/Eu^* 0.98$), характеризуется пониженным значением $\epsilon_{Nd}(T) = -9.3$ и самым низким отношением $^{87}Sr/^{86}Sr(t) 0.70560$. Оценка Sm-Nd возраста апатита составляет 1.80 ± 0.15 млрд лет и согласуется со временем свекофеннского метаморфизма в Беломорском подвижном поясе. Геохимические особенности апатита и величины отношений $^{87}Sr/^{86}Sr(t)$ свидетельствуют о том, что метасоматическая переработка кианит-гранат-биотитовых гнейсов осуществлялась под влиянием нижнекорового флюида и сопровождалась привнесением LREE и выносом HREE. Несколько более низкая величина Eu-аномалии и повышенные отношения $Ce \text{ vs } Th$, REE $\text{vs } La/Sm$ являются отражением того, что апатит из корундсодержащих метасоматитов формировался в более окислительной обстановке, чем апатит вмещающих пород. Ни в корундсодержащих метасоматитах и плагиоклазитах, ни во вмещающих породах не выявлено каких-либо Sr-изотопных и REE-геохимических следов взаимодействия с метеорными водами.

Ключевые слова: апатит, корунд, редкоземельные элементы, редкие элементы, изотопы стронция, изотопы неодима, метасоматоз, флюиды

DOI: 10.31857/S0016752524100016, **EDN:** IMBJJM

ВВЕДЕНИЕ

Акцессорный апатит широко распространен как в корундсодержащих метасоматитах Хитоострова – самого крупного проявления корундсодержащих пород в Беломорском подвижном поясе, – так и в ассоциирующих с ними плагиоклазитах и во вмещающих породах: кианит-гранат-биотитовых гнейсах и гранатовых амфиболитах.

Корундсодержащие породы Беломорского пояса привлекают внимание исследователей, в первую очередь, в связи со спорным генезисом. Некоторые авторы считают корундсодержащие породы Беломорского пояса глиноземистыми метаморфическими породами (Лебедев и др., 1974; Крылов и др., 2011), другие поддерживают гипотезу метасоматического генезиса пород с корундом (Терехов, Левицкий, 1991; Серебряков, 2004 и ссылки в них). В пользу метасоматической природы корундсодержащих пород свидетельствует наличие закономерной минеральной зональности, интерпретируемой как метасоматическая (Серебряков, 2004). Данные термодинамического моделирования процесса формирования корундсодержащих пород (проявление Хитоостров) показали, что эти породы – метасоматиты, которые сформировались путем десиликации кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи с привносом натрия и выносом калия во время свекофеннского этапа регионального метаморфизма (Акимова, Кольцов, 2022). Однако источник флюида, вызвавшего метасоматическое преобразование кианит-гранат-биотитовых гнейсов, остается невыясненным.

Спорным также остается и генезис плагиоклазитов, пространственно ассоциирующих с корундсодержащими породами. Плагиоклазиты могут представлять собой тыловые зоны в метасоматической зональности корундсодержащих пород, но нельзя исключать, что они сформировались в результате десиликации лейкосом, присутствовавших в протолите корундсодержащих метасоматитов.

Корундсодержащие породы проявления Хитоостров в Беломорском поясе характеризуются уникальным изотопным составом кислорода и водорода ($\delta^{18}\text{O}$ в них достигает -27‰ , $\Delta^{17}\text{O}$ до -14‰ , а δD опускается до -235‰), поэтому ряд исследователей предполагает участие метеорных вод в процессе минералообразования. Существуют разнообразные гипотезы о происхождении аномалии изотопного состава кислорода:

1. Аномалия изотопного состава кислорода унаследована от протолита корундсодержащих пород – своеобразных кор выветривания, обогащенных легким изотопом кислорода вследствие взаимодействия с метеорными водами. Далее породы кор выветривания были захоронены вместе

с захваченным метеорным флюидом и подверглись свекофеннскому метаморфизму, который мало повлиял на изотопный состав кислорода и химический состав пород (Крылов и др., 2011, 2012; Herwartz et al., 2015 и ссылки там).

2. Корундсодержащие породы представляют собой переработанное во время свекофеннского метаморфизма фумарольное поле, существовавшее под ледником, т.е. протолит корундсодержащих пород – гидротермальные породы (Высоцкий и др., 2014 и ссылки там).

3. Протолит корундсодержащих пород – продукт гидротермальной переработки гнейсов метеорными водами, прогретыми интрузиями габброидов во время рифтогенеза 2.45 млрд лет назад (Bindeman, Serebryakov, 2011; Bindeman et al., 2014; Zakharov et al., 2017, 2019).

4. Альтернативные гипотезы предполагают участие в процессе минералообразования специфического глубинного флюида, обедненного тяжелым изотопом кислорода вследствие эндогенных процессов (Дубинина и др., 2012; Акимова и др., 2017).

Одним из методических подходов к определению генезиса пород и установлению источника метасоматического флюида является исследование геохимических (REE, редкие элементы) и Sr-Nd изотопных характеристик апатита. Геохимическая и Rb-Sr, Sm-Nd и U-Pb изотопная систематика акцессорного апатита используется для определения времени и условий его образования в осадочных, магматических и метаморфических породах (Spearg, Pyle, 2002; Саватенков и др., 2003; Левский и др., 2009; Овчинникова и др., 2008, 2013; Bruand et al., 2017; Henrich et al., 2018; O'Sullivan et al., 2020; Stüeken et al., 2021 и ссылки в них). В метаморфических породах апатит является маркером степени метаморфизма (Henrich et al., 2019), а апатит из метасоматических пород несет ценную информацию об источниках, составе и эволюции флюидов (Spearg, Pyle, 2002; Harlov, 2015; Zhao et al., 2015; Zirner et al., 2015; Mao et al., 2016; Adlakha et al., 2018; Li et al., 2022a, b). Апатит способен сохранять геохимические метки участия метеорных поверхностных вод в минералообразовании (Xiqiang et al., 2020).

Эта работа представляет комплексное изотопно-геохимическое исследование апатита из корундсодержащих пород и ассоциирующих с ними плагиоклазитов Хитоострова, где аномалия изотопного состава кислорода и водорода выражена наиболее явно. Отметим, что в литературе имеются лишь единичные данные об изотопном составе Sr в апатите из метаморфических пород Беломорского подвижного пояса (Саватенков и др., 2003; Левский и др., 2009), а данные для корундсодержащих пород отсутствуют.

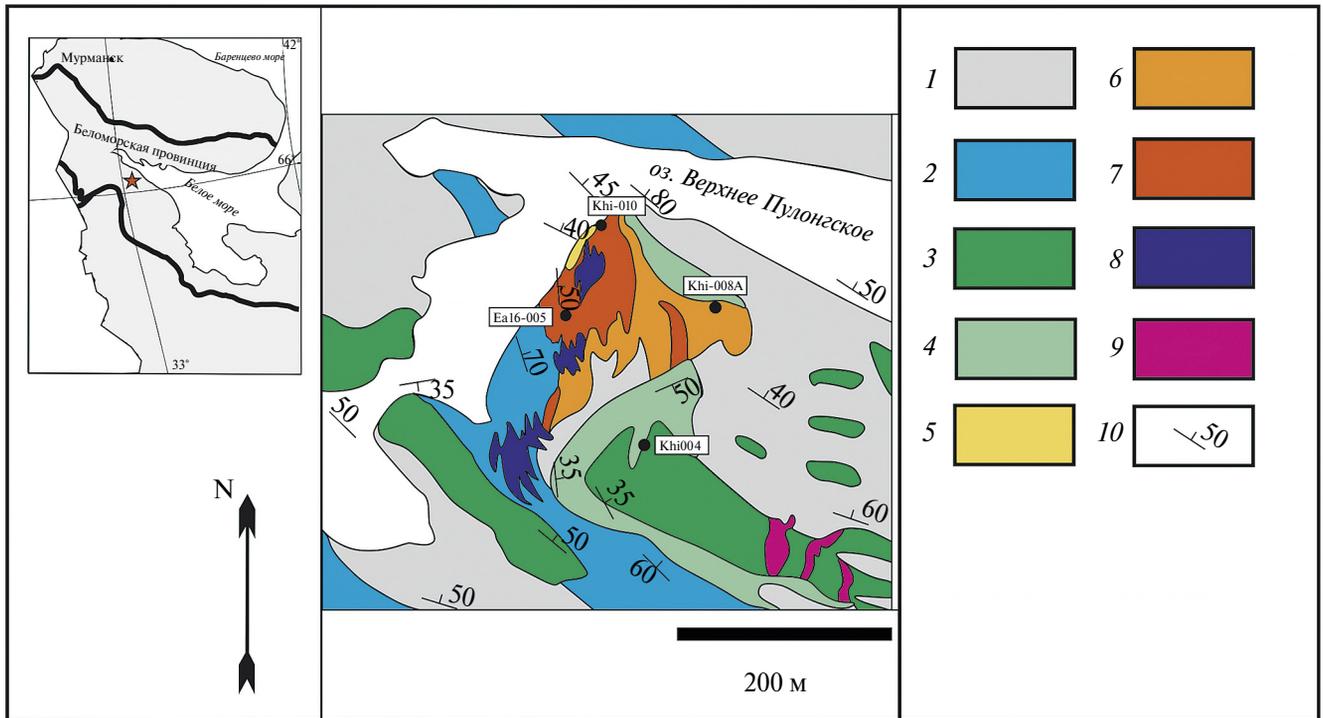


Рис. 1. Схема геологического строения проявления Хитоостров (по Bindeman et al, 2014, с изменениями) с точками отбора образцов. 1 – мигматизированные гранат-биотитовые гнейсы; 2 – мигматизированные кианит-гранат-биотитовые гнейсы; 3 – метагаббро; 4 – мигматизированные гранатовые амфиболиты; 5 – породы метасоматических зон 1 (парагенезис $Pl + Grt + Bt + Ky$), 3а (парагенезис $Pl + Grt + Bt + Crn$) (схема метасоматической зональности корундсодержащих пород приведена в (Акимова, Кольцов, 2022)); 6 – породы зон 2 (парагенезис $Pl + Grt + Bt + St$), 3б (парагенезис $Pl + Grt + Cam + St$); 7 – породы зоны 4 (парагенезис $Pl + Grt + Cam + Crn$); 8 – плагиоклазиты; 9 – пегматиты; 10 – элементы залегания. На врезке красной звездочкой показано положение проявления Хитоостров в пределах Беломорской провинции Фенноскандинавского щита.

ГЕОЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ ПОРОД ПРОЯВЛЕНИЯ ХИТООСТРОВ

Проявление корунда Хитоостров расположено вблизи юго-западной оконечности Верхнепулонгского озера, к северу от пос. Чупа Лоухского р-на республики Карелия. Породы с корундом образуют сложное линзообразное тело вблизи контакта мигматизированных кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи с мигматизированными гранатовыми амфиболитами, которые окружают тела коронитовых метагаббро (рис. 1).

Вмещающие *гранатовые амфиболиты* (образец KHi-004) характеризуются ориентированной (гнейсовидной) текстурой, порфиробластовой, среднезернистой, неравнозернистой структурой. Минеральный состав сильно варьирует вследствие интенсивной мигматизации. Среди главных минералов можно выделить: кальциевый амфибол (магнезиальная роговая обманка) – 40–60 %, плагиоклаз (олигоклаз) – 20–40 %, гранат (альмандин) – 10–20 %, кварц – 0–10 %, биотит – единичные зерна. Кальциевый амфибол и гранат идиоморфны. Иногда встречается клинопироксен (порфиробласты до 1 см и более). Местами присутствует эпидот. Акцессорные минералы представлены апатитом, цирконом, титанитом, непрозрачными рудными минералами.

Вмещающие мигматизированные *кианит-гранат-биотитовые гнейсы* (образец Ch-1) характеризуются полосчатой, гнейсовидной текстурой, гранобластовой или порфиробластовой, мелко-среднезернистой, неравнозернистой структурой. Минеральный состав сильно варьирует вследствие интенсивной мигматизации. Среди главных минералов можно выделить: биотит – железистый флогопит (20–50 %), плагиоклаз – олигоклаз (15–25 %), гранат – альмандин (10–25 %), кварц (15–35 %) и кианит (до 10 %). Кианит, гранат и биотит идиоморфны. Мусковит встречается в подчиненном количестве. Присутствуют акцессорные апатит, рутил, циркон, непрозрачные рудные минералы. На Хитоострове и вокруг него кианит-гранат-биотитовые гнейсы затронуты мощной

флюидной переработкой, выразившейся в обеднении пород тяжелым изотопом кислорода (Bindeman et al., 2014). Поэтому для сравнения были отобраны вмещающие кианит-гранат-биотитовые гнейсы чупинской толщи за пределами проявления (образец Ch-1, 1048-й км трассы Р-21 Кола, координаты: 66.376723° с. ш., 32.750242° в. д. в датуме WGS84).

Корундсодержащие породы (образцы Khi-008A, Khi-010, Ea16-005II) – крайне неоднородны, их текстура меняется от массивной до полосчатой и пятнистой. Структура крупно-среднезернистая, неравномернозернистая (особенно сильно варьирует размер зерен граната – примерно от 1 мм до 1 см), гранобластовая до порфиробластовой при наличии крупных зерен корунда, ставролита, граната. Среди главных минералов, как правило, преобладает плагиоклаз (олигоклаз-андезин), но количество его крайне непостоянно – от 10 до 80 %. Количество кальциевого амфибола (ряда чермакит-саданагаит) варьирует от 10 до 40 %. Характерны также биотит – железистый флогопит (5–15 %) и гранат (около 20 %). Кианит, как правило, отсутствует, но зато появляются крупные кристаллы корунда. Присутствует редкий минерал натрожедрит (Серебряков, 2004). Эпизодически встречается ставролит, зачастую – в составе плагиоклаз-ставролитовых симплектитов вокруг кианита. Гранат, биотит, амфиболы идиоморфны. Размеры порфиробластов ставролита – до 2 см, присутствуют удлинённые кристаллы корунда розового цвета размером до 6 см в длину. В основной массе породы они часто окружены скоплениями кальциевого амфибола и граната. Обычно зерна корунда пронизаны сетью трещин, заполненных диаспором. Также иногда в корунде присутствуют включения парагонита, отсутствующего в матрице породы. В небольшом количестве в породах присутствуют акцессорные минералы – апатит, пирит, рутил и ильменит. Среди реакционных структур присутствуют корунд-плагиоклазовые и натрожедрит-корунд-плагиоклазовые симплектиты вокруг зерен ставролита, срастания биотита и кальциевого амфибола. Отмечаются незначительные вторичные изменения: хлоритизация биотита и амфиболов, развитие мусковита по биотиту, пелитизация плагиоклаза.

Плагиоклазиты (образец Ea16-005I) характеризуются пятнистой текстурой, гранобластовой, средне-крупнозернистой, неравномернозернистой структурой. Главным минералом является олигоклаз (обычно – слабо зональный), количество которого в породах более 90 %. В наибольших количествах могут встречаться гранат, биотит, кальциевый амфибол, мусковит, циркон, рутил, апатит, непрозрачные рудные минералы. Реакционных структур в плагиоклазитах не наблюдается. Вторичные изменения: пелитизация и серицитизация плагиоклаза.

Апатит в качестве акцессорного минерала наиболее обилен в корундсодержащих породах, а также присутствует в гранатовых амфиболитах, мигматизированных кианит-гранат-биотитовых гнейсах и плагиоклазитах.

МЕТОДИКА

Морфология зерен и состав апатита в различных типах пород были изучены на растровом электронном микроскопе JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL) с комплектом стандартных образцов в ИГГД РАН (аналитик О. Л. Галанкина). На этом приборе также определено содержание F и Cl в апатите. Рамановские спектры апатита получены в ИГГД РАН при помощи рамановского спектрального анализатора РамМикс М532 с микроскопом Olympus BX43.

Для геохимического и изотопного анализа было осуществлено выделение мономинеральной фракции апатита из корундсодержащих и вмещающих пород Минералогической группой ИГГД РАН. Чистота мономинеральных фракций контролировалась ручным отбором под бинокляром.

Анализ содержаний редких и редкоземельных элементов (REE) производился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре ELAN-DRC-6100 по стандартной методике в Центральной лаборатории Института Карпинского (ранее ВСЕГЕИ). При этом относительная погрешность определения элементов не превышала 5–10 %. Для построения спектров распределения REE состав апатитов был нормирован на PAAS (Pourmand et al., 2012), а для прочих геохимических построений – на состав хондрита CI (McDonough, Sun, 1995). Результаты анализов приведены в табл. 1.

При изучении Rb-Sr и Sm-Nd систематики ислетерые образцы апатита растворялись в 1N HCl. К полученному раствору добавляли смешанный индикатор $^{87}\text{Rb}+^{84}\text{Sr}$ и $^{149}\text{Sm}+^{150}\text{Nd}$. Rb и Sr выделяли ионообменным способом на катионите Dowex AG50Wx8 (Кузнецов и др., 2021). Выделение суммы РЗЭ проводили ионообменным способом на катионите Dowex AG50Wx8 (200–400 меш) в 5N HCl в качестве элюента. Выделение Nd из суммы редкоземельных элементов проводили на смоле Ln Resin (EiChrom) в 0.3N растворе соляной кислоты, выделение Sm – на той же смоле в 0.7N растворе соляной кислоты (Горохов и др., 2007). Концентрации Rb, Sr Sm и Nd определяли масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления (Горохов и др., 1998, 2016). Изотопный состав Rb, Sr, а также Sm, Nd измеряли на многоколлекторном масс-спектрометре Triton

ТИ (ИГГД РАН) в статическом режиме. Средние значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стандартных образцах NIST SRM-987 и EN-1, нормированные к отношению $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$, составляли в период работы соответственно 0.710281 ± 0.000004 ($2\sigma_{\text{ср}}$, $n = 26$) и 0.709211 ± 0.000005 ($2\sigma_{\text{ср}}$, $n = 20$). Результаты представлены в таблице 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Морфология и химический состав апатита

Апатит во всех исследованных породах представлен мелкими округлыми зёрнами размером около 0.2 мм (рис. 2а). Большинство изученных зёрен по составу являются F-апатитом, однако несколько точек попадает в поле OH-апатита (рис. 2б). Последнее нуждается в дополнительной проверке, поскольку содержание OH⁻ расчётное. Хлор (до 0.4 ф.к.) отмечен только в апатите из гранатовых амфиболитов (образец Khi-004). На рамановских спектрах видно, что в апатите в заметных количествах присутствуют $(\text{CO}_3)^{2-}$ группы, причем, судя по интенсивности соответствующих полос поглощения, в апатите из корундсодержащих пород содержание CO_2 несколько выше, чем в апатите из вмещающих гнейсов (рис. 3).

Геохимия редких и редкоземельных элементов в апатите

Апатит из корундсодержащих пород на фоне вмещающих пород (гнейсов и амфиболитов) выделяется повышенным содержанием Pb (до 13.1 ppm в корундсодержащих породах против 5.63 ppm в кианит-гранат-биотитовых гнейсах и 4.35 ppm в гранатовых амфиболитах), Th (до 44.9 ppm в корундсодержащих породах против 3.85 ppm

в кианит-гранат-биотитовых гнейсах и 3.50 ppm в гранатовых амфиболитах), U (до 60.9 ppm в корундсодержащих породах против 19.6 ppm в кианит-гранат-биотитовых гнейсах и 18.9 ppm в гранатовых амфиболитах). От апатита из вмещающих гнейсов его отличает также повышенное содержание Sr, Nb, пониженное содержание Cr, Mn, Ba, Y (табл. 1).

Апатит из плагиоклазитов выделяется повышенным содержанием U, пониженным содержанием Sr, Nb, Ba.

Апатит из кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи (рис. 4) характеризуется выпуклым спектром распределения REE (при нормировании на PAAS), наклон которого меняется от положительного в области LREE к отрицательному в области HREE, с выраженной отрицательной Eu-аномалией ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.2$). Апатит из гранатовых амфиболитов характеризуется менее выпуклым спектром распределения REE без отрицательной Eu-аномалии ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.98$), содержание всех REE, кроме Eu, в нем понижено по сравнению с апатитом из вмещающих гнейсов (REE в гранатовых амфиболитах 457 ppm против 935 ppm в кианит-гранат-биотитовых гнейсах).

Апатит из корундсодержащих пород Хитоострова по спектру распределения REE схож с апатитом из кианит-гранат-биотитовых гнейсов: здесь наклон спектра тоже меняется от положительного в области LREE к отрицательному в области HREE, присутствует выраженная отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu^* от 0.22 до 0.35). Но есть и отличия: апатит из корундсодержащих пород существенно обогащен LREE (от 1216 до 1507 ppm против 532 ppm в кианит-гранат-биотитовых гнейсах и 295 ppm в гранатовых амфиболитах) и обеднен

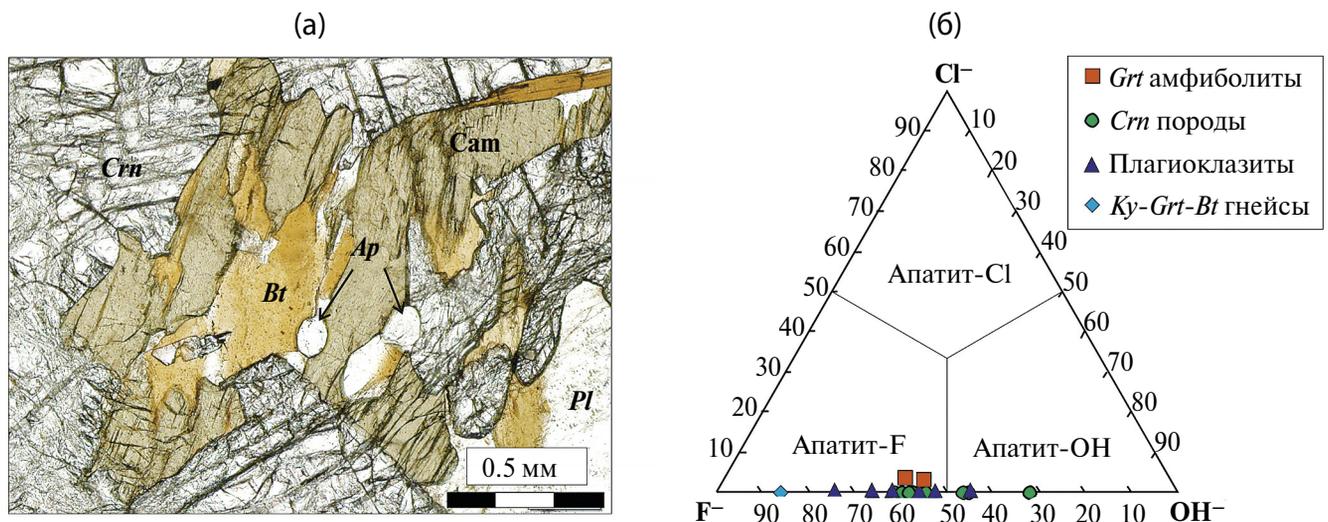


Рис. 2. Вид зёрен апатита (Ap) в шлифе корундсодержащих пород (а) и химический состав апатита из различных вмещающих пород (б). Crn – корунд, Bt – биотит, Pl – плагиоклаз, Ky – кианит, Cam – кальциевый амфибол, Grt – гранат.

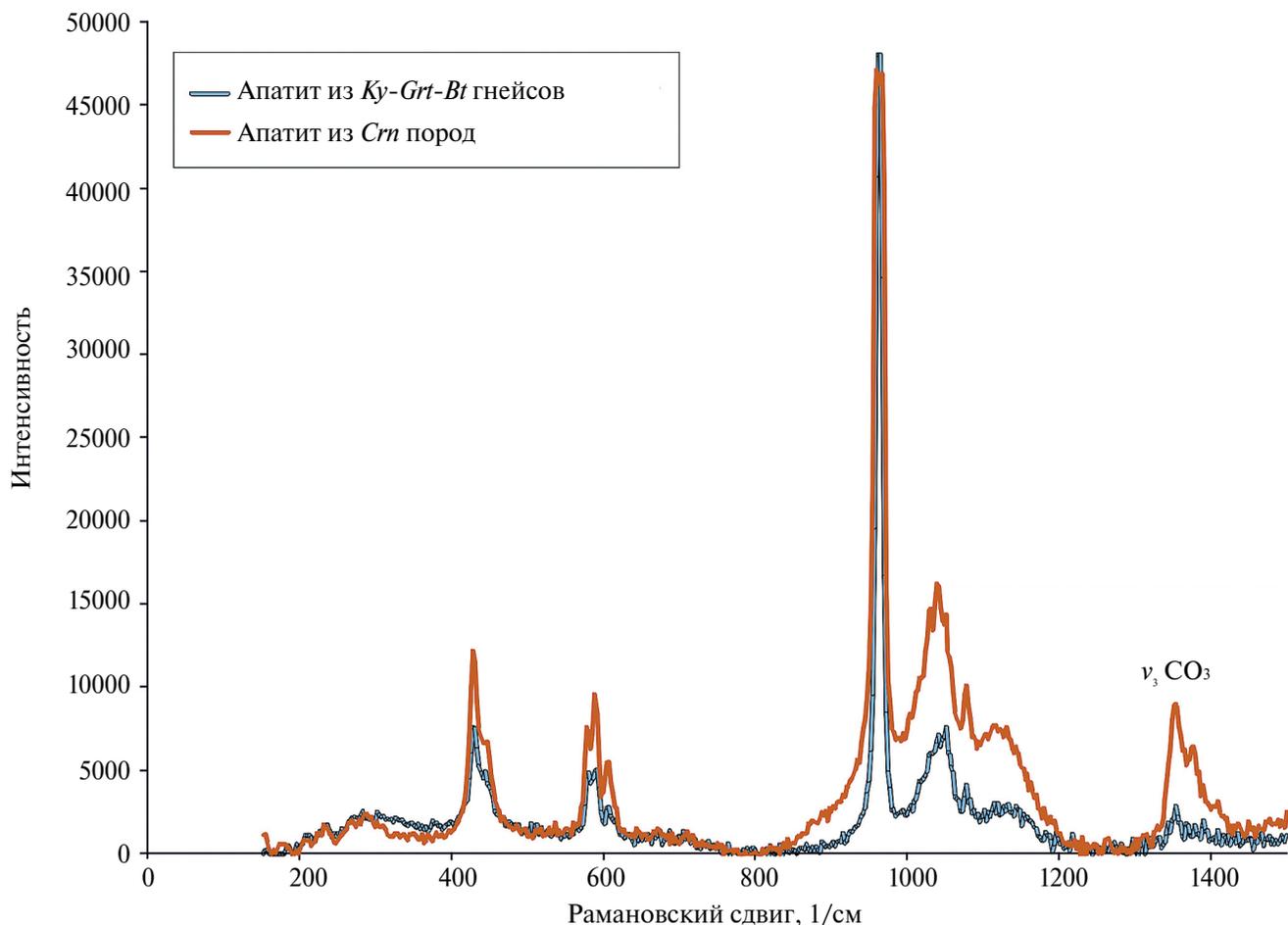


Рис. 3. Рамановские спектры апатита из корундсодержащих пород и вмещающих гнейсов. Положение пика $\nu_3 \text{CO}_3$ – по данным (Antonakos et al., 2007).

HREE (HREE+Y в корундсодержащих породах от 333 до 488 ppm против 862 ppm в кианит-гранат-биотитовых гнейсах).

Апатит из плагиоклазитов по спектру распределения REE схож с апатитом из корундсодержащих пород, но при этом он характеризуется еще более выраженным обогащением LREE (до 4320 ppm), и содержит больше HREE (до 630 ppm). Величина Eu-аномалии сопоставима с таковой в апатите из корундсодержащих пород: $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.32$.

Rb-Sr и Sm-Nd изотопная систематика апатита

Апатиты из корундсодержащих пород, гранатовых амфиболитов и плагиоклазитов характеризуются низким содержанием Rb (0.36–0.71 ppm) и невысоким содержанием Sr (231–325 ppm). Напротив, апатит из кианит-гранат-биотитового гнейса обогащен Rb до 3.63 ppm, при пониженном содержании Sr до 184 ppm. Столь низкие концентрации стронция резко отличаются от таковых в докембрийских и современных осадочных апатитах (1200–2500 ppm,

McArthur, Walsh, 1985; Овчинникова и др., 2008, 2013; Маслов, 2017). Измеренное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в апатитах из корундсодержащих пород и плагиоклазитов варьирует в пределах 0.70873–0.70916. Наиболее низкое отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ установлено в апатите из гранатового амфиболита – 0.70574, а максимальное – в апатите из кианит-гранат-биотитового гнейса – 0.72680 (табл. 2).

Наиболее низкие концентрации Sm (11.1 ppm) и Nd (42.4 ppm) отмечаются в апатите из гранатового амфиболита, тогда как в апатите из корундсодержащих пород, кианит-гранат-биотитового гнейса и плагиоклазита они очень высокие, соответственно 126–415 ppm и 243–1618 ppm (табл. 2). В координатах $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ – $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ фигуративные точки всех апатитов образуют линейную зависимость, отвечающую возрасту 1800 ± 150 млн лет (СКВО = 65) (рис. 5). Исключение из расчета апатита из плагиоклазита не приводит к заметному изменению возраста, но погрешность уменьшается (1810 ± 70 млн лет, СКВО = 16). Полученная

Таблица 1. Содержание редких и редкоземельных элементов (ppm) в апатите из корундсодержащих и вмещающих пород проявления Хитоостров

Элемент	Породы						Предел обнаружения
	<i>Ky-Grt-Bt</i> гнейс	<i>Grt</i> амфиболит	<i>Crn</i> порода	<i>Crn</i> порода	<i>Crn</i> порода	<i>Bt-Grt</i> плагноклазит	
	Ch-1	Khi-004	Ea16-005II	Khi-008A	Khi-010	Ea16-005I	
Cr	159	24	68.2	18.2	108	1.39	1
Mn	201	132	41	68.9	71.3	132	—
Sr	124	267	251	252	260	302	1
Y	462	246	155	116	193	269	0.1
Nb	0.87	96.6	8.5	53.5	34.4	1.62	0.5
Ba	45.4	12.3	23.6	23.6	33.9	10.1	3
La	179	91.1	460	549	646	2392	0.01
Ce	255	143	760	636	784	2925	0.01
Pr	334	191	1045	748	963	3105	0.01
Nd	413	229	1259	916	1182	2891	0.01
Sm	660	293	1007	1209	1392	1902	0.005
Eu	137	269	271	216	302	466	0.005
Gd	735	254	555	745	910	1036	0.01
Tb	832	281	329	321	521	572	0.005
Dy	535	215	159	122	231	291	0.01
Ho	337	170	110	68	128	182	0.005
Er	224	125	69.5	47.7	75.5	132	0.01
Tm	160	89.4	49.8	36.1	51	102	0.005
Yb	129	65.9	43.8	42	48.2	95.9	0.01
Lu	104	46.9	34.6	35.4	41.3	76	0.005
Hf	2.12	8.23	1.99	9.2	3.41	4.7	0.01
Ta	0.12	15.4	0.42	0.76	0.6	0.19	0.1
Pb	5.63	4.35	9.04	13.1	7.72	11	1
Th	3.85	3.5	2.28	44.9	16.2	27.5	0.1
U	19.6	18.9	58.1	42.2	60.9	105	0.1
LREE	532	295	1431	1216	1507	4320	—
REE	935	457	1625	1432	1802	4681	—
HREE+Y	865	408	349	333	488	630	—
Sr/Y	0.27	1.09	1.62	2.17	1.35	1.12	—
La/Sm	0.42	0.48	0.71	0.7	0.72	1.95	—
Mn/Sr	1.62	0.49	0.16	0.27	0.27	0.44	—
Eu/Eu*	0.2	0.98	0.35	0.22	0.26	0.32	—
Ce/Ce*	0.99	1.02	1.01	0.98	0.98	1.06	—

Примечания. Содержание Mn в ppm рассчитано, исходя из содержаний MnO, % (данные рентгенофлуоресцентного анализа).
 $Eu/Eu^* = Eu/(Sm/2 + Gd/2)$, $Ce/Ce^* = Ce/(La/2 + Pr/2)$, в обеих формулах использовано хондрит-нормированное содержание элементов.

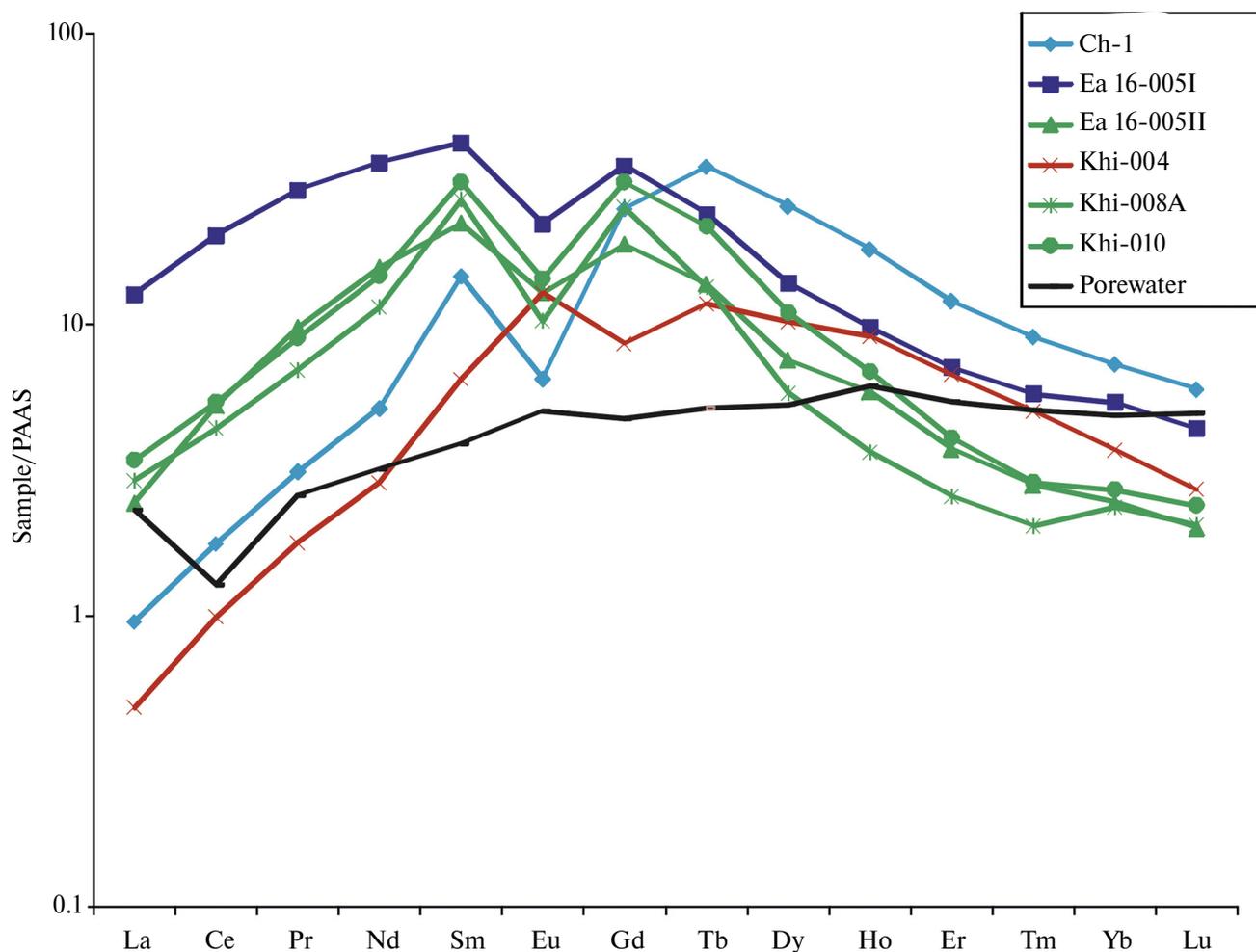


Рис. 4. PAAS-нормированные спектры распределения REE в апатите из корундсодержащих метасоматитов (зона 2 – Khi-008A, зона 4 – Khi-010, Ea16-005II), плагиоклазитов (Ea16-005I) и гранатовых амфиболитов (Khi-004) проявления Хитоостров, кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи (Ch-1). Для сравнения нанесен также состав поровых вод донных морских осадков (Porewater) по (Deng et al., 2017).

Таблица 2. Rb-Sr и Sm-Nd изотопные данные для апатита

Образец	Порода	Rb, ppm	Sr, ppm	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr (t)	Sm, ppm	Nd, ppm	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	ε _{Nd} (T) 1.78Ga
Ch-1	1	3.63	184	0.0573	0.72680	0.72533	126	243	0.3147	0.513606	-8.1
Ea16-005I	2	0.36	319	0.0033	0.70873	0.70865	345	1420	0.1969	0.512305	-6.6
Ea16-005II	3	0.52	283	0.0053	0.70880	0.70867	349	1618	0.1487	0.511596	-9.4
Khi-004	4	0.61	325	0.0054	0.70574	0.70560	11.1	42.4	0.1269	0.511353	-9.2
Khi-008A	3	0.64	231	0.0080	0.70893	0.70872	236	490	0.2904	0.513258	-9.3
Khi-010	3	0.71	261	0.0079	0.70916	0.70896	415	1295	0.1937	0.512138	-9.1

Примечания. Первичное отношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr(t) и значение ε_{Nd}(T) рассчитано в предположении возраста апатита 1.80 млрд лет. Порода: 1 – *Ky-Grt-Bt* гнейс, 2 – *Bt-Grt* плагиоклазит, 3 – *Crn* порода, 4 – *Grt* амфиболит по габбро.

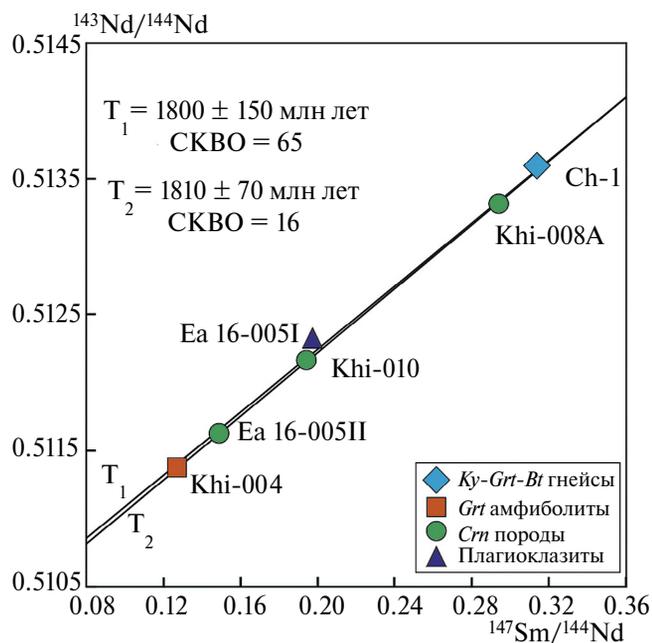


Рис. 5. Sm-Nd диаграмма для апатита (табл. 2). T_1 – линейная зависимость, рассчитанная с использованием всех точек; T_2 – после исключения точки апатита из плагиоклазита (Ea16-005I).

оценка возраста – 1800 млн лет – использована при вычислении первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ и значения $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ в апатитах (табл. 2). Наличие общей линейной зависимости точек на Sm-Nd диаграмме допускает возможность отнесения изученных апатитов к одной возрастной группе. В том случае, если бы апатит из корундсодержащих пород подвергся более поздней эпигенетической/метасоматической перекристаллизации или взаимодействовал с разными флюидами на разных участках, то линейная зависимость не наблюдалась бы.

Первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ в апатите из гранатового амфиболита – 0.70560, в апатите из корундсодержащих пород и плагиоклазита оно варьирует в пределах 0.70865–0.70896, а в апатите из кианит-гранат-биотитового гнейса составляет 0.72533. Максимальное значение $\epsilon_{\text{Nd}}(T) = -6.6$ отмечается в апатите из плагиоклазита, а в апатитах из кианит-гранат-биотитового гнейса, гранатового амфиболита и корундсодержащих пород это значение понижается от –8.1 до –9.4.

ОБСУЖДЕНИЕ

Осадочные породы (морские осадки) нередко сохраняют геохимическую метку взаимодействия с морской водой – практически пологий PAAS-нормированный спектр распределения REE с выраженной отрицательной Ce-аномалией

(Alibo, Nozaki, 1999; Deng et al., 2017; Маслов, 2017; Özyurt et al., 2020 и ссылки там). Незначительное обогащение осадочных апатитов европием может наблюдаться в присутствии большого количества полевых шпатов или быть обусловлено окислительно-восстановительной обстановкой в поровых водах (Крупенин и др., 2023). На рис. 4 в качестве примера показан типичный спектр распределения REE в поровых водах донных морских осадков (по Дубинин, 2006; Deng et al., 2017). Как-либо сходств со спектрами распределения REE в апатите из изученных пород он не обнаруживает. Но, несомненно, учесть все возможные вариации состава донных морских осадков в рамках данного исследования невозможно.

Ответить на вопрос, находились ли исследуемые породы в равновесии с морской водой или с глубинным высокотемпературным гидротермальным флюидом, можно также, используя отношения Sm/Yb и Y/No. Отношение Sm/Yb в глубинных флюидах существенно выше, чем в поверхностных водах (Alexander et al., 2008). Не менее важным геохимическим индикатором является отношение Y/No. Вследствие геохимического сходства Y и No, имеющих одинаковые валентности и близкие ионные радиусы, эти элементы остаются тесно связанными во многих геохимических процессах, что приводит к поддержанию отношения Y/No близким к хондритовому в разнообразных продуктах эндогенных процессов (Bau, Dulski, 1999). В противоположность эндогенным образованиям, поверхностные водные флюиды и осадки часто характеризуются отношениями Y/No, отличными от хондритовых (более высокими).

Как видно из рис. 6, в апатитах из всех исследованных проб отношение Y/No сохраняется близким к хондритовому, а отношение Sm/Yb существенно выше, чем в поверхностных водах.

Содержание и распределение REE в апатите – ценный источник информации о среде минералообразования. Так, содержание REE и величина Eu- и Ce-аномалий являются маркером окислительно-восстановительных условий в магме или гидротермальном флюиде (Drake, 1975; Cao et al., 2011; Mao et al., 2016); информативными оказываются также диаграммы в координатах Ce vs Th, REE vs La/Sm (Belousova et al., 2002). Поскольку большинство этих диаграмм разработано для магматических пород, мы можем опираться лишь на относительное положение точек на таких диаграммах. На диаграммах Ce/Ce* vs Eu/Eu* (рис. 7), Ce vs Th, REE vs La/Sm (рис. 8 а, б) видно, что апатит из корундсодержащих пород и, в особенности, плагиоклазитов кристаллизовался в среде с более высокой фугитивностью кислорода, нежели апатит из вмещающих кианит-гранат-биотитовых гнейсов. Положение фигуративной точки апатита

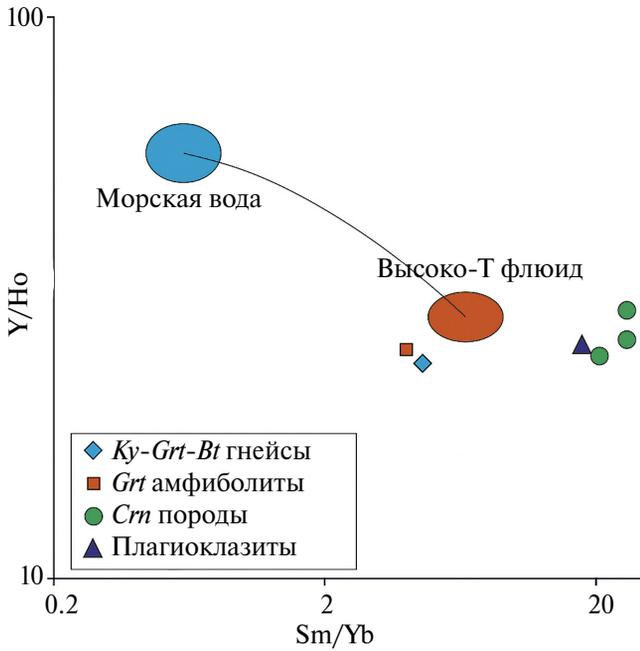


Рис. 6. Состав апатитов на диаграмме Sm/Yb vs Y/No и сравнение с составом морской воды и высокотемпературного гидротермального флюида – по Alexander et al., 2008.

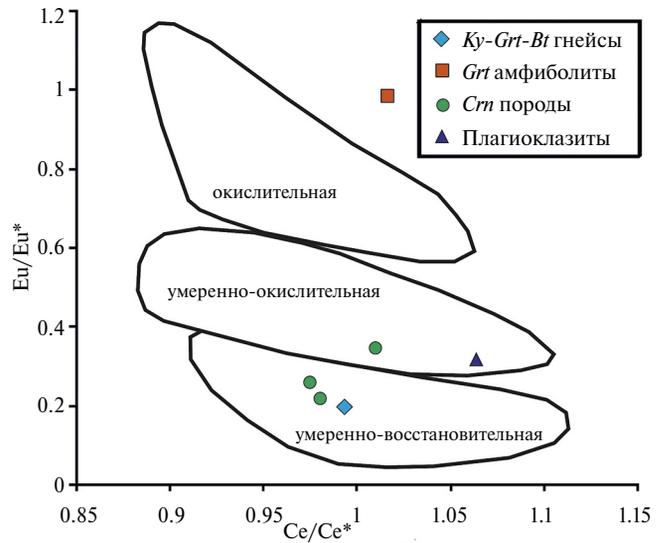


Рис. 7. Состав апатитов на генетической диаграмме Ce/Ce* vs Eu/Eu* и сравнение с полями различных окислительно-восстановительных обстановок минералообразования по (Cao et al., 2011).

из гранатовых амфиболитов менее информативно, требуются дополнительные исследования.

В апатитах из всех исследованных пород содержание Th (от 2.28 до 44.9 ppm) и отношение

Mn/Sr (от 0.16 в корундсодержащих породах до 1.62 в кианит-гранат-биотитовых гнейсах) укладываются в диапазон, характерный для апатита из метаморфических пород (Hengrich et al., 2018). Однако на диаграмме Mn/Sr vs Th за счет более высокого содержания Sr (251–260 ppm в корундсодержащих породах, 302 ppm в плагиоклазитах против 124 ppm в кианит-гранат-биотитовых гнейсах)

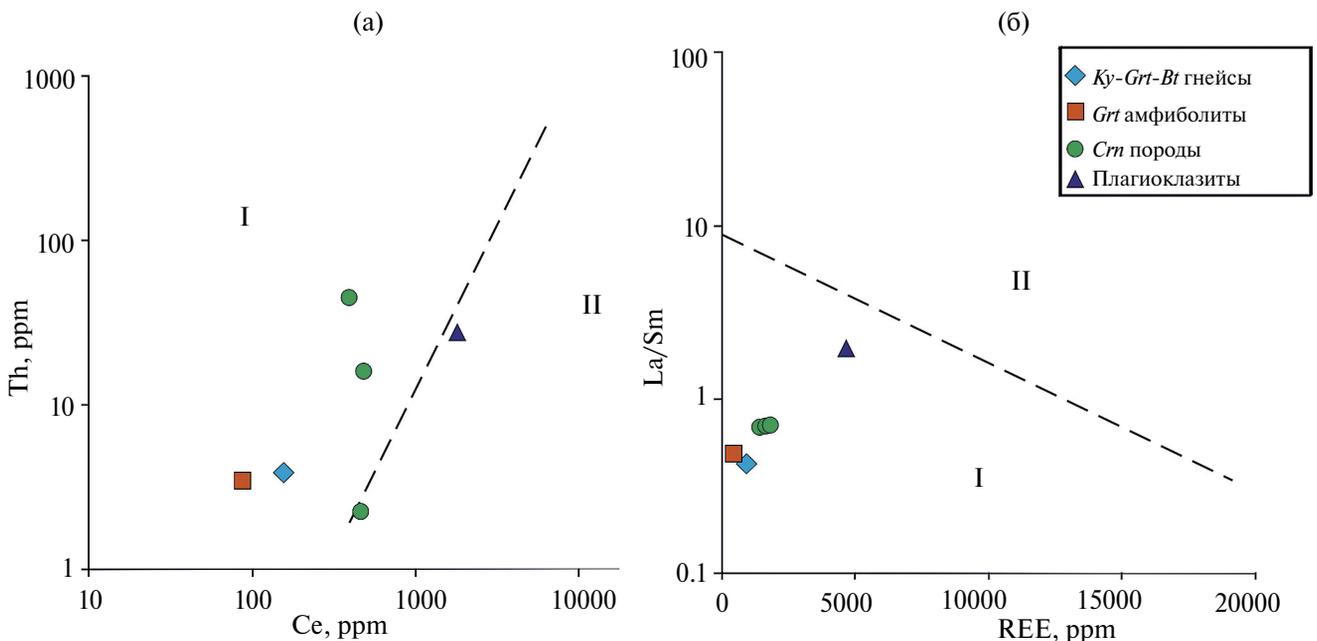


Рис. 8. Состав апатитов на диаграммах Ce vs Th (a) и REE vs La/Sm (б), используемых для оценки redox-условий. Поле I соответствует породам с $Fe_2O_3/FeO < 1$, поле II – породам с $Fe_2O_3/FeO > 1$ (Belousova et al., 2002).

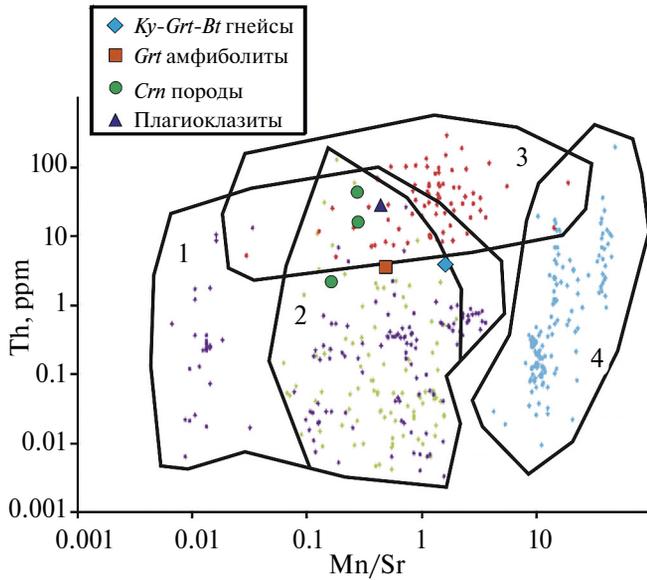


Рис. 9. Состав апатитов на генетической диаграмме Mn/Sr vs Th с нанесенными полями и сравнение с составом различных метаморфических пород (по Henrich et al., 2018). Условные обозначения: 1 – метапелиты, 2 – metabазиты, 3 – ортогнейсы, 4 – парагнейсы.

фигуративные точки апатита из корундсодержащих пород и плагиоклазитов смещены относительно точек апатита из кианит-гранат-биотитовых гнейсов (рис. 9). На диаграмме Sr/Y vs LREE (O’Sullivan et al., 2020) фигуративные точки состава апатита из большинства проанализированных пород также проецируются в поле составов апатита среднетемпературных метаморфических пород, но точки апатита из корундсодержащих пород здесь немного смещены относительно точек состава апатита из вмещающих пород (рис. 10), что происходит вследствие повышения содержания Sr и LREE в апатите из корундсодержащих пород. Интересным представляется тот факт, что фигуративная точка состава апатита из плагиоклазитов на этой диаграмме попадает в поле кислых магматических пород.

Геохимическое и изотопно-геохимическое исследование апатита из корундсодержащих и вмещающих пород позволяет нам высказать некоторые соображения об их генезисе.

Апатит из корундсодержащих метасоматитов по спектру распределения REE схож с апатитом из вмещающих кианит-гранат-биотитовых гнейсов: и в том, и в другом случае наблюдается выпуклый, “шапкообразный” спектр распределения REE с обогащением средними REE и выраженной отрицательной Eu-аномалией ($Eu/Eu^* 0.20–0.35$). Такое сходство можно объяснить только тем, что апатит из корундсодержащих метасоматитов наследовал спектр распределения REE (в силу склонности REE

к малоподвижному поведению) метаморфического апатита из кианит-гранат-биотитовых гнейсов в процессе метасоматической переработки последних. При этом апатит из вмещающих гранатовых амфиболитов характеризуется иным профилем распределения REE: менее выпуклым спектром без отрицательной Eu-аномалии, кроме того, содержание всех REE, кроме Eu, в нем понижено, по сравнению с апатитом из вмещающих гнейсов. Таким образом, данные по распределению REE в апатите из корундсодержащих метасоматитов и вмещающих пород подтверждают обоснованный геологическими и петрографическими наблюдениями разных авторов (Серебряков, 2004; Акимова, Скублов, 2021) вывод о том, что протолитом корундсодержащих метасоматитов явились кианит-гранат-биотитовые гнейсы чупинской толщи.

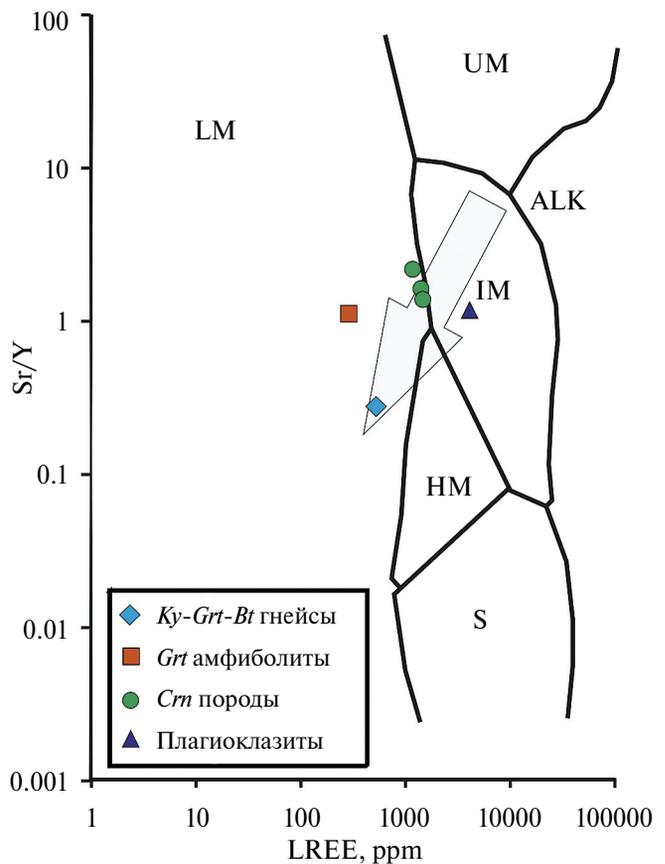


Рис. 10. Состав апатитов на генетической диаграмме Sr/Y vs LREE с полями главных типов горных пород по (O’Sullivan et al., 2020). Условные обозначения: ALK – щелочные магматические породы, HM – породы высоких ступеней метаморфизма и мигматиты, IM – гранитоиды I-типа и мафические магматические породы, LM – породы низких и средних ступеней метаморфизма, метасоматиты, S – гранитоиды S-типа, UM – ультрамафиты, в т.ч. карбонатиты, лерцолиты, пироксениты. Стрелкой показан предполагаемый тренд флюидной переработки.

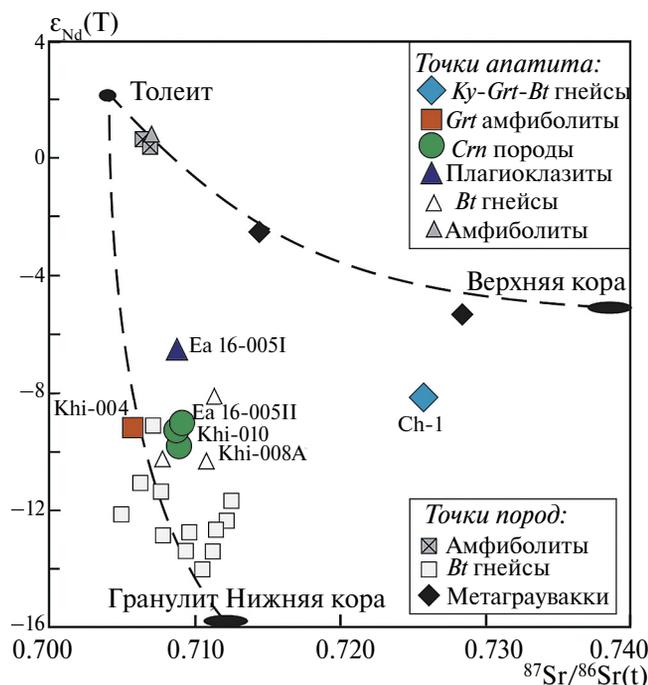


Рис. 11. Положение точек апатита (табл. 2) на диаграмме $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t) - \epsilon_{\text{Nd}}(T)$ с полями возможных источников флюида: мантийный, гранулитовый-нижнекоровый и верхнекоровый (по Фор, 1989). Пунктирные линии отражают смещения между источниками. Для сравнения приведены $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t) - \epsilon_{\text{Nd}}(T)$ данные для палеопротерозойских амфиболитов и биотитовых гнейсов Терского блока Беломорского пояса и апатитов из них (Саватенков и др., 2003; Левский и др., 2009) и для палеопротерозойских сланцевых метатраувакк ладожской серии (Ларин, 2011).

Апатит из плагноклазитов также демонстрирует “шапкообразный” спектр распределения REE с выраженной отрицательной Eu-аномалией и по спектру распределения REE схож с апатитом из корундсодержащих пород, что, вероятно, свидетельствует об их генетическом родстве.

Интерес представляет тот факт, что апатит из корундсодержащих пород и плагноклазитов сформировался в более окислительных условиях, нежели апатит из вмещающих пород, о чем свидетельствуют несколько более низкая величина Eu-аномалии и повышенные отношения Ce vs Th , REE vs La/Sm . Вероятно, эти особенности приобретены под влиянием больших количеств водного флюида.

При этом в апатите из корундсодержащих метасоматитов и плагноклазитов на фоне вмещающих пород (как гнейсов, так и амфиболитов) фиксируются еще некоторые особенности, которые можно связать именно с воздействием флюида на породы.

Существенное обогащение апатита LREE на фоне вмещающих пород, описанное ранее и в других минералах корундсодержащих

метасоматитов (Акимова, Скублов, 2021), можно связать с мобильностью LREE во флюиде, участвовавшем в процессе метасоматоза (Spear, Pyle, 2002; Harlov, 2015; Zirner et al., 2015; Li et al., 2022a). В апатите из корундсодержащих метасоматитов также отмечается некоторое обеднение HREE, не наблюдавшееся в других минералах этих пород и, вероятно, тоже связанное с мобильностью этих элементов при метасоматозе, либо с тем, что HREE предпочтительно концентрировались в каком-то другом минерале. Однако такого обогащения HREE ни в одном из минералов корундсодержащих пород выявлено не было (Акимова, Скублов, 2021).

Пониженные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ (0.70560–0.70896) в сочетании с повышенным содержанием Sr и LREE могут свидетельствовать о нижнекоровом источнике флюида, приведшего к метасоматический переработке кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи. Стоит добавить, что сравнение состава апатита из изученных пород с составом поровых вод донных морских осадков не выявило каких-либо сходств в распределении REE в тех и других. При этом отношения Y/No и Sm/Yb в апатитах из всех исследованных проб близки к хондритовым значениям (рис. 6), что характерно для минералов, кристаллизующихся в глубинных высокотемпературных обстановках, а не в поверхностных водах.

Отметим, что схожие особенности состава апатита, связанные с воздействием флюида (обогащение LREE, Sr, обеднение HREE), выявлены по результатам исследования редкоэлементного состава диопсида, апатита и рутила из мраморов УНР-комплекса Даби-Сулу, породы которого тоже известны своим аномально изотопно-легким кислородом (Liu et al., 2017). В породах IOA (iron oxide-apatite)-месторождения Макоу выявлен гидротермальный апатит, отличающийся от магматического апатита повышенным отношением LREE/HREE, что также связывается с флюидным воздействием (Liu et al., 2020).

На графике $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t) - \epsilon_{\text{Nd}}(T)$ фигуративные точки апатитов из корундсодержащих пород, плагноклазита и гранатового амфиболита лежат в области гранулитов и метаморфизованных пород нижней коры (рис. 11). Точка образца апатита из кианит-гранат-биотитового гнейса смещена к полю верхнекоровых пород, что может указывать на обогащение протолита этого гнейса осадочным материалом, в частности, материалом кор выветривания. Это предположение подтверждается обогащением кианит-гранат-биотитового гнейса Rb и повышенным отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$.

Как следует из полученных Sr-Nd изотопных данных, все образцы апатита из корундсодержащих пород характеризуются схожими первичными

отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ (0.70867–0.70896) и $\varepsilon_{\text{Nd}}(T)$ (от –9.4 до –9.1), меняющимися в довольно узких пределах (рис. 11). Эти значения отличаются от тех, что получены для вмещающих кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи, но близки к Sr-Nd изотопной характеристике, полученной для апатита из биотитовых плагиогнейсов (“серых” гнейсов ТТГ-ассоциации) в северной части Беломорского пояса – в области сочленения Терской и Имандра-Варзугской структур (Саватенков и др., 2003; Левский и др., 2009). В свою очередь, низкое отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ в изученном апатите (0.70560) из гранатового амфиболита согласуется с такими же низкими отношениями в палеопротерозойских амфиболитах Терского блока и апатитах из них (0.7064–0.7067, Саватенков и др., 2003).

Важно отметить, что, за исключением кианит-гранат-биотитового гнейса, первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ в изученных апатитах из корундсодержащих пород, гранатового амфиболита и плагиоклазита (0.7056–0.7089) значительно ниже таковых в осадочных апатитах из протерозойских алевроглинистых пород и кор выветривания (0.7113–0.7251) (Овчинникова и др., 2008, 2013; Stüeken et al., 2021; Крупенин и др., 2023), которые, по-видимому, заимствовали стронций с повышенным содержанием радиогенного изотопа ^{87}Sr на стадии диagenеза из вмещающих силикокластических пород вблизи зоны сульфат-редукции.

В этой связи, интересным представляется тот факт, что отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ в апатите из корундсодержащих метасоматитов значительно ниже, чем в апатите из вмещающих кианит-гранат-биотитовых гнейсов: 0.70867–0.70896 против 0.72533. Можно было бы предположить, что стронций в апатите корундсодержащих метасоматитов унаследован от их метаморфического протолита, если допустить, что это были ортогнейсы, подобные тем, что исследованы в области сочленения Терской и Имандра-Варзугской структур. Однако геологические, петрографические данные и спектры распределения REE в апатите свидетельствуют о том, что протолитом корундсодержащих метасоматитов были гнейсы чупинской толщи. В том случае, если бы стронций в апатите корундсодержащих метасоматитов был унаследован от их метаморфического протолита, отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ было бы значительно выше и сравнимо с апатитом в кианит-гранат-биотитовых гнейсах. Это позволяет высказать предположение, что апатит корундсодержащих метасоматитов приобрел стронций с низким отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$ под воздействием нижнекорового флюида, что подтверждается пониженными значениями ε_{Nd} .

Таким образом, наши новые данные подтверждают ранее высказанные суждения о том, что корундсодержащие породы проявления Хитоостров

имеют метасоматическую природу, их протолитом были кианит-гранат-биотитовые гнейсы и что в процессе их формирования участвовал нижнекоровый глубинный флюид.

Полученная оценка Sm-Nd возраста апатитов проявления Хитоостров (около 1800 млн лет) несколько моложе возраста свекофеннского этапа регионального метаморфизма в Беломорском подвижном поясе (Скублов и др., 2017) и U-Pb возраста метаморфической перекристаллизации циркона в корундсодержащих породах участка Хитоостров, который составляет 1894 ± 17 млн лет (Серебряков и др., 2007). Наиболее близкие оценки Sm-Nd возраста были получены для апатита из плагиогнейсов Беломорского пояса на юге Кольского полуострова – около 1.77 млрд лет (Саватенков и др., 2003). По всей видимости, наблюдаемое различие Sm-Nd возраста апатитов и U-Pb возраста метаморфических кайм циркона связано с различием температур закрытия двух изотопных систем.

Поведение компонентов Sm-Nd изотопной системы в апатите изучено слабо. Согласно экспериментальным данным, нарушение замкнутости Sm-Nd изотопной системы в апатите путем термически активируемой объемной диффузии происходит при 700°C (Cherniak, 2010). Однако многими исследователями было выявлено переуравновешивание Sm-Nd изотопной системы в апатите при более низких температурах (около $500\text{--}600^\circ\text{C}$) (Hammerli et al., 2014; Janots et al., 2018; Hammerli et al., 2019; Fisher et al., 2020; Hammerli, Kemp, 2021). В ряде случаев этот факт интерпретируется как следствие перекристаллизации апатита в присутствии расплава или флюида, а не как результат объемной диффузии (Hammerli et al., 2014; Janots et al., 2018).

В нашем случае свекофеннский возраст апатита из всех исследованных пород является свидетельством переуравновешивания компонентов Sm-Nd изотопной системы в апатите из этих пород при метаморфизме в присутствии флюида. Выявленные в корундсодержащих метасоматитах свидетельства подвижности REE также говорит о том, что Sm-Nd изотопные характеристики протолита корундсодержащих пород не могли сохраниться. Подвижное поведение REE в экспериментах с апатитом обычно сопровождалось переуравновешиванием компонентов Sm-Nd изотопной системы (Li et al., 2022b). Поэтому маловероятно, что полученные значения $\varepsilon_{\text{Nd}}(T)$ в апатите из корундсодержащих пород унаследованы от протолита, с большей вероятностью можно предполагать, что они приобретены апатитом под воздействием флюида.

Наши новые данные подвергают сомнению гипотезы, которые объясняют аномально низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ (до -27‰) в корундсодержащих породах Хитоострова участием метеорного

(ледникового) флюида или формированием кор выветривания на поверхности (Крылов и др., 2011, 2012; Bindeman, Serebryakov, 2011; Bindeman et al., 2014; Высоцкий и др., 2014; Herwartz et al., 2015; Zakharov et al., 2017, 2019). Гипотетическое участие огромного количества метеорных вод в минералообразовании неминуемо должно было бы отразиться на Sr-изотопных и REE-геохимических характеристиках апатита. Представленные нами изотопно-геохимические данные по апатитам ни в корундсодержащих метасоматитах и плагиоклазитах, ни во вмещающих породах не выявили каких-либо следов взаимодействия с метеорными (поверхностными) водами.

Несомненно, учитывая свекофеннский возраст всех исследованных апатитов, трудно судить об особенностях среды минералообразования на более ранних этапах эволюции пород.

ВЫВОДЫ

1. Сходство спектров распределения REE в апатите из корундсодержащих метасоматитов проявления Хитоостров и из вмещающих кианит-гранат-биотитовых гнейсов свидетельствует о том, что протолитом корундсодержащих метасоматитов явились гнейсы чупинской толщи. При этом сходство спектра распределения REE в апатите из корундсодержащих метасоматитов и плагиоклазитов может свидетельствовать об их генетическом родстве.

2. Апатит в кианит-гранат-биотитовых гнейсах подвергся метасоматической переработке и под влиянием флюида приобрел повышенное содержание Sr и LREE, при этом частично потерял HREE. Вероятно, под воздействием высокотемпературного флюида были приобретены также отрицательная Eu-аномалия и повышенные отношения Ce vs Th , REE vs La/Sm .

3. Отношения $^{87}Sr/^{86}Sr(t)$ и $\epsilon_{Nd}(T)$ в апатитах из корундсодержащих пород и плагиоклазитов отличаются от таковых в апатите из вмещающих кианит-гранат-биотитовых гнейсов, несмотря на сходство спектров распределения REE, но обнаруживают сходство со значениями $^{87}Sr/^{86}Sr$ и ϵ_{Nd} , полученными для апатита из нижнекоровых пород – ортогнейсов в северной части Беломорского пояса, в области сочленения Терской и Имандра-Варзугской структур.

4. Пониженные значения $^{87}Sr/^{86}Sr(t)$ (0.70560–0.70896) и $\epsilon_{Nd}(T)$ (от –9.4 до –9.1) в апатитах из корундсодержащих пород и плагиоклазитов в сочетании с повышенным содержанием Sr и LREE свидетельствуют о нижнекоровом (глубинном) источнике флюида, участвовавшего в минералообразовании

на свекофеннском этапе перекристаллизации пород около 1.80 млрд лет назад.

Авторы благодарны **К.И. Лохову** (ВСЕГЕИ) за консультации, **Е.Н. Козлову** (ГИ КНЦ РАН) за помощь в организации и проведении полевого сезона, **Л.А. Ивановой** (ИГГД РАН) за помощь в пробоподготовке. Авторы благодарят научного редактора **А.В. Чугаева** (ИГЕМ РАН) и двух рецензентов за конструктивные и полезные замечания, которые позволили значительно улучшить рукопись.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИГГД РАН (тема НИР FMUW-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акимова Е.Ю., Козлов Е.Н., Лохов К.И. (2017) Происхождение корундовых пород Беломорского подвижного пояса по данным геохимии изотопов благородных газов. *Геохимия*. (11), 1015–1026.
- Akimova E. Yu., Kozlov E.N., Lokhov K.I. (2017) Origin of corundum rocks of the Belomorian mobile belt: Evidence from noble gas isotope geochemistry. *Geochem. Int.* **55** (11), 1000–1009.
- Акимова Е.Ю., Скублов С.Г. (2021) Распределение редкоземельных элементов в породообразующих минералах корундсодержащих пород проявления Хитоостров (Северная Карелия). *Вестник СПбГУ. Науки о Земле*. **66** (4), 686–705.
- Акимова Е.Ю., Кольцов А.Б. (2022) Термодинамическое моделирование процесса формирования корундсодержащих метасоматитов Беломорского подвижного пояса (Фенноскандинавский щит). *Петрология*. **30** (1), 69–90.
- Высоцкий С.В., Игнат'ев А.В., Левицкий В.И. и др. (2014) Геохимия стабильных изотопов кислорода и водорода корундоносных пород и минералов Северной Карелии как индикатор необычных условий их формирования. *Геохимия*. (9), 843–853.
- Vysotskiy S.V., Ignat'ev A.V., Levitskii V.I. et al. (2014) Geochemistry of stable oxygen and hydrogen isotopes in minerals and corundum-bearing rocks in northern Karelia as an indicator of their unusual genesis. *Geochem. Int.* **52** (9), 773–782.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Мележик В.А. и др. (1998) Изотопный состав стронция в верхнеятулийских доломитах туломозерской свиты, Юго-Восточная Карелия. *ДАН*. **360** (4), 533–536.
- Горохов И.М., Мельников Н.Н., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В., Турченко Т.Л. (2007). Sm-Nd систематика тонкозернистых фракций нижнекембрийских “синих глин” Северной Эстонии. *Литология и полезные ископаемые*. (5), 536–551.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В. и др. (2016) Изотопный состав Pb, Sr, O и C в метакarbonатных породах дербинской свиты (Восточный Саян): хемотратиграфическое и геохронологическое значение. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **24** (1), 1–20.
- Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
- Дубинина Е.О., Перчук А.Л., Корепанова О.С. (2012) Изотопно-кислородные эффекты при дегидратации

- глаукофанового сланца: экспериментальные данные при *P-T* параметрах зоны субдукции. *ДАН*. **444** (5), 1–5.
- Крупенин М.Т., Кузнецов А.Б., Замятин Д.А., Панкрушина Е.А., Лепеха С.В. (2023) Состав и условия образования позднедокембрийских осадочных фосфоритов, венд Среднего Урала. *Литология и полензные ископаемые*. **2**, 111–139.
- Крылов Д.П., Сальникова Е.Б., Федосеенко А.М. и др. (2011) Возраст и происхождение корундсодержащих пород о-ва Хитоостров, Северная Карелия. *Петрология*. **19** (1), 80–88.
- Крылов Д.П., Глебовицкий В.А., Скублов С.Г., Толмачева Е.В. (2012) Редкоземельные и редкие элементы в разновозрастных цирконах из корундсодержащих пород Хитоострова (Северная Карелия). *ДАН*. **443** (3), 352–357.
- Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Азимов П.Я., Дубинина Е.О. (2021) Sr- и С-хемостратиграфический потенциал палеопротерозойских осадочных карбонатов в условиях средне-температурного метаморфизма: мраморы Рускеалы, Карелия. *Петрология*. **29** (2), 172–194.
- Ларин А.М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб.: Наука, 2011. 402 с.
- Лебедев В.К., Калмыкова Н.А., Нагайцев Ю.В. (1974) Корунд-ставролит-роговообманковые сланцы Беломорского комплекса. *Советская геология*. (9), 78–89.
- Левский Л.К., Морозова И.М., Левченков О.А. и др. (2009) Изотопно-геохронологические системы в метаморфических породах (о-в Поньгома, Беломорский подвижный пояс). *Геохимия*. (3), 227–244.
- Levsky L.K., Morozova I.M., Levchenkov O.A. et al. (2009) Isotopic-geochronological systems in metamorphic rocks: Pon'goma Island, Belomorian mobile belt. *Geochem. Int.* **47** (3), 215–230.
- Маслов А.В. (2017) Доордовикские фосфориты и палеоокеанография: краткий геохимический экскурс в систематику редкоземельных элементов. *Литосфера*. **1**, 5–30.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Крупенин М.Т., Турченко Т.Л. (2008) Pb-Pb возраст преобразования осадочных фосфоритов в нижнерифейских карбонатных отложениях, саткинская свита Южный Урал. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **16** (2), 35–40.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Крупенин М.Т., Гороховский Б.М., Маслов А.В. (2013) Pb-Pb возраст и Sr-изотопная характеристика среднерифейских фосфоритовых конкреций: зигазино-комаровская свита Южного Урала. *ДАН*. **451**(4), 430–434.
- Саватенков В.М., Морозова И.М., Левский Л.К. (2003) Sm-Nd, Rb-Sr и K-Ar изотопные системы в условиях регионального метаморфизма (Беломорский пояс, Кольский п-в). *Геохимия*. (3), 275–292.
- Savatenkov V.M., Morozova I.M., Levskii L.K. (2003) Sm-Nd, Rb-Sr, and K-Ar isotopic systems under regional metamorphism: Evidence from the Belomorian Belt, Kola Peninsula. *Geochem. Int.* **41** (3), 245–260.
- Серебряков Н.С. (2004) Петрология корундсодержащих пород чупинской толщи Беломорского подвижного пояса (на примере Чупинского сегмента). Автореф. дис. ... к.г.-м.н. М., ИГЕМ РАН. 30 с.
- Серебряков Н.С., Астафьев Б.Ю., Воинова О.А., Пресняков С.Л. (2007) Первое локальное Th-U-Pb датирование циркона метасоматитов Беломорского подвижного пояса. *ДАН*. **413** (3), 388–392.
- Скублов С.Г., Азимов П.Я., Ли С.Х. и др. (2017) Полиметаморфизм чупинской толщи Беломорского подвижного пояса (Фенноскандия) по данным изотопно-геохимического (U-Pb, REE, O) исследования циркона. *Геохимия*. (1), 3–16.
- Skublov S.G., Azimov P. Ya., Li X.-H. et al. (2017) Polymetamorphism of the Chupa Sequence of the Belomorian mobile belt (Fennoscandia): Evidence from the isotope-geochemical (U-Pb, REE, O) study of zircon. *Geochem. Int.* **55** (1), 47–59.
- Терехов Е.Н., Левицкий В.И. (1991) Геолого-структурные закономерности размещения корундовой минерализации в Северо-Западном Беломорье. *Известия вузов. Геология и разведка*. (6), 3–13.
- Фор Г. (1989) Основы изотопной геологии. М.: Мир, 590 с.
- Adlakha E., Hanley J.J., Falck H., Boucher B. (2018) The origin of mineralizing hydrothermal fluids recorded in apatite chemistry at the Cantung W-Cu skarn deposit, NWT, Canada. *Eur. J. Mineral.* (30), 1095–1113.
- Alexander B.W., Bau M., Andersson P., Dulski P. (2008) Continentally-derived solutes in shallow Archean seawater: Rare earth element and Nd isotope evidence in iron formation from the 2.9 Ga Pongola Supergroup, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (72), 378–394.
- Alibo D.S., Nozaki Y. (1999) Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (63), 363–372.
- Antonakos A., Liarokapis E., Leventouri T. (2007) Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials*. (28), 3043–3054.
- Bau M., Dulski P. (1999) Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chem. Geol.* (155), 77–90.
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.I. (2002) Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: Trace-element compositions and their relationship to host rock type. *J. Geochem. Explor.* (76), 45–69.
- Bindeman I.N., Serebryakov N.S. (2011) Geology, Petrology and O and H isotope geochemistry of remarkably ¹⁸O depleted Paleoproterozoic rocks of the Belomorian Belt, Karelia, Russia, attributed to global glaciation 2.4 Ga. *Earth Planet. Sci. Lett.* (306), 163–174.
- Bindeman I.N., Serebryakov N.S., Schmitt A.K. et al. (2014) Field and microanalytical isotopic investigation of ultradepleted in ¹⁸O Paleoproterozoic “Slushball Earth” rocks from Karelia, Russia. *Geosphere*. (10), 308–339.
- Bruand E., Fowler M., Storey C., Darling J. (2017) Apatite trace element and isotope applications to petrogenesis and provenance. *Am. Mineral.* (102), 75–84.
- Cao M., Li G., Qin K., Seitmuratova E.Y., Liu Y. (2011) Major and trace element characteristics of apatites in granitoids from central Kazakhstan: implications for petrogenesis and mineralization. *Resour. Geol.* (62), 63–83.

- Cherniak D.J. (2010) Diffusion in Accessory Minerals: Zircon, Titanite, Apatite, Monazite and Xenotime. *Rev. Mineral. Geochem.* **72** (1), 827–869.
- Deng Y.N., Ren J.B., Guo Q.J. et al. (2017) Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific. *Scientific Reports.* (7), 16539. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16379-1>.
- Drake M. (1975) The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (39), 55–64.
- Fisher C.M., Bauer A.M., Vervoort J.D. (2020) Disturbances in the Sm–Nd isotope system of the Acasta Gneiss Complex—Implications for the Nd isotope record of the early Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* (530), 115900. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115900>
- Hammerli J., Kemp A.I.S., Spandler C. (2014) Neodymium isotope equilibration during crustal metamorphism revealed by in situ microanalysis of REE-rich accessory minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* (392), 133–142.
- Hammerli J., Kemp A.I.S., Whitehouse M.J. (2019) In situ trace element and Sm–Nd isotope analysis of accessory minerals in an Eoarchean tonalitic gneiss from Greenland: Implications for Hf and Nd isotope decoupling in Earth's ancient rocks. *Chem. Geol.* (524), 394–405.
- Hammerli J., Kemp T.I.S. (2021) Combined Hf and Nd isotope microanalysis of coexisting zircon and REE-rich accessory minerals: High resolution insights into crustal processes. *Chem. Geol.* 120393. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120393>.
- Harlov D.E. (2015) Apatite: a fingerprint for metasomatic processes. *Elements.* **11** (3), 171–176.
- Henrichs I.A., O'Sullivan G.J., Chew D.M. et al. (2018) The trace element and U–Pb systematics of metamorphic apatite. *Chem. Geol.* (483), 218–238.
- Henrichs I.A., Chew D.M., Sullivan G.J.O. et al. (2019) Trace element (Mn–Sr–Y–Th–REE) and U–Pb isotope systematics of metapelitic apatite during progressive greenschist- to amphibolite-facies Barrovian metamorphism. *Geochim. Geophys. Geosyst.* **20** (8), 4103–4129.
- Herwartz D., Pack A., Krylov D. et al. (2015) Revealing the climate of snowball Earth from $\delta^{17}\text{O}$ systematics of hydrothermal rocks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS).* **112** (17), 5337–5341.
- Janots E., Austrheim H., Spandler C., Hammerli J., Trepmann C.A., Berndt J., Magnin V., Kemp A.I.S. (2018) Rare earth elements and Sm–Nd isotope redistribution in apatite and accessory minerals in retrogressed lower crust material (Bergen Arcs, Norway). *Chem. Geol.* (484), 120–135.
- Li X.-C., Harlov D.E., Zhou M.-F., Hu H. (2022a) Metasomatic modification of Sr isotopes in apatite as a function of fluid chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* (323), 123–140.
- Li X.-C., Harlov D.E., Zhou M.-F., Hu H. (2022b) Experimental investigation into the disturbance of the Sm–Nd isotopic system during metasomatic alteration of apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **330** (1), 191–208.
- Liu P., Massonne H.-J., Jin Z. et al. (2017) Diopside, apatite, and rutile in an ultrahigh pressure impure marble from the Dabie Shan, eastern China: A record of eclogite facies metasomatism during exhumation. *Chem. Geol.* (466), 123–139.
- Liu Y., Fan Y., Zhou T. et al. (2020) Hydrothermal fluid characteristics and implications of the Makou IOA deposit in Luzong Basin, eastern China. *Ore Geology Reviews.* (127), 103867. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103867>.
- Mao M., Rukhlov A.S., Rowins S.M. et al. (2016) Detrital Apatite Trace-Element Compositions: a Robust New Tool for Mineral Exploration. *Econ. Geol.* (111), 1187–1222.
- McArthur J.M., Walsh J.N. (1985) Rare-earth geochemistry of phosphorites. *Chem. Geol.* **47**, 191–220.
- McDonough W.F., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* (120), 223–253.
- O'Sullivan G., Chew D., Kenny G. et al. (2020) The trace element composition of apatite and its application to detrital provenance studies. *Earth-Sci. Rev.* (201), 103044. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.103044>.
- Özyurt M., Kirmaci M.Z., Al-Aasm I., Hollis C., Tasli K., Kandemir R. (2020) REE characteristics of lower cretaceous limestone succession in Gümüşhane, NE Turkey: implications for ocean paleoredox conditions and diagenetic alteration. *Minerals.* (10), 683. <https://doi.org/10.3390/min10080683>.
- Pourmand A., Dauphas N., Ireland T.J. (2012) A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chem. Geol.* (291), 38–54.
- Spear F.S., Pyle J.M. (2002) Apatite, Monazite, and Xenotime in Metamorphic Rocks. *Rev. Mineral. Geochem.* (48), 293–335.
- Stüeken E.E., Kuznetsov A.B., Vasilyeva I.M., Krupenin M.T., Bekker A. (2021) Transient deep-water oxygenation recorded by rare Mesoproterozoic phosphorites, South Urals. *Precambrian Research.* **360**, 106242. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2021.106242>.
- Xiqiang L., Hui Z., Yong T., Yunlong L. (2020) REE Geochemical Characteristic of Apatite: Implications for Ore Genesis of the Zhijin Phosphorite. *Minerals.* (10), 1012. <https://doi.org/10.3390/min10111012>.
- Zakharov D.O., Bindeman I.N., Slabunov A.I. et al. (2017) Dating the Paleoproterozoic snowball Earth glaciations using contemporaneous subglacial hydrothermal systems. *Geology.* **45** (7), 667–670.
- Zakharov D.O., Bindeman I.N., Serebryakov N.S. et al. (2019) Low $\delta^{18}\text{O}$ rocks in the Belomorian belt, NW Russia, and Scourie dikes, NW Scotland: A record of ancient meteoric water captured by the early paleoproterozoic global mafic magmatism. *Precambrian Research.* (333), 105431. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105431>.
- Zhao X.F., Zhou M.F., Gao J.F. et al. (2015) In situ Sr isotope analysis of apatite by LA-MC-ICPMS: Constraints on the evolution of ore fluids of the Yinachang Fe–Cu–REE deposit, Southwest China. *Miner. Deposita.* (50), 871–884.
- Zirner A.L.K., Marks M.A.W., Wenzel T. et al. (2015) Rare earth elements in apatite as a monitor of magmatic and metasomatic processes: The Ilímaussaq complex, South Greenland. *Lithos.* (228–229), 12–22.

GEOCHEMISTRY AND Sr-Nd ISOTOPE SYSTEMATICS OF APATITE FROM CORUNDUM-BEARING METASOMATITES OF THE BELOMORIAN MOBILE BELT

E. Yu. Akimova^{a,*}, A. B. Kuznetsov^{b,}, G. V. Konstantinova^b, S. G. Skublov^{b,c,***}**

^a*Institute of Earth Sciences, Saint-Petersburg State University, Universitetskaya emb., 7–9, St. Petersburg, 199034 Russian Federation*

^b*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences,
Makarova emb., 2, St. Petersburg, 199034 Russian Federation*

^c*Empress Catherine II St. Petersburg Mining University, 21 line, 2, St. Petersburg, 199106 Russian Federation*

*e-mail: e.akimova@spbu.ru

**e-mail: antonbor9@mail.ru

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

Received March 06, 2024; revised May 04, 2024; accepted May 17, 2024

The geochemical characteristics (REE, trace elements) and Sr and Nd isotopic composition of apatite from corundum-bearing metasomatites of the Khitoostrov occurrence (Belomorian mobile belt), associated plagioclases and host rocks, garnet amphibolites and kyanite-garnet-biotite gneisses of the Chupa sequence, have been studied. Apatites from corundum-bearing metasomatites and kyanite-garnet-biotite gneisses are enriched in medium REE and have a negative Eu anomaly (Eu/Eu* 0.20–0.35). Apatite from corundum-bearing rocks differs from apatite from gneisses of Chupa sequence in the increased content of Sr, LREE, decreased content of HREE, as well as a lower ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr(t) ratio and an increased ε_{Nd}(T) value: 0.70865–0.70896 and -9.3 ± 0.2 versus 0.72533 and -8.1 , respectively. Apatite from garnet amphibolites is enriched in average REE without Eu-anomaly (Eu/Eu* 0.98), characterized by a low ε_{Nd}(T) = -9.3 and the lowest ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr(t) ratio of 0.70560. The Sm-Nd age estimate for apatite is 1.80 ± 0.15 Ga and is consistent with the time of Svecofennian metamorphism in the Belomorian mobile belt. Geochemical features of apatite indicate that the metasomatic alteration of gneisses was carried out under the influence of lower crustal fluid and was accompanied by the inflow of LREE and the removal of HREE. The slightly lower Eu anomaly and higher Ce vs Th and REE vs La/Sm ratios reflect the fact that apatite from corundum-bearing metasomatic rocks was formed in a more oxidizing environment than apatite from host rocks. Neither the corundum-bearing metasomatites and plagioclases, nor the host rocks revealed any Sr-isotopic and REE-geochemical traces of interaction with surface (meteoric) waters.

Keywords: apatite, corundum, rare-earth elements, trace elements, strontium isotopes, neodymium isotopes, metasomatism, fluids

УДК 550.426

СОВМЕСТНЫЙ РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ И ИЗОТОПНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ПРОГРАММНОМ КОМПЛЕКСЕ *GEOCHEQ_ISOTOPE*: ИЗОТОПЫ ЖЕЛЕЗА

© 2024 г. В. Б. Поляков^а, *, М. В. Мироненко^а, **, М. В. Аленина^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ГСП-1, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vpolyakov@mail.ru

**e-mail: mironenko@geokhi.ru

Поступила в редакцию 04.04.2024 г.

После доработки 07.06.2024 г.

Принята к печати 14.06.2024 г.

Программный комплекс *GEOCHEQ_Isotope*, ранее разработанный для расчета химических и изотопных равновесий углерода и кислорода в гидротермальных и гидрогеохимических системах методом минимизации энергии Гиббса, распространен на одновременный расчет изотопных эффектов углерода, кислорода и железа (основная цель исследования). Как и для углерода и кислорода, при разработке алгоритмов и базы данных для расчета изотопных эффектов железа использовали формализм β -фактора. Согласно разработанному алгоритму энергия Гиббса $G^*(P, T)$ образования редкого изотополога рассчитывалась через энергию Гиббса образования основного изотополога с учетом величины $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ β -фактора этого вещества и соотношения масс изотопов ^{54}Fe и ^{56}Fe . Использовано приближение идеальности смеси изотопов. Температурная зависимость β -фактора унифицирована в виде полинома третьей степени по обратным четным степеням абсолютной температуры. На основе критического анализа существующих данных по равновесным изотопным факторам, полученным разными методами: упругим и неупругим γ -резонансным рассеянием, экспериментами по изотопному обмену, расчетами “из первых принципов” получен главный результат: впервые разработана внутренне согласованная база данных по β -факторам железа минералов и водных комплексов. Для построения такой базы данных выявлены минералы и водные комплексы, для которых оценки равновесных факторов фракционирования изотопов железа, полученных разными методами, существуют и совпадают в пределах погрешности методов: металлическое железо (α -Fe), гематит, магнетит, сидерит, пирит, водные комплексы $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Значения β -факторов железа для этих минералов и водных комплексов, принятые в качестве референтных, составили “становой хребет” построенной базы данных. С учетом того, что равновесные изотопные сдвиги железа между минералами и водными комплексами в рамках одного метода оцениваются значительно точнее, чем соответствующие β -факторы, согласование базы данных осуществлялось путем привязки значений $\ln\beta$ для минералов и водных комплексов к референтным $\ln\beta$. Применение программного комплекса *GEOCHEQ_Isotope* к закрытой углекислой гидротермальной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{CaO}$ ($T = 200$ °С, $P = 16 \div 350$ бар) показало возможность его использования для расчета изменений минерального состава и изотопных эффектов по кислороду, углероду и железу.

Ключевые слова: химические и изотопные равновесия, минимизация свободной энергии, β -факторы железа, фракционирование изотопов железа, фракционирование изотопов кислорода, фракционирование изотопов углерода

DOI: 10.31857/S0016752524100029, EDN: IMBHXF

ВВЕДЕНИЕ

Широкое внедрение многоколлекторных масс-спектрометров с возбуждением индуктивно связанной плазмы (МК-ИСП-МС) в последней декаде прошлого столетия привело к революционным изменениям в геохимии стабильных изотопов. Наряду с традиционными для нее исследованиями изотопов легких элементов (H, C, N, O, S и т.п.) предметом изучения стали изотопы таких элементов как Fe, Cu, Zn, Hg, Mo и др., получивших название “нетрадиционных” изотопов (Johnson et al., 2004; Blanchard et al., 2017; Hoefs, 2018). В данной работе развиваемый нами подход к совместному моделированию химических и изотопных равновесий (Mironenko et al., 2018; Поляков и др., 2019) распространен на изотопы железа. Именно это является основной целью данной статьи. Выбор изотопов железа не случаен, они являются одними из наиболее популярных представителей “нетрадиционных” изотопов. Это обусловлено не только высокой распространенностью этого элемента, но и участием его в широком круге геохимических процессов от выветривания на земной поверхности до процессов дифференциации ядра и мантии Земли. Многочисленные применения изотопов железа к различным геохимическим проблемам можно найти в монографиях (Hoefs, 2018; Johnson et al., 2020) и обзорах (Dauphas et al., 2017; Beard, Johnson, 2004).

Общий подход к расчету химических и изотопных равновесий с участием железа, аналогичен тому, который был использован нами при расчете равновесий с участием кислорода и углерода (Mironenko et al., 2018; Поляков и др., 2021). Этот подход, идея которого принадлежит Б.Н. Рыженко, названный методом изотопно-химической системы, восходит к работам Д.В. Гричука с соавторами по совместному расчету химических и изотопных равновесий, включающему серосодержащие соединения (Банникова и др., 1987; Гричук, 1987, 1988, 2000; Гричук, Леин, 1991). Этот подход дает возможность проводить расчет изотопных и химических равновесий в один этап, в то время как в рамках обычных подходов (Ohmoto, 1972), сначала проводят расчет химических равновесий, а затем рассчитывают изотопные составы химических соединений. Преимущество совместного расчета изотопных и химических равновесий наиболее ярко проявляется при расчетах процессов, представляющих последовательность равновесных состояний, сопровождающихся потерей и/или привнесением вещества, поскольку в этом случае изотопный масс-баланс, выполняется автоматически (Mironenko и др., 2021).

Как и в случае углерода и кислорода, одной из центральных причин, сдерживающих широкое

использование совместных расчетов химических и изотопных равновесий соединений железа, является отсутствие внутренне согласованных баз термодинамических данных по редким железосодержащим изотопологам. Создание такой базы данных на основе критического анализа имеющейся информации по изотопным равновесиям железа является основной задачей, которая решается в настоящей статье.

ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ

В качестве основы для совместного расчета химических и изотопных равновесий соединений железа использован программный комплекс *GEOCHEQ* (Mironenko и др., 2021), который ранее применялся для расчетов, включающих изотопные равновесия углерода и кислорода (Mironenko et al., 2018; Поляков и др., 2021). Это обеспечивает преемственность и совместимость с результатами расчетов равновесных изотопных эффектов этих элементов. Программный комплекс *GEOCHEQ* использует базу данных SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) с более поздними дополнениями и исправлениями. Минимизация энергии Гиббса в этом комплексе проводится по методу выпуклого симплекса (De Capitani, Brown, 1987). Для учета изотопных эффектов кислорода, углерода и железа в настоящей версии программного комплекса *GEOCHEQ_Isotope* вместо этих элементов в качестве независимых компонентов использовались изотопы ^{12}C , ^{13}C , ^{16}O , ^{18}O , ^{54}Fe , ^{56}Fe , а в список веществ включены соответствующие изотопологи.

Как и в предыдущих версиях *GEOCHEQ_Isotope*, все расчеты в этой версии проводятся в приближении идеальности смеси изотопов. В этом приближении изотопные замещения атомов, находящихся в разных позициях, не влияют друг друга, т.е. изотопные эффекты не зависят от кратности изотопного замещения¹. Это приближение неявно используется в подавляющем большинстве расчетов минералов (Schauble, 2004; Blanchard et al., 2009; Blanchard et al., 2017; Schauble, Young, 2021) и выполняется с высокой точностью для изотопов всех элементов за исключением водорода при температурах выше 100 К (Поляков, 1993). Как и в случае кислородных и углеродных изотопных эффектов, расчеты изотопных равновесий железа опираются на формализм β -фактора (Mironenko et al., 2018; Поляков и др., 2021). β -фактор железа можно выразить в терминах энергии Гиббса, аналогично тому, как это имело место для изотопов углерода и кислорода:

$$\ln \beta = (G(P, T) - G^*(P, T)) / zRT - 1.5(m^* / m), \quad (1)$$

¹ В случае газов, жидкостей и молекулярных флюидов это приближение обычно формулируют как правило геометрического среднего (Галимов, 1973, 1982).

где β – β -фактор, G – энергия Гиббса, P – давление, T – температура, R – универсальная газовая постоянная, z – кратность изотопного замещения, m – масса изотопа, “*” помечены величины, относящиеся к редкому изотопу. В соответствии с этим определением равновесный коэффициент разделения изотопов ($\alpha_{A/B}$) между двумя веществами А и В равен отношению их β -факторов:

$$\alpha_{A/B} = \beta_A / \beta_B, \quad (2a)$$

или, учитывая $|\beta-1| \ll 1$, в логарифмической форме для изотопного сдвига ($\Delta_{A/B}$):

$$\Delta_{A/B} \equiv \alpha_{A/B} - 1 \approx \ln \beta_A - \ln \beta_B. \quad (26)$$

Строго говоря, уравнение (1) предполагает, что все атомы элемента, подвергающегося изотопному замещению, находятся в эквивалентных позициях. Так же как для изотопных эффектов кислорода и углерода, *GEOCHEQ_Isotope* рассчитывает равновесное фракционирование изотопов железа между различными веществами, исключая специальные исследования внутримолекулярных (интраструктурных) и “clumped” изотопных эффектов. В этом случае уравнение (1) может быть распространено на случай нахождения атомов железа в неэквивалентных позициях. Поскольку соотношение $|\beta-1| \ll 1$ выполняется для изотопных эффектов железа, то аналогично тому, как это делалось для изотопов углерода и кислорода, можно использовать β -фактор соединения в целом в соответствии с уравнением (Polyakov, Horita, 2021)²:

$$\ln \beta_\Sigma = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln \beta_i, \quad (3)$$

в котором β_Σ – β -фактор соединения в целом, β_i – β -фактор изотополога с замещением только в i -той позиции, индекс i нумерует однозамещенные изотопологи. Так же, как и в случае изотопов углерода и кислорода, использование β -фактора соединения в целом позволяет избежать излишнего “разбухания” базы данных за счет введения информации по изотопологам разной кратности и локализации.

² Понятие β -фактора соединения в целом ввел Э.М. Галимов (Галимов, 1973, 1982, 2006). Для замещения редким изотопологом им было предложено уравнение:

$$\beta_\Sigma = 1 / \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \beta_i \right)$$

Впоследствии было доказано, что уравнение лучше выполняется в логарифмической форме (3) и справедливо не только в приближении редкого изотопа, но и если все значения $\ln \beta_i$ малы по сравнению с единицей (Polyakov, Horita, 2021).

³ Для изотопов железа обычно рассматривают фракционирование $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ и $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ($\delta^{56}\text{Fe}$ и $\delta^{57}\text{Fe}$). Между этими величинами в случае масс-зависимых (а значит и равновесных) изотопных эффектов соотношение: $\delta^{57}\text{Fe} \approx 1.5\delta^{56}\text{Fe} \times m_{56\text{Fe}}/m_{57\text{Fe}}$, m обозначает массы изотопов ^{56}Fe или ^{57}Fe в зависимости от индексов.

Подобно изотопам кислорода (Поляков и др., 2021), для расчета изотопных равновесий железа в комплексе *GEOCHEQ_Isotope* достаточно наряду с наиболее распространенным изотопологом, содержащим ^{56}Fe , рассмотреть ^{54}Fe -изотопологи³. Таким образом, при расчете коэффициентов равновесного фракционирования изотопов железа в комплексе *GEOCHEQ_Isotope* достаточно наряду с наиболее распространенным изотопологом, содержащим атом ^{56}Fe , учитывать изотополог, содержащий атом ^{54}Fe в формульной единице ($z = 1$), причем энергия Гиббса этого изотополога рассчитывается по уравнению (1) с использованием $\ln \beta_\Sigma$ в соответствии с (3):

$$G^*(T, P) = G(T, P) + RT \left[\ln \beta_\Sigma + 1.5 \ln \left(m / m^* \right) \right]. \quad (4)$$

В уравнении (4) звездочкой отмечены величины, относящиеся к изотопологу, содержащему ^{54}Fe ; $\ln \beta_\Sigma$ по традиции относится к замещению изотопа ^{54}Fe тяжелым изотопом ^{56}Fe и учтено что $\ln \beta_{^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}} = -\ln \beta_{^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}}$. В отличие от изотопного замещения тяжелым изотопом, которое имело место при расчете изотопных эффектов по кислороду и углероду, замещение тяжелого изотопа ^{56}Fe более легким изотопом ^{54}Fe приводит к увеличению свободной энергии Гиббса.

Так же, как и в случае расчетов фракционирования углерода и кислорода в рамках комплекса *GEOCHEQ_Isotope* (Mironenko et al., 2018; Поляков и др., 2021), мы не учитываем влияние давления на величину β -факторов железа, которое начинает играть заметную роль только при сверхвысоких давлениях, приводящих к переходу высокой спин – низкой спин (Polyakov, 2009; Rustad, Yin, 2009; Shahar et al., 2016). Температурные зависимости β -факторов железа представлены в виде полинома по четным обратным степеням температуры, аналогично тому, как это имело место для β -факторов углерода и кислорода (Mironenko et al., 2018; Поляков и др., 2021), с той лишь разницей, что для железа достаточно использовать полином третьей степени (Polyakov, 1997; Polyakov, Mineev, 2000):

$$10^3 \ln \beta = A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3, \quad (5)$$

в котором $x = 10^6/T^2$, а A_i – постоянные коэффициенты.

**β-ФАКТОРЫ ЖЕЛЕЗА
В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ БАЗЕ ДАННЫХ
GEOCHEQ_ISOTOPE**

Методы определения β-факторов железа

Также, как и в случае углеродных и кислородных изотопных эффектов (Mironenko et al., 2018; Поляков и др., 2021), точность и обоснованность расчетов по изотопным равновесиям с участием железа определяется точностью данных по β-факторам железа для минералов, которые используются в программном комплексе *GEOCHEQ_Isotope*. Для оценки равновесных изотопных факторов фракционирования изотопов железа применяют как теоретические, так и экспериментальные методы. Теоретические расчеты β-факторов железа в подавляющем большинстве проводятся из “первых принципов” на основе метода функционала плотности (Schauble, 2004; Blanchard et al., 2009, 2017; Rustad et al., 2010; Fujii et al., 2014; Johnson et al., 2020). Экспериментальные определения равновесных коэффициентов разделения изотопов железа используют предложенный Нортропом-Клейтоном (Northrop, Clayton, 1966) метод частичного изотопного обмена и впервые использованный Matsuhisa et al. (1978) трехизотопный метод (Welch et al., 2003; Wiesli et al., 2004; Schuessler et al., 2007; Shahar et al., 2008; Syverson et al., 2013; Frierdich et al., 2014a,b; Pokrovski et al., 2021). При этом трехизотопный метод измерения для железа является наиболее распространенным.

Наряду с указанными экспериментальными методами измерения равновесных коэффициентов разделения изотопов, которые применяются для всех элементов, для железа оказывается возможным измерение β-факторов методами упругого (мессбауровская спектроскопия) и неупругого γ-резонансного рассеяния на ядрах ⁵⁷Fe (Поляков, 1995, 1999; Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, 1997; Polyakov, Mineev, 2000; Polyakov et al., 2007, 2019; Dauphas et al., 2012, 2017, 2018). Методы γ-резонансного рассеяния применимы к измерению не только β-факторов железа, но и β-факторов другим элементов, имеющих “мессбауровский” изотоп (Polyakov et al., 2005a, 2005b). Обоснование методов измерения γ-резонансного рассеяния заключается в выражении β-фактора в терминах кинетической энергии атома, который подвергается изотопному замещению (Поляков, Харлашина, 1989; Поляков, 1991; Polyakov, Kharlashina, 1994):

$$\ln \beta = \frac{\Delta m}{m^*} \left(\frac{K}{zRT} - \frac{3}{2} \right), \quad (6)$$

где $\Delta m = m^* - m$ – разность масс замещающего (m^*) и замещаемого (m) изотопов, K – кинетическая энергия атома, который подвергается изотопному замещению. Уравнение (6) справедливо в первом порядке термодинамической теории возмущений и выполняется с высокой точностью для изотопов всех элементов за исключением водорода. Уравнение (6) обеспечивает выполнение приближения идеальной смеси изотопов и является обоснованием возможности его применения (Поляков, 1993). Методы ядерного γ-резонансного рассеяния позволяют измерить кинетическую энергию колебаний изотопнозамещаемого атома для элементов, имеющих “мессбауровский” изотоп.

В случае упругого ядерного γ-резонансного рассеяния кинетическая энергия “мессбауровского” изотопа ⁵⁷Fe пропорциональна температурному сдвигу (доплеровскому сдвигу второго порядка – SOD⁴) “центра тяжести” в мессбауровских спектрах (Pound, Rebka, 1960; Josephson, 1960):

$$S = -K_{57\text{Fe}}/m_{57\text{Fe}}c, \quad (7)$$

где S – температурный сдвиг, c – скорость света, здесь и ниже индекс у массы ядра и кинетической энергии указывают к какому изотопу относятся эти величины. Подстановка (7) в (6) дает следующее выражение для β-фактора в случае фракционирования изотопов ⁵⁷Fe и ⁵⁴Fe (Polyakov, 1997; Поляков, 1999; Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, Mineev, 2000):

$$\ln \beta_{57\text{Fe}/54\text{Fe}} = -\frac{m_{57\text{Fe}} - m_{54\text{Fe}}}{m_{54\text{Fe}}} \left(\frac{Sm_{57\text{Fe}}c}{RT} - \frac{3}{2} \right). \quad (8)$$

β-факторы для фракционирования ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe и ⁵⁶Fe/⁵⁴Fe связаны соотношением, аналогичным таковому для величин $\delta^{57}\text{Fe}$ и $\delta^{56}\text{Fe}$ (см. примечание 2):

$$\ln \beta_{57\text{Fe}/54\text{Fe}} \approx 1.5 \ln \beta_{56\text{Fe}/54\text{Fe}} \times m_{56\text{Fe}}/m_{57\text{Fe}}. \quad (9)$$

Температурный сдвиг обычно описывают в рамках модели Дебая (Шпинель, 1969; De Grave, Van Alboom, 1991):

$$S(T) = -\frac{9R\theta_M}{8m_{57\text{Fe}}c} \left[1 + 8 \left(\frac{T}{\theta_M} \right)^4 \int_0^{\theta_M/T} \frac{\xi^3}{\exp(\xi) - 1} d\xi \right], \quad (10)$$

⁴ SOD – the Second Order Doppler shift – аббревиатура, широко используемая в англоязычной литературе. Как показали (Pound, Rebka, 1960), температурный сдвиг в спектрах Мессбауэра обусловлен доплеровским сдвигом второго порядка.

где θ_M – температура Мессбауэра. В этой модели температурный сдвиг зависит только от температуры Мессбауэра. Таким образом, методика расчета β -фактора железа по экспериментальным мессбауэровским спектрам заключается в определении температуры Мессбауэра θ_M , вычислении температурного сдвига $S(T)$ по формуле (10) и подсчета β -фактора по уравнениям (8, 9) (Поляков и др., 2001, 2019).

По результатам экспериментов по ядерному неупругому γ -резонансному рассеянию (ЯНГРР)⁵ на синхротроне оказывается возможным получить проекцию плотности колебательных состояний (ППКС)⁶ кристаллической решетки на колебания ядер “мессбауэровского” изотопа, на котором происходит γ -резонансное рассеяние (Seto et al., 1995; Sturhahn et al., 1995; Kohn et al., 1998; Kohn, Chumakov, 2000; Chumakov, Sturhahn, 1999). ППКС представляет собой не что иное, как плотность колебательных состояний мессбауэровского изотопа или его фононный спектр. В случае железа таким мессбауэровским изотопом является ⁵⁷Fe. Если ППКС для изотопа ⁵⁷Fe известна, то его кинетическую энергию колебаний в гармоническом приближении можно вычислить по формуле:

$$K_{57\text{Fe}} = \frac{3}{2} RT \int_0^{e_{\max}} E(e, T) g(e) de, \quad (11)$$

где $g(e)$ – ППКС, нормированная на единицу:

$\int_0^{e_{\max}} g(e) de = 1$; $E(e)$ – функция Эйнштейна, описывающая энергию колебаний гармонического осциллятора при температуре T и частоте $\nu = e/h$, h – постоянная Планка. Функция Эйнштейна имеет вид (k_B – постоянная Больцмана):

$$E(e, T) \equiv \frac{e/k_B T}{\exp(e/k_B T) - 1} + 0.5 e/k_B T. \quad (12)$$

Подстановка (11) в (6) с учетом (12) позволяет рассчитать $\ln \beta_{57\text{Fe}/54\text{Fe}}$.

Уравнение (6) позволяет непосредственно получить β -фактор в виде полинома (5), если воспользоваться разложением Тирринга для кинетической энергии (Thirring, 1913, 1914; Housley, Hess, 1966; Polyakov et al., 2005a):

$$K_{57\text{Fe}} = \frac{3}{2} RT \left[1 - \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \frac{B_{2i}}{(2i)!} \left(\frac{\theta_{2i}}{T} \right)^{2i} \right], \quad (13)$$

где B_{2i} – числа Бернулли ($B_2 = 1/6$, $B_4 = 1/30$, $B_6 = 1/42$, $B_8 = 1/30$, $B_{10} = 5/66, \dots$), а θ_{2i} – характеристическая температура, которая непосредственно связана $2i$ -тым моментом ППКС – μ_{2i} :

$$\theta_{2i} = \frac{1}{k_B} (\mu_{2i})^{1/2i} = \frac{1}{k_B} \left(\int_0^{e_{\max}} g(e) e^{2i} de \right)^{1/2i}. \quad (14)$$

Подстановка (13) в (6) дает выражение для $\ln \beta$ в виде ряда по четным обратным степеням абсолютной температуры:

$$\ln \beta_{57\text{Fe}/54\text{Fe}} = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \tilde{A}_{2i} / T^{2i}, \quad (15)$$

в котором коэффициенты

$$\tilde{A}_{2i} = \frac{3}{2} \frac{B_{2i}}{2i!} (\theta_{2i})^{2i} \frac{m_{57\text{Fe}} - m_{54\text{Fe}}}{m_{54\text{Fe}}}$$

выражаются через четные моменты ППКС в соответствии с (14). В случае изотопов железа сохранение трех первых членов ряда (15) оказывается достаточным для обеспечения необходимой точности при всех температурах, представляющих интерес для геохимии. Получающийся полином после простых преобразований сводится к виду (5), причем⁷

⁵ В иностранной литературе за ядерным неупругим γ -резонансным рассеянием укрепилась аббревиатура NRIXS – nuclear resonant inelastic x-ray scattering, которое в дословном переводе звучит как ядерное неупругое рассеяние рентгеновских лучей. Некоторое различие между отечественной и зарубежной терминологией связано с разной граничной энергией между рентгеновским и гамма-излучением, принятой в России и за рубежом. Это различие не имеет принципиального характера.

⁶ Соответствующей англоязычной аббревиатурой является PDOS – projection (или partial) density of states.

⁷ В терминах характеристических температур полином (15) имеет вид:

$$\ln \beta_{57\text{Fe}/54\text{Fe}} = \frac{m_{57\text{Fe}} - m_{54\text{Fe}}}{m_{54\text{Fe}}} \left[\frac{1}{8} \left(\frac{\theta_2}{T} \right)^2 - \frac{1}{480} \left(\frac{\theta_4}{T} \right)^4 + \frac{1}{20160} \left(\frac{\theta_6}{T} \right)^6 \right].$$

Наряду с характеристической температурой для расчета первого члена часто используют среднюю силовую постоянную (F), связанную с θ_2 соотношением:

$$\langle F \rangle = m_{57\text{Fe}} \left(\frac{2\pi k_B \theta_2}{h} \right)^2 = m_{57\text{Fe}} \left(\frac{2\pi}{h} \right)^2 \mu_2 \approx 1.6205 \times 10^{-3} \theta_2^2 = 0.9723 \times 10^{-3} \theta_M^2.$$

Средняя силовая постоянная широко используется для сравнения значений β -факторов железа и их оценке при высокой температуре.

$$A_i = \tilde{A}_{2i} / 10^{3(2i-1)} \quad (i = 1.2.3). \quad (16)$$

В случае модели Дебая, которая используется при описании температурного сдвига в спектрах Мессбауэра, характеристическая температура связана с температурой Мессбауэра следующим соотношением (Housley, Hess, 1966):

$$\theta_{2i} = \left(\frac{3}{2i+3} \right)^{1/2i} \theta_M. \quad (17)$$

Это соотношение позволяет сразу рассчитывать полином (5) по известной температуре Мессбауэра θ_M , используя уравнения (15) и (16).

Уравнения (13) и (14) являются основой для еще одного способа обработки синхротронных экспериментов по ЯНГРР с целью определения β -факторов железа. Этот способ базируется на методе Липкина (Lipkin, 1960, 1962, 1995), который позволяет рассчитать моменты ППКС непосредственно из моментов спектральной функции $S(E)$, представляющей собой сигнал неупругого рассеяния синхротронного излучения, вызванного рождением и уничтожением фононов. Для первых трех четных моментов спектральной функции были получены следующие соотношения (Dauphas et al., 2012; Hu et al., 2013):

$$\begin{aligned} \mu_2 &= S_3/E_R \\ \mu_4 &= (S_5 - 10S_2S_3)/E_R \\ \mu_6 &= [S_7 - 210(S_2)^2S_3 - 35S_3S_4 - 21S_2S_5]/E_R, \end{aligned} \quad (18)$$

в которых $S_i \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} S(E)(E - E_R)^i dE$ — i -тый центральный момент спектральной функции $S(E)$, $E_R = E_0/2m_{57\text{Fe}}$ — энергия отдачи при испускании (1.956 мэВ), E_0 — резонансная энергия γ -кванта, поглощаемого ядром ^{57}Fe (14.4125 кэВ). Для способа обработки данных синхротронных экспериментов по ЯНГРР с использованием моментов спектральной функции $S(E)$ был разработан специальный пакет компьютерных программ SciPhon (Dauphas et al., 2018). Авторы этого способа обработки результатов утверждают, что их метод обеспечивает наиболее точные значения β -факторов железа для исследуемых минералов (Dauphas et al., 2012, 2014, 2017; Roskosz et al., 2015). Но как будет показано, это не всегда так.

Наиболее надежными значениями β -факторов железа являются те, для которых разными методами получены согласованные результаты. Такие

данные должны быть положены в основу референтного набора β -факторов железа (Johnson et al., 2020) и именно они послужили основой для базы данных β -факторов железа *GEOCHEQ Isotope*. Поскольку значения изотопных сдвигов между минералами, выполненные одним методом, имеют значительно меньшую погрешность чем значения β -факторов (Rabin et al., 2021), то значения β -факторов минералов, для которых имеются оценки, выполненные только одним методом, при внесении в базу данных привязывали к референтным значениям по уравнению:

$$\ln\beta_{\text{мин}} = \ln\beta_{\text{реф}} + \Delta_{\text{мин-реф}}, \quad (19)$$

в котором $\Delta_{\text{мин-реф}}$ — изотопный сдвиг между минералом, вносимым в базу данных, и минералом, для которого имеются референтные значения, индексы “мин” и “реф” маркируют соответствующие минералы.

β -факторы для металлического железа, Fe^{3+} -содержащих оксидов и гидроксидов

Зависимость от окислительного состояния является основным свойством фракционирования изотопов железа: в равновесии окисное железо обогащено тяжелым изотопом относительно закисного (Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, Mineev, 2000). Анализ β -факторов для металлического железа, его оксидов и гидроксидов хорошо иллюстрирует это положение.

β -факторы для металлического железа (α -Fe).

Для металлического железа есть многочисленные оценки β -факторов, сделанные разными методами (рис. 1). Наряду с теоретическими расчетами, методами, основанными на использовании мессбауэровской спектроскопии и ЯНГРР, для металлического железа возможна также оценка β -факторов по фонному спектру из экспериментов по неупругому рассеянию медленных нейтронов (Minkiewicz, 1967). Измеряемый при этом фонный спектр (плотность колебательных состояний, ПКС) относится не к изотопу ^{57}Fe , а к природной смеси изотопов железа. Температурная зависимость β -фактора для металлического железа, рассчитанная по экспериментальным данным по неупругому рассеянию нейтронов (Minkiewicz, 1967) по методике, разработанной в (Shiryaev et al., 2020), также представлена на рис. 1. Оценки β -фактора для металлического железа из различных источников, полученные разными методами, хорошо согласуются друг с другом. Разница в оценках не превышает погрешностей, присущих используемым методикам. Это позволяет использовать значения β -фактора для металлического железа (α -Fe) в качестве референтных при построении изотопной систематики железа. В базу

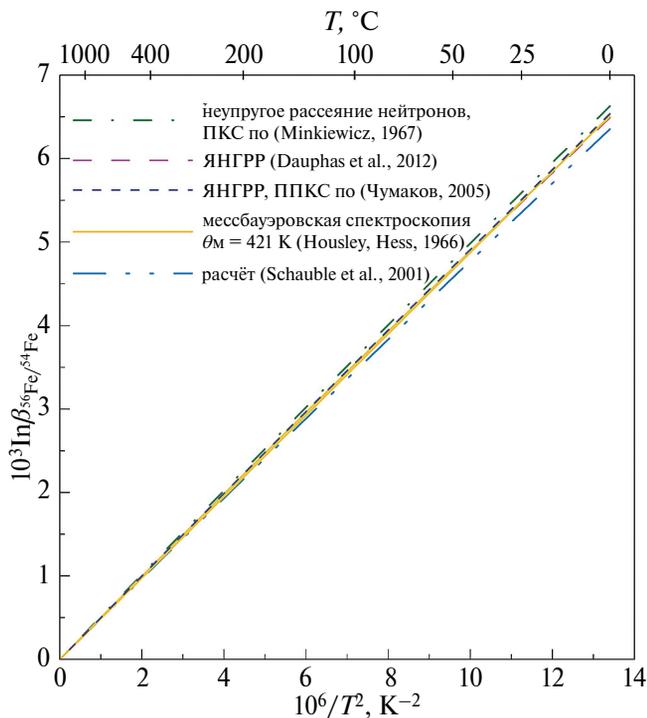


Рис. 1. β -факторы для металлического железа (α -Fe), полученные разными методами.

данных *GEOCHEQ_Isotope* включены коэффициенты A_i , рассчитанные усреднением данных по β -факторам для металлического железа, полученных различными методами (табл. 1).

β -факторы железа для гематита. Гематит также является одним из минералов, для которых имеются оценки β -факторов, полученные различными способами (рис. 2). Значения β -фактора железа для гематита, полученные методами ЯНГРР и мессбауэровской спектроскопии, согласуются с друг другом в пределах ошибки измерений. При этом наблюдается хорошее согласие между температурными зависимостями доплеровского сдвига второго порядка, найденных по данным мессбауэровской спектроскопии (Поляков и др., 2001), и по результатам ЯНГРР экспериментов (Sturhahn et al., 1998; Sturhahn, Chumakov, 1999). Расчетные результаты (Blanchard et al., 2009) дают несколько более низкие значения, чем мессбауэровские данные и ЯНГРР. В (Rustad, Dixon, 2009) были использованы различные приближения, применяемые в расчетах “из первых принципов” с использованием функционала плотности. Вариации значений β -факторов, вызванные использованием различных приближений в этих расчетах (рис. 2), перекрывают весь диапазон погрешностей γ -резонансных методов. В целом, наблюдается хорошее согласие имеющихся данных по температурной зависимости β -фактора железа для гематита, что позволяет использовать эти

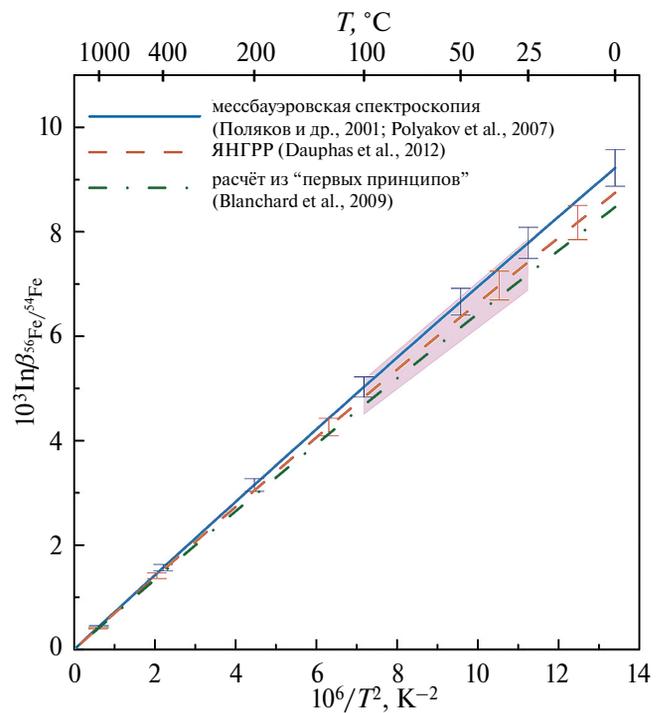


Рис. 2. β -факторы железа для гематита, полученные разными методами. Погрешности отвечают интервалу 1σ . Затененная область на рисунке маркирует значения β -факторов, которые рассчитаны методом функционала плотности с использованием различных приближений.

значения β -фактора наряду с таковыми для металлического железа (α -Fe) в качестве референтных при согласовании экспериментов по изотопному обмену с измерениями на основе мессбауэровской спектроскопии, ЯНГРР и теоретическими расчетами (Polyakov et al., 2008; Dauphas et al., 2017). В базе данных *GEOCHEQ_Isotope* (табл. 1) приняты значения A_i , найденные методом мессбауэровской спектроскопии, которые, как показано ниже, обеспечивают лучшее согласие с экспериментами по изотопному обмену.

β -факторы железа для магнетита. В случае магнетита γ -резонансные измерения приводят к существенно различающимся значениям β -факторов железа. Первая оценка β -факторов железа, сделанная в (Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, Mineev, 2000) на основе определенных в (De Grave et al., 1993) температур Мессбауэра для сайтов А (Fe^{3+}) и В ($Fe^{3+} + Fe^{2+}$), оказалась сильно завышенной (рис. 3а). Впоследствии она была скорректирована в (Mineev et al., 2007) также по данным мессбауэровской спектроскопии. Этот результат хорошо согласуется (рис. 3а) с недавними расчетами “из первых принципов” на основе функционала плотности в (Rabin et al., 2021). Оценки на основе ЯНГРР отличаются

Таблица 1. Коэффициенты полинома $10^3 \ln \beta = A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3$ для расчета температурной зависимости $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ β -факторов железа

Наименование	Коэффициенты полинома для расчета $\beta^{18}\text{O}$ -факторов			Литературные источники
	A_1	$A_2 \times 10^3$	$A_3 \times 10^6$	
1	2	3	4	5
Металлическое железо ($\alpha\text{-Fe}$)	0.49952	-1.0882	3.8340	Настоящая статья; Polyakov, Mineev, 2000; Schauble et al., 2001; Polyakov et al., 2007; Dauphas et al., 2012, 2017
Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0.71534	-2.1478	8.9976	Поляков и др., 2001; Polyakov et al., 2007; Rustad, Dixon, 2009; Blanchard et al., 2009; Dauphas et al., 2012, 2017
Магнетит (Fe_3O_4)	0.57688	-1.4255	5.1297	Mineev et al., 2007; Rabin et al., 2021
Гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$)	0.53042	-1.2504	4.5855	Поляков, Mineev, 1999; Polyakov, Mineev, 2000; Beard et al., 2010; Frierdich et al., 2014a
Акагениит ($\beta\text{-FeOOH}$)	0.85186	-3.1405	18.4356	Поляков, Mineev, 1999; Polyakov, Mineev, 2000
Лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$)	0.52263	-1.1504	3.9391	Поляков, Mineev, 1999; Polyakov, Mineev, 2000
Берналит ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)	0.68421	-1.9717	8.8384	Поляков, Mineev, 1999; Polyakov, Mineev, 2000
Ильменит (FeTiO_3)	0.27163	-0.31076	0.55304	Поляков, Mineev, 1999; Polyakov, Mineev, 2000; Sossi, O'Neill, 2017
Феррохромит (FeCrO_3)	0.30781	-0.39906	0.88048	Поляков, Mineev, 1999; Polyakov, Mineev, 2000; Sossi, O'Neill, 2017
Герцинит (FeAl_2O_4)	0.32675	-0.44967	0.96263	Поляков, Mineev, 1999; Polyakov, Mineev, 2000; Sossi, O'Neill, 2017
Ульвошпинель (Fe_2TiO_4)	0.6505	-2.3	0	Rabin et al., 2021
Вюстит (FeO)	0.45569	-1.5357	9.8995	Polyakov et al., 2007
Магнезиовюстит ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$)	0.52272	-1.7475	0	Dauphas et al., 2012
Fe^{2+} примесь (0.04 ат. %) в периклазе	0.42992	-0.7785	2.1927	Поляков, Mineev, 1999; Polyakov, Mineev, 2000
Форстерит ($\text{Fe}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{SiO}_4$) позиция M_1	0.4242	-1.425	0	Rabin et al., 2021
Форстерит ($\text{Fe}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{SiO}_4$) позиция M_2	0.3627	-1.086	0	Rabin et al., 2021
Фаялит (FeSiO_4)	0.2889	-0.746	0	Rabin et al., 2021
Гортонолит (FeMgSiO_4)	0.3841	-1.221	0	Rabin et al., 2021
Геденбергит ($\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$)	0.3364	-0.477	1.051	Polyakov, Mineev, 2000; Rabin et al., 2021
Эгирин (FeNaSiO_3)	0.4242	-0.001	0	Rabin et al., 2021
Диопсид ($\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.125}\text{Mg}_{0.375}\text{SiO}_3$)	0.3636	-0.748	1.051	Rabin et al., 2021; Polyakov, Mineev, 2000
Энстатит ($\text{Fe}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{SiO}_3$)	0.4390	-0.6756	5.130	Rabin et al., 2021; Dauphas et al., 2012
Fe^{2+} -гранат (Альмандин – $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$)	0.2477	-0.2583	0.4191	Рассчитано по $\theta_m = 296$ К (Eeckhout, De Grave, 2003)
Fe^{3+} -гранат (Анрадит – $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$)	0.5971	-2.4569	27.56	Крылов, Глебовицкий, 2017*
Сидерит (FeCO_3)	0.38862	-1.6047	25.00	Blanchard et al., 2009
Анкерит ($\text{CaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{CO}_3)_2$)	0.3399	-1.4419	24.36	Настоящая статья по данным Blanchard et al., 2009; Ellwood et al., 1989
Пирит (FeS_2)	0.8523	-3.3567	23.80	Blanchard et al., 2009, 2012; Polyakov et al., 2013; Поляков и др., 2019
Троилит (FeS)	0.2863	-0.6061	2.882	Polyakov et al., 2007, 2013; Dauphas et al., 2012, 2017; Krawczynski et al., 2014; Voronin et al., 2023
Пирротин	0.2596	-0.5769	3.0459	Polyakov et al., 2013
Халькопирит	0.5030	-1.7817	11.400	Polyakov et al., 2007, 2013
Марказит (FeS_2)	0.8226	-2.8093	0	Pokrovski et al., 2021
Макинавит (FeS)	0.7217	-2.714	0	Pokrovski et al., 2021
Макинавит (FeS), неупорядоченный	0.4195	-0.9636	0	Pokrovski et al., 2021
Примесь Fe в сфалерите	0.3807	-1.0957	5.939	Polyakov et al., 2013
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	0.7433	-6.3492	91.778	Rustad et al., 2010
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	0.4378	-2.6785	50.481	Rustad et al., 2010
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$	0.4162	-2.5275	48.227	Fujii et al., 2014
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	0.3938	-2.3779	46.099	Fujii et al., 2014
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_5^+$	0.4797	-2.9933	55.521	Fujii et al., 2014
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	0.4736	-2.9466	54.762	Fujii et al., 2014
$\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{OH})_6^{2-}$	0.4685	-2.9064	54.080	Fujii et al., 2014
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	0.6695	-5.5343	72.610	Fujii et al., 2014
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$	0.6244	-5.0773	62.748	Fujii et al., 2014
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	0.7810	-6.7979	103.16	Fujii et al., 2014
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$	0.872371	-7.9757	135.56	Fujii et al., 2014
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	0.88061	-8.0865	138.73	Fujii et al., 2014

* Рассчитано по формуле (19).

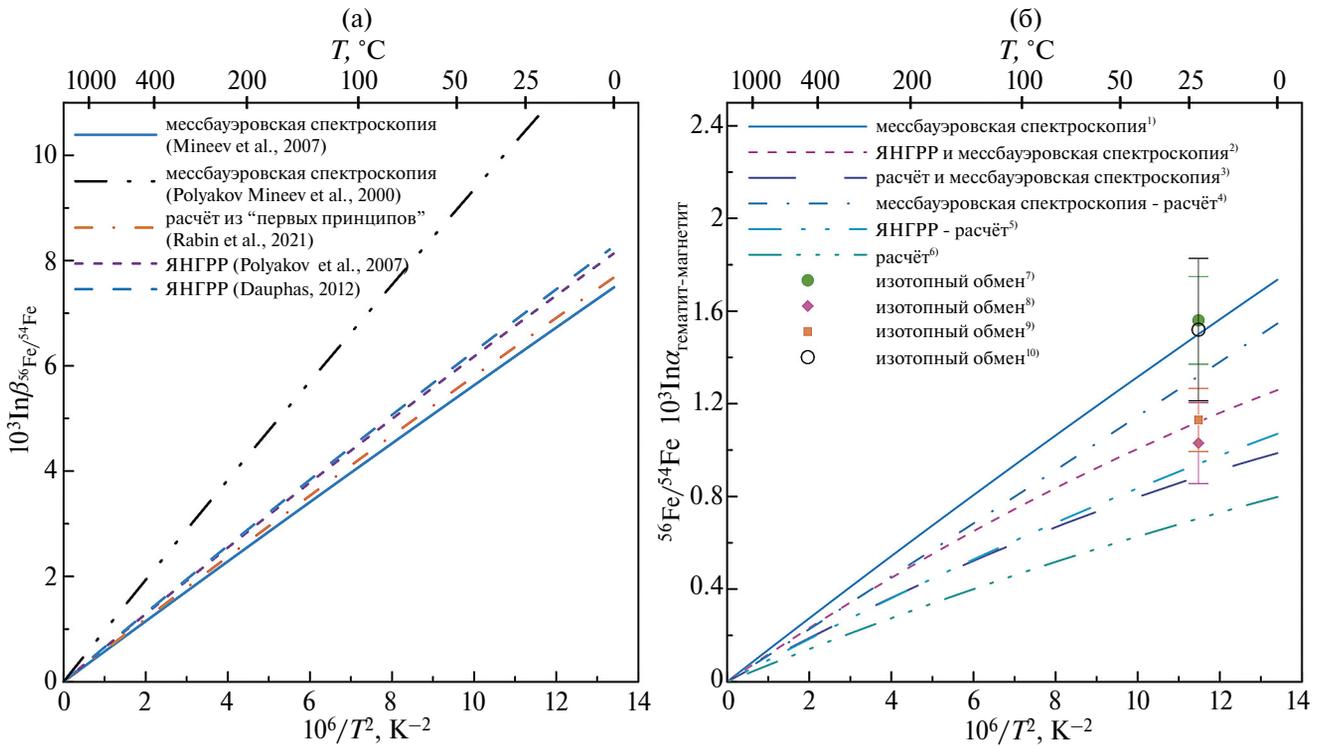


Рис. 3. β -факторы магнетита (а) и равновесный коэффициент фракционирования гематит-магнетит (б), определенные разными методами.

- ¹⁾по данным (Поляков и др., 2001; Polyakov et al., 2007) – гематит, (Mineev et al., 2007) – магнетит, мессбауэровская спектроскопия;
- ²⁾по данным (Dauphas et al., 2012, 2017) – гематит, ЯНГРР, (Mineev et al., 2007) – магнетит, мессбауэровская спектроскопия;
- ³⁾по данным (Blanchard et al., 2009) – гематит, расчёт из “первых принципов”, (Mineev et al., 2007) – магнетит, мессбауэровская спектроскопия;
- ⁴⁾по данным (Polyakov et al., 2007) – гематит, мессбауэровская спектроскопия, (Rabin et al., 2021) – магнетит, расчёт из “первых принципов”;
- ⁵⁾по данным (Dauphas et al., 2012, 2017) – гематит, ЯНГРР, (Rabin et al., 2021) – магнетит, расчёт из “первых принципов”;
- ⁶⁾по данным (Blanchard et al., 2009) – гематит, (Rabin et al., 2021) – магнетит, расчёт из “первых принципов”;
- ⁷⁾по данным (Friedrich et al., 2019) – гематит удельная поверхность 7 м²/г, (Friedrich et al., 2014b) – магнетит, изотопный обмен минералов с Fe²⁺_{aq};
- ⁸⁾по данным (Friedrich et al., 2019) – гематит удельная поверхность 32 м²/г, (Friedrich et al., 2014b) – магнетит, изотопный обмен минералов с Fe²⁺_{aq};
- ⁹⁾по данным (Friedrich et al., 2019) – гематит удельная поверхность 60 м²/г, (Friedrich et al., 2014b) – магнетит, изотопный обмен минералов с Fe²⁺_{aq};
- ¹⁰⁾по данным (Skulan et al., 2002) – изотопный обмен гематит – Fe³⁺_{aq}, (Welch et al., 2003) – изотопный обмен гематит Fe²⁺_{aq} – Fe³⁺_{aq}, (Friedrich et al., 2014b) – изотопный обмен магнетит – Fe²⁺_{aq}.

ся от β -факторов железа, полученных по данным мессбауэровской спектроскопии (Mineev et al., 2007) и расчетами на основе функционала плотности (Rabin et al., 2021) (рис. 3а). Оценка в (Polyakov et al., 2007) была сделана по результатам экспериментов по ЯНГРР (Seto et al., 2003), в которых использовали окисленный магнетит с соотношением сайтов А и В=1.3:1. Это позволяет объяснить завышенную оценку β -фактора, повышенным содержанием окисного железа. Для ЯНГРР экспериментов с магнетитом, по которым сделана оценка β -фактора железа в (Dauphas et

al., 2012), данные по составу отсутствуют. Поэтому, причина отличия результатов (Dauphas et al., 2012) от теоретических расчетов и результатов оценки по данным мессбауэровской спектроскопии остается неясной. Для выбора калибровки β -фактора железа для магнетита целесообразно использовать результаты экспериментов по изотопному обмену. Для магнетита имеются результаты по изотопному обмену между магнетитом и водными комплексами двухвалентного железа Fe²⁺_{aq} (Friedrich et al., 2014b). Аналогичные эксперименты были проведены и с гематитом (Friedrich

et al., 2019), причем использовался гематит разной дисперсности (удельная поверхность 60, 32, и 7 м²/г). Комбинируя эти два эксперимента и исключая двухвалентное железо, можно получить равновесный изотопный сдвиг между гематитом и магнетитом и сравнить с результатами мессбауэровской спектроскопии, ЯНГРР и расчетов “из первых принципов” (рис. 3б). Равновесный изотопный сдвиг можно также получить, комбинируя данные лабораторных экспериментов по изотопному обмену между гематитом и Fe_{aq}³⁺ (Skulan et al., 2002), Fe_{aq}³⁺ и Fe_{aq}²⁺ (Welch et al., 2003) с упомянутыми выше результатами по изотопному обмену между магнетитом и Fe_{aq}²⁺, аналогично тому, как это было сделано для оценки фракционирования между гематитом и сидеритом в (Blanchard et al., 2009). Как следует из рис. 3б, хорошее согласие наблюдается между результатами по изотопному обмену с использованием частиц гематита с удельной поверхностью 7 м²/г (средний размер частиц свыше 0.1 мкм) и оценками на основе мессбауэровской спектроскопии⁸. Использование рассчитанных “из первых принципов” β-факторов для магнетита (Rabin et al., 2021) в сочетании с β-факторами для гематита, полученными по данным мессбауэровской спектроскопии, также приводит к согласию с результатами по изотопному обмену в пределах погрешности экспериментальных данных.

Эмпирическая калибровка геотермометра магнетит-гранат на основе изотопов железа (Ye et al., 2020) также находится в удовлетворительном согласии с оценками β-факторов железа для магнетита на основе мессбауэровской спектроскопии и расчетов “из первых принципов”. При температуре 811 ± 39 К, оцененной по кислородному изотопному геотермометру и геотермометру биотит-гранат-амфибол (Fe-Mg обмен), изотопный сдвиг между магнетитом и гранатом Δ⁵⁶Fe_{магнетит-гранат} оказался равен 0.55‰ ± 0.08 (Ye et al., 2020), в то время как оценка по данным мессбауэровской спектроскопии составляет 0.50‰ (магнетит по (Mineev et al., 2007), гранат по (Ye et al., 2020) с использованием θ_M = 296 К из (Eeckhout, De Grave, 2003)), а аналогичная оценка с использованием расчетов “из первых принципов” (Rabin et al., 2021) дает 0.53 ‰.

В базе данных *GEOCHEQ_Isotope* приняты значения коэффициентов *A_i*, полученные по данным мессбауэровской спектроскопии (Mineev et al., 2007) (табл. 1), которые согласуются с результатами лабораторных экспериментов и расчетами “из первых принципов” (Rabin et al., 2021).

β-факторы железа для гетита (α-FeOOH), акагенита (β-FeOOH), лепидокрокита (γ-FeOOH) и берналита (Fe(OH)₃). Еще одним минералом,

для которого имеются противоречивые данные по равновесным изотопным факторам железа является гетит. Первые оценки β-факторов железа для гетита были сделаны по мессбауэровским данным (Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, Mineev, 2000) на основе экспериментов с хорошо сформированными кристаллами гетита микронных размеров (De Grave, Vandenberghe, 1986). Впоследствии β-факторы железа для гетита были также определены из экспериментов по ЯНГРР на синхротроне (Dauphas et al., 2012; Blanchard et al., 2015) и по результатам расчетов “из первых принципов” (Blanchard et al., 2015). Кроме того, для гетита есть результаты изотопных обменных экспериментов с водными комплексами двухвалентного железа Fe_{aq}²⁺ (Beard et al., 2010; Frierdich et al., 2014a). Результаты мессбауэровских исследований и лабораторных экспериментов по изотопному обмену хорошо согласуются с друг другом (рис. 4). Эксперименты ЯНГРР обрабатывались с использованием метода моментов спектральной функции. Именно эти эксперименты (Dauphas et al., 2012; Blanchard et al., 2015) стали установочными для самого метода. Завышенные значения β-факторов, полученные в первых экспериментах (Dauphas et al., 2012), были затем уточнены за счет проведения экспериментов в более широком интервале энергий и улучшения алгоритма обработки данных (Blanchard et al., 2015). Тем не менее осталась существенная разница между значениями β-факторов из экспериментов по ЯНГРР и значениями, полученными другими методами (рис. 4). В свою очередь β-факторы железа для гетита, рассчитанные “из первых принципов”, отличаются как от β-факторов из мессбауэровских экспериментов, так и от β-факторов, найденных методом ЯНГРР (рис. 4). Несмотря на согласие β-факторов, определенных методами мессбауэровской спектроскопии, с экспериментами по изотопному обмену, в настоящее время нельзя утверждать, что именно эти значения β-факторов являются окончательными. Требуются дальнейшие исследования, которые подтвердили бы их правильность, в частности, необходимы эксперименты по изотопному обмену с более крупными кристаллами гетита. Тем не менее, в соответствии с опубликованными к настоящему моменту результатами в базе данных *GEOCHEQ_Isotope* используются коэффициенты *A_i* для расчета β-факторов гетита из мессбауэровских экспериментов (De Grave, Vandenberghe, 1986, Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, Mineev, 2000) поскольку именно они согласуются с экспериментами по изотопному обмену (табл. 1).

⁸ По-видимому, в экспериментах по изотопному обмену в (Skulan et al., 2002) использовался гематит с удельной поверхностью менее 7 м²/г.

β -факторы железа для акагенита к настоящему времени определены только на основе мессбауэровской спектроскопии (Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, Mineev, 2000). Они и использованы в базе данных *GEOCHEQ_Isotope* (табл. 1). Мессбауэровские температуры были взяты из работы (Chambaere et al., 1984), в которой мессбауэровский спектр был описан в виде двух дублетов, температурный сдвиг, которых описывали моделью Дебая с температурами Мессбауэра 585 и 495 К при соотношении площадей пиков 60 : 40. Столь большая разница в температурах и то, что соотношение площадей пиков изменяется от образца к образцу (Childs et al., 1980), свидетельствуют о необходимости дальнейших исследований для уточнения β -факторов железа для акагенита.

Ситуация для лепидокрокита в целом аналогична той, которая имеет место для акагенита. A_i для расчета β -факторов лепидокрокита в базе данных *GEOCHEQ_Isotope* взяты по данным мессбауэровской спектроскопии из (Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, Mineev, 2000). Температура Мессбауэра $\theta_M = 430 \pm 15$ К определена в (De Grave, Van Alboom, 1991).

Для берналита также имеются оценки β -факторов только на основе мессбауэровской спектроскопии (Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, Mineev,

2000). Температура Мессбауэра $\theta_M = 495 \pm 30$ К (McCammon et al., 1995). Коэффициенты A_i для расчета β -факторов берналита рассчитаны по этому значению θ_M .

β -факторы двухвалентного железа для оксидов

Анализ имеющихся данных по β -факторам Fe^{2+} для оксидов необходимо провести с учетом их согласования с уже включенными в *GEOCHEQ_Isotope* β -факторами железа минералов. В этой связи на рис. 5 представлены температурные зависимости равновесных коэффициентов фракционирования изотопов железа между оксидами, содержащими двухвалентное железо, и магнетитом, значения β -факторов железа для которого уже включены в *GEOCHEQ_Isotope* и для которого проведено согласование данных, полученных разными методами. Для этой группы минералов наряду с измерениями β -факторов железа γ -резонансными методами и расчетами “из первых принципов” представляют интерес эксперименты по изотопному обмену (Sossi, O’Neill, 2017). При существенном расхождении в оценках β -факторов они являются важным аргументом для включения тех или иных значений β -факторов в базу *GEOCHEQ_Isotope*.

Среди оксидов двухвалентного железа наиболее изученным в отношении β -факторов железа является ильменит ($FeTiO_3$), для которого имеются оценки на основе мессбауэровской спектроскопии, ЯНГРР и расчетов из “первых принципов” (Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, Mineev, 2000; Williams et al., 2016; Dauphas et al., 2017; Nie et al., 2021). Эти оценки существенным образом разнятся. Для ильменита имеются также данные по изотопному обмену между магнетитом и ильменитом, выполненные при 800 °С (Sossi, O’Neill, 2017). Для равновесного $^{56}Fe/^{54}Fe$ изотопного сдвига железа между магнетитом и ильменитом эти авторы получили $\Delta = 0.285 \pm 0.031\%$. При этой температуре, 800 °С, и использовании в качестве $^{56}Fe/^{54}Fe$ β -фактора магнетита значения, принятого в базе *GEOCHEQ_Isotope* (табл. 1), оценка на основе $^{56}Fe/^{54}Fe$ β -фактора ильменита по данным мессбауэровской спектроскопии, который характеризуется температурой Мессбауэра $\theta_M = 310$ К ($\langle F \rangle = 93.4$ Н/м) (Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, Mineev, 2000) дает: $\Delta = 0.264 \pm 0.042\%$ (рис. 5). В то же время оценки $^{56}Fe/^{54}Fe$ β -факторов ильменита на основе экспериментов по ЯНГРР и расчетов из “первых принципов” (Williams et al., 2016; Dauphas et al., 2017; Nie et al., 2021; Prissel et al., 2024) в сочетании с $^{56}Fe/^{54}Fe$ β -фактором магнетита из *GEOCHEQ_Isotope* приводят к значениям $^{56}Fe/^{54}Fe$ изотопного сдвига: $\Delta = 0.115\%$ (ЯНГРР) и $\Delta = 0.165\%$ при той же температуре 800 °С. Следует подчеркнуть, что в этих работах (Dauphas et al., 2017; Nie et al., 2021) рекомендовано использовать для $^{56}Fe/^{54}Fe$

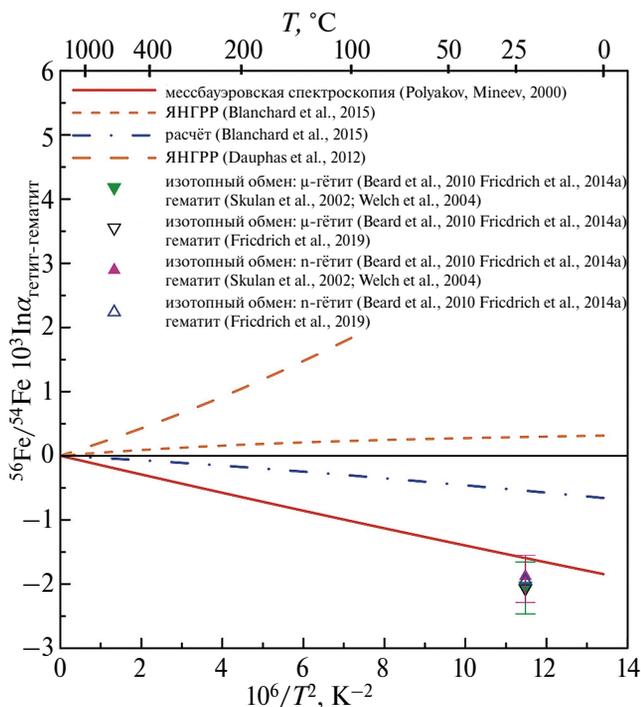


Рис. 4. Равновесное фракционирование изотопов железа между гематитом и магнетитом. м-гематит – кристаллы гематита микронного размера; н-гематит – наноразмерные кристаллы гематита.

β -фактора магнетита значения, найденные методом ЯНГРР в (Polyakov et al., 2007; Dauphas et al., 2017) что в сочетании с рекомендованными в (Dauphas et al., 2017; Nie et al., 2021) $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ β -факторами для ильменита дает приемлемое согласие с экспериментами (Sossi, O'Neill, 2017). Но как показано выше, эти значения β -факторов магнетита не согласуются с экспериментами по изотопному обмену между гематитом и магнетитом. Таким образом, из имеющихся данных только значения β -факторов ильменита на основе мессбауэровской спектроскопии согласуются с имеющимися оценками по изотопному обмену. Именно эти значения и внесены в базу данных *GEOCHEQ_Isotope* (табл. 1).

Разными методами были также оценены β -факторы для оксидов двухвалентного железа, имеющих структуру шпинели. β -факторы железа для феррохромита (FeCr_2O_4) были определены методом мессбауэровской спектроскопии (Поляков, Mineev, 1999; Polyakov, Mineev, 2000). Имеются также данные по изотопному обмену при 800°C (Sossi, O'Neill, 2017). Имеются также оценки средней силовой постоянной $\langle F \rangle$ для феррохромита, сделанные в этой же статье с использованием ионной мо-

дели на основе уравнения Борна-Ланде по методу, предложенному в (Young et al., 2009). В пределах погрешностей расчетов и экспериментов наблюдается согласие оценок равновесного фракционирования между магнетитом и феррохромитом на основе мессбауэровской спектроскопии и изотопного обмена (рис. 5). $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ равновесный изотопный сдвиг между магнетитом и феррохромитом в экспериментах по изотопному обмену при 800°C равен $0.21 \pm 0.03\text{‰}$ (Sossi, O'Neill, 2017). Для того, чтобы удовлетворить этому значению используя подход на основе уравнения Борна-Ланде приходится использовать степень ионности связи FeO равной 0.36, что приводит к увеличению средней силовой постоянной как магнетита, так и гематита. В последнем случае вместо референтного значения средней силовой постоянной $\langle F \rangle = 245 \text{ Н/м}$, приходится использовать значения $\langle F \rangle = 321 \text{ Н/м}$. В связи с вышесказанным в *GEOCHEQ_Isotope* внесены β -факторы железа для феррохромита (FeCr_2O_3), полученные по данным мессбауэровской спектроскопии.

Для MgFeAl шпинели имеются оценки β -факторов, полученные разными методами. Деталь-

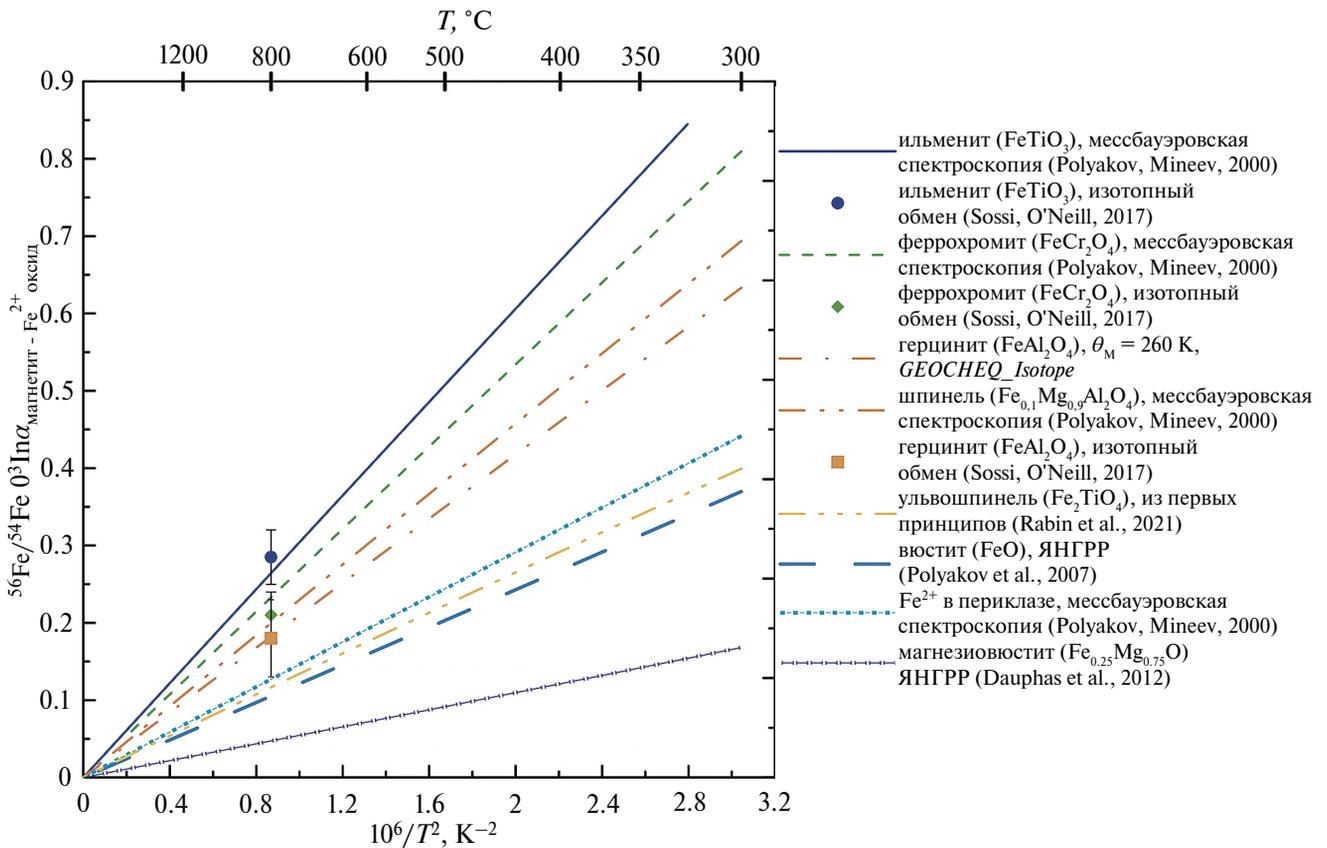


Рис. 5. Равновесное фракционирование между магнетитом и оксидами двухвалентного железа по данным *GEOCHEQ_Isotope*.

ное исследование соединений общей формулы $Mg_{1-x}Fe_xAl_{2-y}Fe_yO_4$ проведено методом ЯНГРР (Roskosz et al., 2015). Для соединения $Mg_{0.9}Fe_{0.1}Al_2O_4$ есть оценка на основе мессбауэровской спектроскопии. Эксперименты по изотопному обмену с участием конечного члена, герцинита ($FeAl_2O_4$), представлены в работе (Sossi, O'Neill, 2017). На рис. 5 проведено сравнение $^{56}Fe/^{54}Fe$ равновесного изотопного сдвига между магнетитом и шпинелью $Mg_{0.9}Fe_{0.1}Al_2O_4$ на основе мессбауэровской спектроскопии (Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, Mineev, 2000) с результатами экспериментов по изотопному обмену при 800 °С между магнетитом и герцинитом (Sossi, O'Neill, 2017). Наблюдается небольшая, не превышающая пределов погрешностей данных мессбауэровской спектроскопии и экспериментов по изотопному обмену, разница в оценках изотопных сдвигов, которая может быть обусловлена присутствием магния в химической формуле шпинели в мессбауэровских экспериментах. β -факторы железа шпинели соответствуют температуре Мессбауэра $\theta_M = 340 \pm 20$ К ($\langle F \rangle = 112 \pm 14$ Н/м). Если принять значение $\theta_M = 360$ К ($\langle F \rangle = 121 \pm 14$ Н/м), то равновесный изотопный сдвиг между магнетитом и герцинитом, рассчитанный с использованием этой температуры Мессбауэра, будет совпадать с изотопным сдвигом, полученным в экспериментах по изотопному обмену при 800 °С: $\Delta = 0.18\%$ (рис. 5). Рекомендация на основании экспериментов по ЯНГРР использовать для двухвалентного железа в $MgFeAl$ шпинели значение средней силовой постоянной равной 190 Н/м (Roskosz et al., 2015; Nie et al., 2021), не согласуется со значением β -фактора магнетита (табл. 1), принятым в *GEOCHEQ_Isotope* в качестве референтного. В этом случае для $^{56}Fe/^{54}Fe$ фракционирования между магнетитом и герцинитом при 800 °С равновесный изотопный сдвиг равен 0.02 ‰, что противоречит экспериментам по изотопному обмену (Sossi, O'Neill, 2017). Следует отметить, что рекомендация 190 Н/м для Fe^{2+} в $MgFeAl$ шпинели не удовлетворяет экспериментам по изотопному обмену и в случае использования предложенного в (Nie et al., 2021) значения 230 Н/м для средней силовой постоянной магнетита. В этом случае изотопный сдвиг между магнетитом и Fe^{2+} в $MgFeAl$ шпинели составляет 0.10 ‰, что также находится за пределами погрешности эксперимента по изотопному обмену между магнетитом и герцинитом (Sossi, O'Neill, 2017). В базу данных *GEOCHEQ_Isotope* для герцинита внесены коэффициенты A_i , отвечающие температуре Мессбауэра равной 360 К.

Для ульвошпинели (Fe_2TiO_4) имеются значения β -факторов железа, рассчитанные “из первых принципов” (Rabin et al., 2021), и оценка на основе уравнения Борна-Ланде (Sossi, O'Neill, 2017). При использовании ионности $I = 0.47$ результаты

приближенного расчета находятся в разумном согласии с расчетами “из первых принципов” (Rabin et al., 2021). Среди всех шпинелей, для которых имеются данные по Fe^{2+} β -факторам железа, ульвошпинель обладает наиболее высоким значениями. В *GEOCHEQ_Isotope* внесены результаты расчетов (Rabin et al., 2021) “из первых принципов” (табл. 1; рис. 5).

Для вюститита имеются данные по β -факторам железа, рассчитанные в (Polyakov et al., 2007) по ППКС на колебания ^{57}Fe в экспериментах по ЯНГРР (Struzhkin et al., 2001, 2004). Результаты этих расчетов показаны на рис. 5, а в табл. 1 приведены соответствующие полиномиальные коэффициенты A_i . Интересно отметить, что β -фактор железа в магнезиовюститите (ферропериклазе) $Fe_{0.25}Mg_{0.75}O$ существенно превышает β -фактор вюститита. В соответствии с этим изотопный сдвиг между магнетитом и магнезиовюститом меньше, чем соответствующий сдвиг между магнетитом и вюститом (рис. 5). В *GEOCHEQ_Isotope* используют для магнезиовюститита значения β -факторов, рассчитанные в (Dauphas et al., 2012) по данным опубликованным в (Lin et al., 2006). По данным мессбауэровской спектроскопии (Leider, Pirkorn, 1968) была также проведена оценка β -фактора для малого количества (~ 0.04 at. %) примеси Fe^{2+} в периклазе (Polyakov, Mineev, 2000). β -фактор примеси Fe^{2+} в периклазе оказался несколько меньше, чем β -фактор железа для вюститита (табл. 1; рис. 5). Более точная оценка зависимости β -фактора железа от количества примеси Fe^{2+} в периклазе требует дальнейших исследований.

β -факторы железа для силикатов

Равновесные изотопные факторы железа для силикатов также, как и в случае оксидов оценены разными методами. Наряду с оценками β -факторов, сделанных γ -резонансными методами (мессбауэровская спектроскопия, ЯНГРР) и расчетами “из первых принципов”, были также проведены эксперименты по изотопному обмену в лабораторных условиях (Shahar et al., 2008; Sossi, O'Neill, 2017). Также, как и в случае оксидов, мы будем отдавать предпочтение тем значениям β -факторов, для которых имеются согласующиеся результаты, полученные разными методами.

β -факторы железа для оливинов. Для оливина (форстерита, фаялита) имеются оценки β -факторов, сделанные разными методами. Подробные расчеты “из первых принципов” были недавно проведены как для различных позиций железа в форстерите, так и для фаялита (Rabin et al., 2021). Основным качественным результатом этих расчетов явилось, то, что β -факторы железа для форстерита и фаялита заметно отличаются. Для форсте-

рита ($Mg_{2-x}Fe_xSiO_4$) β -фактор зависит от того, какая из двух возможных неэквивалентных позиций катиона (M_1 , M_2) замещается железом (рис. 6а). В случае фаялита β -фактор железа оказывается существенно ниже (рис. 6а). Это же следует и из экспериментов по ЯНГРР (Dauphas et al., 2014; Nie et al., 2021). Однако значения β -факторов (рис. 6а), полученные в этих экспериментах, значительно превосходят результаты расчетов “из первых принципов” (Rabin et al., 2021). Рассчитанные из “первых принципов” (Rabin et al., 2021) значения β -факторов железа для форстерита, в принципе, согласуются с измеренным методом мессбауэровской спектроскопии β -фактором природного образца оливина, который оказывается близок к β -фактору при замещении катиона магния железом в позиции M_1 , что часто наблюдается для природных оливинов. Выбор между этими результатами в *GEOCHEQ_Isotope* проведен на основе сравнения с экспериментами по изотопному обмену (рис. 6б). Эксперименты по изотопному обмену, целью которых было определение равновесного коэффициента фракционирования изотопов железа, и в которых участвовал фаялит, были проведены как с использованием “трехизотопного метода” (Shahar et al., 2008), так и методом “приближения с разных сторон” (Sossi, O’Neill, 2017). Для обоих экспериментов можно рассмотреть фракционирование

изотопов железа между магнетитом и фаялитом. В серии экспериментов в (Shahar et al., 2008) равновесие было достигнуто только в одном (QFM8) при 800 °C. $^{56}Fe/^{54}Fe$ равновесный изотопный сдвиг между магнетитом и фаялитом в этом эксперименте был равен $0.25 \pm 0.04 \text{‰}$. При этой же температуре в (Sossi, O’Neill, 2017) получено значение $0.29 \pm 0.04 \text{‰}$ (рис. 6б). Соответствующая оценка с использованием β -фактора магнетита, принятого *GEOCHEQ_Isotope*, и β -фактора, рассчитанного в (Rabin et al., 2021), дает $^{56}Fe/^{54}Fe \Delta_e = 0.25 \text{‰}$. Это находится в согласии с результатами (Sossi, O’Neill, 2017) и (Shahar et al., 2008) в пределах экспериментальных погрешностей (рис. 6б). Значения β -факторов железа для фаялита, предложенные в результате экспериментов по ЯНГРР и расчетов “из первых принципов” в (Nie et al., 2021) не согласуются с результатами экспериментов по изотопному обмену при их совместном использовании с β -факторами железа для магнетита, принятыми в *GEOCHEQ_Isotope* (рис. 6б). Следует подчеркнуть, что даже при использовании значений β -факторов железа для магнетита (Dauphas et al., 2012; Polyakov et al., 2007) и фаялита ((Nie et al., 2021), которые рекомендованы в (Nie et al., 2021) на основании экспериментов по ЯНГРР, расхождения с результатами по изотопному обмену (Sossi, O’Neill, 2017; Shahar et al., 2008) превосходят экспериментальные

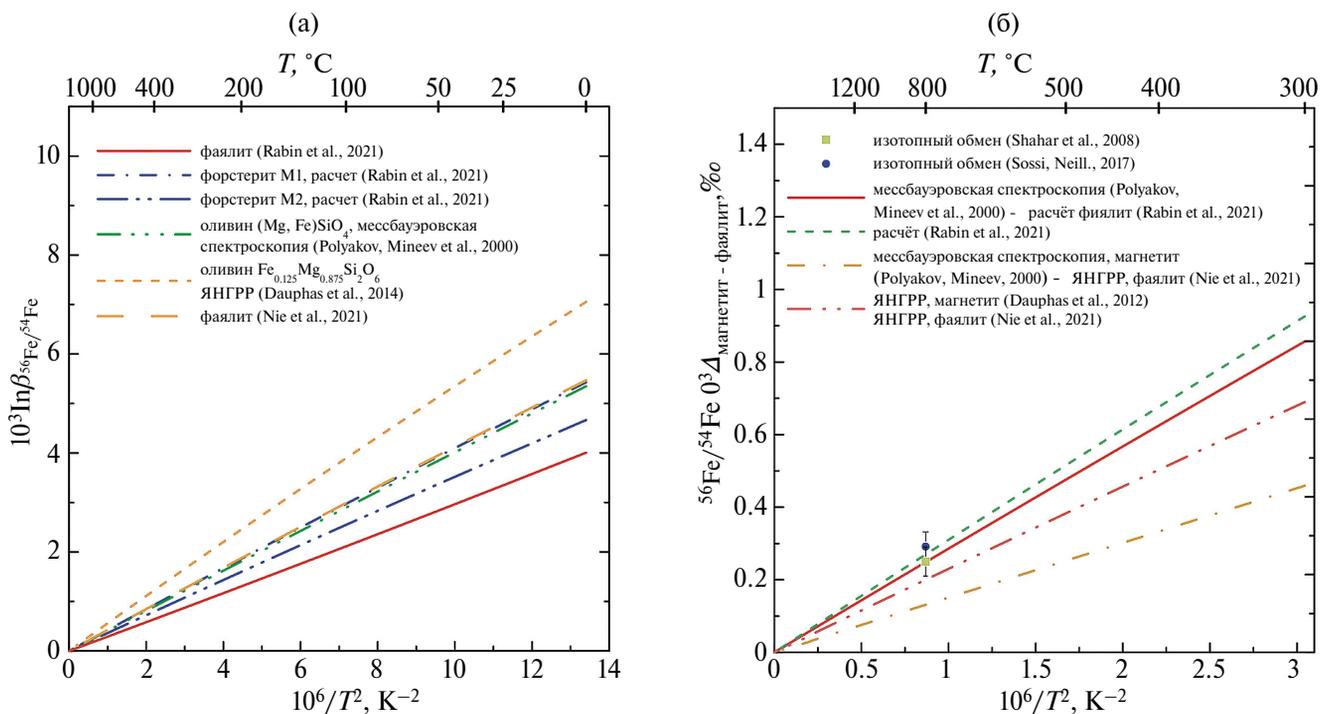


Рис. 6. Сравнение β -факторов железа для фаялита и форстерита, полученных разными методами.

(а) Сравнение γ -резонансных и расчетных методов оценки β -факторов.

(б) Сравнение равновесного изотопного сдвига между магнетитом и фаялитом, полученного разными методами, с экспериментами по изотопному обмену.

погрешности (рис. 6б). На основании вышеприведенного анализа в базе *GEOCHEQ_Isotope* приняты значения коэффициентов A_i для расчета β -факторов железа для фаялита и форстерита по (Rabin et al., 2021) (табл. 1). Мы также включили в базу данных *GEOCHEQ_Isotope* рассчитанные в (Rabin et al., 2021) значения для A_i для гортонолита (MgFeSiO_4), метод расчета которых аналогичен таковым для фаялита и форстерита (табл. 1).

β -факторы железа для пироксенов оценивали методами γ -резонансной спектроскопии и расчетами “из первых принципов”. Также возможно сравнение полученных результатов с измерениями изотопного состава железа для природных образцов. Для конечных железистых членов моноклинных пироксенов эгирина ($\text{FeNaSi}_2\text{O}_6$) и геденбергита ($\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$) имеются оценки, полученные методами мессбауэровской спектроскопии (Polyakov, Mineev, 2000) и расчетами “из первых принципов” (Rabin et al., 2021). Для геденбергита эти оценки согласуются с высокой точностью, что было ранее отмечено в (Rabin et al., 2021). Они согласуются также с измерениями изотопного состава природных образцов (Dauphas et al., 2007). Значения коэффициентов A_i для геденбергита, принятые в *GEOCHEQ_Isotope*, приведены в табл. 1. Для трехвалентного железа в эгирине оценки для β -факторов по данным мессбауэровской спектроскопии и расчетам “из первых принципов” существенно расходятся (Rabin et al., 2021). Мессбауэровские эксперименты, по результатам которых рассчитано значение θ_m , использованное для оценки β -фактора эгирина, были проведены при шести температурах в интервале $30 \div 480$ К (De Grave et al., 1998). Температурная зависимость изменения “центра тяжести” мессбауэровского спектра представляет собой достаточно гладкую монотонную кривую (рис. 7а). Однако если выделить ту часть температурного сдвига “центра тяжести” мессбауэровского спектра, которая обусловлена квантовыми эффектами, и по которой рассчитывается величина θ_m , то окажется, что ее температурная зависимость не является гладкой и носит такой характер только при низких температурах (рис. 7а). При высоких температурах величина квантовых эффектов мала и погрешности измерений превышают квантовые эффекты. Это приводит к искажению значения θ_m . Если использовать все шесть температурных точек, то значение $\theta_m = 539 \pm 33$ К, что полностью согласуется с $\theta_m = 540$ в (De Grave et al., 1998). Но использование результатов при трех наиболее низких температурах дает $\theta_m = 479 \pm 5$ К (рис. 7а). Оценка β -фактора эгирина на основе этого значения (рис. 7б) находится в хорошем согласии с расчетом “из первых принципов” (Rabin et al., 2021). Это свидетельствует о том, что необходимо с осторожностью относиться к результатам

измерения температуры Мессбауэра θ_m , если для ее оценки были использованы мессбауэровские измерения при температурах выше $0.6\theta_m$. β -факторы эгирина, рассчитанные “из первых принципов” (Rabin et al., 2021), включены в базу данных *GEOCHEQ_Isotope* (табл. 1).

β -факторы железа подсчитаны из первых принципов для двух пироксенов: диопсида и авгита (Rabin et al., 2021). Для диопсида есть также значения, полученные по данным мессбауэровской спектроскопии (Polyakov, Mineev, 2000). Разница в значениях β -факторов железа была признана незначительной (Rabin et al., 2021). С нашей точки зрения значения β -факторов, рассчитанные в (Rabin et al., 2021), являются более надежными, поскольку при оценке β -факторов для диопсида были использованы результаты измерений при температурах, существенно превышающих $0.6\theta_m$. Для того, чтобы добиться согласования с уже введенными в *GEOCHEQ_Isotope* значениями β -факторов для геденбергита, мы рассчитали разницу в значениях $\ln\beta$ между диопсидом и геденбергитом по (Rabin et al., 2021) и прибавили ее к $\ln\beta$ для геденбергита. Полученные значения $\ln\beta$ для диопсида включены в *GEOCHEQ_Isotope*. Соответствующие им коэффициенты A_i даны в табл. 1. Аналогичным образом мы поступили в случае с авгитом, A_i для расчета $\ln\beta$ которого также представлены в табл. 1. Для энстатита имеются оценки β -факторов, сделанные методом ЯНГРР (Dauphas et al., 2012), расчетом “из первых принципов” (Rabin et al., 2021) и на основе мессбауэровской спектроскопии (Polyakov, Mineev, 2000). Несмотря на различие в значениях β -факторов, изотопные сдвиги между энстатитом и магнетитом, полученные расчетом “из первых принципов” (Rabin et al., 2021) и методом ЯНГРР (Dauphas et al., 2012) практически совпадают с друг другом. Поскольку β -факторы магнетита являются референтными мы рассчитали $\ln\beta$ железа для энстатита (табл. 1) как сумму значений $\ln\beta$ для магнетита и изотопного сдвига энстатит-магнетит по уравнению (19).

β -факторы железа для гранатов. Как показывают лабораторные эксперименты и исследования природных образцов Fe^{2+} содержащие гранаты обогащены легким изотопом по сравнению с другими силикатами, содержащими закисное железо (Sossi, O'Neill, 2017; Ye et al., 2020). Расчеты “из первых принципов” β -факторов железа для содержащего Fe^{2+} альмандина (Крылов, Глебовицкий, 2017; Nie et al., 2021) согласуются между собой ($\langle F \rangle = 118$ и 120 Н/м соответственно). β -факторы железа для альмандина, полученные методом ЯНГРР, дают $\langle F \rangle = 110$ Н/м (Nie et al., 2021). Для природного граната, содержащего только Fe^{2+} ($\text{Mn}_{2.02}\text{Fe}_{1.02}\text{Al}_{2.04}\text{Ca}_{0.02}\text{Si}_{2.94}\text{O}_{12.00}$), имеется также оценка $\theta_m = 296$ К (Eeckhout, De Grave, 2003),

которая соответствует $\langle F \rangle = 85$ Н/м. Для включения значений β -факторов Fe^{2+} содержащих гранатов (альмандина) в базу данных *GEOCHEQ_Isotope* мы рассмотрели фракционирование изотопов между альмандином и минералами, уже включенными в *GEOCHEQ_Isotope*. Для этой цели мы привлекли как экспериментальные результаты по фракционированию изотопов железа (Sossi, O'Neill, 2017), так и данные по фракционированию в природных условиях (Nie et al., 2021; Ye et al., 2020). Мы рассмотрели фракционирование альмандина (Fe^{2+} -граната) с референтным минералом – магнетитом, и ильменитом, для которого также имеются данные, полученные разными методами (рис. 8). Как видно из рис. 8а, изотопный сдвиг, наблюдаемый в экспериментах Sossi, O'Neill, 2017) между ильменитом и альмандином, существенно превосходит оценки, сделанные на основе первых принципов (Nie et al., 2021), и значительно отличается от фракционирования между природными образцами ильменита и Fe^{2+} -граната (Nie et al., 2021). Очень хорошее согласие наблюдается для изотопного сдвига ильменит- Fe^{2+} -гранат в природных условиях (Nie

et al., 2021) и его оценкой по данным мессбауэровской спектроскопии, которая основана на включенных в *GEOCHEQ_Isotope* значениях β -факторов железа для ильменита и рассчитанных по $\theta_M = 296$ К (Eeckhout, De Grave, 2003) β -факторах для Fe^{2+} -граната (рис. 8а). Оценка по данным мессбауэровской спектроскопии согласуется в пределах ошибки измерений и с наблюдаемым (Ye et al., 2020) в природных условиях фракционированием между магнетитом и Fe^{2+} -гранатом (рис. 8б).

Хорошее согласие (рис. 8б) с этими результатами достигается и при совместном использовании β -факторов, полученных в экспериментах по ЯНГРП: для магнетита по (Dauphas et al., 2012), для альмандина по (Nie et al., 2021). Это было ранее отмечено в (Ye et al., 2020). Но поскольку β -факторы железа для магнетита, полученные методом ЯНГРП (Dauphas et al., 2012) не согласуются с экспериментами по изотопному обмену между магнетитом и гематитом (рис. 3б), мы не можем включить β -факторы, предложенные в (Nie et al., 2021), в базу *GEOCHEQ_Isotope*. Согласие оценки изотопного

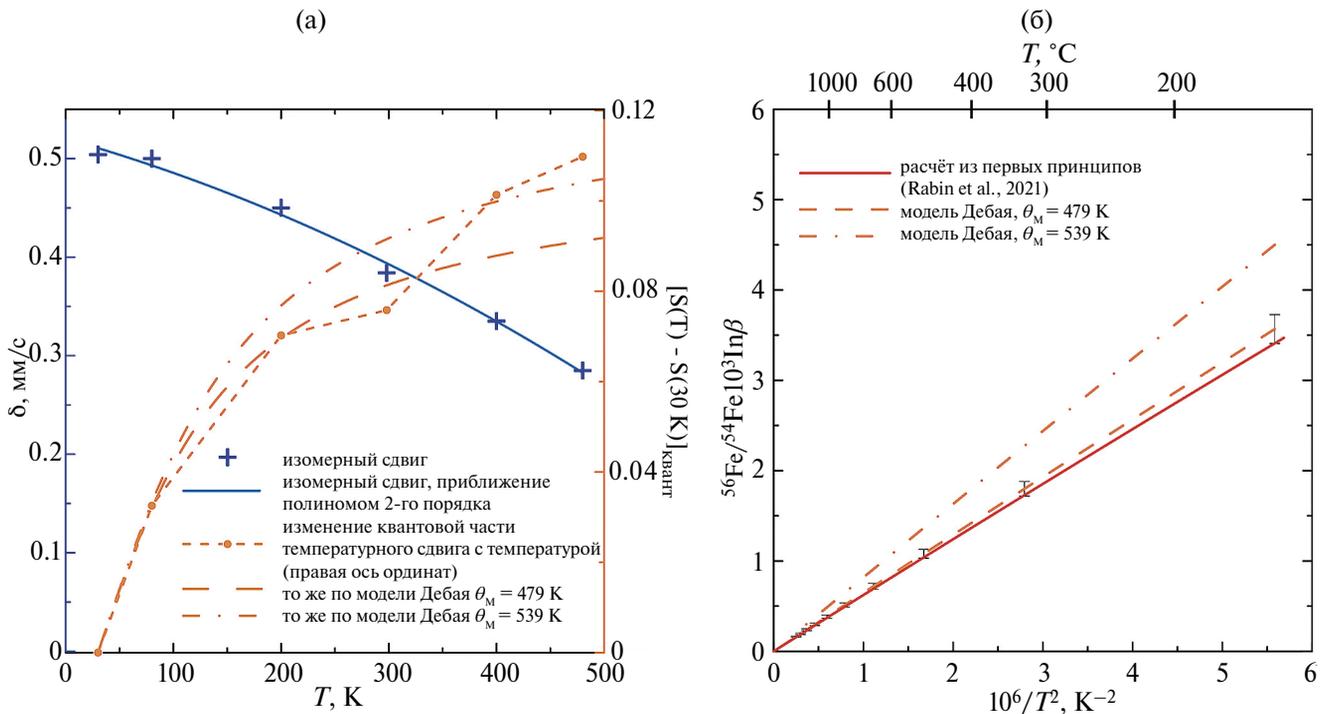


Рис. 7. Результаты измерения температурного сдвига (SOD) в спектрах Мессбауэра (а) и сравнение β -факторов железа для эгирина, рассчитанных “из первых принципов” и определенных по результатам мессбауэровских измерений (б).

При температурах, превышающих 200 К, квантовая добавка в SOD становится малой и наблюдаются “скачки” в температурной зависимости квантовой части SOD. Это приводит к неправильной оценке температуры Мессбауэра (см. текст), результаты оценки которой существенно различаются: 539 К при использовании всех шести измерений и 479 К при использовании только трех низкотемпературных измерений. Последняя оценка приводит к значениям β -факторов железа для эгирина, которые согласуются с результатами расчетов “из первых принципов”.

сдвига между магнетитом и Fe^{2+} -гранатом на основе β -факторов железа для магнетита, рассчитанных “из первых принципов” (Rabin et al., 2021), и β -факторами для Fe^{2+} -граната, полученными по данным мессбауэровской спектроскопии, также свидетельствует о целесообразности включения последних в базу *GEOCHEQ_Isotope* (табл. 1). Также, как и в случае с изотопным сдвигом ильменит-альмандин (рис. 8а), экспериментальные значения изотопного сдвига между магнетитом и альмандином в (Sossi, O’Neill, 2017) несколько превосходят оценки, полученные другими авторами и другими методами (рис. 8б).

Для β -факторов Fe^{3+} содержащих гранатов, существует только единственная оценка (Крылов, Глебовицкий, 2017) для андрадита ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$). Эта оценка выполнена методом расчета «из первых принципов» с использованием того же математического обеспечения и тем же алгоритмам, что и расчет для альмандина. Мы согласовали данные по β -факторам для Fe^{3+} -гранатов с включенными в *GEOCHEQ_Isotope* β -факторами для Fe^{3+} -гранатов по следующему алгоритму, аналогичному описанному формулой (19):

$$\ln\beta_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{GI}} = \ln\beta_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{GI}} + (\ln\beta_{\text{анд}} - \ln\beta_{\text{алн}}), \quad (20)$$

где верхний индекс GI обозначает β -факторы для гранатов, внесенные в базу *GEOCHEQ_Isotope*,

а индексы анд и алн – андрадит и альмандин, соответственно. Соответствующие коэффициенты A , приведены в табл. 1.

β -факторы железа для карбонатов

Для сидерита (FeCO_3) наблюдается хорошее согласие между расчетами β -факторов “из первых принципов” (Blanchard et al., 2009) и результатами мессбауэровской спектроскопии (Polyakov, Mineev, 2000, по данным De Grave, Van Alboom, 1991). Сравнительный анализ этих оценок проведен в (Blanchard et al., 2017). В (Johnson et al., 2020) среднее значение указанных оценок для сидерита включено в набор наиболее надежных данных для β -факторов железа. В то же время несколько лучшее согласие с результатами эксперимента по изотопному обмену с растворенным в воде Fe^{2+} наблюдается для β -факторов сидерита, рассчитанных из первых принципов (Johnson et al., 2020). По этой причине именно результаты расчетов β -факторов для сидерита “из первых принципов” (Blanchard et al., 2009, 2017) включены в базу *GEOCHEQ_Isotope*.

Наряду с сидеритом имеются также оценки β -факторов железа для анкерита ($\text{CaFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{CO}_3)_2$), выполненные на основе данных мессбауэровской спектроскопии. В базу данных внесены β -факторы анкерита, рассчитанные по результатам мессбауэровских измерений (Elwood

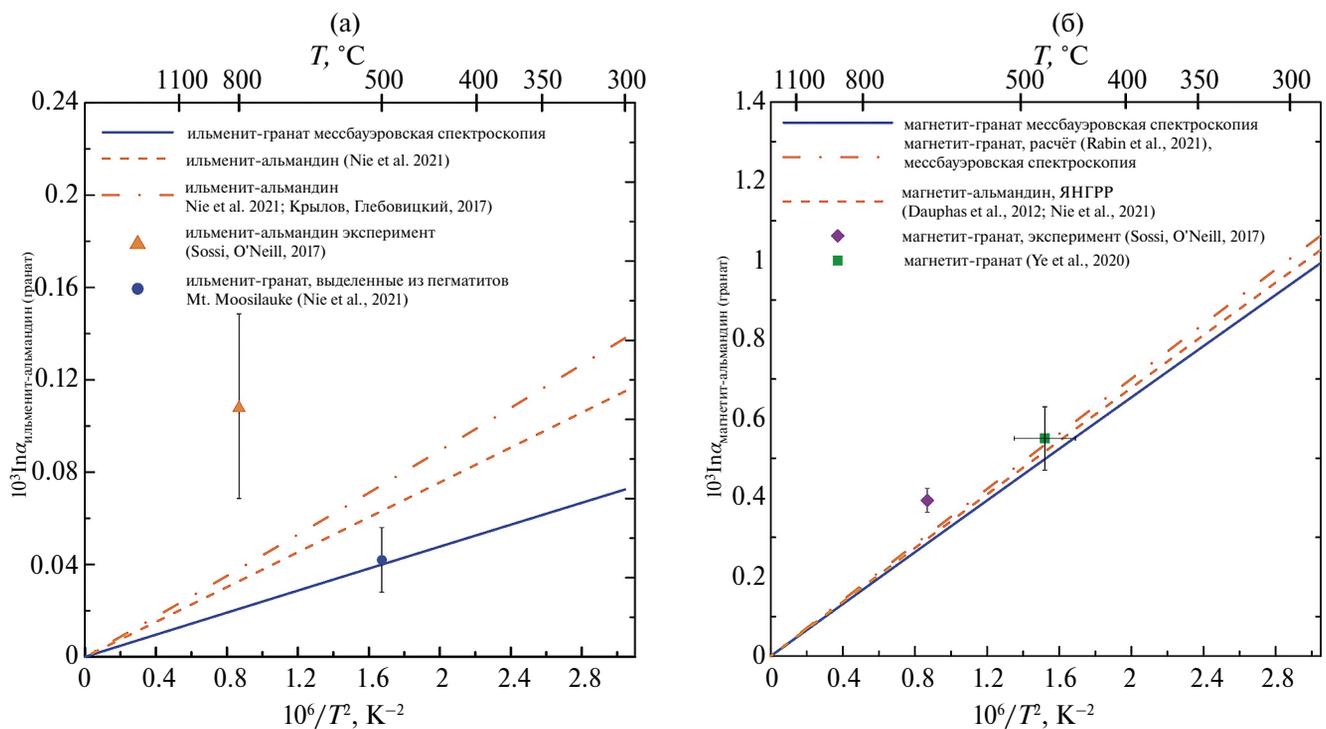


Рис. 8. $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ фракционирование между ильменитом (а) и магнетитом (б) и Fe^{2+} -гранатом (альмандином).

et al., 1989). Для того, чтобы привязать β -факторы для анкерита к уже включенным в *GEOCHEQ Isotope* β -факторам железа для сидерита, рассчитанным из первых принципов, мы использовали прием, основанный на уравнении (19), в котором в качестве референтных значений использованы β -факторы для сидерита. Используя θ_M , рассчитанные из данных (Elwood et al., 1989), мы оценили разницу между β -факторами железа анкерита и сидерита и сложили ее β -фактором для сидерита. Вычисленные значения коэффициентов A , приведены в табл. 1. Следует отметить, что согласно оценкам на основе мессбауэровской спектроскопии (Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, Mineev, 2000) значения β -факторов железа для анкерита могут существенно изменяться при изменении состава катионов.

β -факторы железа для сульфидов

β -факторы железа для пирита. Пирит (FeS_2) является наиболее изученным среди сульфидов в отношении фракционирования изотопов железа. Для β -факторов железа для пирита имеются многочисленные оценки, сделанные всеми известными способами: ЯНГРР, мессбауэровской спектроскопии, расчетами “из первых принципов” (Polyakov, Mineev, 2000; Polyakov et al., 2007; Blanchard et al., 2009, 2012; Polyakov et al., 2013; Поляков и др., 2019). Результаты определения β -факторов железа

для пирита различными методами представлены на рис. 9.

Были также проведены эксперименты по изотопному обмену с пиритом в качестве одного из соединений (Syverson et al., 2013, 2017; Pokrovski et al., 2021). Первые оценки β -факторов железа для пирита (Поляков, Минеев, 1999; Polyakov, Mineev, 2000; Polyakov et al., 2007), основанные на использовании температуры Мессбауэра $\theta_M = 605$ К по данным (Nishihara Y., Ogawa S., 1979), оказались неверными. Это выяснилось после проведения расчетов “из первых принципов” (Blanchard et al., 2009). Эти же авторы указали на ошибку, в (Nishihara, Ogawa, 1979) при расчете температуры Мессбауэра из экспериментальных данных (Blanchard et al., 2012). В дальнейшем это было подтверждено детальными исследованиями температурного сдвига в спектрах Мессбауэра (Поляков и др., 2019). Указанные оценки для β -факторов железа пирита хорошо согласуются с результатами ЯНГРР (Polyakov et al., 2013). Таким образом, определения β -факторов железа для пирита хорошо согласуются с друг другом, и это позволяет отнести пирит к одному из референтных минералов при построении базы данных для β -факторов железа. Поскольку все определения β -факторов железа для пирита находятся в пределах интервала погрешностей 1σ , за исключением определения, основанного на ошибочном $\theta_M = 605$ К (рис. 9),

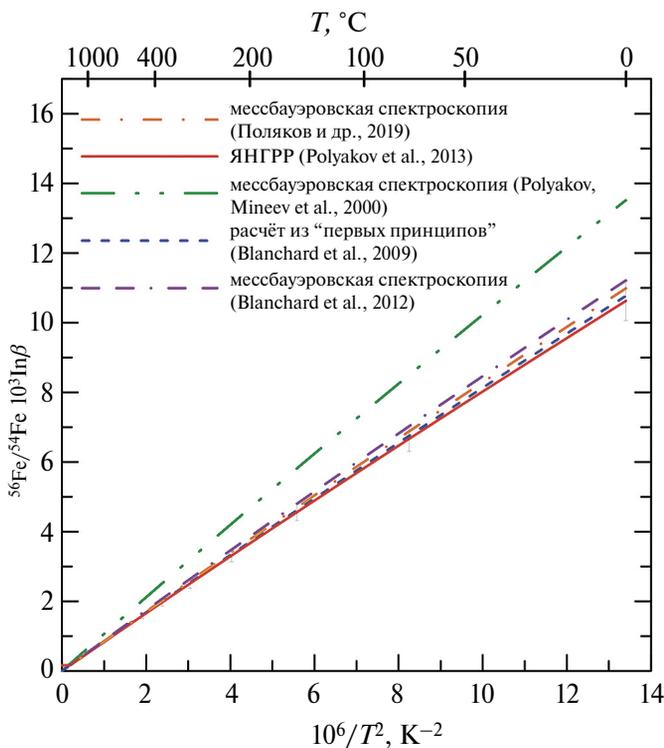


Рис. 9. β -факторы железа для пирита, измеренные различными методами.

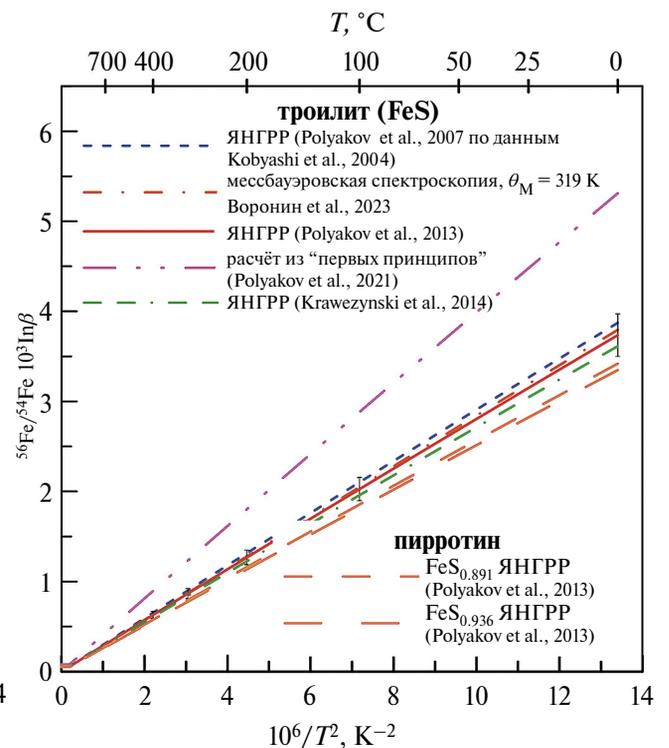


Рис. 10. Температурные зависимости β -факторов железа для троилита и пирротина.

то в базу данных *GEOCHEQ_Isotope* (табл. 1) включены значения β -факторов железа для пирита, которые представляют средние значения четырех измерений (Blanchard et al., 2009, 2012; Polyakov et al., 2013; Поляков и др., 2019).

β -факторы железа для троилита. Для троилита (FeS) также существуют оценки β -факторов железа, сделанные на основе расчетов “из первых принципов” (Pokrovski et al., 2021), ЯНГРР (Polyakov et al., 2007, 2013; Dauphas et al., 2012) и мессбауэровской спектроскопии (Voronin et al., 2023). Результаты этих оценок представлены на рис. 10. Как видно из рис. 10 измерения методом ЯНГРР и мессбауэровской спектроскопией находятся в хорошем согласии с друг другом. Результаты расчетов “из первых принципов” существенно превышают результаты измерений. Наряду с троилитом, были проведены измерения пирроотинов двух составов $\text{FeS}_{0,891}$ и $\text{FeS}_{0,936}$ методом ЯНГРР (Polyakov et al., 2013). Значения β -факторов железа для пирротина, как и следовало ожидать, оказались близкими к таковым для троилита. Разница в β -факторах для пирроотинов разных составов также значительно меньше ошибки измерений (рис. 10). В *GEOCHEQ_Isotope* включены результаты измерений ЯНГРР (Polyakov et al., 2013) для троилита и усредненные данные для пирротина (табл. 1).

β -факторы железа для халькопирита. Непосредственно β -факторы железа для халькопирита (CuFeS_2) оценивали методом ЯНГРР (Polyakov, Soultanov, 2011; Dauphas et al., 2012; Polyakov et al., 2013) и расчетом “из первых принципов” (Polyakov, Soultanov, 2011 по данным Kobayashi et al., 2007). Кроме того, имеются результаты экспериментов по изотопному обмену железа между халькопиритом и растворенным в воде двухвалентным железом, проведенными в (Syverson et al., 2017). Результаты оценок β -факторов халькопирита представлены на рис. 11а. Как оценки β -факторов, полученные методом ЯНГРР (Polyakov, Soultanov, 2011; Dauphas et al., 2012), так и расчет “из первых принципов” (Polyakov, Soultanov, 2011), имеют один и тот же источник: статью (Kobayashi et al., 2007), в которой проведены соответствующие эксперименты по ЯНГРР и выполнены расчеты ППКС. При этом наблюдается небольшое, но заметное, различие между β -факторами, рассчитанными из измеренной в (Kobayashi et al., 2007) ППКС, и β -факторами, рассчитанными (Dauphas et al., 2012) из найденной (Kobayashi et al., 2007) средней силовой постоянной, которую вычисляют через третий момент спектральной функции $S(E)$ (см. примечание⁷ и уравнения (18)). Было предложено объяснение, сводящееся к некорректному вычитанию фоно-

вого сигнала при расчете ППКС из экспериментальных данных (Dauphas et al., 2012). Это объяснение не выдерживает критики, поскольку оценка β -факторов из ППКС, рассчитанной “из первых принципов”, т.е. методом, не связанным с вычитанием фонового сигнала, приводит к тем же результатам, что и расчет β -факторов через ППКС из экспериментов по ЯНГРР (рис. 11а).

Впоследствии правильность определения β -факторов железа для халькопирита с использованием ППКС, найденной в (Kobayashi et al., 2007) была подтверждена экспериментами по ЯНГРР (Polyakov et al., 2013) (рис. 11б). По-видимому, уменьшенное значение средней силовой постоянной халькопирита (146 н/м), найденной в (Kobayashi et al., 2007) и использованной в (Dauphas et al., 2012), связано с тем, что интервал энергий фононов, $[-80, 80]$ мэВ, в котором проводили эксперимент, был недостаточно большим для определения третьего момента спектральной функции. Действительно, формально для определения третьего момента спектральной функции необходимо ее интегрирование в бесконечных пределах. На практике интервал должен быть достаточно большим чтобы включать двух- и трех-фононные процессы. Как следует из ППКС, показанных на рис. 4 в статье (Kobayashi et al., 2007), значительная доля фононов сосредоточена в диапазоне $35 \div 50$ мэВ. Следовательно, интервал энергий $[-80, 80]$ мэВ обрезает существенную часть спектральной функции, обусловленной мультифононным рассеянием. Силовая постоянная, оцененная по ППКС (Polyakov et al., 2013), равна 173 н/м. Результаты экспериментов по изотопному обмену (Syverson et al., 2013, 2017) подтверждают корректность значений β -факторов железа для халькопирита (Polyakov, Soultanov, 2011; Polyakov et al., 2013), найденных методом ЯНГРР и рассчитанных из первых принципов. (рис. 11б). Эти значения β -факторов включены в *GEOCHEQ_Isotope*, а соответствующие коэффициенты A_i представлены в табл. 1.

β -факторы железа для марказита, макинавита и примеси железа в сфалерите. Для марказита имеются два определения β -факторов железа: методом мессбауэровской спектроскопии (Polyakov et al., 2007) и расчетом “из первых принципов” (Pokrovski et al., 2021). По оценке, представленной в (Pokrovski et al., 2021), оба определения находятся в согласии с друг другом. Но если учесть, что мессбауэровские исследования проводили на природном образце, в котором присутствовала смесь сульфидов, что привело к завышенному значению β -фактора железа для пирита, то следует признать расчетную оценку в (Pokrovski et al., 2021) более надежной. Коэффициенты A_i для β -факторов же-

леза для марказита, полученные в (Pokrovski et al., 2021) представлены в табл. 1.

Аналогичная ситуация с оценками β -факторов железа для макинавита. Оценка, выполненная в (Polyakov, Soultanov, 2011), основана на данных мессбауэровской спектроскопии (Bertaut et al., 1965), которые были получены на ранних этапах использования мессбауэровской спектроскопии. Кроме того, качество используемого образца осталось неясным. Поэтому, в *GEOCHEQ_Isotope* использованы результаты расчетной оценки (Pokrovski et al., 2021) для макинавита с упорядоченной и неупорядоченной структурой (табл. 1).

В целом ряде природных объектов наблюдается вхождение примеси железа в сфалерит (Rouxel et al., 2008). В этой связи вызывает интерес использование изотопных данных по примеси железа в сфалерите (ZnS). Методом ЯНГРП были измерены β -факторы примеси железа в сфалерите при двух разных концентрациях (Polyakov et al., 2013). Вследствие очень незначительной разницы в β -факторах, отвечающих двум разным концентрациям железа в сфалерите (Polyakov et al., 2013), в *GEOCHEQ_Isotope* в качестве β -фактора железа в сфалерите включены средние значения β -факторов исследованных образцов (табл. 1).

β -факторы различных форм растворенного в воде железа

Большинство равновесных факторов фракционирования изотопов железа, найденных в ходе лабораторных экспериментов, включают изотопный обмен между минералами и растворенным в воде железом и/или фракционирование между различными водными комплексами железа (Johnson et al., 2020). Если в последнем случае хорошее согласие между экспериментами и расчетами “из первых принципов” фиксировалось уже на начальных этапах исследований, то для фракционирования изотопов между минералами и растворенным железом наблюдалось существенное расхождение между экспериментами и оценками на основе расчетных β -факторов водных комплексов и β -факторов минералов по данным γ -резонансной спектроскопии (Johnson et al., 2002; Welch et al., 2003; Wiesli et al., 2004; Anbar et al., 2005; Hill, Schauble, 2008; Hill et al., 2009, 2010; Domagal-Goldman, Kubicki, 2008; Fujii et al., 2006; Ottonello, Zuccolini, 2009). В экспериментах по изотопному обмену минерал – растворенное в воде железо доминирующим соединением железа в водном растворе были комплексы окисного и закисного железа с шестью молекулами воды: $Fe^{III}(H_2O)_6^{3+}$ и $Fe^{II}(H_2O)_6^{2+}$ (Johnson et al., 2020).

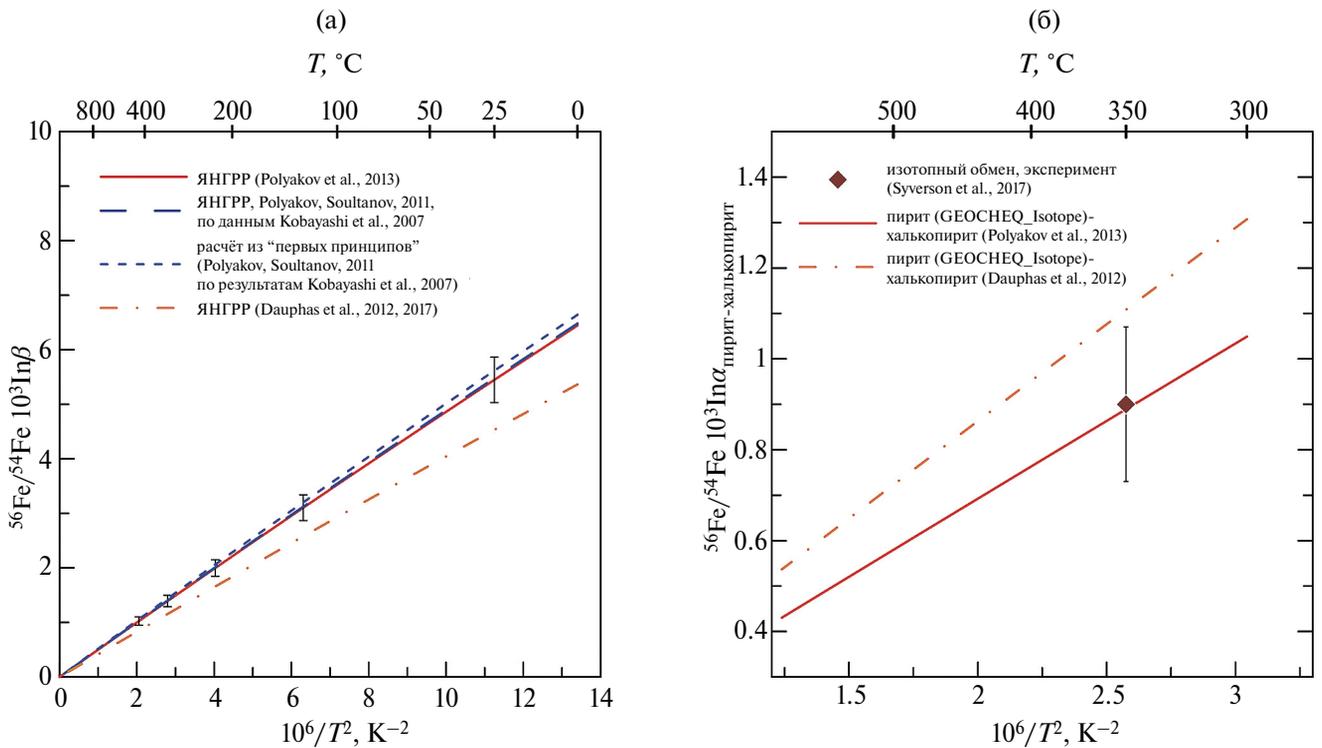


Рис. 11. Температурные зависимости β -фактора железа для халькопирита, полученные разными методами (а) и сравнение фракционирования изотопов железа между пиритом и халькопиритом по данным ЯНГРП с результатами эксперимента по изотопному обмену (б). Указанные погрешности отвечают диапазону 1σ .

В работе (Rustad, Dixon, 2009) было показано, что для правильной оценки значения β -фактора этих водных комплексов ионов железа необходимо учитывать влияние внешнего окружения комплексов, которое дает существенный вклад в значение β -фактора. Как показано в (Rustad, Dixon, 2009; Rustad et al., 2010), при расчете кластерным методом надо рассматривать указанные шестиводные комплексы железа в окружении двенадцати молекул воды: $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12}$ и $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12}$. Влияние третьей координационной оболочки можно учитывать за счет применения сольватационной модели COSMO (Rustad, Dixon, 2009; Rustad et al., 2010). В этих работах также было показано, что результаты расчетов β -факторов для водных систем значительно более чувствительны к набору базисных функций по сравнению с результатами расчетов для минералов, что, в свою очередь, обуславливает важность его правильного выбора. В дальнейшем учет внешнего окружения стал необходимой процедурой при расчете β -факторов железа для его водных комплексов (Fujii et al., 2014). Использование значений β -фактора железа для комплексов $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, предложенных в (Rustad, Dixon, 2009), устранило указанное выше принципиальное противоречие между равновесными коэффициентами изотопного фракционирования, полученными в лабораторных экспериментах по изотопному обмену, и их

оценкой на основе найденных в экспериментах по γ -резонансному рассеянию β -факторов железа для минералов и расчетами β -факторов железа “из первых принципов”. Эти значения β -факторов железа также обеспечивают согласие с наблюдаемыми в эксперименте коэффициентами разделения изотопов железа между водными комплексами (Johnson et al., 2020). В настоящее время значения β -факторов железа, рассчитанные в (Rustad, Dixon, 2009; Rustad et al., 2010) для водных комплексов $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, стали общепринятыми, они и включены в базу *GEOCHEQ_Isotope* (табл. 1). На рис. 12 показано хорошее согласие равновесных коэффициентов разделения изотопов железа в системе минерал – растворенное в воде железо, полученных в экспериментах по изотопному обмену, с коэффициентами разделения, рассчитанными по β -факторам железа, которые включены в базу *GEOCHEQ_Isotope*.

В (Fujii et al., 2014) были подсчитаны β -факторы железа для большого числа водных комплексов. Для ряда из них в базе *GEOCHEQ* отсутствуют данные, необходимые для расчета химических (неизотопных) равновесий. Поэтому в базу *GEOCHEQ_Isotope* включены β -факторы железа только для тех водных комплексов, для которых имеются соответствующие термодинамические данные. Кроме того, есть небольшое расхождение между значениями β -факторов железа для $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, вычис-

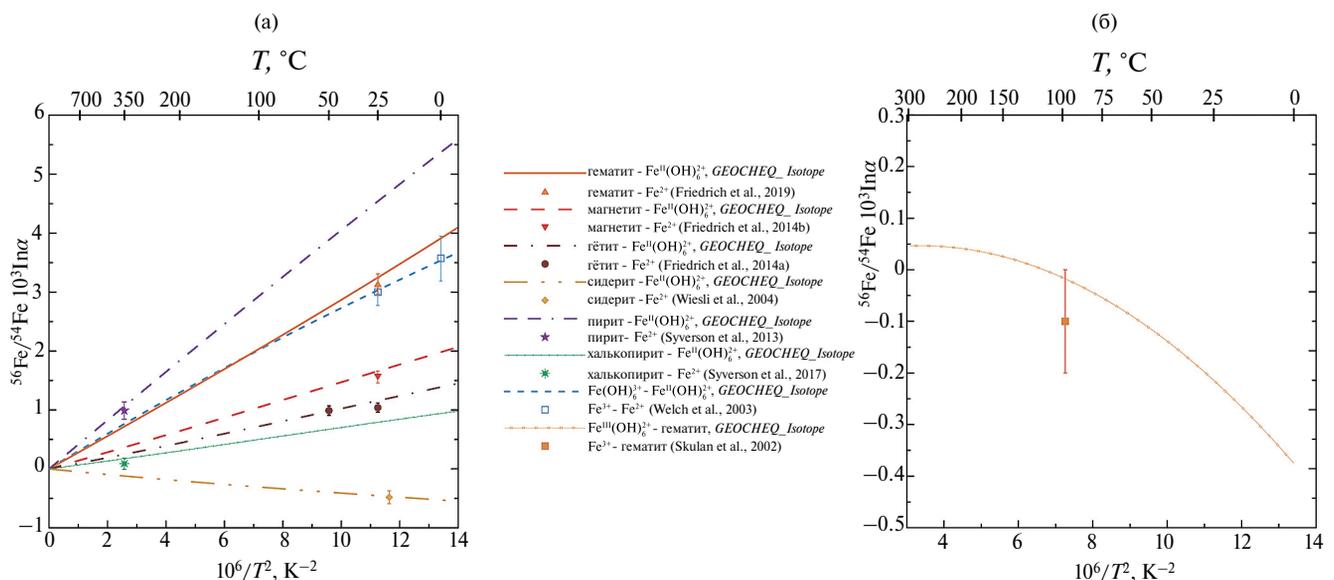


Рис. 12. Сравнение равновесных коэффициентов разделения изотопов железа, полученных в экспериментах по изотопному обмену, с коэффициентами, рассчитанными по β -факторам, включенным в базу данных *GEOCHEQ_Isotope*.

(а) Между минералами и растворенным в воде закисным (Fe^{2+}) железом.

(б) Между гематитом и растворенным в воде окисным (Fe^{3+}) железом.

Для сравнения приведены данные по равновесному фракционированию изотопов между водными комплексами $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{II})$. Показанные экспериментальные погрешности соответствуют интервалу 1σ .

ленных в (Rustad, Dixon, 2009; Rustad et al., 2010) и в (Fujii et al., 2014). Для согласования значений β -факторов при сохранении изотопных сдвигов между водными комплексами по (Fujii et al., 2014) разница между значениями $\ln\beta$ для $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

и $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, рассчитанных в (Rustad et al., 2010) и (Fujii et al., 2014), была добавлена ко всем значениям $\ln\beta$ для водных комплексов железа, рассчитанных в (Fujii et al., 2014). Это полностью соответствует подходу, примененному выше для

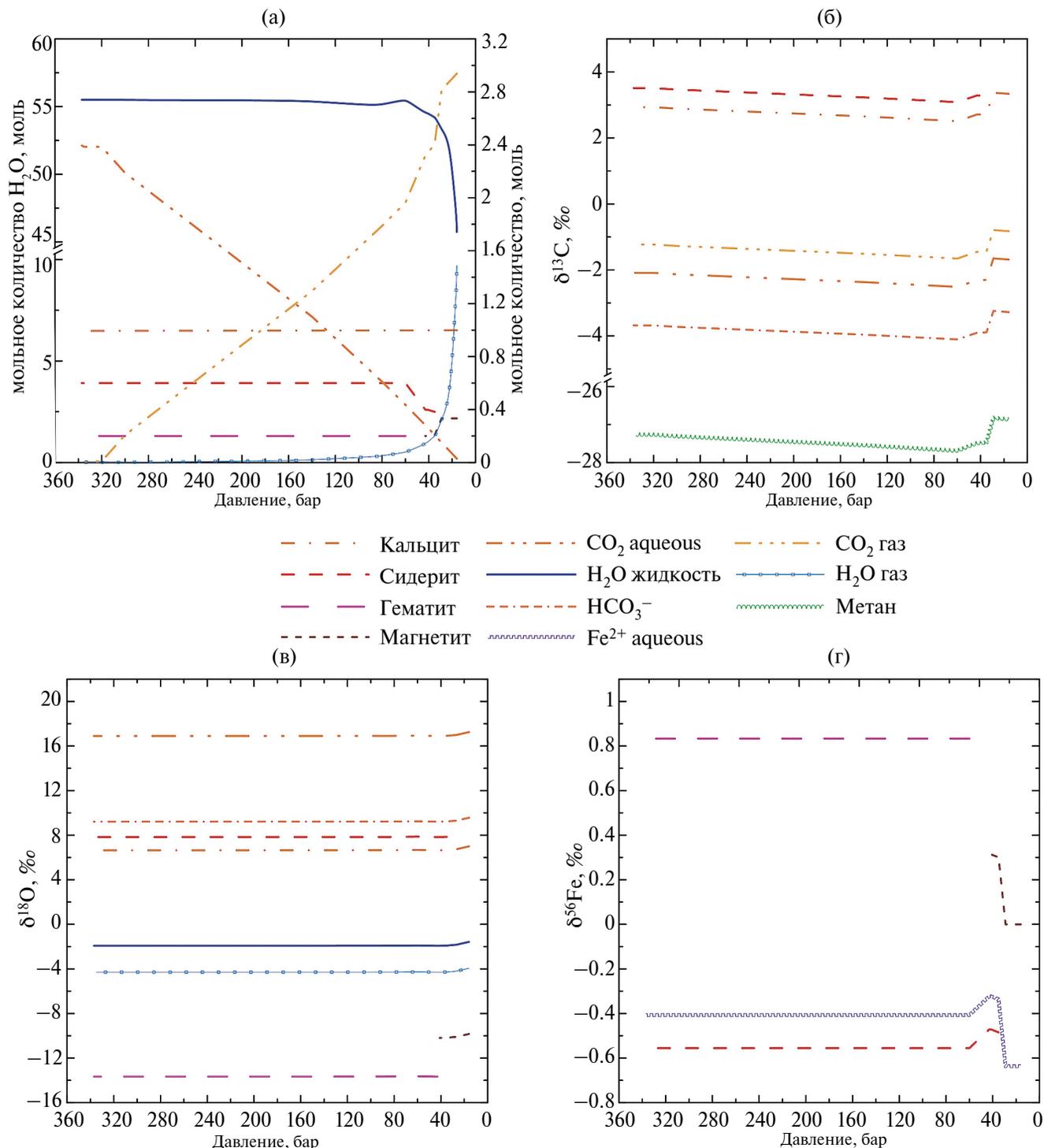


Рис. 13. Зависимость мольных количеств основных компонентов гидротермальной системы (а) и их изотопных эффектов углерода (б), кислорода (в) и железа (г) от давления. $T = 200^\circ\text{C}$.

На рисунке (а) левая ось относится только к мольным количествам воды (жидкость и газ).

минералов, и уравнению (19) с заменой $\ln\beta$ для минералов на $\ln\beta$ для водных комплексов железа. Значения коэффициентов A_i для расчета $10^3\ln\beta$ для водных комплексов железа в *GEOCHEQ_Isotope* представлены в табл. 1.

СОВМЕСТНЫЙ РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ И ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ ПО КИСЛОРОДУ, УГЛЕРОДУ И ЖЕЛЕЗУ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

Настоящая статья является третьей в серии работ по совместному моделированию химических и изотопных равновесий. Первая из них (Mironenko et al., 2018) описывала пополнение базы *GEOCHEQ_Isotope* информацией по изотопам углерода, вторая (Поляков и др., 2021) – кислорода. В этих статьях были приведены примеры с расчетом химических и углеродных и кислородных изотопных равновесий. Приведенный ниже пример вычислений с помощью комплекса *GEOCHEQ_Isotope* показывает результаты расчета изменения фазового состава в закрытой углекислой гидротермальной системе $H_2O-CO_2-Fe_2O_3-FeO-CaO$ с учетом фракционирования изотопов сразу трех химических элементов: углерода, кислорода и железа, при 200 °С на фоне понижения давления с 350 до 16 бар. Валовый состав системы: 111.02 моль Н + 65.5752945 ^{16}O моль + 0.1347055 моль ^{18}O + 1 моль Са + 0.940112091 моль ^{56}Fe + 0.059887909 моль ^{54}Fe + 3.95555068 моль ^{12}C + 0.04449315 моль ^{13}C .

Химические изменения. Исходная минеральная ассоциация при давлении 350 бар составлена кальцитом, сидеритом и гематитом, флюидная фаза представлена жидким гидротермальным раствором с высоким содержанием CO_2 (рис. 13а). По мере падения давления происходит дегазация раствора, образуется существенно углекислая газовая фаза (рис. 13а), постепенно возрастает щелочность водного раствора. При давлении ~30 бар происходит смена минеральной ассоциации сидерит-гематит на магнетит (рис. 13а).

Фракционирование изотопов углерода. Наиболее высокие значения $\delta^{13}C$ наблюдаются для сидерита и кальцита (рис. 13б), которые существенно обогащены тяжелым изотопом по сравнению с углекислотой новообразованной газовой фазы, и тем более, с CO_2 в водном растворе. Если сравнивать частицы $CO_2(aq)$ и HCO_3^- , то недиссоциированная растворенная углекислота заметно обогащена изотопом ^{13}C относительно гидролизованной формы HCO_3^- . Дегазация раствора сопровождается обогащением газовой фазы тяжелым изотопом углерода. При исчезновении сидерита кальцит, водная и газовая фазы заметно обогащаются тяжелым изотопом углерода. Соотношения CO_2/CH_4 определяются

сидерит-гематитовым и магнетитовым минеральными окислительно-восстановительными буферами. Расчеты показали достаточно низкие концентрации метана (максимум $2.5 \cdot 10^{-3}$ при давлении 16 бар) в газовой фазе, поэтому участие метана в фракционировании изотопов углерода в рассматриваемой системе носит весьма ограниченный масштаб. Однако следует обратить внимание на его экстремально легкий изотопный состав углерода.

Фракционирование изотопов кислорода. По увеличению соотношения $^{18}O/^{16}O$ существующие в системе фазы и компоненты жидкого и газового растворов располагаются в следующем порядке (рис. 13в): гематит, магнетит, водяной пар, жидкая вода, кальцит, сидерит, HCO_3^- , ($CO_2, aq, CO_2, газ$). Поскольку кислородные β -факторы газообразной и растворенной в воде CO_2 приняты в базе данных *GEOCHEQ_Isotope* одинаковыми (Поляков и др. 2021), то расчеты показали отсутствие фракционирования кислорода между этими соединениями. Поэтому, на рис. 13в показана только одна кривая, соответствующая изотопному составу растворенной CO_2 .

Фракционирование изотопов железа. В системе в наибольшей степени тяжелым изотопом железа обогащен гематит. Магнетит, появляющийся при низких давлениях (~ 50 бар) взамен ассоциации гематит-сидерит, имеет изотопный состав, отвечающий изотопному составу железа этой ассоциации (рис. 13г). Рис. 13г наглядно демонстрирует хорошо известную закономерность: более окисленные минералы обогащены ^{56}Fe по сравнению с содержащими закисное железо. В водном растворе, в силу крайне низкой растворимости гематита преобладает закисное железо, однако, вследствие сравнительно низкого количества растворенного железа, водный раствор не вносит заметного вклада в значения величин $\delta^{56}Fe$ минеральных фаз в рассматриваемой системе.

ВЫВОДЫ

Программный комплекс *GEOCHEQ_Isotope*, предназначенный для одновременного моделирования химических и изотопных равновесий методом минимизации свободной энергии Гиббса, распространен на расчет изотопных равновесий железа. Также, как и в случае изотопов углерода и кислорода, представленная версия основана на формализме β -фактора в приближении идеальной смеси изотопов.

Как и предыдущие версии *GEOCHEQ_Isotope* использует базу данных *GEOCHEQ* (Мироненко и др., 2021) для описания неизотопных термодинамических свойств веществ. Энергия Гиббса для изотопологов рассчитывается по известным значе-

ниям β -факторов в соответствии с уравнением (1). При этом учитывается аддитивная связь между $\ln\beta$ соединения в целом и $\ln\beta_i$ однозамещенных изотопологов.

Температурные зависимости β -факторов железа унифицированы в виде полиномов третьей степени по четным степеням обратной температуры.

Критический анализ имеющейся информации по равновесным факторам фракционирования изотопов железа с учетом данных, полученных различными методами, позволил выделить референтные значения β -факторов железа для металлического (α) железа, гематита, магнетита, сидерита, пирита, водных комплексов $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, составивших становой хребет разработанной базы данных.

При включении значений β -факторов железа в базу *GEOCHEQ_Isotope* их привязывали к значениям β -факторов для референтных минералов (водных комплексов) с учетом того, что оценки сделанные одним методом значительно лучше описывают изотопные сдвиги железа между минералами (водными комплексами), чем собственно значения β -факторов железа для минералов (водных комплексов).

Применение программного комплекса *GEOCHEQ_Isotope* к расчету химических равновесий в закрытой углекислой гидротермальной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{CaO}$ с учетом изотопных эффектов по кислороду, углероду и железу показало применимость разработанного подхода, основанного на минимизации свободной энергии, к моделированию равновесных изотопных эффектов в системах, включающих нетрадиционные изотопы.

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые создана согласованная база данных по β -факторам железа, которая в сочетании с программным комплексом *GEOCHEQ_Isotope* позволяет проводить расчеты как химических равновесий, так и равновесных изотопных эффектов по кислороду, углероду и железу.

Авторы выражают благодарность рецензентам Дмитрию Павловичу Крылову и Михаилу Юрьевичу Спасенных, чьи замечания были существенными и способствовали улучшению качества статьи. Советы и анализ работы, сделанный научным редактором Натальей Львовной Падалко были очень полезны при написании финальной версии статьи.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Банникова Л.Н., Гричук Д.В., Рыженко Б.Н. (1987) Расчеты химических и изотопных равновесий в системе С–Н–О и их использование при изучении окислительно-восстановительных реакций в гидротермальных условиях. *Геохимия*. (3), 416–428.
- Галимов Э.М. (1973) Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра. 372 с.
- Галимов Э.М. (1982) Принцип аддитивности в изотопной термодинамике. *Геохимия*. (6), 767–779.
- Галимов Э.М. (2006) Органическая геохимия изотопов. *Вестник РАН*. 76, 978–988.
- Гричук Д.В. (1987) Оценка свободных энергий Гиббса изотопных форм соединений. *Геохимия*. (2), 178–191.
- Гричук Д.В. (1988) Изотопно-химическая термодинамическая модель гидротермальной системы. *ДАН СССР*. 298, 1222–1225.
- Гричук Д.В. (2000) Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир. 304 с.
- Гричук Д.В., Леин А.Ю. (1991) Эволюция океанской гидротермальной системы и изотопный состав серы сульфидов. *ДАН СССР*. 318, 422–425.
- Крылов Д.П., Глебовицкий В.А. (2017) Факторы фракционирования $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ гранатов на основе расчетов изотопных сдвигов частот колебаний. *ДАН*. 475 (3), 306–309.
- Мироненко М.В., Сидкина Е.С., Поляков В.Б. (2021) Равновесно-кинетический расчет серпентинизации оливина. Сопоставление с модельным экспериментом. *Геохимия*. 66 (1), 37–44.
- Mironenko M.V., Sidkina E.S., Polyakov V.B. (2021) Equilibrium-Kinetic Calculation of Olivine Serpentinization. A Comparison with the Model Experiment. *Geochem. Int.* 59 (1), 32–38.
- Поляков В.Б. (1991) Квантостатистическое рассмотрение метода изотопических чисел связей. *Журн. физ. химии*. 65, 1317–1326.
- Поляков В.Б. (1993) Об идеальности смесей изотопов в твердых телах. *Журн. физ. химии*. 67, 47–73.
- Поляков В.Б. (1995) Эффект Мессбауэра и равновесное фракционирование изотопов: оценка масштабов фракционирования изотопов железа. *XIV симпозиум по геохимии изотопов, посвященный 100-летию со дня рождения академика А.Л. Виноградова. Тезисы докладов*, Москва, 174–175.
- Поляков В.Б. (1999) Связь равновесного фракционирования стабильных изотопов и температурного сдвига резонансной частоты в спектрах Мессбауэра. *Журн. физ. химии*. 73, 690–694.
- Поляков В.Б., Минеев С.Д. (1999) Применение мессбауэровской спектроскопии в изотопной геохимии. I. Равновесное фракционирование изотопов железа. *Геохимия*. (8), 858–870.
- Поляков В.Б., Минеев С.Д., Гуревич В.М., Храмов Д.А., Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Голушина Л.Н. (2001) Использование мессбауэровской спектроскопии и калориметрии для определения равновесных изотопных констант. Гематит. *Журн. физ. химии*. 75 (6), 1017–1021.

- Поляков В.Б., Мироненко М.В., Аленина М.В. (2021) Совместный расчет химических и изотопных равновесий в программном комплексе *Geocheq_Isotope*: изотопы кислорода. *Геохимия*. **66** (11), 1050–1066.
- Polyakov V.B., Mironenko M.V., Alenina M.V. (2021) Simultaneous Calculation of Chemical and Isotope Equilibria Using the GEOCHEQ_Isotope Software: Oxygen Isotopes. *Geochem. Int.* **59** (11), 1090–1105.
- Поляков В.Б., Осадчий Е.Г., Воронин М.В., Осадчий В.О., Сипавина Л. В., Чареев Д.А., Тюрин А.В., Гуревич В.М., Гавричев К.С. (2019) Изотопные факторы железа и серы для пирита по данным экспериментальных гамма-резонансных исследований и теплоемкости. *Геохимия*. **64** (4), 372–386.
- Polyakov V.B., Osadchii E.G., Voronin M.V., Osadchii V.O., Sipavina L.V., Chareev D.A., Tyurin A.V., Gurevich V.M., Gavrichev K.S. (2019) Iron and Sulfur Isotope Factors of Pyrite: Data from Experimental Mössbauer Spectroscopy and Heat Capacity. *Geochem. Int.* **57**(4), 369–383.
- Поляков В.Б., Харлашина Н.Н. (1989) Влияние давления на равновесное фракционирование изотопов. *ДАН СССР*. **306**(2), 390–395.
- Чумаков А.И. (2005) Зондирование магнетизма и динамики наноструктур ядерным рассеянием синхротронного излучения. *Международный симпозиум “Нанофизика и нанозлектроника”*. 25–29 марта 2005. Нижний Новгород. *Труды симпозиума*. **Т. 1**, 72–74. (<https://nanosymp.ru/ru/archive>)
- Шпинель В.С. (1969) Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М.: Наука, 408 с.
- Anbar A.D., Jarzecki A.A., Spiro T.G. (2005) Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: implications for iron stable isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 825–837. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.06.012>.
- Beard B.L., Johnson C.M. (2004) Fe isotope variations in the modern and ancient Earth and other planetary bodies. *Rev. Mineral. Geochem.* **82**, 319–357.
- Beard B.L., Handler R.M., Scherer M.M., Wu L., Czaja A.D., Heimann A., Johnson C.M. (2010) Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **295**, 241–250.
- Bertaut E.F., Burllet P., Chappert J. (1965) Sur l’absence d’ordre magnetique dans la forme quadratique de FeS . *Solid State Commun.* **3**, 335–338.
- Blanchard M., Balan E., Schauble E.A. (2017) Equilibrium fractionation of non-traditional isotopes: A molecular modeling perspective. *Rev. Mineral. Geochem.* **82**, 27–64.
- Blanchard M., Dauphas N., Hu M.Y., Roskosz M., Alp E.E., Golden D.C., Sio C.K., Tissot F.L.H., Zhao J., Gao L., Morris R.V., Fornace M., Floris A., Lazzeri M., Balan E. (2015) Reduced partition function ratios of iron and oxygen in goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **151**, 19–33.
- Blanchard M., Poitrasson F., Méheut M., Lazzeri M., Mauri F., Balan E. (2009) Iron isotope fractionation between pyrite (FeS_2), hematite (Fe_2O_3) and siderite (FeCO_3): A first-principles density functional theory study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 6565–6578.
- Blanchard M., Poitrasson F., Merheut M., Lazzeri M., Mauri F., Balan E. (2012) Comment on “New data on equilibrium iron isotope fractionation among sulfides: Constraints on mechanisms of sulfide formation in hydrothermal and igneous systems” by VB Polyakov and DM Soultanov. *Geochim. Cosmochim. Acta* **87**, 356–359.
- Chambaere D.G., De Grave E., Vanleerberghe R.L., Vandenberghe R.E. (1984) The electric field gradient at the iron sites in $\beta\text{-FeOOH}$. *Hyperfine Interactions*. **20**, 249–262.
- Childs, C., Goodman, B., Paterson, E., & Woodhams, F. (1980) The nature of iron in Akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$). *Australian Journal of Chemistry*. **33** (1), 15–26.
- Chumakov A.I., Sturhahn W. (1999) Experimental aspects of inelastic nuclear resonance scattering. *Hyp. Interact.* **123–124**, 781–808.
- Dauphas N., Hu M.Y., Baker E.M., Hu J., Tissot F.L., Alp E.E., Roskosz, Zhao J., W. Bi, Liu J., Lin J.F. (2018) SciPhon: A data analysis software for nuclear resonant inelastic X-ray scattering with applications to Fe, Kr, Sn, Eu and Dy. *J. Synchrotron Radiat.* **25** (5), 1581–1599.
- Dauphas N., John S.G., Roskosz M. (2017) Iron isotope systematics. *Rev. Mineral. Geochem.* **82**, 415–510.
- Dauphas N., Roskosz M., Alp E.E., Golden D.C., Sio C.K., Tissot F.L.H., Hu M.Y., Zhao J., Gao L., Morris R.V. (2012) A general moment NRIXS approach to the determination of equilibrium Fe isotopic fractionation factors: Application to goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **94**, 254–275.
- Dauphas N., Roskosz M., Alp E.E., Neuville D.R., Hu M.Y., Sio C.K., Tissot F.L.H., Zhao J., Tissandier L., Médard E. (2014) Magma redox and structural controls on iron isotope variations in Earth’s mantle and crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **398**, 127–140.
- Dauphas N., van Zuilen M., Busigny V., Lepland A., Wadhwa M. and Janney P. E. (2007) Iron isotope, major and trace element characterization of early Archean supracrustal rocks from SW Greenland: protolith identification and metamorphic overprint. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 4745–4770.
- De Capitani C., Brown T.H. (1987) The computation of chemical equilibrium in complex systems containing nonideal solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2639–2152.
- De Grave E, Van Alboom A, Eeckhout S.G. (1998) Electronic and magnetic properties of a natural aegirine as observed from its Mössbauer spectra. *Phys. Chem. Miner.* **25**, 378–388.
- De Grave E., Persoons R. M., Vandenberghe R. E., and de Bakker P. M. A. (1993) Mössbauer study of the high-temperature phase of Co-substituted magnetites, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. I. $x \# 0.04$. *Phys. Rev.* **B47**, 5881–5893.
- De Grave E., Van Alboom A. (1991) Evaluation of ferrous and ferric Mössbauer fractions. *Phys. Chem. Minerals*. **18**, 337–342.
- De Grave E., Vandenberghe R.E. (1986) ^{57}Fe Mössbauer effect study of well-crystallized goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). *Hyperfine Interact.* **28**, 643–646.
- Domagal-Goldman S.D. and Kubicki J.D. (2008) Density functional theory predictions of equilibrium isotope fractionation of iron due to redox changes and organic complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 5201–5216.

- Eeckhout S.G., De Grave E. (2003) Evaluation of ferrous and ferric Mössbauer fractions Part II. *Phys. Chem. Miner.* **30**, 142–146.
- Ellwood B.B., Burkart B., Rajeshwar K., Darwin R.L., Neeley R.A., McCall A.B., Long G.J., Buhl M.L., Hickcox C.W. (1989) Are the iron carbonate minerals, ankerite and ferroan dolomite, like siderite, important in paleomagnetism? *J. Geophys. Res.* **94**, 7321–7331.
- Friedrich A.J., Beard B.L., Reddy T.R., Scherer M.M. and Johnson C.M. (2014a) Iron isotope fractionation between aqueous Fe(II) and goethite revisited: New insights based on a multi-direction approach to equilibrium and isotopic exchange rate modification. *Geochim. Cosmochim. Acta* **139**, 383–398.
- Friedrich A.J., Beard B.L., Scherer M.M., Johnson C.M. (2014b) Determination of the Fe(II)aq–magnetite equilibrium iron isotope fractionation factor using the three-isotope method and a multi-direction approach to equilibrium. *Earth Planet. Sci. Lett.* **391**, 77–86.
- Friedrich A.J., Nebel O., Beard B.L., Johnson C.M. (2019) Iron isotope exchange and fractionation between hematite (α -Fe₂O₃) and aqueous Fe(II): A combined three-isotope and reversal-approach to equilibrium study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **245**, 207–221.
- Fujii T., Moynier F., Blichert-Toft J., Albarede F. (2014) Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **140**, 553–576.
- Fujii T., Moynier F., Telouk P., Albarede F. (2006) Isotope fractionation of iron(III) in chemical exchange reactions using solvent extraction with crown ether. *J. Phys. Chem. A* **110**, 11108–11112. <https://doi.org/10.1021/jp063179u>
- Hill P.S., Schauble E.A. (2008) Modeling the effects of bond environment on equilibrium iron isotope fractionation in ferric aquo-chloro complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1939–1958. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.12.023>
- Hill P.S., Schauble E.A., Shahar A., Tonui E., Young E.D. (2009) Experimental studies of equilibrium iron isotope fractionation in ferric aquo-chloro complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 2366–2381. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.016>
- Hill P.S., Schauble E.A., Young E.D. (2010) Effects of changing solution chemistry on Fe³⁺/Fe²⁺ isotope fractionation in aqueous Fe–Cl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 6669–6689. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.038>
- Hoefs J. (2018) Stable isotope geochemistry. Springer.
- Housley R. M., Hess F. (1966) Analysis of Debye-Waller-factor and Mössbauer-thermal-shift measurements. I. General theory. *Phys. Rev.* **146**, 517–526.
- Hu M.Y., Toellner T., Dauphas N., Alp E.E., Zhao J. (2013) Moments in nuclear resonant inelastic x-ray scattering and their applications. *Phys. Rev. B* **87**, 064301.
- Johnson C.M., Beard B.L., Albarède F. (2004) Geochemistry of non-traditional stable isotopes. Overview and general concepts. *Rev. Mineral. Geochem.* **55**, 1–24.
- Johnson C.M., Beard B.L., Weyer S. (2020) Iron Geochemistry: An Isotopic Perspective. Springer Nature Switzerland AG.
- Johnson C.M., Skulan J.L., Beard B.L., Sun H., Neelson K.H., Braterman P.S. (2002) Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **195**, 141–153. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00581-7](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00581-7)
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 °C. *Comp. Geosci.* **18**, 899–947.
- Josephson, B.D. (1960) Temperature-dependent shift of γ -rays emitted by a solid. *Phys. Rev. Letters* **4**, 341–342.
- Kobayashi H., Kamimura T., Alfè D., Sturhahn W., Zhao J., Alp E.E. (2004) Phonon density of states and compression behavior in iron sulfide under pressure. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 195503.
- Kobayashi H., Umemura J., Kazekami Y. and Sakai N. (2007) Pressure-induced amorphization of CuFeS₂ studied by ⁵⁷Fe nuclear resonant inelastic scattering. *Phys. Rev. B* **76**, 134108.
- Kohn V. G. Chumakov A. I. (2000) DOS: Evaluation of phonon density of states from nuclear resonant inelastic absorption. *Hyp. Interact.* **125**, 205–221.
- Kohn V. G., Chumakov A. I., Rüffer R. (1998) Nuclear resonant inelastic absorption of synchrotron radiation in an anisotropic single crystal. *Phys. Rev. B* **58**, 8437–8444.
- Krawczynski M.J., Van Orman J.A., Dauphas N., Alp E.E., Hu M. (2014) Iron isotope fractionation between metal and troilite: a new cooling speedometer for iron meteorites. *Lunar Planet Sci Conf.* **45**, 2755.
- Leider H.R., Pipkorn D.N. (1968) Mössbauer effect in MgO:Fe²⁺; low-temperature quadrupole splitting. *Phys. Rev.* **165**, 494–500.
- Lin J.-F., Jacobsen S.D., Sturhahn W., Jackson J. M., Zhao J. and Yoo C.-S. (2006) Sound velocities of ferropicrinite in the Earth's lower mantle. *Geophys. Res. Lett.* **33**, L22304.
- Lipkin H.J. (1960) Some simple features of the Mössbauer effect. *Ann. Phys. (N.Y.)* **9**, 332–339.
- Lipkin H.J. (1962) Some simple features of the Mossbauer effect: II. Sum rules and the moments of the energy spectrum. *Ann. Phys. (N.Y.)* **18**, 182–197.
- Lipkin H.J. (1995) Mossbauer sum rules for use with synchrotron sources. *Phys. Rev.* **57**, 10073–10079.
- Matsuhisa Y., Goldsmith J.R., Clayton R.N. (1978) Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250 °C and 15 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 173–182.
- McCammon C.A., Pring A., Keppler H., Sharp T. (1995) A study of bernalite, Fe(OH)₃, using Mössbauer spectroscopy, optical spectroscopy and transmission electron microscopy. *Phys. Chem. Minerals* **22**, 11–20.
- Minkiewicz V.J., Shirane G., Nathans R. (1967) Phonon Dispersion Relation for Iron. *Phys. Rev.* **162**, 528–531.
- Mineev S.D., Polyakov V.B., Permyakov Y.V. (2007) Equilibrium iron isotope fractionation factors for magnetite from Mössbauer spectroscopy and inelastic nuclear resonant X-ray scattering data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, A669
- Mironenko M.V., Polyakov V.B., Alenina M.V. (2018) Simultaneous calculation of chemical and isotope equilibria using the Geocheq_Isotope software: Carbon isotopes. *Geochem. Int.* **56** (13), 1354–1367.
- Nie N.X., Dauphas N., Alp E.E., Zeng H., Sio C.K., Hu J.Y., Chen X, Aarons S.M., Zhang Z, Tian H.C., Wang D, Prissel

- K.B. Greer J. Bi W, Hu, M.Y. Zhao J., Shahar A., Roskosz M., Teng F.Z. Krawczynski M.J., Heck P.R., Spear F.S. (2021). Iron, magnesium, and titanium isotopic fractionations between garnet, ilmenite, fayalite, biotite, and tourmaline: Results from NRIXS, ab initio, and study of mineral separates from the Moosilauke metapelite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **302**, 18–45.
- Nishihara Y., Ogawa S. (1979) Mössbauer study ^{57}Fe in pyrite-type dichalcogenides. *J. Chem. Phys.* **71**, 3796–3801.
- Northrop D.A., Clayton R.N. (1966) Oxygen–isotope fractionations in systems containing dolomite. *J. Geol.* **74**, 174–196.
- Ohmoto H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* **67**, 551–578.
- Otonello G., Zuccolini M.V. (2009) Ab-initio structure, energy and stable Fe isotope equilibrium fractionation of some geochemically relevant H–O–Fe complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 6447–6469. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.06.034>.
- Pokrovski G.S., Blanchard M., Saunier G., Poitrasson F. (2021) Mechanisms and rates of pyrite formation from hydrothermal fluid revealed by iron isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **304**, 281–304.
- Polyakov V.B. (1997) Equilibrium fractionation of the iron isotopes: Estimation from Mössbauer spectroscopy data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4213–4217.
- Polyakov V.B. (2009) Equilibrium iron isotope fractionation at core–mantle boundary conditions. *Science* **323**, 912–914. (DOI:10.1126/science.1166329).
- Polyakov V.B., Horita J. (2021) Equilibrium carbon isotope fractionation factors of hydrocarbons: Semi-empirical force-field method. *Chem. Geol.* **559**, 119948.
- Polyakov V.B., Kharlashina N.N. (1994) Effect of pressure on the equilibrium isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4739–4750.
- Polyakov V.B., Mineev S.D. (2000) The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64** (5), 849–865.
- Polyakov V.B., Mineev S.D., Clayton R.N., Hu G. (2005a) Oxygen isotope equilibrium factors involving cassiterite (SnO_2): I. Calculation of reduced partition function ratios from heat capacity and X-ray resonant studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1287–1300.
- Polyakov V.B., Mineev S.D., Clayton R.N., Hu G. Mineev K.S. (2005b) Determination of tin equilibrium isotope fractionation factors from synchrotron radiation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5531–5536.
- Polyakov V.B., Clayton R.N., Horita J., Mineev S.D. (2007) Equilibrium iron isotope fractionation factors of minerals: reevaluation from the data of nuclear inelastic resonant X-ray scattering and Mossbauer spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71** (15), 3833–3846.
- Polyakov V.B., Mironenko M.V., Alenina M.V. (2021) Simultaneous calculation of chemical and isotope equilibria using the Geocheq_Isotope software: oxygen isotopes. *Geochem. Int.* **59** (11), 1090–1115.
- Polyakov V.B., Osadchii E.G., Chareev D.A., Chumakov A.I., Sergeev I.A. (2013) Fe β -factors for sulfides from NRIXS synchrotron experiments. *Mineral. Mag.* **77**, 1985.
- Polyakov V.B., Sultantov D.M. (2011) New data on equilibrium iron isotope fractionation among sulfides: constraints on mechanisms of sulfide formation in hydrothermal and igneous systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 1957–1974.
- Pound R.V., Rebka G.A., Jr. (1960) Variation with temperature of the energy of recoil-free gamma rays from solids. *Phys. Rev. Letters* **4**, 274–275.
- Prissel K.B., Krawczynski M.J., Nie N.X., Dauphas N., Aarons S.M., Heard A. W., Hu M.Y., Alp E.E., Zhao, J. (2024). Fractionation of iron and titanium isotopes by ilmenite and the isotopic compositions of lunar magma ocean cumulates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **372**, 154–170.
- Rabin S., Blanchard M., Pinilla C., Poitrasson F., Gregoire M. (2021) First-principles calculation of iron and silicon isotope fractionation between Fe-bearing minerals at magmatic temperatures: The importance of second atomic neighbors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **304**, 101–118.
- Roskosz M., Sio C.K.I., Dauphas N., Bi W., Tissot F.L.H., Hu M.Y., Zhao J. and Alp E.E. (2015) Spinel-olivine-pyroxene equilibrium iron isotopic fractionation and applications to natural peridotites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **169**, 184–199.
- Rouxel O., Shanks, W.C., Bach W., Edwards K.J. (2008) Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9–10 N. *Chem. Geol.* **252**, 214–227.
- Rustad J.R., Casey W.H., Yin Q.-Z., Bylaska E.J., Felmy A.R., Bogatko S.A., Jackson V.E., Dixon D.A. (2010) Isotopic Fractionation of Mg^{2+} (aq), Ca^{2+} (aq), and Fe^{2+} (aq) with Carbonate Minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 6301–6323.
- Rustad J.R., Dixon D.A. (2009) Prediction of iron-isotope fractionation between hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and ferric and ferrous iron in aqueous solution from density functional theory. *J. Phys. Chem. A* **113**, 12249–12255.
- Rustad J.R., Yin Q.-Z. (2009) Iron isotope fractionation in the Earth's lower mantle. *Nature geoscience* **2**, 514–518 (DOI: 10.1038/ngeo546).
- Schauble E.A., Rossman G.R., Taylor H.P., Jr. (2001) Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** (15), 2487–2497.
- Schauble E.A. (2004) Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Rev. Mineral. Geochem.* **55**, 65–112.
- Schauble E.A., Young E.D. (2021) Mass dependence of equilibrium oxygen isotope fractionation in carbonate, nitrate, oxide, perchlorate, phosphate, silicate, and sulfate minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **86**, 137–178.
- Schuessler, J.A., Schoenberg, R., Behrens, H., von Blanckenburg, F. (2007) The experimental calibration of the iron isotope fractionation factor between pyrrhotite and peralkaline rhyolitic melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71** (2), 417–433.
- Seto M., Yoda Y., Kikuta S., Zhang X.W., Ando M. (1995) Observation of Nuclear Resonant Scattering Accompanied by Phonon Excitation Using Synchrotron Radiation. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3828–3831.
- Seto M., Kitao S., Kobayashi Y., Haruki R., Yoda Y., Mitsui T., Ishikawa T. (2003) Site-specific phonon density of states discerned using electronic states. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 185505.

- Shahar A., Elardo S.M., Macris C.A. Equilibrium fractionation of non-traditional stable isotopes: an experimental perspective. *Rev. Mineral. Geochem.* **82**, 65–84.
- Shahar A., Schauble E.A., Caracas R., Gleason A.E., Reagan M.M., Xiao Y., Shu J., Mao W. (2016) Iron isotope fractionation in the Earth's lower mantle. *Science* **352**, 580–582 (DOI: 10.1126/science.aad8352).
- Shahar A., Young E.D., Manning C.E. (2008) Equilibrium high-temperature Fe isotope fractionation between fayalite and magnetite: an experimental calibration. *Earth Planet. Sci. Lett.* **268**, 330–338.
- Shiryaev A.A., Polyakov V.B., Rols S., Rivera A., Shenderova O. (2020) Inelastic neutron scattering: A novel approach towards determination of equilibrium isotopic fractionation factors. Size effects on heat capacity and beta-factor of diamond. *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 13261–13270.
- Skulan, J.L., Beard, B.L., Johnson, C.M. (2002) Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2995–3015.
- Sossi P.A., O'Neill H.St. C. (2017) The effect of bonding environment on iron isotope fractionation between minerals at high temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **196**, 121–143.
- Struzhkin V.V., Mao H.-K., Mao W.L., Hemley R.J., Sturhahn W., Alp E.E., L'Abbe C., Hu M.Y., Errandonea D. (2004) Phonon density of states and elastic properties of Fe-based materials under compression. *Hyp. Interac.* **153**, 3–15.
- Struzhkin V.V., Mao H.K., Hu J.Z., Schwoerer-Bohning M., Shu J. F., Hemley R.J., Sturhahn W., Hu M.Y., Alp E.E., Eng P., Shen G.Y. (2001) Nuclear inelastic X-ray scattering of FeO to 48 GPa. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 255501.
- Sturhahn W., Alp E.E., Toellner T.S., Hession P., Hu M., Sutter J. (1998) Introduction to nuclear resonant scattering with synchrotron radiation *Hyperfine Interactions* **113**, 47–58.
- Sturhahn W., Chumakov A. (1999) Lamb–Mössbauer factor and second-order Doppler shift from inelastic nuclear resonant absorption. *Hyperfine Interactions* **123/124**, 809–824.
- Sturhahn W., Toellner T.S., Alp E.E., Zhang X., Ando M., Yoda Y., Kikuta S., Seto M., Kimball C.W., Dabrowski B. (1995) Phonon Density of States Measured by Inelastic Nuclear Resonant Scattering *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3832–3835.
- Syverson D. D., Borrok D.M., Seyfried W.E. (2013) Experimental determination of equilibrium Fe isotopic fractionation between pyrite and dissolved Fe under hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **122**, 170–183.
- Syverson D.D., Luhmann A.J., Tan C., Borrok D.M., Ding K., Seyfried W.E. (2017) Fe isotope fractionation between chalcopyrite and dissolved Fe during hydrothermal recrystallization: An experimental study at 350°C and 500 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **200**, 87–109.
- Thirring H. (1913) Zur Theorie der Raumgitterschwingungen und der spezifischen Wärme fester Körper. *Phys. Z.* **14**, 867–873.
- Thirring H. (1914) Raumgitterschwingungen und spezifischen Wärme fester Körper. I. *Phys. Z.* **15**, 127–133.
- Voronin M.V., Polyakov V.B., Osadchii E.G., Sipavina L.V. (2023) Equilibrium iron isotope factors for troilite from Mössbauer spectroscopy data: A new evaluating technique. *Experiment in GeoSciences* **29**, 70–74.
- Welch S.A., Beard B.L., Johnson C.M., Braterman P.S. (2003) Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4231–4250.
- Wiesli R.A., Beard B.L., Johnson C.M. (2004) Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II), siderite and “green rust” in abiotic systems. *Chem. Geol.* **211**, 343–362.
- Williams K.B., Krawczynski M.J., Nie N.X., Dauphas N., Couvy H., Hu M.Y., Alp E.E. (2016) The role of differentiation processes in mare basalt iron isotope signatures. Lunar Planet. Sci. Conf. **47**, 2779. <https://www.hou.usra.edu/meetings/lpsc2016/pdf/2779.pdf>
- Ye H., Wu C., Brzozowski M.J., Yang T., Zha X., Zhao S., Gao B., Li W. (2020) Calibrating equilibrium Fe isotope fractionation factors between magnetite, garnet, amphibole, and biotite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **271**, 78–95.
- Young E.D., Tonui E., Manning C.E., Schauble E.A., Macris C.A. (2009) Spinel–olivine magnesium isotope thermometry in the mantle and implications for the Mg isotopic composition of Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **288**, 524–533.

SIMULTANEOUS CALCULATION OF CHEMICAL AND ISOTOPE EQUILIBRIA USING THE *GEOCHEQ_ISOTOPE* SOFTWARE: IRON ISOTOPES

V. B. Polyakov^{a,*}, M. V. Mironenko^a, M. V. Alenina^a

^a*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Kosygin st., 19, Moscow, 119991 Russian Federation*

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

Received April 04, 2024; revised June 07, 2024; accepted June 14, 2024

The *GEOCHEQ_Isotope* software package, previously developed to calculate chemical and isotopic equilibria of carbon and oxygen in hydrothermal and hydrogeochemical systems by Gibbs energy minimization, was extended to the simultaneous calculation of isotopic effects of carbon, oxygen, and iron (the main objective of the study). As for carbon and oxygen, the β -factor formalism was used to develop algorithms and database for the calculation of iron isotopic effects. According to the developed algorithm, the Gibbs energy $G^*(P, T)$ of formation of a rare isotopologue was calculated through the Gibbs energy of formation of the main isotopologue taking into account the value of $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ β -factor of this substance and the mass ratio of ^{54}Fe and ^{56}Fe isotopes. The approximation of the isotope mixture ideality was used. The temperature dependence of the β -factor is unified in the form of a third order polynomial by inverse even degrees of absolute temperature. Based on a critical analysis of existing data on equilibrium isotopic factors obtained by different methods: elastic and inelastic γ -resonance scattering, isotope exchange experiments, and "first-principles" calculations, the main result was obtained: for the first time, an internally consistent database on iron β -factors of minerals and water complexes was developed. To develop such a database, minerals and water complexes were identified for which the estimates of equilibrium fractionation factors of iron isotopes obtained by different methods exist and coincide within the error of the methods: metallic iron (α -Fe), hematite, magnetite, siderite, pyrite, water complexes $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. The values of β -factors of iron for these minerals and aqueous complexes, accepted as reference ones, formed the "mainstay" of the developed database. Considering that the equilibrium isotopic shifts of iron between minerals and water complexes within one method are estimated much more accurately than the corresponding β -factors, the database was harmonized by linking the $\ln\beta$ values for minerals and water complexes to the reference $\ln\beta$ values. Application of the *GEOCHEQ_Isotope* software package to the closed carbonaceous hydrothermal system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{CaO}$ ($T = 200$ °C, $P = 16 \div 350$ bar) showed the possibility of its use for calculation of changes in mineral composition and isotopic effects on oxygen, carbon, and iron.

Keywords: chemical and isotopic equilibria, free energy minimization, iron β -factors, iron isotope fractionation, oxygen isotope fractionation, carbon isotope fractionation

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ Na и Cs: РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

© 2024 г. О. Н. Королева^{a, b, *}, Л. А. Неволлина^{a, b}, А. П. Кривенко^b

^aИнститут минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН,
т. Ильменский заповедник, г. Миасс, 456317 Россия

^bИнститут геохимии и аналитической химии РАН им. Вернадского, ул. Косыгина, 19, г. Москва, 119991 Россия

*e-mail: olgankoroleva@gmail.com

Поступила в редакцию 05.03.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния исследована структура боросиликатных стекол и стеклокерамических материалов двух составов с различным соотношением Cs/Na. Синтез материалов проведен в двух разных температурных режимах. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света проведено исследование анионного окружения цезия в стекле и изучены структурные перестройки сетки при формировании кристаллических фаз. Рентгенограммы стеклокерамических образцов позволили определить единственную кристаллическую фазу CsBSi₂O₆, структура которой не была определена однозначно. Стеклокерамика изученного состава может быть использована для иммобилизации цезия путем включения его в кристаллические фазы состава CsBSi₂O₆, при этом натрий остается размещенным в стеклообразной матрице. В результате исследований было показано, что состав кристаллической фазы не зависит от исходного соотношения щелочных катионов, тогда как соотношение между количествами упорядоченной и аморфной фаз зависит от кинетики процесса охлаждения расплава.

Ключевые слова: боросиликатные стекла, стеклокерамика, цезий, иммобилизация

DOI: 10.31857/S0016752524100035, **EDN:** ILYNHUW

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует ряд разработок по иммобилизации радиоактивных отходов (РАО), в том числе по остекловыванию их в матрицы различных по составу стекол (боросиликатных, алюмофосфатных). Полученные материалы должны обладать как химической, так и физической стойкостью под воздействием изменяющихся условий в течение длительного времени. Если жидкость охлаждается ниже температуры ликвидуса, и при этом не происходит кристаллизации, вязкость в конечном итоге становится настолько высокой, что в масштабе времени эксперимента течения не происходит и жидкость переходит в стеклообразное состояние, то есть в твердое тело с неупорядоченным расположением атомов (Mysen, Richet, 2019). С другой стороны, стекла метастабильны, то есть их внутренняя энергия выше, чем энергия соответствующего кристаллического вещества при тех же условиях, поэтому в стекле, в частности, наблюдается тенденция к самопроизвольной кристаллизации. Вопрос о том, когда и при каких условиях произойдет кристаллизация может играть ключе-

вую роль при выборе химического состава для остекловывания РАО. Произвольная кристаллизация стекол – зачастую нежелательный процесс, так как может приводить к механическому разрушению стекол за счет формирования напряжений на границе кристалл – стекло, тогда как управляемое формирование определенных упорядоченных фаз способствует упрочнению материала (Serbena et al., 2015) и увеличению стойкости матрицы к выветриванию (Jantzen, 2011). В целом, с помощью прогнозируемой направленной кристаллизации можно получать стеклокерамические материалы, обладающие рядом дополнительных преимуществ. Они включают в себя более высокую термическую стабильность, чем у боросиликатного стекла, превосходящие механические свойства и способность адаптировать многие из свойств для решения конкретных задач применения. Кроме того, стеклокерамика обычно более устойчива к изменениям состава РАО, чем соответствующая кристаллическая керамика, полученная традиционными способами, благодаря сочетанию кристаллической и стеклообразной фаз.

Существует ряд работ, в которых была показана возможность применения многофазных систем, состоящих из стекла с кристаллическими включениями, в качестве перспективных материалов для иммобилизации (Лаверов и др., 2009; Donald, 2010; Kim, Neo, 2015; Малинина, 2016; Zhu et al., 2020; Ojovan et al., 2021). В зависимости от типа матричного материала механизмы удержания радионуклидов различны (McCloy, Goel, 2017). В отличие от стекол, где они часто встраиваются в структуру сетки, в стеклокерамике выделяют несколько способов вхождения, что позволяет выделить три типа стеклокерамических материалов. При первом типе в матрице образуется небольшая доля кристаллов, но радионуклиды располагаются не в них, а остаются в стекле. Для второго типа характерно образование кристаллов, в которые входят некоторые радионуклиды, в то время как другие находятся в стекле. При этом стекло образует дополнительный барьер вокруг кристаллов. Во втором типе стеклокерамики, по меньшей мере, один радионуклид удерживается в кристаллической фазе с использованием специально подобранного состава из соображений кристаллохимии для выбора подходящей фазы-носителя. В третьем типе большинство или все радионуклиды включены в кристаллическую структуру одной или нескольких фаз, а окружающее стекло служит для соединения и дополнительной защиты этих кристаллов.

Ранее были исследованы процессы кристаллизации боросиликатов с лейцитоподобной структурой, результаты которых детально представлены в работах (Vubnova et al., 2004; Krzhizhanovskaya et al., 2018; Деркачева, 2021). Фурукава и Уайт (Furukawa, White, 1981) при изучении боросиликатных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, получили кристаллическую фазу, представленную боратом и силикатами натрия. Исследование структуры и термических свойств более сложных смешанно-щелочных стекол с добавлением цезия в пределах 0–9.66 мол. % и представляющих собой базовое стекло для захоронения РАО, было выполнено Паркинсоном и др. (Parkinson et al., 2005). Однако включение цезия в кристаллическую фазу в боросиликатной системе состава $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ранее не исследовалось. В связи с этим, особый интерес представляет изучение кристаллизации полищелочного расплава и связанные с этим структурные изменения. Если рассматривать стекла как прекурсоры стеклокерамических материалов, то интересно проследить взаимосвязь между фазовым составом последних и структурой исходных стекол. Понимание механизмов катионно-анионного взаимодействия в оксидной многокомпонентной системе позволит прогнозировать формирование определенных фаз при кристаллизации. Структура некристаллических образцов и полученной

из них стеклокерамики может быть исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния, поскольку структурные единицы оксидных систем идентифицируются по характерным полосам в спектрах. Одной из задач работы было определение зависимости структуры стекол и получаемой стеклокерамики от соотношения оксидов натрия и цезия в исходном расплаве. Особое внимание было уделено структурному положению цезия в стекле, способности его вхождения в кристаллическую фазу и определению типа стеклокерамического материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных стекол составов $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (30-x)\text{Cs}_2\text{O} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$, где $x = 7.5$ и 15 ($1\text{Na}3\text{Cs}50$ и $2\text{Na}2\text{Cs}50$ соответственно), проводился путем плавления шихты с последующей отливкой на воздухе. Для приготовления шихты использовались просушенные реагенты (карбонат натрия и цезия, оксиды кремния и бора) квалификации “хч” и “осч” в соответствующих пропорциях. Для определения навески использовались лабораторные весы Сартогосм SE-224С с точностью 0.1 мг. Подготовленная шихта была сплавлена в платиновом тигле в муфельной печи СНОЛ 12/12 в несколько этапов. Предварительно шихта была выдержана при температуре 900 °С в течение 1 ч, затем тигель с образцом нагревался до 1100 °С и выдерживался в течение 1.5 ч для полной гомогенизации расплава. Изображения образцов были получены с помощью поляризационного микроскопа ADF U300P с цифровой камерой ULTRA 09.

Спектры комбинационного рассеяния исходных стекол и стеклокерамических образцов после отжига были зарегистрированы на спектрометре Renishaw inVia Reflex ($\lambda = 532$ нм) в спектральном диапазоне 100–1700 см^{-1} . Для получения информации о качественном распределении структурных единиц в стеклах, спектры комбинационного рассеяния были представлены как суперпозиция линий гауссовой формы. Для этого предварительно была выполнена коррекция базовой линии спектров, а также была проведена нормировка по пиковой интенсивности согласно методике, применяемой ранее для оксидных стекол и расплавов (Koroleva, Shabunina, 2013; Koroleva, 2017; Nevolina et al., 2021; Nevolina et al., 2023). Разложение спектров выполнено с помощью программного обеспечения PeakFit v. 4.11.

РЕЗУЛЬТАТЫ

С целью получения стеклокерамических образцов использовался петруггический метод в двух режимах (рис. 1). Для этого измельченные образцы

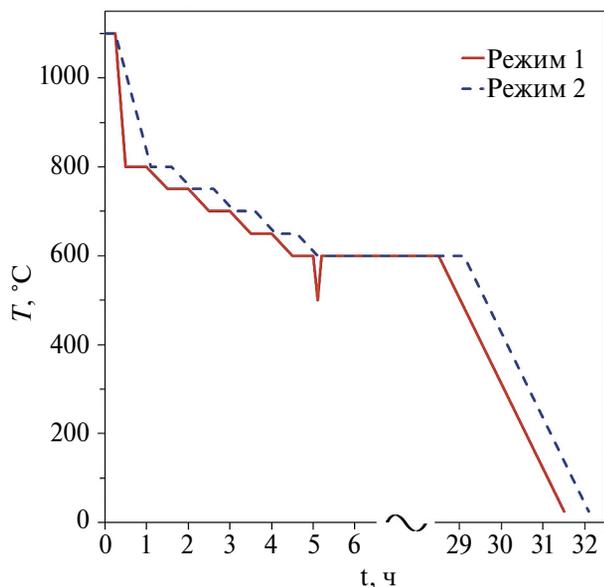


Рис. 1. Схематичное изображение режимов № 1 (красным) и № 2 (синим) для синтеза стеклокерамических материалов из расплавов.

стекло $1\text{Na}3\text{Cs}50$ и $2\text{Na}2\text{Cs}50$ помещались в кварцевые тигли, выдерживались при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной печи и постепенно охлаждались до $600\text{ }^\circ\text{C}$. Согласно режиму № 1, обозначенному на схеме красным цветом, образцы однократно подвергались резкому охлаждению до $500\text{ }^\circ\text{C}$ для замедления процесса нуклеации с последующим нагревом до $600\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержкой в течение 24 часов при заданной температуре с целью кристаллизации по всему объему. После чего образцы самопроизвольно остывали в печи до комнатной температуры. Режим отжига № 2, обозначенный на схеме синим цветом, отличается от № 1 меньшей скоростью изменения температуры на первом этапе и отсутствием кратковременного охлаждения до $500\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 2 приведены фотографии образцов стекла и материалов, полученных после отжига.

Структура боросиликатных стекол $1\text{Na}3\text{Cs}50$ и $2\text{Na}2\text{Cs}50$

Спектры комбинационного рассеяния исходных боросиликатных стекол, представленные на рис. 3а, характеризуются широкой полосой в области низких частот от 400 до 800 см^{-1} . Положение основного максимума полосы в данной области зависит от типа катиона модификатора.

Для спектра стекла, в составе которого присутствуют равные количества цезия и натрия, характерна полоса с максимумом около 626 см^{-1} .



Рис. 2. Фото образцов стекла $1\text{Na}3\text{Cs}50$ и стеклокерамических материалов составов $1\text{Na}3\text{Cs}50$ и $2\text{Na}2\text{Cs}50$.

При соотношении катионов-модификаторов Cs/Na равному трем наблюдается увеличение интенсивности плеча в области 594 см^{-1} , что приводит к раздвоению низкочастотной полосы. Обе полосы характерны для колебаний мостиковых атомов кислорода в боратно-силикатной сетке. Кроме того, можно отметить полосу слабой интенсивности в области $752\text{--}754\text{ см}^{-1}$, которая отвечает за симметричные валентные колебания связей в триборатных и ди-триборатных кольцах, содержащих, в том числе, четырехкоординированные атомы бора ^{14}B . Уменьшение этой полосы в спектре комбинационного рассеяния стекла $1\text{Na}3\text{Cs}50$ по сравнению со спектром стекла $2\text{Na}2\text{Cs}50$ говорит об уменьшении количества четырехкоординированных атомов бора ^{14}B в сетке при замещении натрия на цезий. Полоса в районе 550 см^{-1} характерна для симметричных валентных и частично деформационных колебаний связей Si-O-Si. Кроме того, на спектрах стеклов обоих составов присутствует слабо выраженный максимум около 700 см^{-1} , в зависимости от состава, характерная для колебаний связей в метаборатных цепочках или группах, содержащих трехкоординированный атом бора ^{13}B (Manara et al., 2009; Koroleva, Shabunina, 2013; Osipov et al., 2015; Nevolina et al., 2021).

В области средних частот наблюдаются две ярко выраженные характерные для колебаний кремнекислородных тетраэдров полосы — интенсивная с максимумом 1092 см^{-1} и слабая полоса около 940 см^{-1} . Первая связана с колебаниями структурных единиц с одним немостиковым атомом кислорода (Q^3), вторая соответствует колебаниям структурной единицы, содержащей два немостиковых атома кислорода (Q^2) (Vykov et al., 2009; Быков и др., 2009; Manara et al., 2009). Можно отметить, что увеличение содержания цезия в стекле приводит к уменьшению интенсивности последней и смещению ее максимума в низкочастотную область. В высокочастотной области спектров присутствует широкая полоса с максимумом около 1462 см^{-1} , которая характерна для колебания

боратных треугольников в боросиликатной сетке стекла, содержащих бор в трехкоординированном состоянии ^{13}B . (Koroleva et al., 2011; Koroleva, Shabunina, 2013).

Из результатов проведенного разложения спектров комбинационного рассеяния (рис. 3б) можно заметить, что замещение натрия на цезий в составе боросиликатного стекла практически не влияет на количество и положение основных полос. Однако, изменение состава стекла приводит к заметным вариациям интенсивностей линий, что говорит об изменениях структуры. Можно отметить три основных отличия спектров стекол $1\text{Na}3\text{Cs}50$ и $2\text{Na}2\text{Cs}50$, обусловленных следующими значимыми изменениями в структуре. Во-первых, при увеличении содержания цезия в составе стекла происходит уменьшение количества Q^2 -единиц, что подтверждается отношениями интенсивностей

линий с максимумами 940 и 1009 см^{-1} , равными 0.87 и 0.89 соответственно. Отношение интенсивностей линии с максимумом 1091 см^{-1} в спектрах КР образцов до и после кристаллизации равно 1.20 , из чего можно сделать вывод об увеличении содержания Q^3 -единиц. Это подтверждается увеличением количества мостиковых связей Si-O-Si , характерная полоса для которых появляется в области 594 см^{-1} на спектре комбинационного рассеяния стекла $1\text{Na}3\text{Cs}50$. Во-вторых, наблюдается уменьшение доли четырехкоординированного бора ^{14}B в составе различных надструктурных боратных группировок ($752\text{--}754\text{ см}^{-1}$). И в-третьих, при увеличении содержания цезия в составе стекла наблюдается уменьшение интенсивности высокочастотной полосы около 1463 см^{-1} , которое связано с уменьшением количества боратных треугольников BO_3 в системе. Для наглядности интенсивности основных полос приведены на рис. 4 в виде диаграммы.

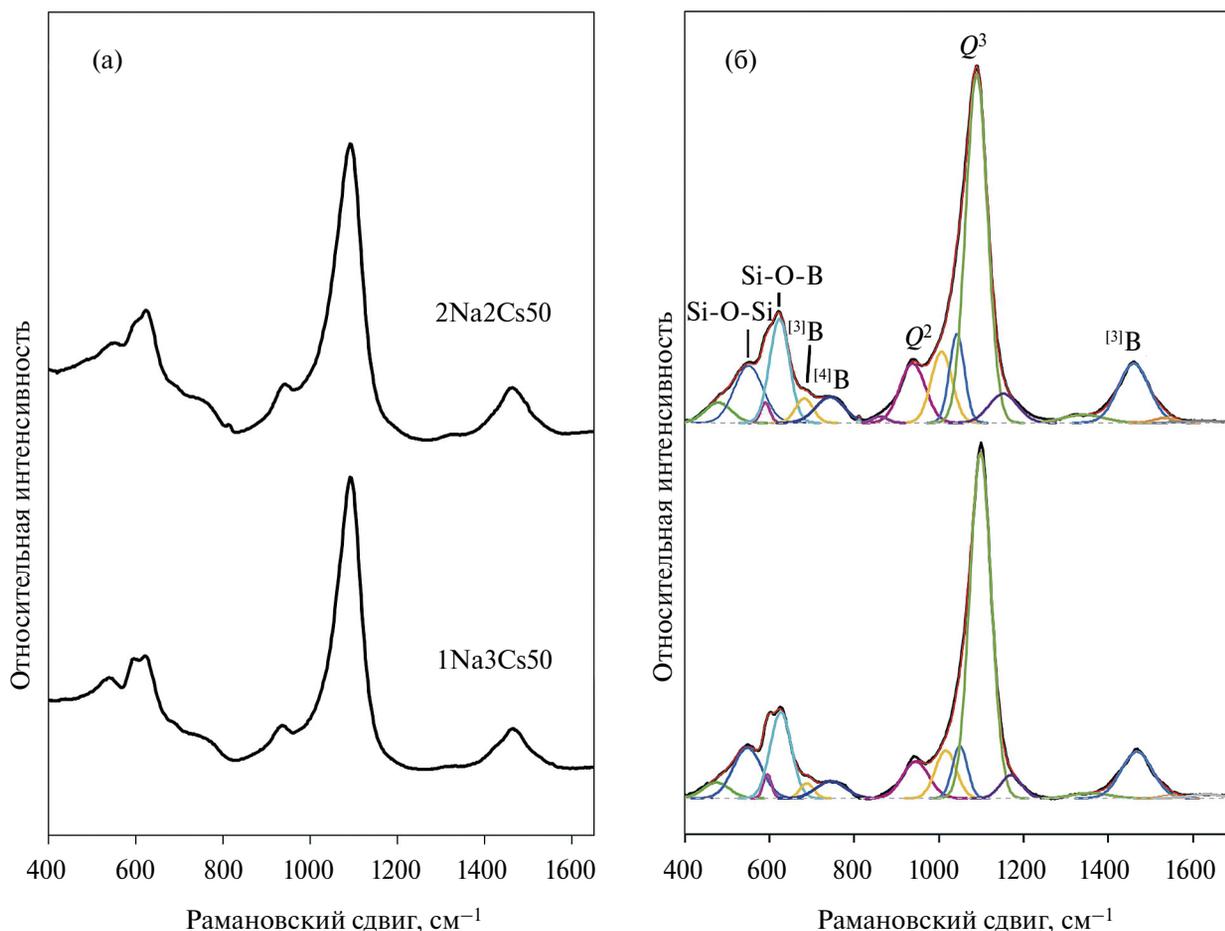


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния исходных стекол системы $30(\text{Na}_2\text{O}+\text{Cs}_2\text{O})\cdot 20\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SiO}_2$, содержащих натрия и цезий в различных соотношениях (а). Разложение спектров комбинационного рассеяния на суперпозицию линий (б). Q^2 – тетраэдры SiO_4 с двумя немостиковыми атомами кислорода; Q^3 – тетраэдры SiO_4 с одним немостиковым атомом кислорода; ^{13}B – структурные единицы, содержащие трехкоординированные атомы бора; ^{14}B – структурные единицы, содержащие атомы бора в четвертной координации.

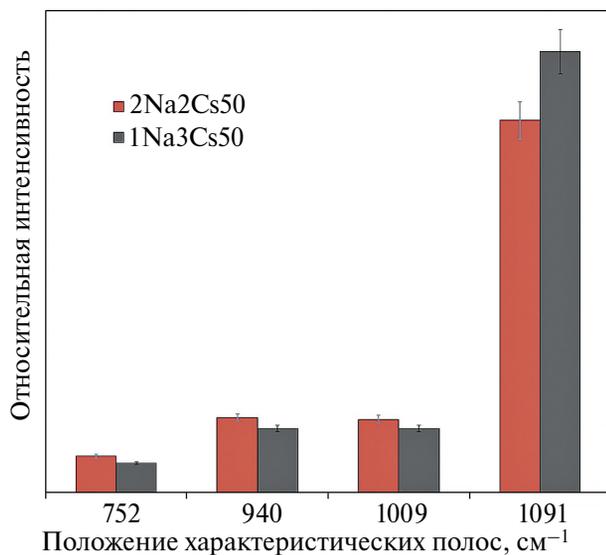


Рис. 4. Сопоставление интегральных интенсивностей характеристических полос спектров стекол 1Na₃Cs₅₀ и 2Na₂Cs₅₀.

Исходя из полученных данных, становится очевидным, что встраивание катиона-модификатора в структуру за счет разрыва связей В-О-В с образованием боратных треугольников различного типа, также как за счет увеличения координационного числа атомов бора, в большей степени наблюдается для стекла 2Na₂Cs₅₀, чем в 1Na₃Cs₅₀. Таким образом, данный механизм характерен для стекла с меньшим содержанием цезия, тогда как его рост в системе приводит к увеличению количества силикатных тетраэдров с одним немостиковым атомом кислорода. Данные хорошо согласуются с результатами, полученными ранее методом ЯМР при изучении боросиликатных стекол (Kaneko et al., 2017). В работе авторов показано, что координационное число атома цезия уменьшается с ростом соотношения Cs/Na, тогда как окружение атомов натрия слабо меняется в зависимости от состава.

Синтез и структура стеклокерамических образцов

В результате синтеза стеклокерамики из расплавов двух исследуемых составов обнаружена их частичная кристаллизация, при этом объем кристаллической фазы значительно зависит от режима термической обработки и меньше — от количественного соотношения щелочных катионов. На рис. 5 и 6 приведены изображения кристаллов, обнаруженных в стеклокерамических образцах 1Na₃Cs₅₀-I и 2Na₂Cs₅₀-I соответственно, полученных согласно схеме № 1. Также на рисунках представлены спектры комбинационного рас-

сеяния кристаллов в сопоставлении со спектрами исходных стекол. Из результатов химического анализа по данным СЭМ были определены составы полученных кристаллов в образцах 1Na₃Cs₅₀-I и 2Na₂Cs₅₀-I. Они соответствуют химической формуле боросиликата CsBSi₂O₆ (Koroleva et al., 2023). Кристаллическая структура полученного в обоих образцах боросиликата цезия не была определена однозначно, поскольку не удалось найти дифракционного соответствия с какими-либо фазами. Тем не менее, химический состав образованных упорядоченных фаз однозначно свидетельствует в пользу включения в них цезия.

На рис. 7 и 8 представлены результаты исследования стеклокерамических образцов 1Na₃Cs₅₀-II и 2Na₂Cs₅₀-II соответственно, полученных согласно схеме № 2. Для каждого состава приведены спектры комбинационного рассеяния исходного стекла, стеклообразного участка стеклокерамики и образовавшихся в ней кристаллов. Также на рисунках приведены изображения образцов, полученные на микроскопе в отраженных лучах.

Из рис. 5–8 можно отметить подобие спектров комбинационного рассеяния кристаллов, полученных во всех четырех стеклокерамических образцах. Наиболее отчетливые пики в области 500–600 см⁻¹ характерны для образцов, кристаллические фазы в которых находятся на поверхности. Медленное остывание в печи (режим № 2) способствовало образованию большого количества кристаллов, которые были обнаружены по всему объему образцов 1Na₃Cs₅₀-II и 2Na₂Cs₅₀-II. Резкое охлаждение на начальном этапе формирования кристаллов (режим № 1) достаточно сильно повлияло не только на их количество, но и на форму. Сопоставление морфологии кристаллов, полученных различными способами из расплава 2Na₂Cs₅₀, можно провести из их фото, приведенных на рис. 6 и 8. Можно отметить несовершенную форму первого, тогда как постепенное охлаждение расплава при режиме № 2 и длительная выдержка при температуре, близкой к T_g , без резких изменений условий кристаллизации, способствовала образованию множества полноценных кристаллов гексагональной формы.

При сопоставлении спектров комбинационного рассеяния исходных стекол и аморфных фаз стеклокерамических образцов, полученных при интенсивной кристаллизации боросиликата цезия CsBSi₂O₆ из расплавов 1Na₃Cs₅₀ и 2Na₂Cs₅₀ при отжиге в режиме № 2, можно отметить изменения в областях некоторых характеристических полос. Вариации интенсивностей отдельных линий вызваны изменениями структуры матрицы, а именно увеличением количества связей между боратными и силикатными тетраэдрами, а также уменьшением доли асимметричных боратных треугольников

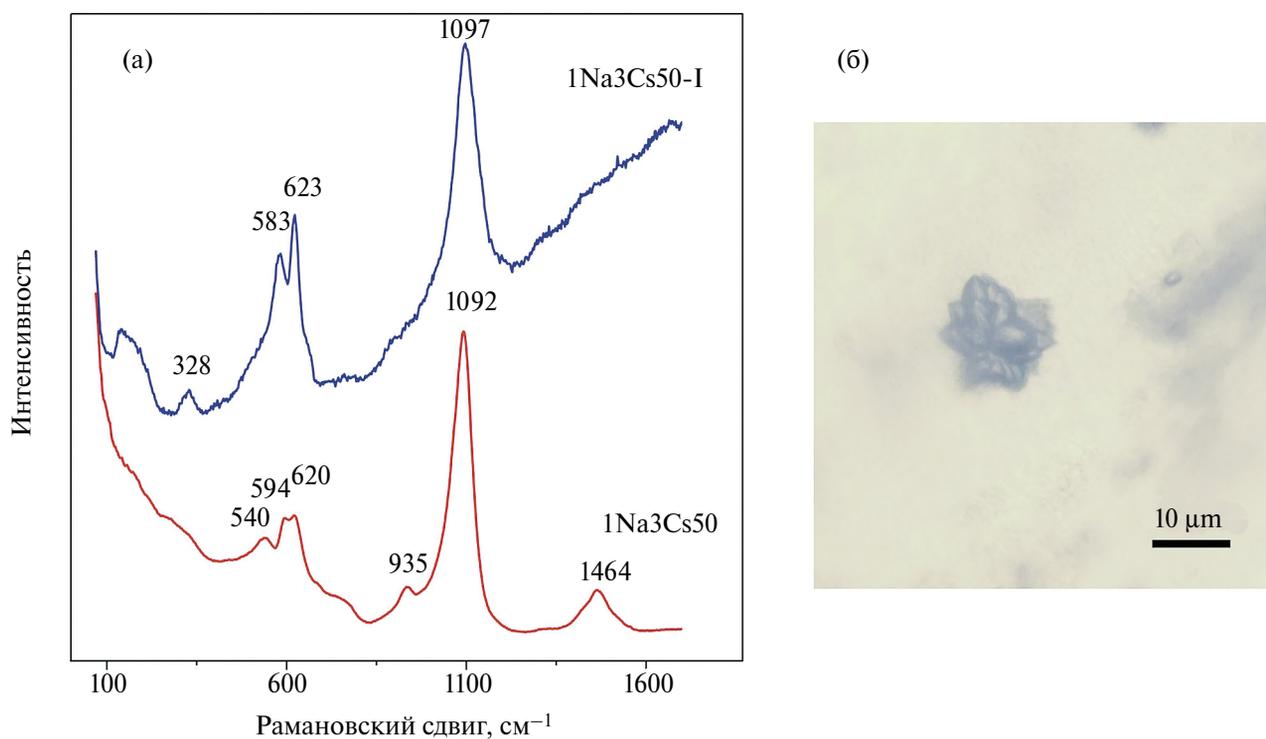


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния стекла состава $1\text{Na}_3\text{Cs}_{50}$ и стеклокерамического материала $1\text{Na}_3\text{Cs}_{50}\text{-I}$, полученного из расплава при термической обработке согласно режиму № 1 (а). Оптическое изображение стеклокерамики $1\text{Na}_3\text{Cs}_{50}\text{-I}$ (б).

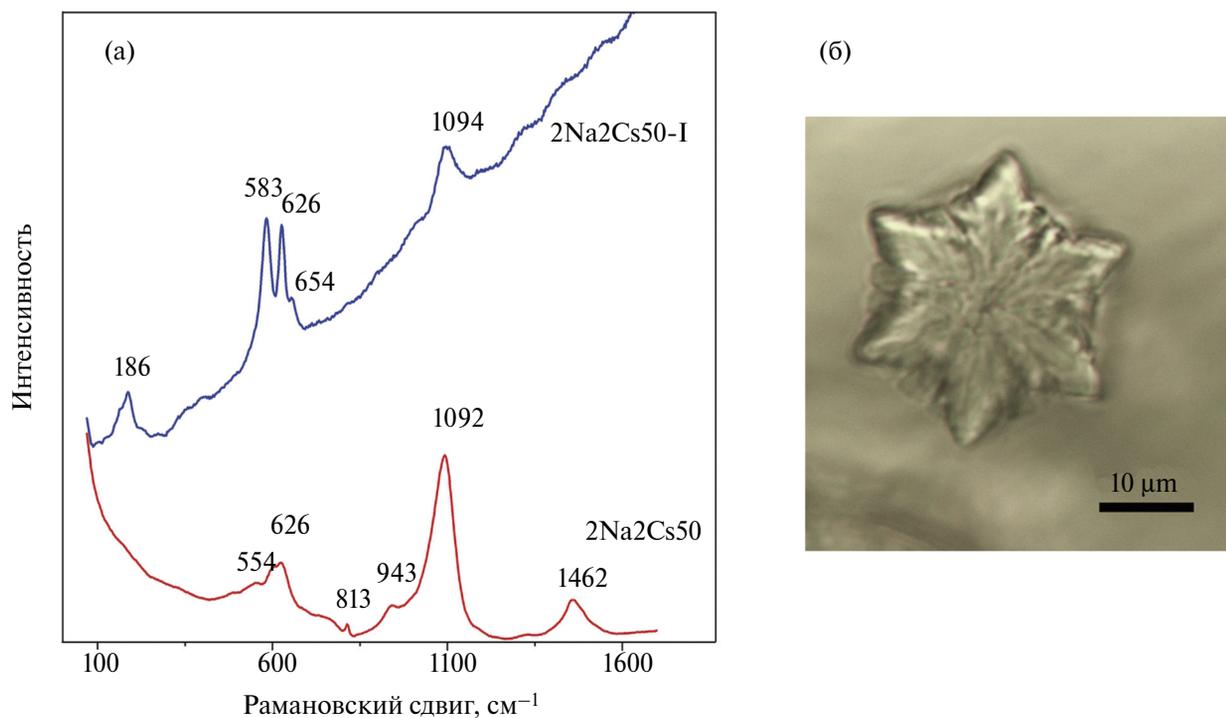


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния стекла состава $2\text{Na}_2\text{Cs}_{50}$ и стеклокерамического материала $2\text{Na}_2\text{Cs}_{50}\text{-I}$, полученного из расплава согласно режиму № 1 (а). Оптическое изображение стеклокерамики $2\text{Na}_2\text{Cs}_{50}\text{-I}$ (б).

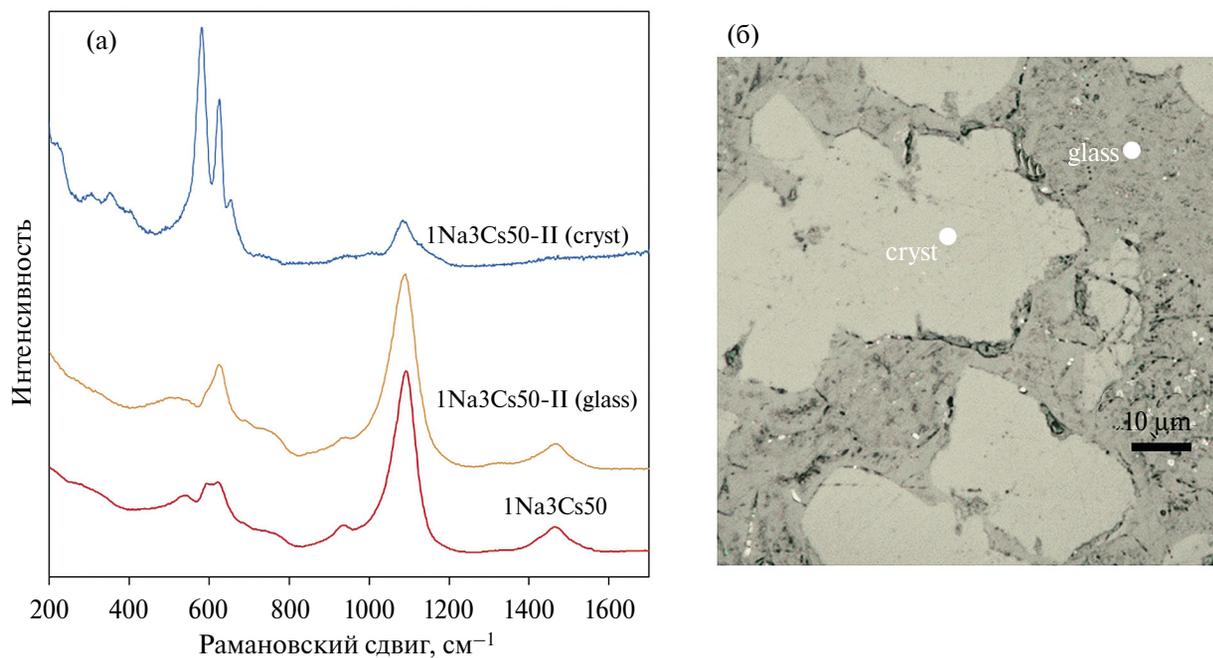


Рис. 7. Спектры КР исходного стекла 1Na3Cs50 и различных участков стеклокерамики, полученной при термической обработке согласно режиму № 2 (а). Оптическое изображение стеклокерамики 1Na3Cs50-II (б).

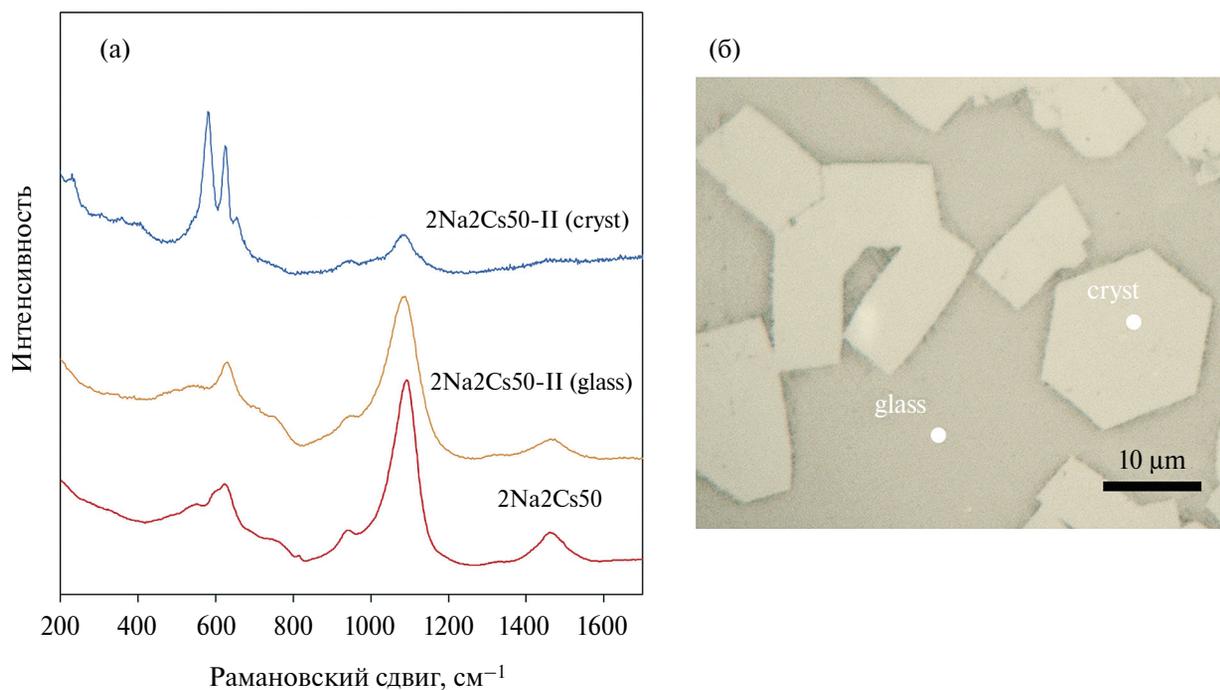


Рис. 8. Спектры КР исходного стекла 2Na2Cs50, аморфной и кристаллической частей стеклокерамики, полученной согласно режиму № 2 (а). Оптическое изображение стеклокерамики 2Na2Cs50-II (б).

и перераспределением немостиковых атомов кислорода между кремнекислородными структурными единицами. Очевидно, что подобные изменения структуры происходят при значительном изменении химического состава стеклообразной матрицы по сравнению с исходным стеклом. Таким образом, прослеживается взаимосвязь между изменением аморфной составляющей матрицы и кристаллизацией значительного количества упорядоченной фазы нестехиометричного с расплавом состава. Кроме того, перенос значительного количества цезия из расплава в кристалл очевидно будет иметь последствия для устойчивости стеклокерамического материала и требует дальнейших исследований. Следует заметить, что кристаллизация из расплава при выбранных режимах привела к образованию стеклокерамических материалов второго типа. Образованная кристаллическая фаза представляет собой боросиликат цезия, а натрий-содержащее стекло обеспечивает дополнительное капсулирование.

ВЫВОДЫ

Таким образом, исследованы содержащие в различных соотношениях катионы Na и Cs боросиликатные стекла, которые являются подходящими прекурсорами для стеклокерамики. Показано, что стеклокерамика изученного состава может быть использована для иммобилизации цезия путем включения его в прочные кристаллические фазы состава CsBSi₂O₆, тогда как натрий остается размещен в стеклообразной составляющей. Показано, что фазовый состав полученных кристаллов не зависит от исходного соотношения щелочных катионов, тогда как под влиянием кинетической составляющей формируются различные по характеристикам материалы. Термический режим синтеза стеклокерамического материала значительно влияет как на количество кристаллов, так и на их основной размер, который колеблется от 10 до 30 мкм.

Авторы признательны научному редактору А.А. Ширяеву за внимание и интерес, оказанные статье, О.А. Луканину за актуальные вопросы и замечания, а также рецензентам за ценные замечания и предложения, которые способствовали ее улучшению.

Авторы также благодарят РНФ за финансовую помощь (проект № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005>). Синтез образцов проведен за счет государственного задания ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, часть аналитических работ выполнена при поддержке проектом государственного задания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Быков В.Н., Королева О.Н., Осипов А.А. (2009) Структура силикатных расплавов по данным спектроскопии комбинационного рассеяния и термодинамического моделирования. *Геохимия* (11), 1138–1145.
- Bykov V.N., Koroleva O.N., Osipov A.A. (2009) Structure of silicate melts: Raman spectroscopic data and thermodynamic simulation results. *Geochem. Int.* **47** (11), 1067–1074.
- Деркачева Е.С. (2021) Фазообразование и характеристика борополлукитов с примесями Ва. *Физика и химия стекла* **47**, 714–720.
- Лаверов Н.П., Дмитриев С.А., Величкин В.И., Омеляненко Б.И. (2009) Условия безопасной изоляции жидких отходов низкого и среднего уровня активности. *Геозкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология* (3), 195–213.
- Малинина Г.А. (2016) Строение и гидролитическая устойчивость самарий, гафний и урансодержащих стеклокерамических материалов для иммобилизации твердых радиоактивных отходов. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 117 с.
- Bubnova R.S., Stepanov N.K., Levin A.A., Filatov S.K., Paufler P., Meyer D.C. (2004) Crystal structure and thermal behaviour of boropollucite CsBSi₂O₆. *Solid State Sci.* **6**, 629–637.
- Donald I.W. (2010) Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: Radioactive, toxic and hazardous wastes. Chichester: Wiley, 507 p.
- Furukawa T., White W.B. (1981) Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure. *J. Mater. Sci.* **16**, 2689–2700.
- Jantzen C.M. (2011) Historical development of glass and ceramic waste forms for high level radioactive waste Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies. Eds. Cambridge: Woodhead, 159–172.
- Kaneko S., Tokuda Y., Takahashi Y., Masai H., Ueda Y. (2017) Structural analysis of mixed alkali borosilicate glasses containing Cs⁺ and Na⁺ using strong magnetic field magic angle spinning nuclear magnetic resonance. *J. Asian Ceram. Soc.* **5** (1), 7–12.
- Kim M., Heo J. (2015) Calcium-borosilicate glass-ceramics wasteforms to immobilize rare-earth oxide wastes from pyroprocessing. *J. Nucl. Mater.* **467**, 224–228.
- Koroleva O.N. (2017) The structure of lithium silicate melts revealed by high-temperature Raman spectroscopy. *Spectrosc. Lett.* **50** (5), 257–264.
- Koroleva O.N., Nevolina L.A., Korobatova N.M. (2023) Glass-Containing Matrices Based on Borosilicate Glasses for the Immobilization of Radioactive Wastes. *J. Compos. Sci.* **7** (12), 505.
- Koroleva O.N., Shabunina L.A. (2013) Effect of the ratio R = [Na₂O]/[B₂O₃] on the structure of glass in the Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system. *Russ. J. Gen. Chem.* **83** (2), 238–244.
- Koroleva O.N., Shabunina L.A., Bykov V.N. (2011) Structure of borosilicate glass according to raman spectroscopy data. *Glass and Ceram.* **67** (11), 340–342.
- Krzyszhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Filatov S.K. (2018) Powder X-Ray Diffraction Data on Polymorphism of RbBSi₂O₆ and Crystal Structure of Its High-Temperature Modification. *J. Struct. Chem.* **59**, 1995–2000.

- Manara D., Grandjean A., Neuville D. (2009) Advances in Understanding the Structure of Borosilicate Glasses: A Raman Spectroscopy Study. *Amer. Miner.* **94**, 777–784.
- McCloy J.S., Goel A. (2017) Glass-ceramics for nuclear-waste immobilization. *MRS Bull.* **42** (3), 233–240.
- Mysen B., Richet P. (2019) Glass versus melt Silicate glasses and melts (second edition) (Eds. Mysen B., Richet P.). Elsevier, 39–75.
- Nevolina L.A., Koroleva O.N., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G. (2021) Study of Alkaline Earth Borosilicate Glass by Raman Spectroscopy. *Glass Phys. Chem.* **47** (1), 24–29.
- Nevolina L.A., Shtenberg M.V., Zhrebtsov D.A., Koroleva O.N. (2023) Structure and crystallizability of $K_2O-B_2O_3-SiO_2$ and $K_2O-B_2O_3-GeO_2$ glasses: Effect of composition and heat treatment mode. *Ceram. Int.* **49**, 37228–37237.
- Ojovan M.I., Petrov V.A., Yuditsev S.V. (2021) Glass Crystalline Materials as Advanced Nuclear Wasteforms. *Sustain.* **13** (8)
- Osipov A.A., Osipova L.M., Zainullina R.T. (2015) Structural units in alkali borate glasses and melts. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **56** (6), 255–262.
- Parkinson B.G., Holland D., Smith M.E., Howes A.P., Scales C.R. (2005) The effect of Cs_2O additions on HLW wasteform glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* **351**, 2425–2432.
- Serbena F.C., Mathias I., Foerster C.E., Zannotto E.D. (2015) Crystallization toughening of a model glass-ceramic. *Acta Mater.* **86**, 216–228.
- Zhu H., Wang F., Liao Q., Zhu Y. (2020) Synthesis and characterization of zirconolite-sodium borosilicate glass-ceramics for nuclear waste immobilization. *J. Nucl. Mater.* **532**, 152026.

CRYSTALLIZATION OF BOROSILICATE MELTS CONTAINING Na AND Cs: RESULTS OF RAMAN SPECTROSCOPY

O. N. Koroleva^{a, b, *}, L. A. Nevolina^a, A. P. Krivenko^b

^aSouth Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences, Ilmen State Reserve, Miass, 456317 Russian Federation

^bVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Kosygina st., 19, Moscow, 119991 Russian Federation

*e-mail: olgankoroleva@gmail.com

Received March 05, 2024; revised May 20, 2024; accepted May 22, 2024

The structure of borosilicate glass and the glass-ceramic material obtained from it was studied using Raman spectroscopy for samples of two compositions with different Cs/Na ratios. The materials were synthesized in two different modes. The anionic environment of cesium in glass and the structural rearrangements of the network during the formation of crystalline phases have been studied. X-ray diffraction patterns of glass-ceramic samples made it possible to determine the only crystalline phase of $CsBSi_2O_6$, the structure of which was not unambiguously determined. Glass ceramics of the studied composition can be used to immobilize cesium by incorporating it into crystalline phases of the $CsBSi_2O_6$ composition, while sodium remains located in the glassy matrix. As a result of the research, it was shown that the composition of the crystalline phase does not depend on the initial ratio of alkali cations, while the ratio between the amounts of ordered and amorphous phases depends on the kinetics of the melt cooling process.

Keywords: borosilicate glasses, glass ceramics, cesium, immobilization

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ И ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД В ДОННОЙ МАКРОФАУНЕ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ОСАДКАХ ВОСТОЧНО-СИБИРСКОГО МОРЯ

© 2024 г. Л. Л. Демина^{а, *}, С. В. Галкин^{а, **}, А. С. Соломатина^{а, ***}

^аИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Нахимовский проспект, 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: l_demina@mail.ru

**e-mail: galkin@ocean.ru

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

Поступила в редакцию 02.04.2024 г.

После доработки 29.06.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

Получены первые данные о концентрациях ряда микроэлементов и углерода (органического и карбонатного) в компонентах донной экосистемы Восточно-Сибирского моря. Исследовано распределение большой группы микроэлементов (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Mo, Ag, Ba, Tl, Pb, Bi, Th и U) в массовых таксонах бентосных организмов, включающих двустворчатые моллюски *Portlandia arctica*; Crustacea: Isopoda (*Saduria sibirica*, *Saduria sabinii*), иглокожие офиуры *Ophiuroidea Ophiocten sericeum* и *Holothuroidea Myriotrochus rinkii*. Оценена роль абиотических и биотических факторов в аккумуляции химических элементов в бентосных организмах. Литолого-геохимические характеристики вмещающих донных осадков, в первую очередь, содержание $C_{\text{орг}}$ и гранулометрический состав отражают влияние абиотических факторов. С биотическим фактором связываются геохимические свойства микроэлементов, уровень содержания $C_{\text{орг}}$ в организмах, их тип питания. Впервые сделана сравнительная оценка уровней аккумуляции органического углерода в массовых таксонах и вмещающих донных осадках и показана важная седиментологическая функция организмов грунтоедов.

Ключевые слова: донная экосистема, макрофауна, биоаккумуляция, микроэлементы, органический углерод, Восточно-Сибирское море

DOI: 10.31857/S0016752524100043, **EDN:** ILYEGD

ВВЕДЕНИЕ

Наблюдаемые в последние десятилетия климатические изменения в арктических широтах приводят к сокращению ледового покрова, активизации процессов береговой термоабразии и таянию многолетнемерзлых пород. Эти изменения способствуют модификации потоков органического углерода в арктических бассейнах и, как следствие, оказывают влияние на морские биологические процессы и экосистемы (Grebmeier et al., 2006; Semiletov et al., 2012; Shakhova et al., 2019). Повышение температуры в районах арктических шельфовых морей вызывает усиление биодеструкции органического вещества, увеличивая концентрацию углекислого газа в морской воде и, как следствие, кислотность прибрежных вод. Это приводит к нарушению функциональной активности кальцифицирующих морских организмов (Anderson et al., 2011; Semiletov et al., 2016).

Восточно-Сибирское море, обладая наивысшим уровнем ледовитости среди арктических морей, тем

не менее демонстрирует значительное биологическое разнообразие своих бентических сообществ (Денисенко и др., 2010; Kokarev et al., 2021). Бентосные организмы, функционируя как глобальный биофильтр, согласно концепции академика А.П. Лисицына, играют ключевую роль в биодифференциации осадочного вещества в океане, создавая и модифицируя осадочное вещество на границе вода-дно (Лисицын, 1983). Бентос, выполняя литолого-геохимические функции, осуществляет биотурбацию и биоирригацию донных осадков и трансформацию химических соединений, в том числе органического углерода, что влияет на формирование бентических потоков элементов в придонные воды.

Анализ уровней концентраций микроэлементов, особенно тяжелых металлов, имеет важное значение для оценки способностей биоаккумуляции и детоксикации потенциально токсичных соединений донными организмами. Изучение донных осадков Восточно-Сибирского моря не выявило заметного загрязнения тяжелыми металлами (Мирошников и др., 2020; Sattarova et al., 2021; Budko

et al., 2022). Однако сведения о накоплении микроэлементов и углерода донными сообществами, и о влиянии среды обитания на этот процесс до сих пор отсутствуют. Важные для биогеохимии вопросы о роли бентоса в цикличности $C_{орг}$ в осадках также ждут своего решения.

Целью данной работы является изучение распределения и взаимодействия микроэлементов и органического углерода в донной экосистеме Восточно-Сибирского моря. Были поставлены следующие задачи: 1) проведение анализа микроэлементов, органического и карбонатного углерода в пробах массовых таксонов макрозообентоса, включая их органы и ткани, а также поверхностных донных осадков; 2) исследование абиотических и биотических факторов, оказывающих влияние на биоаккумуляцию элементов в исследованных организмах; 3) количественная оценка уровней аккумуляции органического углерода в массовых таксонах и вмещающих донных осадках.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы донной фауны и осадков были отобраны в рамках программы “Морские экосистемы Сибирской Арктики” в 69-м рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш”, проведенном Институтом океанологии им. П.П. Ширшова РАН в 2017 г. (Флинт и др., 2019). В пределах континентального шельфа на двух субмеридиональных разрезах – Индигирском и Колымском, располагались шесть станций (рис. 1, табл. 1).

Отбор и первичная обработка материала

Для сбора макрофауны использовали трал Сигсби со стальной рамой шириной 2.0 м. Трал был оснащен двойным мешком: наружный мешок сделан из двойной узловый капроновой дели из веревки 3.1 мм с ячейей 45 мм; внутренний – из безузловой дели с ячейей 4.0 мм. Полученную пробу промывали на системе стальных сит с ячейей 5.0 и 1.0 мм. Разборка проб вели по стандартной методике, принятой в экспедициях ИО РАН. Для

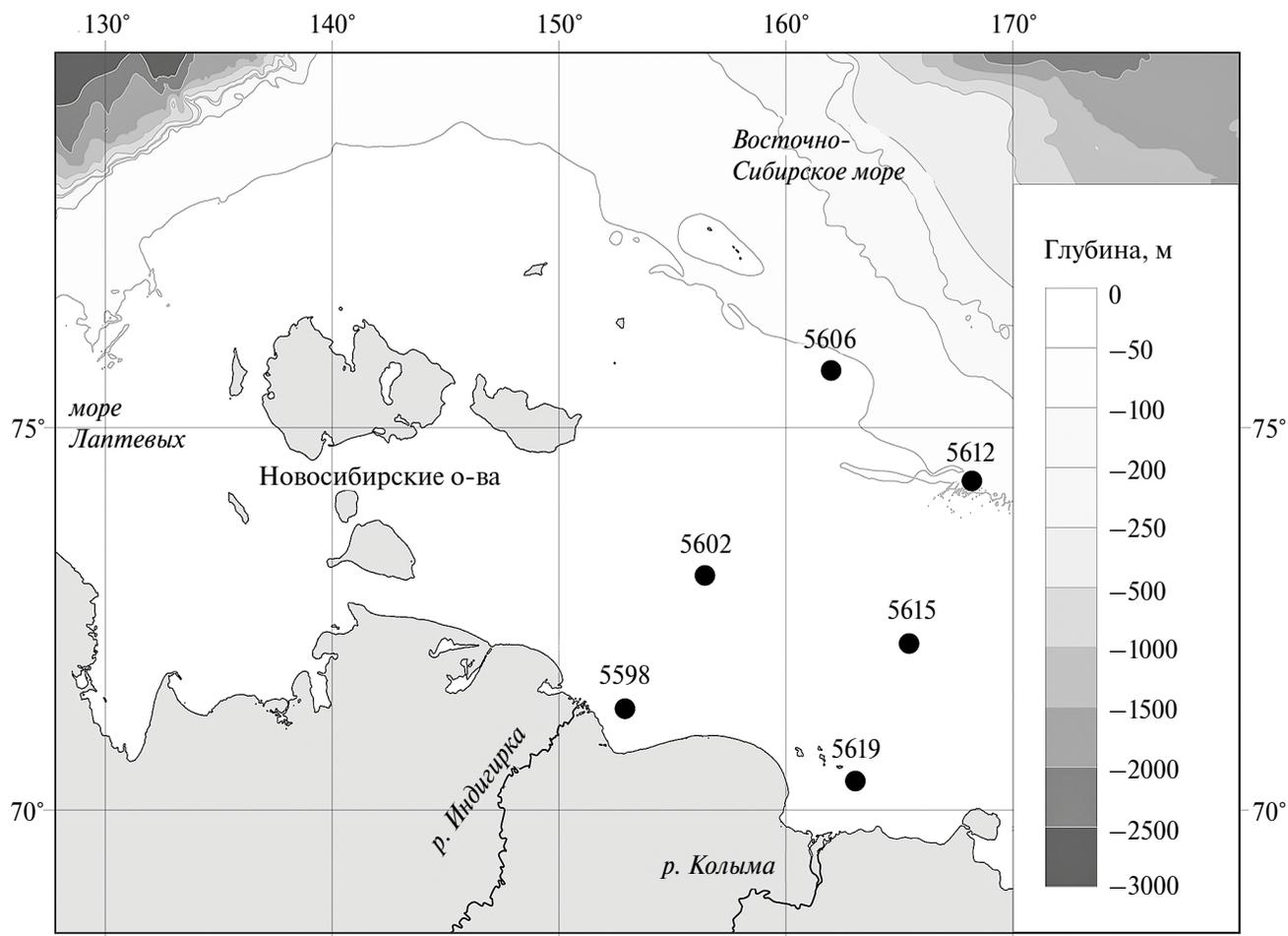


Рис. 1. Карта схема расположения станций отбора проб донной фауны и осадков.

Таблица 1. Координаты и глубина моря на станциях пробоотбора бентосных организмов и донных осадков в Восточно-Сибирском море

Станция	Глубина моря, м	Координаты касания (для трала Сигсби)			
		Широта сев.		Долгота вост.	
		градусы	мин	градусы	мин
5598	13.8	71	27.92	152	54.5393
5602	26.3	73	13.979	156	26.208
5606	47.9	75	38.077	161	59.86
5612	50.7	74	23.012	168	11.905
5615	267	72	20.897	165	26.067
5619	174	70	25.766	163	3.849

Таблица 2. Исследованные бентосные организмы и характеристика среды их обитания в исследованном районе Восточно-Сибирского моря

Станция	Глубина, м	Доминирующие группы организмов (определяют облик сообщества)	Анализируемый объект организма (количество экземпляров)	Тип питания	Литология поверхностного (0–3 см) слоя донных осадков	Наддонная вода (горизонт 0–15 см от дна)			
						T °C	S psu	O ₂ мл/л	O ₂ %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5598	14.0	Bivalvia <i>Portlandia arctica</i> Crustacea: Isopoda <i>Saduria sibirica</i>	мягкие ткани (32), раковина (32), totally (58) total (4)	детритофаг собирающий эврифаг-мусорщик	Пелит, вязко-текучий, сметанообразный	3.0	24.58	6.59	82.4
5602	26.3	Crustacea: Isopoda <i>Saduria sibirica</i>	total (4)	собирающий эврифаг-мусорщик	Алевро-пелит, вязко-текучий, сметанообразный	–1.4	32.61	7.46	87.7
5606	48.0	Crustacea: Isopoda <i>Saduria sabini</i> Ophiuroidea <i>Ophiocten sericeum</i>	total (4) тело (22), содержимое желудка (8)	собирающий эврифаг-мусорщик детритофаг	Алевро-пелит, вязко-текучий	–1.7	31.84	7.50	87.1
5612	50.7	Crustacea: Isopoda <i>Saduria sabini</i>	тело (22), содержимое желудка (8)	собирающий эврифаг-мусорщик	Алевро-пелит, вязко-текучий	–1.7	31.55	6.43	74.6
5615	21.0	Holothuroidea <i>Myriotrochus rinkii</i> Bivalvia <i>Portlandia arctica</i> Crustacea: Isopoda <i>Saduria sibirica</i>	тело без кишечника (14), содержимое кишечника (14) мягкие ткани (30), раковина (30) total (5)	грунтоед детритофаг собирающий эврифаг-мусорщик	Алевро-пелит с тонкозернистым песком, вязко-текучий	4.0	28.21	6.96	91.7
5619	17.0	Bivalvia <i>Portlandia arctica</i> Crustacea: Isopoda <i>Saduria sibirica</i>	total (68) total (4)	детритофаг собирающий эврифаг-мусорщик	Алевро-пелит с тонкозернистым песком, вязко-текучий	2.23	26.62	6.36	79.1

последующей камеральной разборки и количественной обработки большую часть проб фиксировали в сосудах больших объемов, разделив по фракциям, соответствующим размеру сит. Крупных и хрупких животных отбирали вручную и фиксировали отдельно. Весь материал по возможности определяли до вида. Далее проводился подсчет особей каждого вида и их взвешивание (для последующего определения биомассы). Образцы животных, предназначенных для химических анализов, отбирались непосредственно из непромытой пробы (чтобы избежать контакта с водой из судовой системы). После обработки отдельные образцы тщательно промывались путем многократного погружения в дистиллированную воду. Анализируемые животные представлены четырьмя группами: *Bivalvia Portlandia arctica*; Crustacea: Isopoda (*Saduria sibirica*, *Saduria sabini*) иглокожие офиуры Ophiuroidea *Ophiocten sericeum*, иглокожие Holothuroidea *Myriotrochus rinkii* (табл. 2).

Препарирование особей проводилось в стеклянных кюветах с использованием пластмассовых инструментов. В организмах двустворчатых моллюсков раковины и мягкие ткани препарировали раздельно, в офиурах и голотуриях — тело без кишечника и содержимое кишечника, кроме того, двустворчатые моллюски и ракообразные отбирались как целые тела (тотально, т.е. без препарирования). Подготовленные таким образом целые организмы, органы и ткани помещались в закрытых стеклянных чашках Петри в термостат, где высушивались в течение 1–2 суток при 55 °С. Такая температура позволяет, с одной стороны, провести сушку достаточно быстро, до начала процессов разложения, с другой — избежать коагуляции белка, обугливания и других необратимых процессов, способных изменить первоначальный химический состав тканей. Следует отметить, что для минимизации влияния стадии онтогенеза на биоаккумуляцию элементов внутри каждой из четырех групп подбирали особи с близким линейным размером.

Поверхностные донные осадки для анализа элементного и гранулометрического состава отбирали дночерпателями Ван-Вина из слоя 0–2 см на тех же станциях, что и макрозообентосные организмы. В судовой лаборатории пробы осадков без промывки высушивали в термостате при температуре 55–60 °С. Высушенные образцы фауны и осадков хранились в герметичных пластиковых пакетах до анализа в стационарной лаборатории.

Элементный анализ

В условиях стационара подготовка собранных образцов фауны включала измельчение тотальных проб и мягких тканей в яшмовой ступке вручную, а раковин — с помощью растирочной машины

(FRITSH pulverisette, Германия). В одну пробу, если масса отдельной особи или ее органа была менее 60 мг, объединяли несколько экземпляров организмов для последующего химического анализа. Каждая проба включала не одну, а несколько особей того или иного таксона и/или его органов; как правило, в одну пробу объединяли от двух-трех (в случае изопод и голотурий) до 10 экземпляров (в случае портландий и офиур), чтобы получить требуемую навеску для параллельных анализов. При анализе раковин двустворок навеска составляла 100 мг. Полное разложение образцов фауны проводили в смеси из 2 мл концентрированной перегнанной HNO_3 и 1 мл 30 % перекиси водорода в тефлоновых сосудах на нагревательной платформе при 80–90 °С. После выпаривания анализируемых образцов до влажных солей конечный объем раствора (20 мл) устанавливали 5 % раствором HNO_3 . На каждые 7 образцов проводился один бланковый анализ. Концентрации химических элементов в образцах определяли на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS “Agilent 7500a” (США). Точность определения концентрации для всей группы анализируемых элементов варьировала 0.3 до 7.8 %, определяемой из двух повторностей. Правильность анализа контролировалась анализом стандартных образцов Национального института стандартов Канады NIST 2976 (ткань мидий) с отклонением от референтного значения от 0.7 до 9.5 %. В донных осадках содержание Si, Al, Ca, Fe, Mn, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Ba, As, Mo определяли методом рентгено-флюоресцентного анализа (РФА) на приборе “Спектроскан МАКС-GVM” (НПО Спектрон, Россия). Правильность анализа контролировали одновременным анализом стандартных образцов — отечественных СДО-1 и международных Национального института стандартов Канады NIST 2702 (морские донные отложения). Расхождения с аттестованными значениями как правило не превышали 15 %. Содержание общего углерода и общего неорганического углерода в организмах и донных осадках измерялось на приборе “Shimadzu TOC-L-CPN” с приставкой SSM-5000 (Япония); содержание органического углерода рассчитывали по разности между общим и неорганическим углеродом. Погрешность прибора составляла в среднем 1 %, воспроизводимость результатов анализов ± 5 %. Перед началом серии анализов проводилась калибровка прибора и построение градуировочной прямой по стандартным растворам гидрофталата калия (Potassium hydrogen phthalate), двум типам отечественных стандартных образцов донных осадков (СДО-2, СДО-3), а также по международному стандартному образцу Soil Standard Peaty OAS B2176 (UK).

Гранулометрический анализ донных осадков и статистическая обработка данных

Гранулометрический состав донных осадков определяли в Институте океанологии им. П.П. Ширшова РАН с использованием лазерного дифракционного анализатора размеров частиц Shimadzu SALD2300 (Япония). Статистическая обработка данных осуществлялась с помощью программного пакета Statistica 10.0 (TIBCO Software Inc., CA, США). Корреляции между исследуемыми элементами в организмах и осадках рассчитаны с использованием коэффициентов ранговой корреляции Спирмена (корреляция Спирмена). Кластерный анализ Уорда был применен к групповым отобраным организмам и их тканям по общим признакам элементного состава; сходство между кластерами определяли с помощью евклидова расстояния (Ward, 1993).

РАЙОН ИССЛЕДОВАНИЯ

Восточно-Сибирское море с самым широким и мелководным шельфом – одно из наиболее ледовитых арктических бассейнов, несмотря на то, что в последние десятилетия наблюдается заметный тренд к сокращению ледового покрова летом (Yulin et al., 2018). Море относится к бассейнам с подледно-морским типом седиментогенеза (Лисицын, 1994). Средняя скорость осадконакопления на шельфе около 5 см/тыс. лет, что значительно выше среднего значения для океана (Левитан и др., 2015). Это море с отрицательными температурами придонной воды в течение 9 месяцев в году и средней соленостью ниже 30 ‰ является ультраолиготрофным районом с низкими значениями первичной продукции (Демидов, Гагарин, 2019) и пониженной концентрацией органического углерода в воде, взвеси и донных осадках (Романкевич, Ветров, 2001; Vetrov, Romankevich, 2004; Ветров и др., 2008). Основным источником поступления органического вещества (ОВ) в море служит первичная фотосинтетическая продукция, составляющая 15 млн т $C_{орг}$ /год, вклад которой в бюджет $C_{орг}$ многократно превышает речной сток (Vetrov, Romankevich, 2004). Гидрохимический режим западной части моря формируется в основном речным стоком Индигирки и Колымы, при частичном участии стока реки Лены вследствие его адвекции в периоды циклонической циркуляции; в восточной части моря, находящейся под влиянием адвекции тихоокеанских водных масс, богатых биогенными элементами, преобладает ОВ морского генезиса (Anderson et al., 2011). С помощью геохимических индикаторов генезиса (*n*-алканов, $C_{орг}/N_{орг}$, $^{13}C/^{12}C$ и др.) установлено, что в донных отложениях преобладает терригенное органическое вещество (в среднем 62 %), с максимальным содержанием

(до 95 %) в придельтовых областях Индигирки и Колымы и с минимумом (до 15 %) в восточной части моря вблизи пролива Лонга (Vetrov, Romankevich, 2004; Semiletov et al., 2005; Ветров и др., 2008). Осадочный материал поставляется в море и мощной береговой абразией многолетнемерзлых пород. Предполагается, что источником тяжелых металлов в море может служить речной сток Индигирки и Колымы, поставляющий золото, серебро, медь, свинец, цинк, олово, сурьму и др. из промышленных отходов предприятий горнодобывающей и перерабатывающей индустрии, расположенных на водосборе этих рек (Мирошников и др., 2020). Однако в речных водах Колымы концентрации растворенных форм тяжелых металлов Cd, Co, Cr, Fe, Mo, Mn, Ba, Th и U значительно ниже, чем в глобальном речном стоке, и лишь Cu, As и Ni находятся на сопоставимых уровнях (Gordeev et al., 2024). Важным источником загрязнения арктических морей служат аэрозоли дальнего переноса, в субмикронных фракциях которых повышены концентрации тяжелых металлов в результате антропогенной деятельности (Шевченко, 2009), летних лесных пожаров и зимнего трансграничного переноса частиц из среднеширотной Евразии в районы, удаленные от устьев рек (Виноградова, Котова, 2019). Водосбор рек Индигирка и Колыма слагают Архей-Протерозойские магматические и метаморфические породы, Кембрийские и Ордовикские доломиты и известняки, Фанерозойские вулканогенно-терригенные осадочные комплексы. На значительной части водосборных площадей присутствуют многолетнемерзлые породы. Голоценовые терригенные осадки Восточно-Сибирского моря представлены алевритопелитовыми илами вязкой консистенции, что обусловлено подледной седиментацией в течение большей части года, отсутствием активной гидродинамики и пологом рельефом, осложненным вдольбереговыми грядами (Павлидис и др., 1998). Минеральный состав осадков Восточно-Сибирского моря отражает особенности выветривания сланцевых и магматических пород водосбора. В составе обломочного материала осадков преобладает кварц-полевошпатовая ассоциация (70–85 %) с подчиненным количеством слоистых силикатов, пироксена, амфибола и эпидота; из группы глинистых минералов наибольшее значение имеют иллит и хлорит (Мирошников и др., 2020).

Среда обитания и структура донных сообществ

В данной работе макрофауна и донные осадки отбирались на шести станциях, расположенных на двух субмеридиональных разрезах от мелководных зон выноса рек Индигирка (Индигирский разрез) и Колыма (Колымский разрез) до более глубоких северных станций. Длина Индигирского

разреза составила 610 км, а Колымского 530 км. Все станции были расположены в пределах континентального шельфа в диапазоне глубин от 14 до 59 м. На обоих разрезах при движении от прибрежной зоны на север понижалась температура придонной воды (от +3 до – 1.7 °С) и заметно возрастала соленость (от 24.58 до 32.6 psu). Насыщение придонной воды кислородом было достаточно высоким (от 74.6 до 91.7 %) (табл. 2). Придонные воды, особенно на мелководных прибрежных станциях, обогащены CO₂, при этом величина pH колебалась в узких пределах от 7.75 до 7.97 (Kokarev et al., 2021).

Индибирский разрез включал станции 5598, 5602 и 5606 (глубина моря от 13.6 до 48 м). В северной части этого разреза (ст. 5606) вблизи кромки льда растворенный кислород показал максимальное значение (7.80 мл/л) вследствие опускания здесь холодных насыщенных кислородом вод. Субстрат фауны представлен вязко-текущим пелитом и алевро-пелитом, с примесью тонкозернистого песка на самой мелководной станции (табл. 2). На мелководной ст. 5598 траловая проба соответствовала широко распространенному в сибирском секторе Арктики сообществу *Bivalvia Portlandia arctica*, характерному для приэстуарных мелководий. На более глубоководных станциях 5602 и 5606 доминировали офиуры *Ophiocten sericeum*, занимающие обширные площади шельфа на акватории всех сибирских морей. Подобные сообщества развиваются в диапазоне глубин ~ 30–100 м в районах, лишенных влияния пресного стока. В этих интервалах глубин обнаружено также значительное количество ракообразных Isopoda – морских тараканов *Saduria sabini*. Для станций Индибирского разреза характерны низкие показатели численности и биоразнообразия: число видов не превышает 26, а максимальная численность достигает лишь 140 экз./0.1 м². Наблюдаются тренды падения численности и увеличения биоразнообразия по мере удаления от дельты р. Индибирка.

Колымский разрез включал станции 5619, 5615 и 5612 (глубина моря от 17 до 51 м). На станции 5619, расположенной в море недалеко от устья р. Колымы, доминировали двустворчатые моллюски *Portlandia arctica*, а также морские тараканы *Saduria sibirica*, обнаружено больше видов, чем на остальных станциях разреза – не менее 24. На более северной станции 5615 доминировали двустворчатые моллюски *Portlandia arctica* и морские тараканы *Saduria sabini* и *Saduria sibirica*. В траловой пробе на станции 5612, самой северной станции на разрезе, явно доминировали морские тараканы *Saduria sabini*. На Колымском разрезе с увеличением глубины падает и численность, и число видов, в то время как

ожидаемое число видов на 100 особей и индекс Шеннона не демонстрирует явных широтных трендов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Средние концентрации девятнадцати элементов в четырех исследованных группах организмов представлены в табл. 3. Тотальная концентрация элементов получена в результате анализа тотальных проб животных (без препарирования).

Grynnia Bivalvia: Portlandia arctica – dempufogaz

В двустворчатых моллюсках *Portlandia arctica* варибельность концентраций исследуемых элементов очень высока: от менее 0.006 (Bi) до 443 (Mn) мкг/г сух. в., то есть составляет более четырех порядков десятичных величин. В тотальных пробах *P. arctica* наиболее высокие средние концентрации (от 10 до 443 мкг/г сух. в.) показали Mn, Ba, Ti, Cu и Zn. В диапазоне концентраций от 1 до 10 мкг/г сух. в. находятся не только эссенциальные тяжелые металлы Co, Ni, Mo, но и потенциально токсичные As, Pb и V, а также литогенный Ti. Для токсичных элементов Ag, Bi, Th, U и Tl определены наиболее низкие концентрации (<0.1 мкг/г сух. в.) (табл. 3). Представление о пространственном распределении микроэлементов в тотальных пробах двустворки *P. arctica* можно получить из рис. 2.

В целых телах мелководных двустворок (ст. 5598 и 5619) увеличение концентраций отмечается лишь для Cr, Zn и Ag по сравнению с более глубоководной станцией ст. 5615. Концентрации большинства элементов (Sc, Ti, V, Mn, Co, Mo, Tl, Pb, Bi, Th и U) в целых телах *P. arctica* из придельтовой области реки Индибирки заметно выше, чем Колымы.

Как видно из табл. 3, большинство микроэлементов, кроме Mn, Cu, Mo и Ba, демонстрируют более

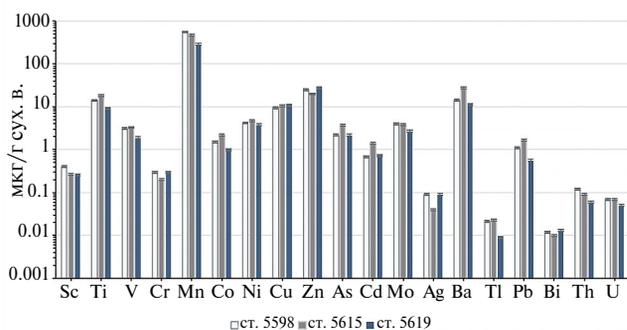


Рис. 2. Распределение микроэлементов в тотальных пробах двустворчатого моллюска *Portlandia arctica* из прибрежной зоны рек Индибирка и Колыма (ст. 5598 и 5619 соответственно) и средней части Колымского разреза (ст. 5615).

Таблица 3. Средние содержания химических элементов (мкг/г сух. в.) в тотальных пробах, органах и тканях бентосных организмов Восточно-Сибирского моря

Таксон	Объект	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd
Bivalvia <i>Portlandia arctica</i>	мягкие ткани (n = 6)	0.48	27.9	2.98	0.62	155	1.56	21.1	7.6	89	9.4	5.2
	раковины (n = 4)	0.2	6.4	2.45	0.15	492	1.65	4.2	11.3	6	1.6	0.27
	тотально (n = 6)	0.31	13.9	2.79	0.27	443	1.57	4.3	10.3	24	2.7	0.94
	сред Kd	2.2	4.3	1.22	2.29	0.31	0.95	5	0.7	15	6	19
Crustacea: Isopoda <i>Saduria sibirica</i>	тотально (n = 12)	0.40	21.9	3.22	0.51	786	3.5	2.9	92	73	15.3	3.58
Ophiuroidea <i>Ophiocten sericeum</i>	тело без кишеч. (n = 4)	0.22	10.2	1.6	0.2	63	0.4	2.3	1.5	41	6	0.55
	содер. кишеч. (n = 4)	2.3	77	11	1.2	339	2.13	26.7	15.3	43	10	1.67
Holothuriodea <i>Myriotrochus rinkii</i>	тело без кишеч. (n = 4)	1	44.3	5.3	1.2	311	1.2	3.9	6.5	151	22.9	1.8
	содер. кишеч. (n = 4)	12.6	3006	82	35	259	6.81	15	13.3	38	11	0.54

Таксон	Объект	Mo	Ag	Ba	Tl	Pb	Bi	Th	U
Bivalvia <i>Portlandia arctica</i>	мягкие ткани (n = 6)	1.4	0.23	10.1	0.018	2.13	0.048	0.22	0.24
	раковины (n = 4)	3.9	0.04	23.3	0.016	0.95	0.011	0.03	0.045
	тотально (n = 6)	3.5	0.07	17.7	0.018	1.12	0.012	0.09	0.06
	сред Kd	0.4	7	0.4	1.1	2.2	4.4	7.3	5.3
Crustacea: Isopoda <i>Saduria sibirica</i>	тотально (n = 12)	1.5	1.00	15.6	0.014	0.68	0.010	0.14	0.06
Ophiuroidea <i>Ophiocten sericeum</i>	тело без кишеч. (n = 4)	0.5	0.06	8.1	0.005	0.22	0.003	0.06	0.22
	содер. кишеч. (n = 4)	1.5	0.13	26.3	0.005	1.7	0.05	0.96	0.30
Holothuriodea <i>Myriotrochus rinkii</i>	тело без кишеч. (n = 4)	5.5	0.19	7.8	0.01	1.32	0.024	0.33	1.81
	содер. кишеч. (n = 4)	0.6	0.08	31.3	0.28	6.8	0.13	6.72	1.42

высокие концентрации в мягких тканях по сравнению с раковинами. Напротив, концентрации Mn, Cu, Mo и Ba значительно выше (в 1.5–6 раз) именно в раковинах. Ванадий (V), кобальт (Co) и таллий (Tl) распределены примерно поровну между мягкими тканями и раковинами.

Gynna Crustacea: Isopoda Saduria spp. (S. sibirica, S. sabini) – собирающий эврифаг-мусорщик

В целом теле ракообразного Isopoda *Saduria spp.*, исследованного на двух разрезах – Индигирском и Колымском, самые высокие содержания показали Mn, Cu и Zn (рис. 3 а, б).

На Индигирском разрезе в направлении от прибрежной зоны (ст. 5598) к северу (ст. 5606) отмечается заметное (2–5 кратное) возрастание концентрации V, Mn, Co, Ni, As, Cd, Mo, U, особенно выраженное для Mn и As (рис. 3 а). Концентрации преимущественно литогенных элементов Sc, Ti, Cr, Ba, Pb, Bi и Th показывают минимум в центральной части разреза (ст. 5602) с повышением как в прибрежной ст. 5598, так и в наиболее северной ст. 5606. На Колымском разрезе, по аналогии с Индигирским, с удалением от берега концентрации

микроэлементов V, Cr, Mn, Ni, Cd, Mo, Tl, Pb, Bi и U возрастают, особенно заметно для Mn (почти в 10 раз) (рис. 3 б). Это соответствует возрастанию доли пелитовой фракции (см. выше). В изменении содержания Sc, Ti, Co, Cu, Zn, As, Ag, Ba и Th четкие тренды не выявлены.

Gynna Ophiuroidea Ophiocten sericeum – детритофаг

В табл. 3 приведены средние концентрации элементов в теле и содержимом кишечника офиур. Все элементы показали значительное превышение концентраций в содержимом кишечника по сравнению с телом без кишечника, наиболее высокое (в 5–10 раз) для Sc, Ti, V, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Th, Pb. Наименее контрастное превышение (в 1.5 – 2 раза) установлено для Ag, As, Bi, Tl и U.

Gynna Holothuroidea Myriotrochus rinkii – грунтеед

В табл. 3 приведены средние концентрации элементов в теле и содержимом кишечника морского огурца – голотурий *Myriotrochus rinkii*, обитающих на Индигирском разрезе (ст. 5615). В содержимом кишечника голотурий концентрации большинства

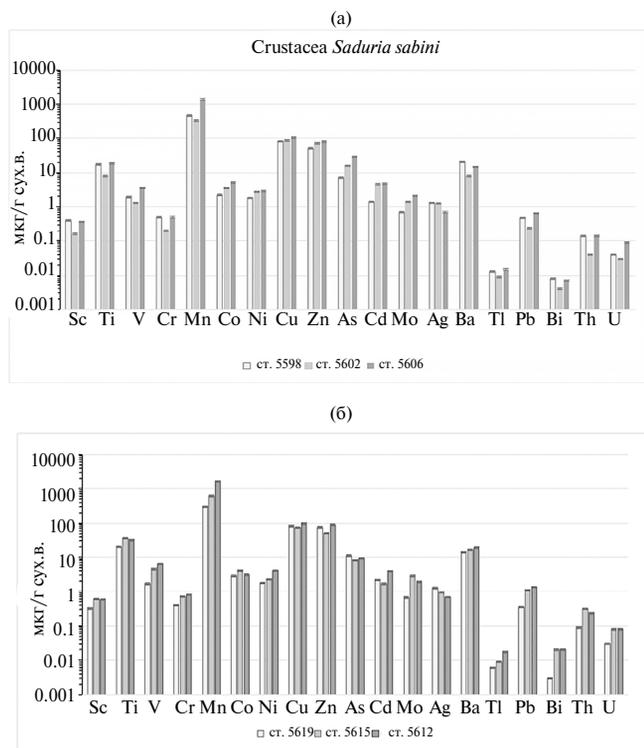


Рис. 3. Распределение микроэлементов в тотальных пробах ракообразного Isopoda *Saduria* spp. на Индигирском (а) и Колымском (б) разрезах.

элементов (Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ba, Tl, Pb и Th) значительно выше, чем в мягком теле без кишечника. Наиболее контрастно (в 15–50 раз) это выражено для литогенных элементов Sc, Ti, V, Cr, Ba и Th. Концентрации тяжелых металлов Ag, Cd, Mo, Zn и мышьяка выше в мягком теле, чем в содержимом кишечника голотурии, в диапазоне от 2 до 9 раз.

Углерод в бентосных организмах

Результаты анализа органического ($C_{орг}$) и карбонатного ($C_{карб}$) углерода представлены в табл. 4.

Мягкие ткани двустворчатых моллюсков вида *Portlandia arctica* характеризуются максимальными концентрациями органического углерода ($C_{орг}$), достигающими 44.36 %. Целые тела ракообразных *Saduria sibirica* и голотурии *Myriotrochus rinkii* без кишечника показали более низкие значения $C_{орг}$ – в среднем 31.7 % и 29.92 % соответственно. Раковины и целые тела двустворчатых моллюсков бедны органическим углеродом, однако содержат от 10.3 % до 11.8 % карбонатного углерода ($C_{карб}$), т.е. по массе они в основном (от 85.79 % до 98.3 %) состоят из карбоната кальция (при пересчете, умножая на коэффициент 8.33, соответствующий соотношению $CaCO_3/C_{карб}$). Целые тела и тела без

желудков офиур на 84.5 % и 76.3 % соответственно представлены $CaCO_3$.

Гранулометрический и элементный состав донных осадков

Гранулометрический анализ с использованием лазерной дифрактометрии показал, что, в отличие от визуального описания, донные осадки представляют собой алевритовые илы, с преобладающим содержанием алевритовой фракции (в среднем 74.82 мас. %) (табл. 5).

Гравий (> 2000 мкм), а также фракции среднего (250–500 мкм) и крупного (500–1000 мкм) песка в исследуемых донных осадках не обнаружены. Средний гранулометрический состав для Индигирского и Колымского разрезов показывает схожую картину: доля алевритовой фракции практически одинакова: 74.7 % на Индигирском и 75 % на Колымском разрезах, с аналогичными средними значениями пелита 18.7 % и 20.3 %. При этом среднее содержание песчаной фракции на Колымском разрезе (4.75 %) заметно меньше по сравнению с Индигирским (6.66 %). Однако распределение фракций на двух разрезах различается: с удалением от берега доля пелита и алеврита убывает, а песка увеличивается на Индигирском разрезе, в то время как на Колымском наблюдается обратная тенденция. На Индигирском разрезе увеличению доли песка соответствует резкое уменьшение содержания $C_{орг}$ в осадках – от 2.1 % до 0.82 %. Пределы измеренных концентраций $C_{орг}$ в осадках соответствуют литературным данным (Ветров и др., 2008; Kokarev et al., 2021). Установлена значимая прямая корреляция между содержанием $C_{орг}$ и пелита ($r = 0.79$, $p < 0.05$) и обратная между $C_{орг}$ и песком ($r = -0.57$). Корреляционная связь $C_{орг}$ с содержанием алеврита отсутствует ($r = 0.12$). Среднее для всех станций содержание $C_{орг}$ 1.43 %, существенных различий между Индигирским и Колымским разрезами не найдено (1.3 % и 1.53 % $C_{орг}$ соответственно).

В табл. 6 приведены средние содержания химических элементов в исследуемых поверхностных осадках, верхней части земной коры, а также фактор обогащения осадков относительно последней (EF).

Полученные нами данные по элементному составу осадков лежат в диапазоне значений из более ранних работ (Мирошников и др., 2020; Sattarova et al., 2021; Budko et al., 2022). Уровни содержания Si, Al, Fe, Ti, Ba, Pb и Co не показывают существенных различий с породами верхней части континентальной коры (UCC) (табл. 6). Концентрации других элементов либо выше (Mn, V, Zn, Zr, As, Mo), либо ниже (Ca, Cr, Ni, Cu), чем в UCC. Однако для корректного сравнения обычно используется фактор обогащения $EF_x = (C_x/C_{Al})_{осадок} / (C_x/C_{Al})_{UCC}$, где

Таблица 4. Содержание $C_{орг}$ и $C_{карб}$ в донных организмах Восточно-Сибирского моря

Станция	Род, вид	Объект (число проб)	$C_{орг}$, мас. %	$C_{карб}$, мас%
5598	<i>Bivalvia Portlandia arctica</i>	мягкие ткани (2)	44.36 ± 1.25	–
		раковина (2)	1.21 ± 0.06	10.56 ± 0.27
		тотально (2)	5.98 ± 0.13	11.55 ± 0.18
5615	<i>Bivalvia Portlandia arctica</i>	мягкие ткани (2)	42.38 ± 1.13	–
		раковина (2)	1.35 ± 0.06	11.8 ± 0.27
		тотально (2)	4.98 ± 0.11	12.0 ± 0.20
5619	<i>Bivalvia Portlandia arctica</i>	тотально (2)	4.94 ± 0.25	10.33 ± 0.36
5612	<i>Crustacea Saduria sibirica</i>	тотально (2)	30.73 ± 0.85	4.16 ± 0.12
5602	<i>Crustacea Saduria sibirica</i>	тотально (2)	33.07 ± 0.54	3.54 ± 0.15
5606	<i>Crustacea Saduria sabini</i>	тотально (2)	31.30 ± 0.69	3.28 ± 0.18
5606	Ophiuroidea <i>Ophiocten sericeum</i>	тотально (2)	12.21 ± 1.23	10.15 ± 0.70
		тело без желудка (2)	15.13 ± 0.61	9.16 ± 0.32
		содержимое желудка (2)	7.91 ± 0.42	2.62 ± 0.19
5615	Holothuroidea <i>Myriotrochus rinkii</i>	тело без кишечника	29.92 ± 0.75	1.10 ± 0.05
		содержимое кишечника (2)	6.22 ± 1.0	0.02 ± 0.01

Таблица 5. Содержание основных гранулометрических фракций и $C_{орг}$ (мас. %) в поверхностных осадках Восточно-Сибирского моря

Компонент осадка	Станции на Индигирском разрезе			Станции на Колымском разрезе		
	5598	5602	5606	5619	5615	5612
Пелит (< 2 мкм)	20.34	19.37	16.33	14.52	25.88	20.44
Алеврит (2–63 мкм)	78.92	76.83	68.22	73.12	73.25	78.55
Мелкий песок (63–250 мкм)	0.74	3.79	15.45	12.36	0.87	1.01
$C_{орг}$	2.1	1.05	0.82	0.8	2.46	1.33

C_x и C_{Al} – содержание элемента x и Al в изучаемых пробах и в верхней части континентальной коры соответственно (Salomons, Forstner, 1984; Rudnick, Gao, 2003). Значения $EF_x < 1$ означают отсутствие обогащения (или обеднение), $EF_x 1–3$ лишь обозначает превышение концентраций, $EF_x > 3$ указывает на незначительное обогащение, и только $EF > 10$ характеризует обогащение от умеренного до сильного (Algeo, Tribouillard, 2009).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматриваемые в данной работе микроэлементы, в первую очередь Mn, Zn, Co, Ni, Cu, Mo, являются эссенциальными, т.е. ключевыми в химической структуре металлоэнзимов и коферментов, катализирующих важные метаболические процессы (синтез хлорофилла, перенос электронов во время дыхания, лизис клеток, ферментативная деятельность и др.) (Morel, Price, 2003; Bruland, Lohan, 2004). Однако при превышении определенных пороговых концентраций эти микроэлементы могут оказывать токсичное воздействие на организмы. Другая группа микроэлементов (As, Cd,

Таблица 6. Содержание химических элементов в верхней части земной коры и исследуемых донных осадках, а также фактор обогащения поверхностных донных осадков Восточно-Сибирского моря (микроэлементы – в 10^{-4} %)

Элемент	Верхняя часть земной коры*	Исследуемые донные осадки	EF
Si, %	31.31	27.63	0.89
Al, %	8.16	8.12	–
Ca, %	2.55	0.56	0.22
Fe, %	3.53	4.02	1.14
Ti, %	0.38	0.43	1.18
Ba	628	594	0.88
Mn	770	1600	2.22
V	97	112	1.40
Zn	67	94	1.10
Zr	193	226	1.50
Cr	92	47	1.00
Ni	56	26	0.43
Co	17	23	1.50
Cu	28	8	0.33
Pb	17	20	1.00
As	4.8	21	5.0
Mo	1.1	11	20.0

* (Rudnick, Gao, 2003).

Pb, Bi, Tl, Th, U) относится к числу потенциально токсичных, содержание которых регламентируется протоколами качества компонентов экосистемы (воды, грунтов и морепродуктов). Бентосные организмы поглощают микроэлементы в составе органических и минеральных частиц из поверхностных донных осадков, а также растворимые формы элементов из придонных и иловых вод через проницаемые мембраны (Fisher, Reinfelder, 1995; Langston, Spencer, 1995; Blackmore, Morton, 2002). Среди биотических факторов, влияющих на биоаккумуляцию бентосом микроэлементов, рассматриваются их физиологическая важность и биогеохимические свойства, а также тип питания, трофический уровень, видовая специфика и стадия онтогенеза организмов (Fisher, Reinfelder, 1995; Blackmore, Morton, 2002; Христофорова и др., 2007; Rainbow et al., 2015; Pérez-Osuna et al., 2015). Абиотические факторы среды обитания донных организмов, такие как гранулометрический состав, содержание $C_{орг}$, окислительно-восстановительные условия вмещающих осадков, формы нахождения в них химических элементов, соленость и температура придонной воды, гидродинамика – также важны для экологии и биогеохимии микроэлементов (Brown, Depledge, 1998; Rainbow, 2007; Boguta et al., 2022). По нашим данным (табл. 3), различные микроэлементы показывают разные уровни концентрации в целых организмах, их органах и тканях в зависимости от биогеохимических свойств элементов, способности организмов их усваивать, а также характеристик среды обитания.

Сопоставление наших данных по микроэлементам в детритофагах *Portlandia arctica* с их аналогами из моря Лаптевых (Demina et al., 2024) показало, что средние концентрации большинства элементов лежат в пределах одного десятичного порядка величин. Исключение составляют Mn, Pb и Mo, концентрации которых в 3–10 раз выше в таксонах из Восточно-Сибирского моря, что можно объяснить различиями в литолого-геохимических характеристиках вмещающих донных осадков двух сопредельных морей.

Для количественной оценки распределения элементов между мягкими тканями и карбонатными раковинами *Bivalvia* авторами был предложен коэффициент K_d ($C_{эл.мяг.тк}/C_{эл.рак}$) (Демина, Галкин, 2018). Значения $K_d > 1$ свидетельствуют о преимущественном накоплении элементов в мягких тканях по сравнению с раковинами, и наоборот, элементы с $K_d < 1$ обогащают раковины относительно мягких тканей. На рис. 4 показаны средние значения K_d для двустворчатых *P. arctica* на ст. 5598, расположенной на конусе выноса р. Индигирка и ст. 5615 в центральной части Колымского разреза.

Для разных элементов значения K_d варьируют в пределах от 0.3 до 30 (табл. 3). Большинство элементов накапливается преимущественно в мягких тканях ($K_d > 1$). Самые высокие $K_d = 30, 14$ и 8, определены для Cd, Zn и As соответственно. Столь высокая степень обогащения этими элементами *P. arctica* очевидно связана с биотическим фактором – высоким содержанием в мягких тканях $C_{орг}$ (44.36 %, табл. 4). Кадмий, Zn и As входят в группу элементов, склонных к образованию стабильных комплексов с органическими соединениями в морской среде (Morel, Price, 2003; Bruland, Lohan, 2004). Особенно высокое значение K_d Cd (30) в портуландии может быть обусловлено и способностью Cd к замещению эссенциальной меди в липидных составляющих организмов зоопланктона (Zauke, Schmalenbach, 2005), который служит диетой полярных беспозвоночных. Наиболее низкие K_d (0.3) для Mn, Ba и Mo говорят о преимущественном их накоплении в карбонатных раковинах *Bivalvia*. Этот факт был отмечен ранее для *Bivalvia* из Енисейского залива и Корякского склона Берингова моря (Демина, Галкин, 2018; Demina et al., 2022). Отметим, что не все эссенциальные элементы показывают преимущественное накопление в мягких тканях, и более того, у потенциально токсичных Cd, As, Pb, Bi, Tl, Th и U выявлены $K_d > 1$, что свидетельствует о тенденции к преимущественному накоплению их в мягких тканях, существенно обогащенных $C_{орг}$ относительно раковин.

Сравнение K_d для каждого из элементов между двумя станциями (рис. 4) показывает более высокие значения K_d литогенных элементов Sc, Ti, V, Pb, Th и U на мелководной ст. 5598. Это может быть связано с активной гидродинамической обстановкой и взмучиванием придонного слоя, что приводит к возрастанию доли литогенных элементов в составе детрита, который поглощается детритофагом *P. arctica*. Кроме того, сестон, состоящий из смеси живого планктона и взвешенных частиц, характеризуется повышенной зольностью (48–57 %),

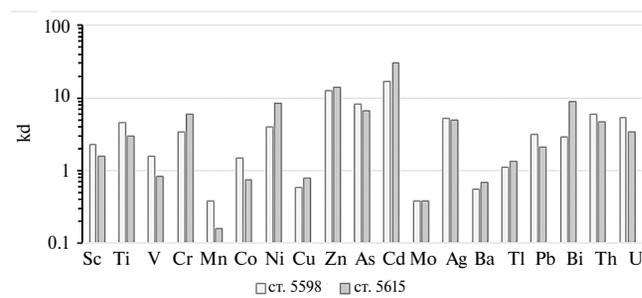


Рис. 4. Средние значения K_d в двустворчатых моллюсках *P. arctica*, обитающих вблизи конуса выноса р. Индигирка (ст. 5598) и в центральной части Колымского разреза (ст. 5615).

обусловленной конституциональными элементами, формирующими экзоскелеты планктона ($C_{карб}$, P, Si, Ca, Sr), а также покровные биоминеральные структуры (панцири, раковины, хитин) (Леонова и др., 2006; Христофорова и др., 2007). На Колымском разрезе (ст. 5615) более высокие (в 1.5–2 раза) значения показали не только эссенциальные Ni и Cr, но и потенциально токсичные Cd и Bi. Можно предположить, что этому способствует общее возрастание доли более биодоступного планктоногенного ОВ, которое поступает из высокопродуктивных вод Чукотского и Берингова морей (Anderson et al., 2011). Также следует иметь в виду, что субарктический планктон и сестон обогащены многими микроэлементами (Леонова и др. 2006; Демина, Немировская, 2007; Демина и др., 2019). Наряду с этим, в осадках ст. 5615 заметно повышено по сравнению со ст. 5598 содержание тонкодисперсной фракции пелитов и $C_{орг}$ (табл. 5). Этот факт соответствует известной закономерности: повышенная удельная площадь поверхности частиц осадка определяет его высокие сорбционные и обменные свойства, присутствующие глинистым минералам, оксигидроксидам Fe и Mn, а также ОВ, которые служат эффективным сорбентом тяжелых металлов в окисленных осадках (Du Laing, 2009; Boguta et al., 2022). Возрастание пропорции таких компонент способствует повышению биодоступной формы микроэлементов в осадках (Gao et al., 2021).

Ракообразные Isopoda *Saduria spp.* исследовались на обоих разрезах, для которых при движении от мелководных станций на север характерно изменение абиотических факторов среды: соленость возрастает на 5–7 единиц с одновременным снижением температуры на 4–5°C. В целом теле изоподы в северной части разрезов возрастают концентрации большинства микроэлементов как эссенциальных, так и потенциально токсичных (V, Mn, Co, Ni, As, Cd, Mo, Pb, Bi и U), особенно Mn (почти в 10 раз) (рис. 3 а, б). Этот факт можно объяснить разными причинами. Сначала рассмотрим геохимические и литологические характеристики вмещающих осадков.

Для большинства изученных осадков характерно обеднение относительно верхней части земной коры (табл. 6). Исключением служат As и Mo (EF 5 и 20 соответственно) и Mn (EF 2.2), которые в разной степени обогащают осадки. Отсюда следует, что в осадках присутствует дополнительный источник этих элементов, а именно, диагенетическое обогащение верхнего 0–2 см слоя за счет диффузионного подтягивания Mn (II) из нижележащей толщи слабо восстановленных осадков, что сопровождается окислением Mn с образованием аморфных оксигидроксилов Mn. Последние служат сорбентами As и Mo, имеющих самый высокий EF. Эффективная адсорбция As и Mo на оксигидроксидах Mn

отмечается как их важное геохимическое свойство (Tribovillard, 2020). Кроме того, не исключается и влияние антропогенного фактора, обусловленного трансграничным атмосферным переносом As и Mo в мелкодисперсных фракциях аэрозолей в составе продуктов сгорания топлива (Shevchenko et al., 2009). В поверхностных донных осадках северо-восточной части Восточно-Сибирского моря также отмечено обогащение мышьяком (EF 1.9–2.2), имеющее природное происхождение (Sattarova et al., 2021). Наряду с этим, повышенное обогащение мышьяком (EF 4.2) в поверхностных осадках пролива Вилькицкого может быть обусловлено антропогенным фактором – поступлением продуктов сжигания торфа и угля (Budko et al., 2022). Повышенные значения EF As, Mo и Mn (6, 10 и 3 соответственно) обнаружены в поверхностных осадках моря Лаптевых (Demina et al., 2024).

В осадках обоих разрезов возрастание содержания алевритопелитовой фракции и $C_{орг}$ сопровождается ростом концентрации Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Cu и Zn с коэффициентами парной корреляции r в диапазоне 0.43–0.78 ($p < 0.05$). Кремний, Zr, Al и Pb показали корреляцию с фракцией мелкого песка ($r = 0.58$, $p < 0.05$). При малом числе станций это лишь выявляет тенденцию, которую остальные элементы не показывают.

Элементные отношения в осадках каждой из станций показывают незначительное изменение литогенных индикаторов Si/Al и Zr/Ca (рис. 5 а, б), которые показывают тренд к прямой корреляционной связи с долей песка (r 0.56 и 0.6 соответственно, $p < 0.05$), что подтверждает преобладание в осадках терригенного материала.

На всех станциях среднее значение комплекса элементных отношений $V/(V+Ni) < 1$, $Ni/Co < 5$ и $V/Cr < 2$ (Jones, Manning, 1994) характеризует окислительные условия в верхнем слое осадков, что соответствует высокой насыщенности кислородом придонных вод (слой 0–15 см) (табл. 2). Незначительное возрастание отношения Si/Fe наблюдается в северной части Индигирского разреза (ст. 5598, рис. 5а) и южной части Колымского разреза (ст. 5619, рис. 5б), что, по-видимому, обусловлено повышенным здесь по сравнению с другими станциями содержанием песчаной фракции (табл. 5). С песчаной фракцией коррелирует Si (r 0.46, $p < 0.05$), а Fe, напротив, тяготеет к алевритопелитовой фракции (r 0.47, $p < 0.05$), причем распределение песчаной фракции на двух разрезах имеет противоположный характер. Кроме этого, в осадках ст. 5606 и 5615 заметно возрастает по сравнению с другими станциями отношение Mn/Fe, что свидетельствует об относительном повышении доли гидроксидов Mn, что способствует возрастанию пропорции адсорбированного комплекса

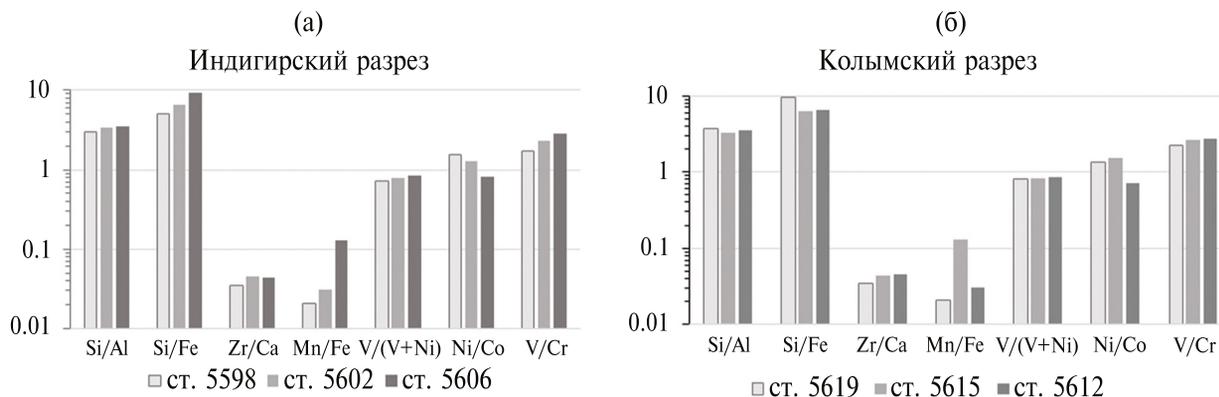


Рис. 5. Изменение элементных отношений в поверхностных осадках Индигирского (а) и Колымского (б) разрезов.

элементов и соответственно повышению их биодоступности.

На Индигирском разрезе от придельтовой к более глубокой части шельфа доля реакционно-способной алевритопелитовой фракции снижается от 99.1 % до 84.5 %, и резко возрастает (почти в 20 раз) мелкозернистого песка с соответствующим существенным сокращением содержания $C_{орг}$ — от 2.1 % до 0.82 %. (табл. 5). В придельтовых осадках р. Индигирки отмечено абсолютное преобладание терригенного ОВ (до 95 %) (Ветров и др., 2008), которое, даже несмотря на относительно высокое содержание $C_{орг}$ (2.1 %), очевидно не способствует повышению биодоступности элементов в осадках. На Колымском разрезе картина обратная: в северном направлении резко (в 10 раз) падает доля мелкозернистого песка и возрастает содержание пелитовой фракции и $C_{орг}$ (табл. 5), т.е. при движении к северу во вмещающих осадках повышается роль более биодоступной фракции.

Таким образом, геохимические свойства вмещающих донных осадков на обоих разрезах, которые влияют на биодоступность элементов, имеют как общие, так и отличительные черты. При этом абиотические факторы на Индигирском разрезе вряд ли можно считать благоприятными для повышения биаккумуляции в организмах изопод. Отсюда мы предполагаем, что на увеличение концентраций элементов в целом теле изопод в северной части Индигирского разреза влияет биотический фактор, в частности, тип питания организма и диета. Изоподы *Saduria spp.*, принадлежащие к более высокому, чем остальные организмы, трофическому уровню, являются собирающими эврифагами-мусорщиками (хищниками), безвыборочно поглощающими как донный осадок, так и остатки других организмов. На наиболее глубоководной станции Индигирского разреза 5606 были найдены

сибоглинды *Polarsternium rugellosum* — трубчатые черви, которые обитают в восстановительных условиях (Karaseva et al., 2021), обеспечивая себя органическим веществом, созданным хемо- и метанотрофными бактериями-симбионтами, населяющими их трофосомы и окисляющими сульфиды и метан. Хемосимбиотрофные организмы характеризуются высокими концентрациями микроэлементов, особенно в мягких тканях, как показано для холодных метановых сипов на примере впадины Дерюгина в Охотском море (Demina, Galkin, 2018) и Корякского склона Берингова моря (Demina et al., 2022). Мы предполагаем, что диета эврифага изоподы *Saduria spp.*, обогащенная микроэлементами, способствует повышению их концентраций в его теле в северной части Индигирского разреза.

Анализ данных по концентрациям микроэлементов и $C_{орг}$ в иглокожих животных — офиурах (змеихвостках) и голотуриях (морских огурцах) (табл. 3, 4), собранных на Индигирском разрезе, выявил различия в характере их биоаккумуляции. Морфология тела офиуры такова, что спинная и брюшная стороны покрыты известковыми чешуйками. Целые организмы офиуры, как и его тела без желудков, на 76–85 % состоят из карбоната кальция, но содержат лишь 12–15 % $C_{орг}$ (табл. 4). В содержимом желудка детритофага офиуры содержание каждого из исследованных элементов существенно выше (до 10 раз), чем в теле без желудка, что особенно выражено для литогенных элементов (в 10–17 раз). Некоторые тяжелые металлы (Ag, Zn, Pb, Bi, U) и As распределены более пропорционально (превышение в 1.5–2 раза) между телом и содержимым желудка (табл. 3). Это соответствует преобладанию в кишечнике грунтоедов мелкодисперсной фракции с размерами частиц мельче 63 мкм (Tessier, Campbell, 1987). В этой фракции по сравнению с крупноразмерной содержание микроэлементов значительно повышено, что также

способствует повышенному накоплению большинства элементов в содержимом желудка детритофагов и грунтоедов.

Тело голотурии без кишечника, содержит в 2 раза больше $C_{орг}$ (29.92 %), чем тело офиуры (табл. 4), что может обусловить повышенное (в 2.5–9 раз) накопление Zn, Cd, Mo, Ag и As, склонных к стабильному комплексобразованию с ОВ, в мягком теле голотурии по сравнению с содержимым кишечника. Напротив, литогенные элементы (Sc, Ti, V, Cr, Ba, Pb, Th), так же, как и в случае офиуры, показывают существенное обогащение (в 15–50 раз) содержимого кишечника этого грунтоеда относительно мягких тканей.

Исследованные организмы и их ткани были сгруппированы по сходству их химического состава (концентрации 19 микроэлементов, $C_{орг}$ и $C_{карб}$) с использованием иерархического кластерного анализа по методу (Ward, 1993). Было выделено три кластера, которые представлены в форме дендрограммы на рис. 6.

Кластер 1 включает в себя только один таксон – собирающий эврифаг-хищник изопода *Saduria sibirica*. В этом выражается отличие данного вида ракообразных от других групп организмов: максимальные содержания Mn и Cu, и повышенные – Cd, Co, Zn, Ag и As (табл. 3) в сочетании с повышенным содержанием $C_{орг}$ (31.9 %, табл. 4). В кластер 2 объединяются мягкие ткани двустворчатого моллюска *Portlandia arctica*, тело офиуры *Ophiocten sericeum* без желудка и тело голотурии *M. linkii* без кишечника. Отличительной чертой этих организмов от других является повышенное содержание $C_{орг}$ с максимальным значением (43.37 %) в мягких тканях

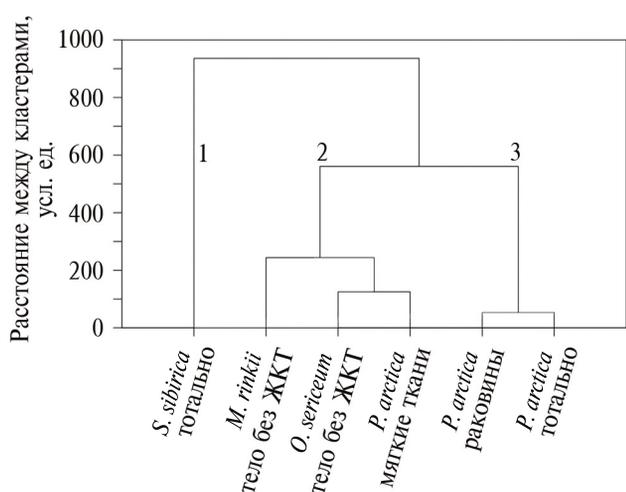


Рис. 6. Дендрограмма взаимосвязей между различными организмами и их тканями на основе кластерного анализа. ЖКТ – желудочно-кишечный тракт голотурии и офиуры.

P. arctica. Вторым отличием этой группы организмов являются максимально высокие концентрации тяжелых металлов Cd, Ni, Pb и Bi, в несколько раз превышающие таковые в других организмах. С другой стороны, содержания Mn и Ba понижены в мягких тканях данных организмов. В кластер 3 входят раковины и целые тела двустворок, а также тела без желудков офиур, которые характеризуются низким содержанием $C_{орг}$ (от 1.2 % до 5.9 %), но повышенным $C_{карб}$ (от 10.3 % до 11.8 %). Раковины двустворок и офиуры в значительной мере (85–98 %) состоят из карбоната кальция. Это соответствует основному вкладу карбонатных биоминералов в вариативность элементов, $C_{орг}$ и $C_{карб}$ в донных экосистемах. Минимальное из исследуемых проб бентоса содержание $C_{орг}$ в раковинах обуславливает низкие содержания в них тяжелых металлов Ag, Cd, Cr, Th, Zn, U и As. В свою очередь, раковины и тотальные пробы *P. arctica* отличаются высокими концентрациями Ba (21.25 мкг/г) и Tl (0.02 мкг/г).

Сопоставление группы элементов во вмещающих осадках и бентосных организмах различных таксономических категорий показало принципиально сходный характер распределения (рис. 7). Важным источником химических элементов в процессах аккумуляции бентосными организмами детритофагами служат осадки, в которых уровни концентраций почти всех исследованных элементов многократно выше (от 3 до 300 раз). Разница в концентрациях элементов может быть обусловлена различиями в механизмах и времени экспозиции донных осадков и живых организмов (у последних оно в десятки раз меньше), а также разными геохимическими свойствами элементов. Так, наибольшее превышение концентраций в осадках (100–300 раз) показывают литофильные элементы Ti, Cr, Ba и Pb, тогда как для эссенциальных элементов Ni, Co, V, Mn, Zn, Mo и потенциально-токсичного As различия существенно сокращаются (от 30 до 3 раз). Исключение составляет эссенциальная Cu с одинаковым содержанием в осадках и целом теле двустворчатого моллюска *P. arctica* (рис. 7а) и показывающая десятикратное превышение концентрации в организмах изопод относительно осадков (рис. 7б). Последнее, по-видимому, обусловлено биогеохимическим свойством эссенциальной меди эффективно связываться с аминополисахаридами в структуре хитозана, составляющего хитиновый панцирь (Ven-saha, Kara-Slimane, 2015), а также более высоким (по сравнению с другими таксонами) трофическим уровнем данного ракообразного – эврифага и хищника. При этом Mn, As и Zn пропорционально распределены между телом изоподы и осадками.

Тело офиуры *O. Sericeum* без желудка существенно (до 200 раз) обеднено всеми элементами, причем потенциально токсичный As показывает наименьшее

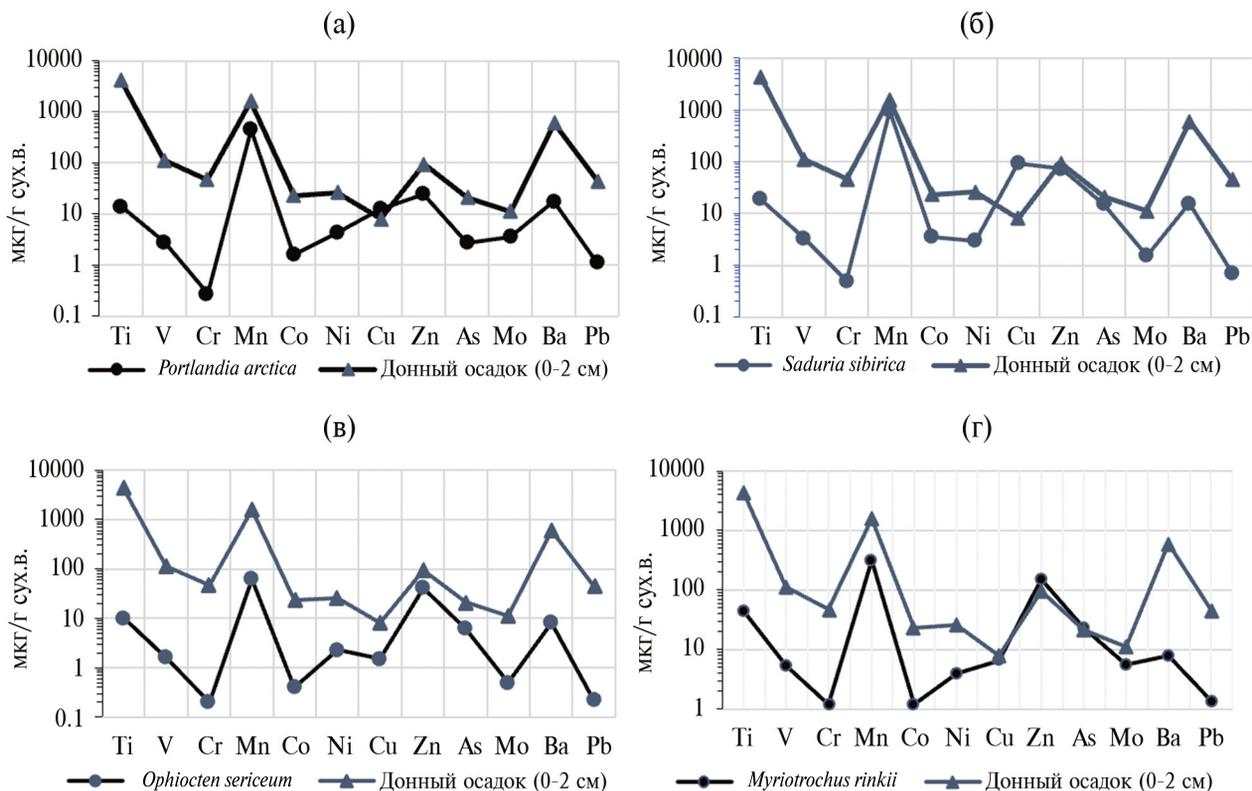


Рис. 7. Сопоставление распределения элементов в поверхностных осадках и донных организмах, включая целое тело двустворчатого моллюска *P. arctica* (а), целое тело изоподы *Saduria sibirica* (б), тело без желудков/кишечников офиуры *Ophiocten sericeum* (в) и голотурии *Myriotrochus rinkii* (г).

(3 раза) различие с осадками (рис. 7в). Аналогично изоподы, концентрации As, Cu, Zn в теле без кишечника голотурии *Myriotrochus rinkii* и осадках показывают одинаковый уровень (рис. 7 г).

Причиной повышенного по сравнению с другими элементами накопления As, Cu и Zn в организмах относительно осадков может служить биотический фактор – тип питания детритофагов и грунтоедов, т.е. поглощение органического и минерального детрита. Органический детрит в осадках содержит остатки зоопланктона с высокими содержаниями этих элементов, связанных с $C_{орг}$ (Леонова и др., 2006; Демина, Немировская, 2007; Лобус, 2016; Демина и др., 2019), что способствует увеличению биодоступности As, Cu и Zn. Остальные элементы находятся преимущественно в литогенной форме в терригенных осадках Карского, Белого и Баренцева морей (Демина и др., 2006; Будько и др., 2017), мало доступной для усвоения донными организмами. Аналогичную ситуацию повышенной аккумуляции Cu, Zn и As относительно осадков мы наблюдали для сестонофагов *Bivalvia Similipecten greenlandicus* и морских звезд *Asteroidea Stenodiscus crispatus* в местах высачивания метана в море Лаптевых (Demina et al., 2024).

В отличие от микроэлементов, содержание $C_{орг}$ в различных компонентах тел детритофагов и грунтоедов многократно выше (5–44.36 %, табл. 4), чем во вмещающих донных осадках (1.43 % в среднем). Наиболее высокое содержание $C_{орг}$ выявлено в мягких тканях двустворок, целых телах ракообразных и телах без кишечника голотурий – от 29.92 % до 44.36 %. В содержимом желудочно-кишечного тракта офиур и голотурий также обнаружены повышенное (в 4–6 раз) содержание $C_{орг}$ относительно осадков (рис. 8).

Аналогичную картину в соотношениях $C_{орг}$ мы наблюдали в донной экосистеме моря Лаптевых (Demina et al., 2024). Отсюда следует, что бентосные организмы служат одним из важных источников $C_{орг}$ для осадков, участвуя в биологической аккумуляции и потенциальном секвестрировании углерода. В то же время высокие концентрации $C_{карб}$ в раковинах двустворок и телах без желудков офиур (табл. 4) свидетельствуют об их кальцифицирующих свойствах и отражают их вклад в баланс карбонатного вещества в море.

Таким образом, функционирование бентосных сообществ влияет на трансформацию ОВ в донной

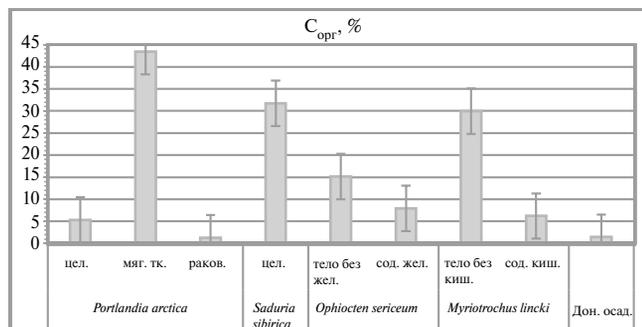


Рис. 8. Сопоставление концентраций $C_{\text{орг}}$ в целых телах и органах исследованных бентосных организмов с донными осадками. Цел. — тело целиком, мяг. тк. — мягкие ткани, раков. — раковины, тело без жел. — тело без желудка, сод. жел. — содержимое желудка, тело без киш. — тело без кишечника, сод. киш. — содержимое кишечника, дон. осад. — донные осадки.

экосистеме; в процессе метаболизма детритофаги и грунтоеды осуществляют биохимическую переработку осадков, обогащая содержимое своих кишечника органическим углеродом и возвращая его в осадки.

Количественную оценку биоаккумуляции химических элементов и $C_{\text{орг}}$ можно получить, используя биоаккумуляционный потенциал (БП) (Демина, Галкин, 2018), который характеризует главное свойство живого вещества — продуцирование биомассы. БП оценивает способность организмов аккумулировать элементы, исходя из их содержания в целом организме, умноженном на его биомассу ($\text{г}/\text{м}^2$ биотопа); он рассчитывается по формуле: $\text{БП} = C_{\text{элемент}} (\text{мкг}/\text{г}) \times \text{Биомасса} (\text{г}/\text{м}^2 \text{ биотопа})$. В наиболее благоприятных условиях мелководья Восточно-Сибирского моря двустворчатый моллюск *Portlandia arctica* абсолютно доминирует (Денисенко и др., 2010; Kokarev et al., 2021). Мы рассчитали БП этого доминирующего таксона с биомассой $58.4 \text{ г}/\text{м}^2$ на ст. 5598. Исходя из того, что в целом теле *P. arctica* содержится в среднем 5.98% $C_{\text{орг}}$ (табл. 4), получим $\text{БП} = 3.5 \text{ г } C_{\text{орг}}/\text{м}^2$. Эта величина примерно в 8 раз больше, чем БП *P. arctica* ($0.44 \text{ г } C_{\text{орг}}/\text{м}^2$), обитающей на внешнем шельфа моря Лаптевых (Demina et al., 2024), что соответствует гораздо более низкой здесь биомассе портуландии при близком содержании $C_{\text{орг}}$ (6.22%). Будучи одним из важных источников ОВ в осадках, бентосные организмы влияют на связывание тяжелых металлов и сорбционные свойства осадков, увеличивая пропорцию биодоступных форм металлов в отложениях и придонной воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные микроэлементы демонстрируют разный характер биоаккумуляции в различных органах и тканях бентосных организмов не столько в зависимости от их биологической значимости, сколько от уровня содержания $C_{\text{орг}}$ в организмах. Это подтверждается тенденцией к возрастанию концентраций как эссенциальных, так и потенциально токсичных элементов в исследованных организмах при повышении в них концентраций $C_{\text{орг}}$, а также высоким значением K_d ($8-30$) в организмах двустворок. Об основной роли карбонатных раковин в накоплении Mn , Ba и Mo в *Bivalvia P. arctica* свидетельствуют наиболее низкие K_d (0.3) этих элементов и их обратная корреляция с $C_{\text{орг}}$. Влияние биотического фактора проявляется в преимущественном накоплении ряда микроэлементов в мягких тканях двустворчатых моллюсков, а также в телах без кишечника *Myriotrochus rinkii*, обогащенных $C_{\text{орг}}$ (в среднем 43% и 31% соответственно). Высокие концентрации $C_{\text{орг}}$ в мягких тканях портуландий и голотурий, указывают на значительную роль этих организмов в углеродном балансе в донной экосистеме. С другой стороны, преобладание по массе биоминерала CaCO_3 ($76-85\%$) в составе целого тела портуландий и целого тела офиуры *Ophiocten sericeum* связано с кальцифицирующими свойствами этих организмов, которые пополняют запас карбоната кальция в донных осадках.

Повышению биодоступности микроэлементов для детритофагов и грунтоедов способствует увеличение содержания $C_{\text{орг}}$ и алеврито-пелитовой фракции во вмещающих осадках. Это продемонстрировано заметным возрастанием концентрации большинства микроэлементов как эссенциальных, так и потенциально токсичных (Mn , Co , Ni , As , Cd , Mo , Tl , Pb , Bi , V и U) в целом теле ракообразного изоподы *Saduria spp.* в северной части Индигирского разреза. В данном случае такое возрастание очевидно обусловлено сочетанием таких биотических факторов как более высокий трофический уровень эврифага-хищника изоподы *Saduria sibirica* и высокое содержание $C_{\text{орг}}$ в его теле, позволивших выделить изоподу в отдельный кластер, включающий в себя только этот таксон.

Терригенные осадки, вмещающие бентосные организмы, обеднены относительно верхней части континентальной коры всеми микроэлементами, кроме As , Mo и в меньшей степени Mn ($\text{EF } 20, 5$ и 2 соответственно). Взаимодействие между разными компонентами донной экосистемы выражается в сходном характере распределения группы элементов в организмах разных таксономических категорий и вмещающих осадках. Различия в механизмах и времени накопления элементов и их разные биогеохимические свойства обуславливают

многократное превышение их содержаний в донных осадках по сравнению с живыми организмами. Для литогенных элементов оно составляет 100–300 раз, для ряда эссенциальных элементов (Ni, Co, V, Mn, Zn, Mo) и потенциально-токсичного As от 30 до 3 раз, тогда как эссенциальная Si достигает десятикратного превышения содержания в организмах изопод относительно осадков.

В отличие от микроэлементов, которые поступают в организмы из компонентов придонной экосистемы, организмы сами служат одним из важных источников ОВ для осадков. Содержания $C_{орг}$ в различных компонентах тел детритофагов и грунтоедов (кроме карбонатных раковин двустворок и тел офиур) многократно превышают (от 3 до 30 раз) таковое во вмещающих осадках (1.43 % в среднем). Следует отметить, что, наряду с отмеченными выше мягкими тканями двустворки, тотальными пробами ракообразных и телах без кишечника голотурий, содержимое желудочно-кишечного тракта офиур и голотурий также обогащено (в 4–6 раз) органическим углеродом относительно осадков. Важная седиментологическая функция организмов-детритофагов и грунтоедов заключается в продуцировании ОВ, биохимической переработке осадков, обогащении органическим углеродом продуктов метаболизма и возвращении их в осадки. Распределение органического углерода в организмах и осадках влияет на биогеохимический цикл определенной группы микроэлементов. Таким образом, полученные впервые сравнительные данные по содержанию $C_{орг}$ и микроэлементов в компонентах донной экосистемы Восточно-Сибирского моря служат количественной иллюстрацией взаимодействия макрофауны с донными осадками.

Авторы благодарят капитана и команду НИС “Академик Мстислав Келдыш” за помощь при отборе материала, Д.Г. Борисова за гранулометрический анализ, Д.Ф. Будько за кластерный анализ и А.А. Удалова за консультацию по биомассе бентосных организмов. Особую благодарность мы выражаем рецензентам и научному редактору статьи В.Ю. Русакову.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства образования и науки РФ (тема № FMWE-2024-0020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Будько Д.Ф., Демина Л.Л., Лисицын А.П., Кравчишина М.Д., Политова Н.В. (2017) Формы нахождения тяжелых металлов в современных донных осадках Белого и Баренцева морей. *ДАН*. **474** (1), 93–98. DOI: 10.7868/S0869565217130187.

Ветров А.А., Семилетов И.П., Дударев О.В., Пересыпкин В.И., Чаркин А.Н. (2008) Исследование

состава и генезиса органического вещества донных осадков Восточно-Сибирского моря. *Геохимия*. (2), 183–195.

Vetrov A.A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Peresyppkin V.I., Charkin A.N. (2008). Composition and genesis of the organic matter in the bottom sediments of the East Siberian Sea. *Geochem. Int.* **46** (2), 156–167.

Виноградова А.А., Котова Е.И. (2019) Загрязнение северных морей России тяжелыми металлами: поток из атмосферы и речной сток. *Геофизические процессы и биосфера*. **18** (1), 22–32. doi.org/10.21455/GPB2019.1-3

Демидов А.Б., Гагарин В.И. (2019) Первичная продукция и условия окружающей среды осенью в Восточно-Сибирском море. *ДАН*. **487**, 1006–1011.

Демина Л.Л., Галкин С.В. (2018) Биоаккумуляция микроэлементов в организмах донных биоценозов окислительных и восстановительных обстановок океана: сходство и различие. *Геохимия*. (6), 572–585. DOI: 10.7868/S0016752518060067.

Demina L.L., Galkin S.V. (2018) Bioaccumulation of Trace Elements in Organisms of Benthic Biocenoses in Oceanic Oxidized and Reduced Environments: Similarities and Differences. *Geochem. Int.* **56** (6), 566–578.

Демина Л.Л., Левитан М.А., Политова Н.В. (2006) О формах нахождения некоторых тяжелых металлов в донных осадках эстуарных зон рек Оби и Енисея (Карское море). *Геохимия*. (2), 212–226.

Demina L.L., Levitan M.A., Politova N.V. (2006) Speciation of some heavy metals in bottom sediments of the Ob and Yenisei estuarine zones. *Geochem. Int.* 2006, 44 (2), 182–195.

Демина Л.Л., Немировская И.А. (2007) Пространственное распределение микроэлементов в сестоне Белого моря. *Океанология*. **47** (3), 390–402.

Демина Л.Л., Соломатина А.С., Абызова Г.А. (2019) Тяжелые металлы в зоопланктонных организмах Баренцева моря. *Океанологические исследования*. **47** (4), 62–75.

Денисенко С.Г., Сиренко Б.И., Гагаев С.Ю., Петряшов В.В. (2010) Донные сообщества: структура и пространственное распределение в Восточно-Сибирском море на глубинах свыше 10 м. *Исследование морской фауны*. Санкт-Петербург, 130–143.

Левитан М.А. (2015) Скорости седиментации отложений последних пяти морских изотопных стадий в Северном Ледовитом океане. *Океанология*. **55** (3), 470–479.

Леонова Г.А., Бобров В.А., Шевченко В.П., Прудковский А.А. (2006) Сравнительный анализ микроэлементного состава сестона и донных осадков Белого моря. *ДАН*. **406** (4), 516–520.

Лисицын А.П. (1994) Ледовая седиментация в Мировом океане. М.: Наука, 450 с.

Лисицын А.П. (1983) Основные понятия биогеохимии океана. Биогеохимия океана. М.: Наука, 9–31.

Лобус Н.В. (2016) Элементный состав зоопланктона Карского моря и заливов восточного побережья Новой Земли. *Океанология*. **56** (6), 890–900.

Мирошников А.Ю., Флинт М.В., Асадулин Э.Э., Кравчишина М.Д., Лукша В.Б., Усачева А.А., Рябчук Д.Б., Комаров Вл. Б. (2020) Экологическое состояние

- и минералого-геохимические характеристики донных осадков Восточно-Сибирского моря. *Океанология*. **60** (4), 595–610.
- Павлидис Ю.А., Ионин А.С., Щербаков Ф.А. и др. (1998) Арктический шельф. Позднечетвертичная история как основа прогноза развития. М.: ГЕОС, 187 с.
- Романкевич Е.А., Ветров А.А. (2001) Цикл углерода в Арктических морях России. М.: Наука, 302 с.
- Флинт М.В., Поярков С.Г., Римский-Корсаков Н.А., Мирошников А.Ю. (2019) Экосистемы морей Сибирской Арктики – 2018 (72 рейс научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш”). *Океанология*. **59** (3), 506–509.
- Христофорова Н.К., Кавун В.Ю., Латыпов Ю.Ю., Тиен Д.Д., Журавель Е.В., Туян Н.Х. (2007). Тяжелые металлы в массовых видах двустворчатых моллюсков в бухте Ха-Лонг (Южно-Китайское море, Вьетнам). *Океанология*. **47**(5), 685–690. <https://doi.org/10.1134/s0001437007050116>
- Шевченко В.П., Виноградова А.А., Лисицын А.П., Новигатский А.Н., Горюнова Н.В. (2009) Атмосферные аэрозоли как источник осадочного вещества и загрязнений в Северном Ледовитом океане // *Система моря Лаптевых и прилегающих морей Арктики. Современное состояние и история развития*. М.: Изд-во Московского ун-та, 150–172.
- Algeo T.J., Tribouillard N. (2009) Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. *Chem. Geol.* **268**, 211–225.
- Bensaha S., Kara-Slimane S. (2015) Biosorption of heavy metals by chitin and chitosan. *Der. Pharma Chemica*. **7**(5), 54–63.
- Anderson L.G., Bjork I., Jutterström S., Pipko I., Shakhova N., Semiletov I., Wählström I. (2011) East Siberian Sea, an Arctic region of very high biogeochemical activity. *Biogeosciences*. **8** (6), 1745–1754.
- Blackmore G., Morton B. (2002) The influence of diet on comparative trace metal cadmium, copper and zink accumulation in *Thais calvigera* (Gastropoda: Muricidae) preying on intertidal barnacles or mussels. *Mar. Pollut. Bull.* (44), 870–876.
- Boguta P., Skic K., Baran A., Szara-Bak M. (2022) The influence of the physicochemical properties of sediment on the content and ecotoxicity of trace elements in bottom sediments. *Chemosphere*. (287), 132–366.
- Brown M.T., Depledge M. H. (1998) Determinants of trace metal concentrations in marine organisms. Metal metabolism in aquatic environments. London: Chapman and Hall, 185–217.
- Budko D.F., Demina L.L., Travkina A.V., Starodymova D.P., Alekseeva T.N. (2022) The Features of Distribution of Chemical Elements, including Heavy Metals and Cs-137, in Surface Sediments of the Barents, Kara, Laptev and East Siberian Seas. *Minerals*. **12** (328). doi.org/10.3390/min12030328.
- Bruland K.W., Lohan M.C. (2004) Controls of trace metals in sea water. *The Oceans and Marine Geochemistry* (in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier: Amsterdam. **6**, 23–47.
- Demina L.L., Galkin S.V. (2018) Ecology of the bottom fauna and bioaccumulation of trace metals along the Lena River – Laptev Sea transect. *Environ. Earth Sci.* **77**(2), 43–55. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7231-y>.
- Demina L.L., Galkin S.V., Solomatina A.S. (2024) Bioaccumulation of chemical elements and organic carbon in macrozoobenthic organisms of the Laptev Sea. *Oceanology*. **64** (1), 9–26.
- Demina L.L., Galkin S.V., Krylova E.M., Polonik N.S., Budko D.F., Solomatina A.S. (2022) Trace metal biogeochemistry in methane seeps on the Koryak slope of the Bering Sea. *Deep-Sea Res. II*. **206**, Article 105219. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2022.105219>.
- Demina L.L., Galkin S.V., Solomatina A.S. (2024) Bioaccumulation of chemical elements and organic Carbon in Macrozoobenthic Organisms of the Laptev Sea. *Oceanology*. **1**, 9–26.
- Du Laing G. (2009) Trace metal behavior in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Sci. Total Environ.* **407**, 3972–3985.
- Fisher N.S., Reinfelder J.R. (1995) The trophic transfer of metals in marine systems // *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. New York: Wiley, 363–406.
- Gao L., R. Li, Z. Liang, Q. Wu, Z. Yang, M. Li, J. Chen, L. Hou. (2021). Mobilization mechanisms and toxicity risk of sediment trace metals (Cu, Zn, Ni, and Pb) based on diffusive gradients in thin films: a case study in the Xizhi River basin, South China. *J. Hazard. Mater.* **410** (15), Article 124590.
- Gordeev V.V., Pokrovsky O.S., Zhulidov A.V., Filippov A.S., Gurtovaya T.Y., Holmes R.M., Kosmenko L.S., McClelland J.W., Peterson B.J., Tank S.E. (2024) Dissolved Major and Trace Elements in the Largest Eurasian Arctic Rivers: Ob, Yenisey, Lena, and Kolyma. *Water*. **16**, 316–343. <https://doi.org/10.3390/w16020316>
- Grebmeier J.M., Cooper L.W., Feder H.M., Sirenko B.I. (2006) Ecosystem dynamics of the Pacific -influenced Northern Bering and Chukchi Seas in the Amerasian Arctic. *Progr. Oceanogr.* **77**, 331–361.
- Jones B., Manning D. (1994). Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.* **111**, (1–4), 111–129. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90085X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90085X)
- Karaseva N.P., Rimskaya-Korsakova N.N., Ekimova I.A., Kokarev V.N., Simakov M.I., Gantsevich M.M., Malakhov V.V. (2021) The First Discovery of Pogonophora (Annelida, Siboglinidae) in the East Siberian Sea Coincides with the Areas of Methane Seeps. *Dokl. Biol. Sci.* **501**, 187–191.
- Kokarev V.N., Vedenin A.A., Polukhin A.A., Basin A.B. (2021) Taxonomic and functional patterns of macrobenthic communities on a high Arctic shelf: A case study from the East Siberian Sea. *J. Sea Res.* **174**. 102078. doi.org/10.1016/j.seares.102078.
- Langston W.J., Spencer S.K. (1995) Biological factors involved in metal concentrations observed in aquatic organisms. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. New York: Wiley, 407–478.
- Morel F.M.M., Price N.M. (2003) The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science*. **300**, 944–947.
- Páez-Osuna F., Osuna-Martínez C.C. (2015). Bioavailability of Cadmium, Copper, Mercury, Lead, and Zinc in Subtropical Coastal Lagoons from the Southeast Gulf of California Using Mangrove Oysters (*Crassostrea corteziensis* and *Crassostrea palmula*). *Arch. Environ. Contamin. Toxicol.* **68** (2), 305–316. <https://doi.org/10.1007/s00244-014-0118-3>

- Rainbow P.S. (2007) Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity. *Environ. Intern.* **33**, 576–582.
- Rainbow P.S., Liu F., Wang W.X. (2015). Metal accumulation and toxicity: The critical accumulated concentration of metabolically available zinc in an oyster model. *Aquatic Toxicology*. **162**, 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.03.007>
- Rudnick R.L., Gao S. (2003) Composition of the continental crust. In *Treatise on Geochemistry*. (Eds Holland, H.D., Turekian, K.K.). Elsevier Pergamon: Amsterdam, The Netherlands, 1–64.
- Salomons W., Forstner U. (1984) *Metals in the Hydrocycle*. Berlin/Heidelberg: Springer. 349 pp.
- Sattarova V., Aksentov K., Astakhov A., Shi X., Hu L., Alatortsev A., Mariash A., Yaroshchuk E. (2021) Trace metals in surface sediments from the Laptev and East Siberian Seas: Levels, enrichment, contamination assessment, and sources. *Mar. Pollut. Bull.* **173**. 112997. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112997>
- Semiletov I., Dudarev O., Luchin V., Charkin A., Shin K.H., Tanaka N. (2005) The East Siberian Sea as a transition zone between Pacific-derived waters and Arctic shelf waters. *Geophys. Res. Lett.* **32**, L10614.
- Semiletov I. P., Shakhova N. E., Sergienko V. I., Pipko I. I., Dudarev O. V. (2012) On carbon transport and fate in the East Siberian Arctic land–shelf–atmosphere system. *Environ. Res. Lett.* **7** (1), 15201. doi: 10.1088/1748-9326/7/1/015201.
- Semiletov I., Pipko I., Gustafsson O., Anderson L.G., Sergienko V., Pugach S., Andersson A. (2016) Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon. *Nat. Geosci.* **9** (5), 361–365.
- Shakhova N., Semiletov I., Chuvilin E. (2019) Understanding the permafrost–hydrate system and associated methane releases in the East Siberian Arctic shelf. *Geosciences*. **9** (6), 251 doi: 10.3390/geosciences9060251.
- Shevchenko V.P., Vinogradova A. A. , Lisitsyn A. P. , Novigatskii A.N., Goryunova N. V. (2009) Atmospheric aerosols as a source of sediment and pollution in the Arctic Ocean. In *The system of the Laptev Sea and adjacent Arctic seas. Current state and history of development*. Moscow: Lomonosov State University, 150–172.
- Tessier A., P.G.C. Campbell. (1987) Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability *Hydrobiologia*. **149**, 43–52.
- Tribovillard N.P. (2020) Arsenic in marine sediments: how robust a redox proxy? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. **550** (5):109745. DOI:10.1016/j.palaeo.2020.109745.
- Vetrov A.A., Romankevich E.A. (2004) *Carbon Cycle in the Russian Arctic Seas*. Berlin: Springer, 331 pp.
- Ward J.H. (1993) Hierarchical grouping to optimize an objective function. *J. Amer. Statist. Assoc.* **58**, 236–244.
- Yulin A.V., Charitonov M.V., Pavlova E.A., Ivanov V.V. (2018). Seasonal and interannual changes of ice massifs in east Siberian Sea. *Arct. Antarct. Res.* **64** (3), 229–240.
- Zauke G.P., Schmalenbach I. (2005) Heavy metals in zooplankton and decapod crustaceans from the Barents Sea // *Scie. Total Environ.* **359** (1), 283–294. DOI:10.1016/j.scitotenv.2005.09.002.

TRACE ELEMENTS AND ORGANIC CARBON IN BENTHIC ORGANISMS AND BOTTOM SEDIMENTS OF THE EAST-SIBERIAN SEA

L. L. Demina^{a, *}, S. V. Galkin^{a, **}, A. S. Solomatina^{a, ***}

^a*Shirshov Oceanology Institute, Russian Academy of Sciences, Nakhimovskii prospect, 36, Moscow, 117997 Russian Federation*

^{*}*e-mail: l_demina@mail.ru*

^{**}*e-mail: galkin@ocean.ru*

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

Received April 02, 2024; revised June 29, 2024; accepted July 09, 2024

The first data on the concentrations of a number of trace elements and carbon (organic and carbonate) in the components of the bottom ecosystem of the East Siberian Sea have been obtained. The distribution of a large group of trace elements (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Mo, Ag, Ba, Tl, Pb, Bi, Th and U) in mass taxa of benthic organisms, including Bivalvia *Portlandia arctica*; Crustacea: Isopoda (*Saduria sibirica*, *Saduria sabini*), echinoderms Ophiuroidea *Ophiocten sericeum* and Holothuroidea *Myriotrochus rinkii* was studied. The lithological and geochemical characteristics of the enclosing bottom sediments, primarily the sorghum content and the granulometric composition, reflect the influence of abiotic factors. The biotic factor is associated with the geochemical properties of trace elements, the level of organic carbon in organisms, and their type of nutrition. For the first time, a comparative assessment of the levels of organic carbon accumulation in mass taxa and host bottom sediments was made, and an important sedimentological function of deposit feeders organisms was shown.

Keywords: benthic ecosystem, macrofauna, bioaccumulation, trace elements, organic carbon, East Siberian Sea

УДК 556.5;551.588

СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА КОНЦЕНТРАЦИЙ CH_4 И CO_2 ВО ВНУТРИБОЛОТНОМ ОЗЕРЕ СЕВЕРНОЕ

© 2024 г. С. Д. Прасолов^{а,*}, С. А. Забелина^а, С. И. Климов^а, А. В. Чупаков^а, Г. Н. Лосюк^а

^аФедеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаврова УрО РАН,
Никольский пр-кт, 20, Архангельск, 163020 Россия

*e-mail: sergeyprasolov1@gmail.com

Поступила в редакцию 31.10.2023 г.

После доработки 14.05.2024 г.

Принята к публикации 10.06.2024 г.

Болотные и озерные экосистемы бореального пояса признаются важными звеньями глобального биогеохимического цикла углерода, в то же время, многие аспекты динамики газового режима внутриболотных озер остаются малоизученными. В работе представлены результаты изучения сезонной динамики концентраций растворенных CH_4 и CO_2 в водной толще внутриболотного озера, расположенного в грядово-озерковом комплексе Иласского болотного массива – типичного представителя верховых болот северной тайги Северо-запада России. Выполнен анализ сезонного вертикального распределения парниковых газов в водной толще; динамики поверхностных концентраций с увеличенным временным разрешением; рассмотрены причины и закономерности их изменчивости, в том числе во взаимосвязи с характеристиками донных отложений. Концентрации CH_4 и CO_2 в водной толще в течение года изменяются в широких диапазонах: от 4 до 652 мкг/л и от 0.19 до 19 мг/л соответственно. Концентрации CH_4 в поверхностном горизонте находятся примерно на одном уровне с мая по август, при этом измеренные в воде значения (5.9–11 мкг/л) более чем стократно превышают равновесные с атмосферой концентрации (0.04–0.05 мкг/л), что указывает на поток метана в атмосферу. Концентрации CO_2 снижаются в течение всего периода открытой воды и к концу августа становятся ниже равновесных с атмосферой, что свидетельствует об изменении направления потока и поглощении CO_2 из атмосферы. Результаты показали, что в зависимости от сезона внутриболотное озеро может выступать не только в роли источника, но и в роли поглотителя атмосферного углерода, 90–99 % которого, согласно литературным данным, составляет CO_2 .

Ключевые слова: парниковые газы, внутриболотное озеро, метан, углекислый газ, Архангельская область

DOI: 10.31857/S0016752524100057, **EDN:** ILXNFR

ВВЕДЕНИЕ

Важную роль в регуляции теплового баланса Земли играют парниковые газы (ПГ), входящие в состав атмосферы, такие как метан (CH_4) и углекислый газ (CO_2). За последние 150 лет их концентрации в атмосфере почти удвоились (Forster et al., 2021) и к 2019 году достигли, соответственно, 1866 ppb и 410 ppm, а рост относительно 2011 года составил 3.5 и 5.0 % (Gulev et al., 2021). По разным оценкам, потенциал глобального потепления метана в 20-летний период (количество тепла, поглощаемое массой газа за единицу времени, выражаемое как множитель количества тепла, поглощенного CO_2 за то же время и такой же массой) может достигать 80 (Forster et al., 2021).

Болотные экосистемы играют важную роль в регуляции климата, выступая как источниками, так и поглотителями парниковых газов (Глаголев, 2010; Глаголев и др., 2010; Кривенок и др., 2014;

Романовская, 2023; Jammert et al., 2017). Наиболее исследованными в контексте изучения ПГ на территории России являются болотные экосистемы Западной Сибири (Глаголев, 2010; Голубятников, Казанцев, 2013; Dean et al., 2020; Karlsson et al., 2021), в то время как на Европейском Севере существуют лишь единичные исследования (Федоров и др., 2008; Magushchak et al., 2013). Согласно оценкам, болотные экосистемы России являются источниками эмиссии 731989.3 Гг CO_2 -экв. метана в атмосферу и поглощают 860125.3 Гг CO_2 -экв. углекислого газа (Романовская, 2023). Однако, необходимо отметить, что приведенные оценки характеризуются высокой степенью неопределенности – до 200 %. Количественные аспекты динамики газового режима внутриболотных озер, в частности, вертикальное распределение и сезонная изменчивость концентраций ПГ, остаются недостаточно изученными. Исследования внутриболотных озер Сибири (Глаголев и др., 2010а; Да-

выдов и др., 2022) показывают перенасыщение вод озер CH₄ и CO₂ и наличие их потока в атмосферу (средние значения потока: до 177.6 мг/м² в сутки для CH₄ и 3.3 г/м² в сутки для CO₂). В работе (Давыдов и др., 2022) отмечена значительная постоянная эмиссия CO₂ и CH₄ с поверхности болотных озер в июне–сентябре, измеренная с помощью плавающих камер. Отмечается преобладание пузырькового выхода ПГ из донных отложений над диффузионным потоком, особо заметное для потоков метана и менее значимое для углекислого газа. Глаголев с соавторами приводит значения потока метана из внутриболотных озер тундры Западной Сибири в августе: 0.01–4.27 мгС/м² час (Глаголев и др., 2010а). Однако в некоторых случаях (Repo et al., 2007) отмечается поглощение углекислого газа из атмосферы в летний период (0.07 г/м² в сутки).

Озерные экосистемы бореального пояса считаются важным звеном биогеохимического цикла углерода и вносят существенный вклад в эмиссию ПГ в атмосферу. Особую роль в этом процессе играют малые водоемы, так как скорость протекания биогеохимических процессов в них непропорционально высока (Downing, 2010). Несмотря на важность в биогеохимических циклах, существующая информация о малых внутриболотных водоемах является значительно более скудной, в сравнении с более изученными крупными озерами других ландшафтов. В то же время, вклад озер площадью менее 0.001 км² в глобальную эмиссию углерода из мировой озерной сети оценивается в 15 % выбросов CO₂ и до 37 % выбросов CH₄ (Holgerson, Raymond, 2016; Rosentreter et al., 2021).

Целью данной работы было изучение сезонной изменчивости концентраций CH₄ и CO₂ во внутриболотных водоемах Иласского болотного массива (Архангельская область), на примере небольшого озера Северное.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Характеристика объекта исследования

Иласский болотный массив, площадью 88.95 км², расположен в 20 км южнее Архангельска и в 50 км от вершины Двинского залива Белого моря (рис. 1), является характерным для зоны олиготрофных верховых болот. Основные торфообразующие растения Иласского болота – сфагновые мхи. Господствующим микроландшафтом является грядово-озерковый комплекс площадью 24.36 км², представленный озерками глубиной до 2 метров, чередующимися с торфяными грядами. На многочисленных мелких озерках приходится до 50 % площади комплекса. Кроме них, в гидрографическую сеть Иласского болотного массива входит ряд бо-



Рис. 1. Карта-схема озера Северное. Местоположение точки отбора проб отмечено звездой.

лее крупных первичных озер, площадью до 1.8 км² (Жила, Алюшкинская, 1972).

Объектом исследования являлось типичное внутриболотное оз. Северное (64°20'N, 40°36'E), расположенное в грядово-озерковом комплексе. Объект был классифицирован по различным морфометрическим и термическим показателям, описанным в (Потахин, 2006). По площади зеркала (0.013 км²) водоем относится к озеркам, имеет вытянутую форму длиной 270 м и шириной 70 м и максимальную глубину до 2.5 м. По показателю относительной глубины (отношение средней глубины к кубическому корню из площади зеркала) является глубоким, а по показателю открытости (отношение площади к средней глубине) слабо открытым. Озеро характеризуется ультрапресной водой с удельной электропроводностью 18–40 мкСм/см, низкими значениями рН (3.9–4.8) и низкой прозрачностью по диску Секки (≤ 2 м). Тип летней стратификации – эпитептермический.

Выбор местоположения точки пробоотбора обусловлен сочетанием ряда факторов: точка отражает максимальные глубины в водоеме, удалена от островов в центральной части озера. К выбранной оконечности озера оборудована тропа гидропоста Северного УГМС, что обеспечивает удобство подхода и доступность в периоды межсезонья.

Методы исследования

Отбор проб воды по всему профилю водной толщи проводился 18 марта, 20 мая, 23 августа и 10 ноября 2022 г. Пробы воды для определения концентраций CH₄ и CO₂ с поверхностного (0–1 м) горизонта отбирались с помощью закрепленных на шесте 160-мл шприцев, а с нижележащих – горизонтальным батометром. Разница между парал-

лельными отборами обоими способами, а также разница между параллельными отборами с одной глубины не превышали инструментальную погрешность метода определения концентраций.

Отбор проводился в соответствии с методикой, описанной в (Zabelina et al., 2021) в 60-мл флаконы, которые закрывались без пузырьков воздуха резиновыми пробками с алюминиевыми крышками и немедленно фиксировались добавлением 0.2 мл насыщенного раствора HgCl_2 . Одновременно измерялась температура воды и концентрация растворенного кислорода (зонд-оксиметр WTW Oxi 330i с датчиком CellOx 325), электропроводность (кондуктометр WTW 3110 с ячейкой TetraCon325), и pH поверхностного слоя воды (pH-метр WTW ProfLine 3110).

Дополнительно проводился пробоотбор в поверхностном слое воды (0.15 м) в июне и июле и в подледном горизонте (ближайший к нижней кромке льда слой воды, на глубине ~ 0.5 м) в апреле и декабре. В марте, апреле и декабре отбор проб проводился со льда (общая толщина льда 57, 52 и 25 см соответственно); пробоотбор в ноябре совпал с началом установления устойчивого ледового покрова (толщина льда 1–2 см). В июле 2023 г. проводился отбор донных отложений с помощью ударной прямоточной грунтовой трубки, для определения содержания (% от массы сухого вещества) общего и органического азота ($N_{\text{общ}}$ и $N_{\text{орг}}$) и углерода ($C_{\text{общ}}$ и $C_{\text{орг}}$). Отобранная колонка разделена на горизонты 0–5, 5–10 и 10–12 см.

Концентрации ПГ в пробах определялись в лабораторных условиях на газовом хроматографе “Хроматэк–Кристалл 5000” с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Хроматограф оснащен стальной колонкой длиной 2 м и внутренним диаметром 2 мм и предколонкой длиной 1 м, наполненными сорбентом Hayesep Q 80/100. Для определения концентраций CO_2 хроматограф оснащен метанатором. Для создания газовой фазы в пробах и в качестве газа-носителя использовался азот, расход газа-носителя – 10 мл/мин. Температура порта ввода, колонок и ПИД составляла, соответственно, 160, 50 и 170 °С. Каждый образец определялся в двух-трехкратной повторности, погрешность между повторностями не превышала 3–5 %. После каждых 10 образцов проводилась калибровка, с использованием поверочной газовой смеси (14.5 ppm CH_4 и 990 ppm CO_2) Для расчета концентраций ПГ в жидкой фазе использовалась удельная растворимость (Yamamoto et al., 1976; Weiss, 1974). Дополнительно, для первичной оценки направления потока ПГ между озером и атмосферой были рассчитаны равновесные с атмосферой концентрации (Lammers, Suess, 1994; Weiss, 1974).

Определение массовой доли общего и органического углерода и азота проводилось с использованием анализатора элементного состава Euro Vector EA3000. Диапазон измерения массовой доли каждого элемента составляет от 0.01 до 100 %. Среднее квадратичное отклонение случайной составляющей погрешности измерений, массовая доля: C – 0.3; N – 0.1 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метеорологические и гидрологические условия в период исследования

Характеристика погодных условий района исследования дается по метеостанции М-2 Холмогоры. Температурный режим зимой 2021–2022 гг. соответствовал климатической норме за период 1991–2020 гг.; весной и осенью 2022 г. температурные условия также были близки к норме. Лето, в свою очередь, было теплым, а среднемесячное значение температуры воздуха в августе составило 17.7 °С, что превысило максимум за 30-тилетний период, и соответствовало температурным условиям июля. Теплое лето обусловило задержку начала осеннего выхолаживания и сохранение летней стратификации вод в течение августа.

Устойчивые переходы через температуры воздуха 0, 4 и 10 °С весной произошли соответственно 6 апреля, 6 и 28 мая; осенью переходы через 0 и 4 °С произошли 18 октября и 1 ноября. Сход устойчивого ледового покрова весной произошел в первой декаде мая, становление осенью – в первой декаде ноября.

В марте отмечалась резкая обратная температурная стратификация вод до дна (рис. 2а). Температура росла от 0.2 °С в подледном горизонте, до 3.8 °С в придонном. Вода была слабо насыщена кислородом: его концентрация в подледном горизонте составляла 8.8 мг/л, насыщенность 61 %. С глубиной концентрация кислорода снижалась до 1 мг/л в придонном горизонте; оксиклин находился на глубине ~ 1 м (рис. 2б).

В мае на момент отбора проб происходило конвективное перемешивание вод вследствие наступившего похолодания: днем температура воздуха составляла 3.9 °С, что привело к гомотермии вод озера при температуре 8.6 °С и гомооксигении при содержании 11.3 мг/л. Во второй половине лета температура верхнего слоя воды превысила 20 °С, на глубине ~ 1.5 м отмечался термоклин. Там же отмечался и оксиклин: содержание кислорода в эпилимнионе составляло 9.7–9.4 мг/л, а в придонном горизонте уменьшалось до 4.3 мг/л. В период предзимья произошло перемешивание вод до дна и началось формирование обратной температурной стратификации вод. Температура воды

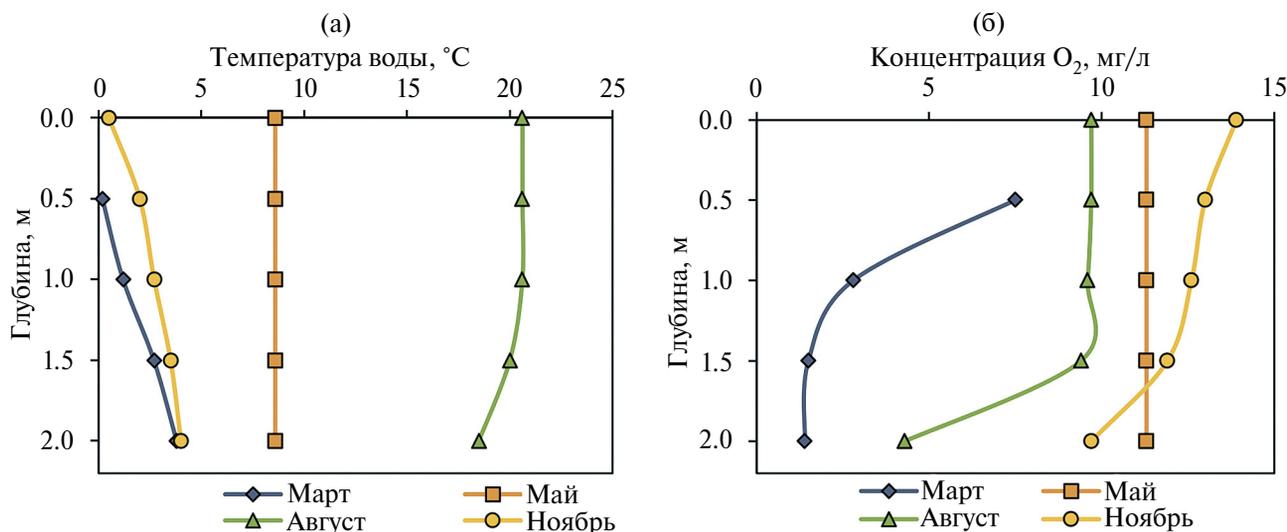


Рис. 2. Вертикальное распределение (а) – температуры воды и (б) – растворенного кислорода в разные сезоны года.

на поверхности, вследствие выхолаживания, опустилась до 0.5 °С, а у дна составляла 4.0 °С. Концентрации растворенного кислорода составляли 13.9 мг/л у поверхности и 9.7 мг/л у дна, с оксиглином на глубине 1.5 м.

Донные осадки

Донные отложения озера Северное представляют собой полуразложившийся торф с растительными остатками, бурого цвета в верхнем слое и буро-оранжевого в нижней части колонки. Необходимо отметить, что говорить о донных отложениях в классическом понимании этого термина для данных водных объектов не совсем корректно. Озерки грядово-озеркового комплекса сформированы в теле торфяной залежи и на их дне залегает торф окружающего болотного массива, а низкая продуктивность подобных экосистем (дистрофные озера) не приводит к образованию достаточного седиментационного потока. Как следствие, свойства донных отложений подобных водоемов будут определяться в большей степени особенностями окружающего торфяника.

Верхний слой отложений (0–5) см очень сильно обводнен, состоит из мелких частиц, неоформлен. В горизонте 5–10 см присутствуют неразложившиеся остатки сфагнума, сосновая хвоя; в нижней части колонки (10–12 см) отмечается большое количество неразложившихся растительных остатков, фрагментов травы, веточек длиной ~ 1 см. Влажность отложений (массовая доля воды в пробе) высокая, с глубиной незначительно снижается и находится в пределах 99–96 %.

В донных отложениях с глубиной наблюдается небольшое повышение содержания углерода: $C_{\text{общ}}$ повышается с 44.2 до 48.3 % и $C_{\text{орг}}$ с 39.5 до 44.1 %, при этом, как видно, $C_{\text{орг}}$ составляет основную массу углерода донных отложений, (до 91 % от $C_{\text{общ}}$), что свидетельствует о низкой степени разложения поступающего в донные отложения органического вещества. Эти результаты закономерны – минерализация органического вещества происходит медленно (что характерно для торфяников) и интенсивнее в верхней части донных отложений. По имеющимся литературным данным, содержание общего углерода в верхнем слое торфа Иласского болота оценивается в 44.7–47.6 %, а азота в 0.93–1.79 % (Селянина и др., 2017; Zubov et al., 2022). Таким образом, содержание общего углерода в донных отложениях озера согласуется с верхним горизонтом торфа и в два раза превышает известные значения для других озер Архангельской области (Вахрамеева, Кокрятская, 2019), в то время как общего азота в верхних горизонтах донных отложений озера обнаруживается больше, что, вероятно, связано с образованием автохтонного органического вещества в водной толще и оседанием его на дно. Массовая доля азота в отложениях озера Северное с глубиной снижается: $N_{\text{общ}}$ от 2.7 до 1.7 % и $N_{\text{орг}}$ от 2.2 до 1.5 %. Обогащение верхнего горизонта донных отложений азотом скорее всего связано с вкладом, хоть и небольшим, автохтонного взвешенного органического вещества, что подтверждается более низкими значениями $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$.

Соотношение $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$ в донных отложениях показывает долю аллохтонного и автохтонного органического вещества в водоеме. Если соотношение находится в промежутке 12–47, это говорит о присутствии в озере как аллохтонной, так и автохтонной органики (Хатчинсон, 1969). Чем меньше данное соотношение, тем больший вклад вносят автохтонные процессы. Показатель $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$ в донных

осадках оз. Северное попадает в обозначенный промежуток, принимая значения в широком диапазоне: от 18 в поверхностном горизонте и увеличиваясь до 30 в нижней части колонки. Такое распределение показывает, что с наибольшей скоростью процессы деструкции протекают в поверхностном горизонте, куда поступает свежий детрит, а в нижележащих слоях накапливаются труднорастворимые органические остатки, чаще всего имеющие гумусовую природу (Мартынова, 2010; Бикбулатов, 1993).

Кислая среда и анаэробные условия обуславливают низкую скорость разложения органического вещества в донных отложениях озера, как и, собственно, в самих торфяниках. Важную роль в этом играет преобладание сфагнома в качестве торфообразующего растения. Как было показано в (Zubov et al., 2022), ботанический состав торфа Иласского болотного массива характеризовался высокой степенью однородности по всему профилю. Степень разложения верхнего слоя торфа (0–20 см) составила 0–5 %. Верхние слои торфяной залежи (0–240 см) сложены видами *Sphagnum*. Как известно, его сложный полисахаридный состав плохо подвергается деструкции, как бактериями, так и грибами, а фенольные соединения ингибируют деструкцию в анаэробных условиях (Добровольская и др., 2013).

Более интенсивно процесс деструкции органического вещества выражен на границе вода–дно (Zubov et al., 2022), что связано как с физико-химическими параметрами (такими как взмучивание, перемешивание, периодический контакт с кислородсодержащими водами), так и с влиянием автохтонного звена озера, которое вносит более легкоокисляемую фракцию органического вещества в общее содержание.

Малые глубины озер, ветровое и конвективное перемешивание предполагают, что основным источником ПГ в этих водоемах, как и в болотах в целом, будут являться сформированные торфом донные отложения. Это подтверждают последние исследования. В работе Taillardat et al. (Taillardat et al., 2024), проведен радиоизотопный анализ и исследованы концентрации CH_4 и CO_2 в пяти небольших внутриболотных озерах и поровых водах окружающего торфа. Авторы приходят к выводу, что большая часть этих газов поступает в водоемы из поровых вод окружающей торфяной залежи.

Вертикальное распределение концентраций CH_4 и CO_2

При достижении донными водами предела насыщения парниковыми газами, в них образуются пузырьки, формирующие поток ПГ в атмосферу. Однако, во время прохождения через водную толщу, газ в пузырьках практически с ней не взаимодействует (Bastviken et al., 2004; Ordóñez et al., 2023). Растворенные ПГ попадают в водную толщу из донных отложений диффузионным переносом (Bastviken et al., 2004).

Концентрации ПГ в марте (рис. 3а, б) составили 4–652 мкг/л CH_4 и 12–19 мг/л CO_2 . В вертикальном распределении высокие значения концентраций обоих газов отмечены ниже 1 м, и достигают максимума в придонном горизонте. Ледовый покров, устанавливающийся на озерах в зимний период, препятствует газообмену между водоемом и атмосферой, что ведет к накоплению в толще воды растворенных газов, а низкая температура воды способствует их растворимости. Концентрации метана в подледном горизонте мало отличаются от значений в период открытой воды, а с глубиной повышаются и достигают максимальных значений.

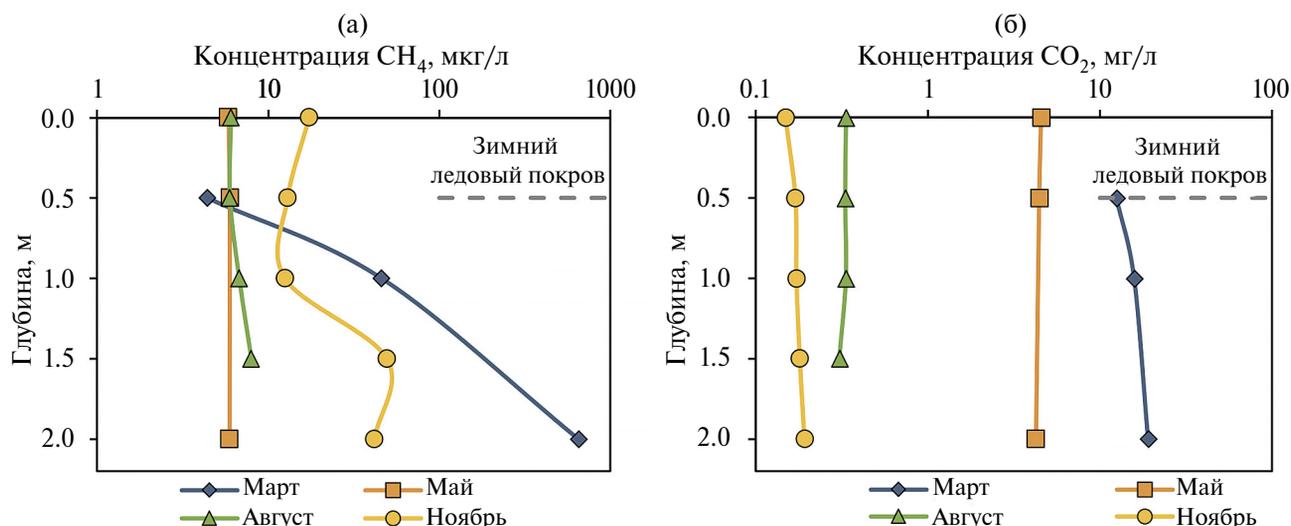


Рис. 3. Вертикальное распределение (а) – концентраций CH_4 и (б) – концентраций CO_2 в разные сезоны года.

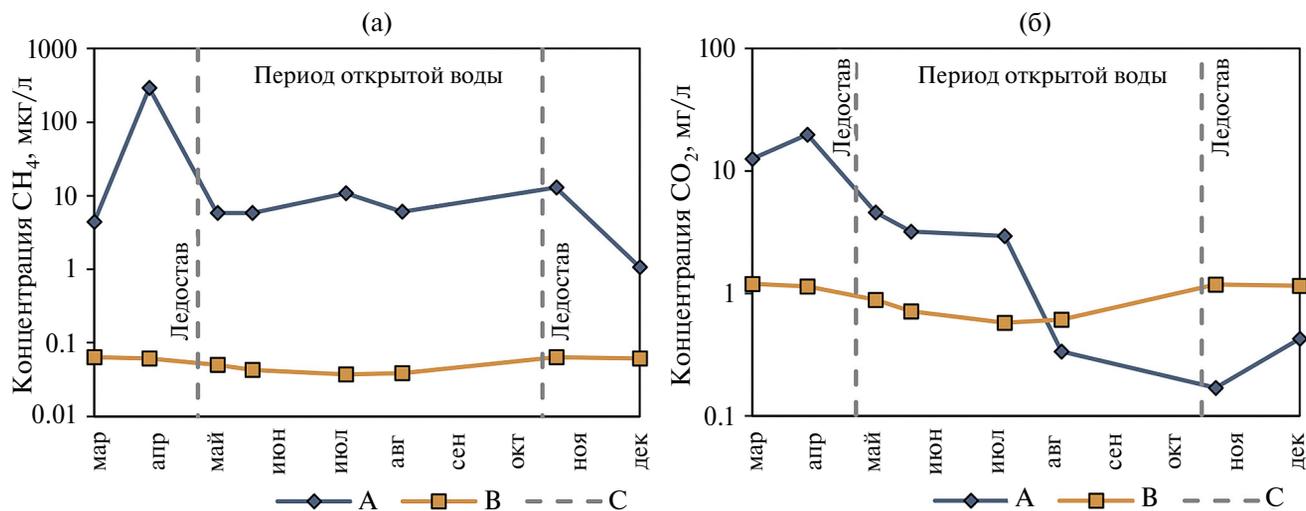


Рис. 4. Сезонный ход (а) – поверхностных концентраций CH₄ и (б) – поверхностных концентраций CO₂. А – фактические измеренные концентрации; В – равновесные с атмосферой; С – границы периодов открытой воды и устойчивого ледового покрова.

ний в придонном горизонте. Концентрации углекислого газа по всему профилю в зимний период, в целом, значительно превышают значения, полученные в остальные сезоны (от 3 раз по сравнению с майскими концентрациями, до 100 раз по сравнению со значениями в ноябре). Подобная динамика концентраций CO₂ отмечается в работе (Kortelainen et al., 2006) где приведены результаты исследований 209 бореальных озер Финляндии. В исследованных озерах также наблюдались максимальные концентрации CO₂ в подледный период и их снижение в периоды весенней и осенней гомотермии, с увеличением в гипolimнионе в период летней стратификации.

В зимний период происходит накопление рассматриваемых ПГ в придонных слоях, что связано с процессами аэробной минерализации органического вещества на границе вода–дно, а также анаэробной деструкции органического вещества в донных отложениях. В отсутствие турбулентного и конвективного перемешивания распределение в водной толще обуславливается внутриводоёмными процессами.

В мае произошло конвективное перемешивание вод до дна и установление гомотермии, которое привело к высвобождению накопленного в зимний период запаса парниковых газов и почти равномерному распределению их концентраций по всей водной толще. Кроме того, при увеличении температуры воды снижается и растворимость газов. В результате, весенние концентрации CH₄ неизменны по всей глубине озера (6 мкг/л). Концентрации CO₂ значительно снизились по сравнению с зимним периодом, до 4–5 мг/л,

но остаются более высокими, чем в остальные сезоны. На концентрацию CO₂ также оказывает влияние и его поглощение в результате процесса фотосинтеза. В придонном горизонте концентрации незначительно снижены относительно поверхности, что может быть связано с деятельностью, как фитопланктона, так и бентосных водорослей. Прозрачность вод в период открытой воды составляет около 1.5 м, следовательно, фотический слой распространяется на всю глубину озера, а максимальные концентрации биогенных элементов в условиях их острого дефицита в подобных объектах приурочены к донным отложениям. При отборе образцов донных отложений были обнаружены бентосные водоросли в виде темно зеленых колоний в слизистой оболочке диаметром не более 1 см, что также является подтверждением того факта, что фотосинтетическая активность в подобных мелководных экосистемах может проявляться также и в придонных горизонтах и верхнем слое донных отложений.

В августе концентрации CH₄ мало отличаются от весенних значений, лишь незначительно возрастая ниже 1 м до 8 мкг/л, что связано с формированием придонной температурной стратификации и влиянием донных отложений. Интересен тот факт, что, несмотря на прогрев водной толщи (на 12 °C в поверхностном горизонте), содержание метана не уменьшилось по сравнению с весной. Возможно, температурный эффект компенсируется увеличением диффузионного потока из донных отложений в результате прогрева придонных горизонтов, однако данный вопрос по большей части остается открытым.

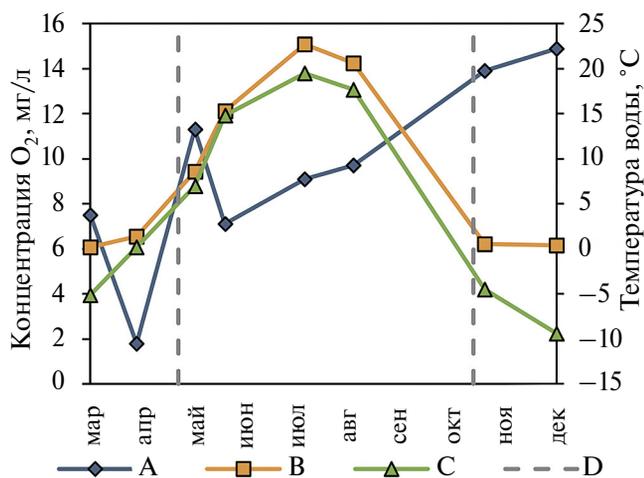


Рис. 5. Сезонный ход А — концентраций растворенного O₂, В — температуры поверхностного слоя воды и С — средней месячной температуры воздуха по М-2 Холмогоры; D — границы периодов открытой воды и устойчивого ледового покрова.

Вследствие дальнейшего прогрева водной толщи и интенсификации фотосинтетической активности, содержание CO₂ продолжает падать по сравнению с предыдущими сезонами, достигая концентрации 0.3 мг/л. “Придонная” вегетационная активность приводит к незначительному уменьшению концентрации вблизи дна, по сравнению с верхними горизонтами.

В период предзимья концентрации метана возрастают до 13–17 мкг/л в эпилимнионе, а в районе оксиклина достигают 49 мкг/л. Повышение концентраций в поверхностном горизонте, вероятно, связано с понижением температуры и начавшимся установлением ледового покрова, из-за чего происходило накопление растворенных газов. Для углекислого газа в свою очередь зафиксированы минимальные годовые концентрации (0.15–0.19 мг/л), почти равномерно распределенные по водной толще, с тенденцией увеличения к придонным горизонтам. Поведение углекислого газа, как и содержание метана в летний период, противоречит зависимости его растворимости от температуры.

Вероятно, что после интенсивного осеннего перемешивания вод, обилия ветров и осадков, и, как следствие, насыщенности водной толщи кислородом, концентрация метана также была минимальной, однако начала восстанавливаться в начале установления гомотермии и образования ледового покрова. Снижение концентрации кислорода в придонном горизонте также указывает на протекающие там процессы деструкции органического вещества, следствием которых является повышение концентраций CH₄ и CO₂.

Сезонная динамика концентраций CH₄ и CO₂

Более высокое временное разрешение сезонной динамики концентраций ПГ в озере Северное установлено для поверхностного горизонта (рис. 4а, б). Концентрации вблизи нижней кромки льда резко возрастают к концу зимы. Это может быть связано с истончением снежного и ледового покрова, ведущим к проникновению солнечной радиации в толщу воды и, как следствие, началу прогрева воды (рис. 5). В результате происходит разрушение зимней стратификации, что приводит к подъему насыщенной газами воды из нижележащих слоев к поверхности. После схода ледового покрова в первой декаде мая, перемешивания всей толщи воды и высвобождения накопленного в течение зимы запаса, концентрации ПГ резко падают.

Динамика концентраций обоих газов в период открытой воды различна. Концентрации CH₄ находятся на одном уровне с мая по август. В июле отмечается повышение концентраций, что может быть связано с наблюдавшимся в это время периодом обильных дождей, приводящих к поступлению в озеро с окружающего ландшафта органического вещества с поверхностным стоком. В ноябре, во время установления ледового покрова, в поверхностном горизонте наблюдается повышение содержания газа относительно летних значений. Однако к третьей декаде декабря концентрации снижаются. В течение периода открытой воды наблюдается более чем стократное превышение фактических концентраций CH₄ (5.9–11 мкг/л) над равновесными с атмосферой значениями (0.04–0.05 мкг/л) (рис. 4а), что указывает на активный поток метана в атмосферу.

Концентрации CO₂, в свою очередь, снижаются в течение всего периода открытой воды. В июле, однако, понижение менее выражено, чем в остальное время, что, как и в случае с метаном, вероятно связано с периодом дождей и поверхностным стоком органического вещества с окружающего ландшафта. Концентрации достигают минимума в ноябре, в начале установления ледового покрова. В декабре, после ледостава, начинается их незначительное повышение. Вода весной и в начале лета перенасыщена CO₂, но к концу августа наблюдаемые концентрации становятся ниже равновесных с атмосферой (рис. 4б). Происходит поглощение растворенного в воде CO₂ фитопланктоном в результате его развития и активной жизнедеятельности в вегетационный период. Понижение фактических концентраций ниже равновесных свидетельствует об изменении направления потока и поглощении CO₂ из атмосферы.

Исследования (Cole et al., 1994; Holgerson, 2015) показывают, что в целом озера перенасы-

щени CH_4 и CO_2 . Так, согласно (Cole et al., 1994) в бореальном и арктическом регионах перенасыщение отмечается для более чем 80 % озер. В то же время, в (Golub et al., 2023), на основании данных, полученных методом турбулентных пульсаций на 13 озерах, расположенных в различных частях северного полушария, авторы показывают, что озера могут выступать поглотителем CO_2 . Однако продолжительность этих периодов мала и составляла 11 % времени наблюдений. В исследовании (Huotari et al., 2009) авторы также отмечают, что гуминовые озера в отдельные периоды могут выступать поглотителями CO_2 . Однако для установления этих периодов требуются более подробные исследования.

Поглощение CO_2 в конце августа было обнаружено в мелководном болотном озере (Repo et al., 2007) в Западной Сибири. Как и рассматриваемое нами озеро Северное, объект имеет торфяное дно и расположен в зоне тайги, на территории, где преобладающими типами торфяников являются грядово-мочажинные комплексы и олиготрофные болота. Периодическое поглощение CO_2 отмечается также в летний период в скандинавских озерах: внутриболотном озере на севере Швеции (Jammot et al., 2017) и небольшом гуминовом озере на юге Финляндии (Huotari et al., 2011; Huotari et al., 2009).

Полученные нами концентрации CO_2 и CH_4 для озерак грядово-озеркового комплекса верхового болота северной тайги в целом находятся в том же диапазоне концентраций, что и опубликованные данные для других подобных объектов бореального пояса. Поверхностные концентрации ПГ в исследовании (Repo et al., 2007) находятся в пределах, близких к результатам настоящего исследования (CH_4 – 1.06–125.1 мкг/л; CO_2 – 0.97–7.04 мг/л). В работе (Sabrekov et al., 2017) приводятся концентрации метана во внутриболотных озерах Западной Сибири. Средние концентрации на глубине 1 м, приведенные авторами по шести озерам, находятся в диапазоне 0.55–28.5 мкг/л. В исследовании (Pelletier et al., 2014) рассматриваются небольшие водоемы, расположенные в верховом болоте на морском побережье (Квебек, Канада). Приведенные авторами поверхностные концентрации метана в период открытой воды находятся в более широком диапазоне 0.26–327 мкг/л, а концентрации CO_2 в диапазоне 0.25–2.69 мг/л. В работе (Arsenault et al., 2018), приводятся средние концентрации для более чем 150 небольших внутриболотных водоемов, находящиеся в диапазонах 18.03–68.80 мкг/л (CH_4) и 0.53–0.93 мг/л (CO_2).

Анализ литературных источников показал не столь значимую, по сравнению с сезонной,

межгодовую изменчивость потоков и концентраций ПГ во внутриболотных и схожих с ними термокарстовых озерах. Изменения газового режима водоема зависят, главным образом от сезонного хода температур и биологических процессов. Так, результаты исследования динамики концентраций CO_2 в небольшом гуминовом бореальном озере в течение двух лет (Huotari et al., 2009) показали выраженный сезонный ход потоков парниковых газов. Сезонная изменчивость концентраций при этом составила 4–9 раз, в то время как межгодовая изменчивость была незначительной (в 1.4–1.5 раза) как для максимальных, так и для минимальных концентраций). Это подтверждается и проводившимися на этом же озере многолетними исследованиями методом турбулентных пульсаций (Huotari et al., 2011). Исследование (Golub et al., 2023) также показывает значительную внутригодовую изменчивость потоков.

Исследования межгодовой изменчивости концентраций и потоков CO_2 и CH_4 (Zabelina et al., 2021) в термокарстовых озерах Большеземельской тундры, сходных по биогеохимическим характеристикам с внутриболотными озерками (Arsenault et al., 2018), не выявили статистически значимой связи с такими факторами, как межгодовая изменчивость режима температуры и осадков. Несмотря на значительный контраст средних температур и количества осадков в летние периоды 2015 и 2018, в эти годы не было выявлено различий в концентрациях и потоках CO_2 и CH_4 . Исследования (Marushchak et al., 2013) также показали незначительную межгодовую изменчивость потоков CO_2 из термокарстовых озер. Таким образом, поскольку межгодовая изменчивость концентраций и потоков ПГ в объектах, подобных исследуемому, как правило, менее значима, чем внутригодовая, можно сделать выводы об основных закономерностях сезонного хода концентраций CH_4 и CO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ, ВЫВОДЫ

Исследования показывают, что северные озера перенасыщены парниковыми газами (Глаголев и др., 2010а; Давыдов и др., 2022; McCallister, del Giorgio, 2008; Repo et al., 2007), при этом именно на CO_2 , как правило, приходится 90–99 % эмиссии углерода в атмосферу с поверхности озер, что показывают как данные прямых измерений, так расчетные модели (Lundin et al., 2015; Repo et al., 2007; Zabelina et al., 2021).

Проведенные исследования сезонной динамики парниковых газов в озере Северное показывают, что в зимний период происходит накопление CH_4 и CO_2 в придонных слоях, в связи с протекающими в донных отложениях процессами деструкции органического вещества, а их вертикальное распре-

деление по водной толще, в отсутствие турбулентного и конвективного перемешивания, обусловлено внутриводоемными процессами. К концу зимы начинается прогрев воды, вызывающий подъем насыщенных CH_4 и CO_2 придонных вод к поверхности. После схода льда и последующего установления гомотермии в результате конвективного перемешивания вод, отмечается почти равномерное распределение концентраций CH_4 и CO_2 по всей водной толще.

Как метан, так и углекислый газ в озере Северное демонстрируют поведение, противоречащее зависимостям их растворимости от температуры. Концентрации CH_4 в период открытой воды остаются относительно стабильными и не снижаются летом относительно весенних значений, несмотря на снижение растворимости из-за прогрева воды. Концентрации CO_2 , в свою очередь, снижаются и к концу лета достигают значений ниже равновесных с атмосферой, продолжая уменьшаться и в предзимье, несмотря на выхолаживание озера, ведущее к повышению растворимости.

Перенасыщенность вод метаном в течение всего периода наблюдений и углекислым газом в первую его половину свидетельствует о наличии потока этих парниковых газов в атмосферу. Снижение же в конце лета концентраций CO_2 ниже равновесных с атмосферой значений указывает об изменении направления потока и свидетельствует о том, что в зависимости от сезона года озеро может выступать не только в роли источника, но и в роли поглотителя атмосферного углерода.

Важно отметить, что водная толща мелководных озер в период открытой воды находится под постоянным воздействием ветрового и конвективного перемешивания, что приводит к регулярному перемешиванию и нарушению сезонной стратификации (Ford et al., 2002). Это может вносить неточность в оценки различных аспектов динамики газового режима озер, если для них проводятся однократные измерения в дневное время. Влияние суточной динамики гидрометеорологических и биогеохимических процессов на концентрации ПГ в поверхностных водах в настоящей работе не учитывалось, однако его следует принимать во внимание в дальнейших исследованиях, для получения более точных оценок.

Авторы выражают благодарность научному редактору М.И. Дину и анонимным рецензентам за конструктивные замечания, позволившие улучшить качество статьи.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-27-00828, <http://rscf.ru/project/22-27-00828/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бикбулатов Э.С. (ред.) (1993) Органическое вещество донных отложений волжских водохранилищ. Труды ИБВВ РАН, вып. 66 (69). С.-Пб.: Гидрометеиздат, 144 с.
- Вахрамеева Е.А., Кокрятская Н.М. (2019) Гранулометрический состав донных отложений меромиктических озер (бассейн Белого моря). *Геология морей и океанов: Материалы XIII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Том 3*. М.: Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук, 115–118.
- Глаголев М.В., Клепцова И.Е., Казанцев В.С., Филиппов И.В., Максютлов Ш.Ш. (2010) Эмиссия метана из болотных ландшафтов тундры. *Вестник Томского государственного педагогического университета*. 3 (93), 78–86.
- Глаголев М.В., Сирин А.А., Лапшина Е.Д., Филиппов И.В. (2010а) Изучение потоков углеродсодержащих парниковых газов в болотных экосистемах Западной Сибири. *Вестник Томского государственного педагогического университета*. 3 (93), 120–127.
- Глаголев М.В. (2010) Аннотированный список литературных источников по результатам измерений потоков CH_4 и CO_2 на болотах России. *Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата*. 1 (2).
- Голубятников Л.Л., Казанцев В.С. (2013) Вклад тундровых озер западной Сибири в метановый бюджет атмосферы. *Известия РАН. Физика атмосферы и океана*. 49 (4), 430–438. doi: 10.7868/S0002351513040044.
- Давыдов Д.К., Краснов О.А., Симоненков Д.В., Фофанов А.В., Головацкая Е.А., Максютлов Ш.Ш. (2022) Исследования потоков парниковых газов в болотных экосистемах (участок Плотниково Бакчарского болота). *Геосферные исследования*. 4, 67–75. doi: 10.17223/25421379/25/4.
- Добровольская Т.Г., Головаченко А.В., Звягинцев Д.Г., Инишева Л.И., Кураков А.В., Смагин А.В., Зенова Г.М., Лысак Л.В., Семенова Т.А., Степанов А.Л., Глушакова А.М., Початкова Т.Н., Кухаренко О.С., Качалкин А.В., Якушев А.В., Поздняков Л.А., Богданова О.Ю. (2013) Функционирование микробных комплексов верховых торфяников – анализ причин медленной деструкции торфа / Под ред. И.Ю. Чернова. М.: Товарищество научных изданий КМК, 128 с.
- Жила И.М., Алюшкинская Н.М. (1972) Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 3: Северный край. Л.: Гидрометиздат, 663 с.
- Кривенок Л.А., Глаголев М.В., Фастовец И.А., Смоленцев Б.А., Максютлов Ш.Ш. (2014) Удельные потоки метана из экосистем южной тундры Западной Сибири. *Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата*. 5 (1), 26–42.
- Мартынова М.В. (2010) Донные отложения как составляющая лимнических экосистем. М.: Наука, 242 с.
- Потахин М.С. (2006) Обзор классификаций водоемов Карелии. *Водная среда Карелии: исследование, использование, охрана. Материалы II республиканской школы-конференции молодых ученых (20–21.02.2006)*. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 16–21.

- Романовская А.А. (ред.) (2023) Оценка потоков парниковых газов в экосистемах регионов Российской Федерации. М.: ИГКЭ, ООО "Принт", 343 с.
- Сеянина С.Б., Труфанова М.В., Ярыгина О.Н., Орлов А.С., Пономарева Т.И., Титова К.В., Зубов И.Н. (2017) Особенности биотрансформации органических веществ в условиях болотных экосистем Севера (на примере Иласского болотного массива). *Труды института биологии внутренних вод им. И.Д. Папанова РАН*. **79** (82), 200–206. doi: 10.24411/0320-3557-2017-10040.
- Федоров Ю.А., Гарькуша Д.И., Хромов М.И. (2008) Эмиссия метана с торфяных залежей Иласского болотного массива Архангельской области. *Известия Русского географического общества*. **140** (5), 40–47.
- Хатчинсон Д.Э. (1969) Лимнология: географические, физические и химические характеристики озер. М.: Прогресс, 591 с.
- Arsenault J., Talbot J., Moore T.R. (2018) Environmental controls of C, N and P biogeochemistry in peatland pools. *Sci. Total Environ.* **631–632**, 714–722. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.064.
- Bastviken D., Cole J. Pace M., Tranvik L. (2004) Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles*. **18** (4). doi: 10.1029/2004GB002238.
- Cole J., Caraco N., Kling G., Kratz T. (1994) Carbon Dioxide Supersaturation in the Surface Waters of Lakes. *Science*. **265** (5178), 1568–1570. doi: 10.1126/science.265.5178.1568.
- Dean J.F., Meisel O.H., Martyn Rosco M., Marchesini L.B., Garnett M.H., Lenderink H., van Logtestijn R., Borges A.V., Bouillon S., Lambert T., Röckmann T., Maximov T., Petrov R., Karsanaev S., Aerts R., van Huissteden J., Vonk J.E., Dolman A.J. (2020) East Siberian Arctic inland waters emit mostly contemporary carbon. *Nat. Commun.* **11**(1), 1627. doi: 10.1038/s41467-020-15511-6.
- Downing J.A. (2010) Emerging global role of small lakes and ponds: little things mean a lot. *Limnetica* **29** (1), 9–24. doi: 10.23818/limn.29.02.
- Ford P.W., Boon P.I., Lee K. (2002) Methane and oxygen dynamics in a shallow floodplain lake: the significance of periodic stratification. *Hydrobiologia* **485** (1), 97–110. doi: 10.1023/A:1021379532665.
- Forster P., Storelmo T., Armour K., Collins W., Dufresne J.-L., Frame D., Lunt D.J., Mauritsen T., Palmer M.D., Watanabe M., Wild M., Zhang H. (2021) The Earth's energy budget, climate feedbacks, and climate sensitivity. *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 923–1054.
- Golub M., Koupaei-Abyazani N., Vesala T., Mammarella I., Ojala A., Bohrer G., Weyhenmeyer G.A., Blanken P.D., Eugster W., Koebsch F., Chen J., Czajkowski K., Deshmukh C., Guérin F., Heiskanen J., Humphreys E., Jonsson A., Karlsson J., Kling G., Lee X., Liu H., Lohila A., Lundin E., Morin T., Podgrajsek E., Provenzale M., Rutgersson A., Sachs T., Sahlée E., Serça D., Shao C., Spence C., Strachan I.B., Xiao W., Desai A.R. (2023) Diel, seasonal, and inter-annual variation in carbon dioxide effluxes from lakes and reservoirs. *Environ. Res. Lett.* **18** (3), 034046. doi: 10.1088/1748-9326/acb834.
- Gulev S.K., Thorne P.W., Ahn J., Dentener F.J., Domingues C.M., Gerland S., Gong D., Kaufman D.S., Nnamchi H.C., Quaas J., Rivera J.A., Sathyendranath S., Smith S.L., Trewin B., von Schuckmann K., Vose R.S. (2021) Changing state of the climate system. *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 287–422.
- Holgerson M.A. (2015) Drivers of carbon dioxide and methane supersaturation in small, temporary ponds. *Biogeochemistry*. **124** (1), 305–318. doi: 10.1007/s10533-015-0099-y.
- Holgerson M.A., Raymond P.A. (2016) Large contribution to inland water CO₂ and CH₄ emissions from very small ponds. *Nat. Geosci.* **9** (3), 222–26. doi: 10.1038/ngeo2654.
- Huotari J., Ojala A., Peltomaa E., Pumpanen J., Hari P., Vesala T. (2009) Temporal variations in surface water CO₂ concentration in a boreal humic lake based on high-frequency measurements. *Boreal Environ. Res.* **14**, 48–60.
- Huotari J., Ojala A., Peltomaa E., Nordbo A., Launiainen S., Pumpanen J., Rasilo T., Hari P., Vesala T. (2011) Long-term direct CO₂ flux measurements over a boreal lake: Five years of eddy covariance data. *Geophys. Res. Lett.* **38**, L18401. doi: 10.1029/2011GL048753.
- Jammet M., Dengel S., Kettner E., Parmentier F.-J.W., Wik M., Crill P., Friborg T. (2017) Year-round CH₄ and CO₂ flux dynamics in two contrasting freshwater ecosystems of the subarctic. *Biogeosciences*. **14** (22), 5189–5216. doi: 10.5194/bg-14-5189-2017.
- Karlsson J., Serikova S., Vorobyev S.N., Rocher-Ros G., Denfeld B., Pokrovsky O.S. (2021) Carbon emission from Western Siberian inland waters. *Nat. Commun.* **12** (1), 825. doi: 10.1038/s41467-021-21054-1.
- Kortelainen P., Rantakari M., Huttunen J.T., Mattsson T., Alm J., Juutinen S., Larmola T., Silvola J., Martikainen P.J. (2006) Sediment respiration and lake trophic state are important predictors of large CO₂ evasion from small boreal lakes. *Global Change Biol.* **12** (8), 1554–1567.
- Lammers S., Suess E. (1994) An improved head-space analysis method for methane in seawater. *Mar. Chem.* **47** (2), 115–125. doi: 10.1016/0304-4203(94)90103-1.
- Lundin E.J., Klaminder J., Bastviken D., Olid C., Hansson S.V., Karlsson J. Large difference in carbon emission – burial balances between boreal and arctic lakes *Sci. Rep.* **5** (1), 14248. doi: 10.1038/srep14248.
- Marushchak M.E., Kiepe I., Biasi C., Elsakov V., Friborg T., Johansson T., Soegaard H., Virtanen T., Martikainen P.J. (2013) Carbon dioxide balance of subarctic tundra from plot to regional scales. *Biogeosciences*. **10** (1), 437–452. doi: 10.5194/bg-10-437-2013.
- McCallister S.L., del Giorgio P.A. (2008) Direct measurement of the d¹³C signature of carbon respired by bacteria in lakes: Linkages to potential carbon sources, ecosystem baseline metabolism, and CO₂ fluxes. *Limnol. Oceanogr.* **53** (4), 1204–1216. doi: 10.4319/lo.2008.53.4.1204.
- Ordóñez C., DelSontro T., Langenegger T., Donis D., Suarez E.L., McGinnis D.F. (2023) Evaluation of the methane

- paradox in four adjacent pre-alpine lakes across a trophic gradient. *Nat Commun.* **14**, 2165. doi: 10.1038/s41467-023-37861-7.
- Pelletier L., Strachan I.B., Garneau M., Roulet N.T. (2014), Carbon release from boreal peatland open water pools: Implication for the contemporary C exchange, *J. Geophys. Res. Biogeosci.* **119** (3), 207–222. doi: 10.1002/2013JG002423.
- Repo E., Huttunen J.T., Naumov A.V., Chichulin A.V., Lapshina E.D., Bleuten W., Martikainen P.J. (2007) Release of CO₂ and CH₄ from small wetland lakes in Western Siberia. *Tellus B.* **59** (5), 788–796. doi: 10.1111/j.1600-0889.2007.00301.x.
- Rosentreter J.A., Borges A.V., Deemer B.R., Holgerson M.A., Liu S., Song C., Melack J., Raymond P.A., Duarte C.M., Allen G.H., Olefeldt D., Poulter B., Battin T.I., Eyre B.D. (2021) Half of global methane emissions come from highly variable aquatic ecosystem sources. *Nat. Geosci.* **14** (4), 225–230. doi: 10.1038/s41561-021-00715-2.
- Sabrekov A.F., Runkle B.R.K., Glagolev M.V., Terentieva I.E., Stepanenko V.M., Kotsyurbenko O.R., Maksyutov S.S., Pokrovsky O.S. (2017) Variability in methane emissions from West Siberia's shallow boreal lakes on a regional scale and its environmental controls. *Biogeosciences.* **14** (15), 3715–3742. doi: 10.5194/bg-14-3715-2017.
- Taillardat P., Linkhorst A., Deblois C., Prijac A., Gandois L., Tremblay A., Garneau M. A (2024) Carbon Source in a Carbon Sink: Carbon Dioxide and Methane Dynamics in Open-Water Peatland Pools. *Global Biogeochem.* **38** (4), e2023GB007909. doi: 10.1029/2023GB007909.
- Weiss R.F. (1974) Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* **2** (3), 203–215. doi: 10.1016/0304-4203(74)90015-2.
- Wik M., Varner R.K., Anthony K.W., MacIntyre S., Bastviken D. (2016) Climate-sensitive northern lakes and ponds are critical components of methane release. *Nat. Geosci.* **9** (2), 99–105. doi: 10.1038/ngeo2578.
- Yamamoto S., Alkuskas J.B., Crosier T.E. (1976) Solubility of methane in distilled water and seawater. *J. Chem. Eng. Data.* **21** (1), 78–80.
- Zabelina S.A., Shirokova L.S., Klimov S.I., Chupakov A.V., Lim A.G., Polishchuk Yu.M., Polishchuk V.Yu., Bogdanov A.N., Muratov I.N., Guerin F., Karlsson J., Pokrovsky O.S. (2021) Carbon emission from thermokarst lakes in NE European tundra. *Limnol. Oceanogr.* **66** (S1), 216–230. doi: 10.1002/lno.11560.
- Zubov I.N., Orlov A.S., Selyanina S.B., Zabelina S.A., Ponomareva T.I. (2022) Redox potential and acidity of peat are key diagnostic physicochemical properties for the stratigraphic zones of a boreal raised bog. *Mires and Peat.* **28**. doi: 10.19189/MaP.2020.GDC.StA.1987.

SEASONAL DYNAMICS OF CH₄ AND CO₂ CONCENTRATIONS IN THE BOG LAKE SEVERNOE

S. D. Prasolov^a*, S. A. Zabelina^a, S. I. Klimov^a, A. V. Chupakov^a, G. N. Losyuk^a

^aLaverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Nikolskiy prospekt, 20, Arkhangekssk, 163020 Russian Federation

*e-mail: sergeyprasolov1@gmail.com

Received October 31, 2023; revised May 14, 2024; accepted June 10, 2024

Bog and lake ecosystems of the boreal region are recognized as important parts of the global biogeochemical carbon cycle. At the same time, many aspects of the dynamics of the gas conditions of bog lakes remain understudied. The paper presents the results of the study of seasonal dynamics of dissolved CH₄ and CO₂ concentrations in the bog lake located in the ridge-lake complex of the Ilassky bog complex, a typical raised bogs of the northern taiga of northwestern Russia. An analysis of the seasonal vertical distribution of greenhouse gases in the water column and the dynamics of surface concentrations with increased time resolution was performed. The reasons and patterns of their variability are considered, including in relation to the characteristics of bottom sediments. Concentrations of CH₄ and CO₂ in the water column during the year vary in wide ranges: from 4 to 652 µg/l and from 0.19 to 19 mg/l, respectively. CH₄ concentrations in surface layer are approximately at the same level from May through August, with values measured in the water (5.9 to 11 µg/L) more than one hundred times higher than equilibrium concentrations with the atmosphere (0.04 to 0.05 µg/L), indicating methane flux to the atmosphere. CO₂ concentrations decrease throughout the open water period and become below equilibrium concentrations with the atmosphere by the end of August, indicating a change in the flux direction and uptake of CO₂ from the atmosphere. The results showed that, depending on the season, a bog lake can act not only as a source but also as a sink for atmospheric carbon, 90–99 % of which is CO₂ according to literature.

Keywords: Arkhangelsk region, greenhouse gases, bog lake, methane, carbon dioxide

УДК 550

ХРОНИКА ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ 2024 ГОДА

© 2024 г. Е. В. Жаркова

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

e-mail: zharkova@geokhi.ru

Поступила в редакцию 26.06.2024

После доработки 26.06.2024 г.

Принята к публикации 02.07.2024 г.

16–17 апреля 2024 года в Москве прошел Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, организованный Институтом геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского и Институтом экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН. На семинаре были рассмотрены новые результаты экспериментальных исследований по основным направлениям: фазовые равновесия при высоких P - T параметрах; образование и дифференциация магм; взаимодействие в системах флюид-расплав-кристалл; гидротермальные равновесия и рудообразование; синтез минералов; термодинамические свойства минералов, расплавов и флюидов; планетология, метеоритика и космохимия; физико-химические свойства геоматериалов; экспериментальная геоэкология; методика и техника эксперимента. В работе семинара приняло участие более 260 ученых из 40 Российских научных Институтов и 6 зарубежных организаций, представлено более 140 докладов.

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

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

Открывая заседание, с приветственным словом к участникам обратились сопредседатели Семинара д.г.-м.н. *О.А. Луканин* и д.г.-м.н., проф. РАН *О.Г. Сафонов*. После этого были заслушаны три пленарных научных доклада. *Котельников А.Р.*, *Сук Н.И.* (ИЭМ РАН), *Дамдинов Б.Б.* (ЦНИГРИ), *Котельникова З.А.* (ИГЕМ РАН), *Дамдинова Л.Б.* (ГИН СО РАН) рассмотрели вопросы происхождения флюидов в земной коре, их роль в процессах минерало- и петрогенеза. На основании обобщения экспериментальных работ по физико-химическому исследованию различных флюидных систем при высоких P - T параметрах была показана важная роль флюидов в процессах дифференциации корового вещества. *Сафонов О.Г.*, *Ходоревская Л.И.*, *Спивак А.В.*, *Косова С.А.*, *Вюрюс А.А.*, *Захарченко Е.С.* (ИЭМ РАН) представили результаты экспериментального исследования двух моделей формирования CO_2 при высокотемпературном метаморфизме. Первая модель представляет взаимодействие гранат-двуслюдяного сланца при 900 °С и 5 кбар с H_2O - CO_2 флюидом, в котором $X_{\text{CO}_2} = 0, 0.5$ и 1.0. Вторая модель воспроизводит образование CO_2 , сформированного *in situ*, вследствие реакций окисления графита, содержащегося в сланце, за счет O_2 , выделяющегося при восстановлении железа в железомagneзиальных минералах сланца.

Шацкий А.Ф. (ГЕОХИ РАН) в своем докладе рассказал о центре высоких давлений, организованном в ГЕОХИ РАН. В ноябре 2023 г. в Институт поступил комплекс современного оборудования для проведения экспериментов при высоких давлениях и температурах (до 30 ГПа и 2000 °С): многопуансонный пресс, аппарат цилиндр-поршень, высокотемпературные печи, включая печь с возможностью контроля окислительно-восстановительных условий, а также комплекс сопутствующего оборудования. Тематика исследований состоит в изучении фазовых диаграмм состояния вещества Земли и планет в широком диапазоне давлений и температур. Докладчик привел новые экспериментальные данные о фазовых взаимоотношениях и кинетике окислительно-восстановительных реакций с участием карбонатов при P - T параметрах верхней мантии Земли.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ P-T ПАРАМЕТРАХ

Арефьев А.В., *Шацкий А.Ф.*, *Бехтенова А.Е.*, *Виноградова Ю.Г.* (ГЕОХИ РАН), *Литасов К.Д.* (ИФВД РАН) детально изучили фазовые взаимоотношения в системе пелит- CO_2 при 3–6.5 ГПа и 850–1500 °С. *Бенделиани А.А.* (геол. ф-т МГУ, ГЕОХИ РАН),

Еремин Н.Н. (геол. ф-т МГУ), Бобров А.В. (геол. ф-т МГУ, ГЕОХИ РАН) провели атомистическое моделирование восьми механизмов вхождения ионов Ti^{4+} и Cr^{3+} во флогопит при 1–7 ГПа и 373–1573 К с использованием программы GULP (General Utility Lattice Program), в основу которой положен принцип минимизации структурной энергии кристалла с помощью полуэмпирических межатомных потенциалов. Виноградова Ю.Г., Шацкий А.Ф. (ГЕОХИ РАН) исследовали кинетические особенности реакций в карбонат-оксидных смесях на примере системы $CaCO_3$ - $MgCO_3$ - Na_2CO_3 - Al_2O_3 - SiO_2 . Горбачев Н.С., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. (ИЭМ РАН) экспериментально определяли влияние флюида C-O-H-S состава на фазовые соотношения в системе базальт-(FeS+Fe) при 1250 °С, 0.5 ГПа. Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.И., Чепуров А.А. (ИГМ СО РАН) провели двухстадийные эксперименты с исходным источником углерода в виде антрацена в присутствии Fe-Ni-расплава при 5.5 ГПа, 1450 °С. Федькин В.В. (ИЭМ РАН) рассмотрел химическую неоднородность граната и разнообразие ее проявления в эклогит-глаукофансланцевых комплексах. Костюк А.В., Горбачев Н.С., Некрасов А.Н. (ИЭМ РАН) для изучения контаминации базальтовых расплавов серой и углеродом при взаимодействии с нефтегазонасыщенными породами платформенного чехла Норильского района поставили серию экспериментов, при 0.2–0.5 ГПа, 1200–1250 °С. Кошлякова А.Н., Шишкина Т.А. (ГЕОХИ РАН), Соболев А.В., Батанова В.Г. (ISTerre, France) выполнили эксперименты по распределению ванадия между оливином и расплавом с высоким содержанием щелочей в вертикальной трубчатой печи при температуре 1350 °С и давлении 1 атм методом петли в тигле при окислительно-восстановительных условиях, соответствующих буферам NNO и IW. Кузюра А.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С. (ИЭМ РАН), Криулина Г.Ю., Скрябина А.В. (геол. ф-т МГУ), Корепанов В.И. (ИПТМ РАН) минеральные включения в алмазе Уд-7–5 из кимберлитовой трубки Заполярная исследовали с применением КР-спектроскопии в плоскостях включений в алмазе и области алмаза. Куприянов И.Н., Сокол А.Г. (ИГМ СО РАН) методами колебательной спектроскопии провели качественный и количественный анализ азот содержащих компонентов в синтетическом к-кимристе. Литасов К.Д. (ИФВД РАН), Шацкий А.Ф., Арефьев А.В. (ГЕОХИ РАН) поставили эксперименты по взаимодействию мантийных пород и минералов с SiC при давлении 6 ГПа и 1100–1500 °С. Сокол А.Г., Козьменко О.А., Крук А.Н. (ИГМ СО РАН) исследовали особенности состава всерхкритического флюида в карбонат и хлорсодержащем пелите при высоких P-T параметрах. Спивак А.В., Кузюра А.В. (ИЭМ РАН), Криулина Г.Ю. (геол. ф-т

МГУ), Захарченко Е.С. (ИЭМ РАН), Скрябина А.В. (геол. ф-т МГУ), Голунова М.А., Шарипова Н.Ю. (ИЭМ РАН) методом КР-спектроскопии изучали кристалл алмаза из трубки Заполярная Якутской алмазоносной кимберлитовой провинции. В нем обнаружили более 20 различных включений. Федькин В.В. (ИЭМ РАН) на примере Максютовского (Южный Урал) эклогит-глаукофансланцевого комплекса рассмотрел процессы и события возникновения и развития субдукционной структуры коровых эклогитов. Чареева П.В. (ИГЕМ РАН), Пузанова И.Г. (ИЭМ РАН, МИСИС), Некрасов А.Н. (ИЭМ РАН), Бадмаева С.А., Зябченков В.О. (Ун-т “Дубна”), Никольский М.С., Межуева А.А., Ковальчук Е.В. (ИГЕМ РАН), Чареев Д.А. (ИЭМ РАН) на закаленных образцах, полученных “сухим” методом, изучили фазовые отношения в системах Pt-Bi-Te, Pd-Bi-Te, Ni-Bi-Te при 450 и 550 °С. Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А. (ИЭМ РАН) в результате экспериментов по низкобарическому плавлению известняка из пирометаморфического комплекса, содержащего 40 мас.% пелитового материала, при $T = 1300$ °С, $P = 12.3$ МПа и повышенном парциальном давлении CO_2 синтезировали карбонатно-алюмосиликатный расплав следующего состава (мас.%): 46.5 CaO, ~ 18.5 CO_2 , 14.3 SiO_2 , 10.0 Al_2O_3 , 3.0 Na_2O , 2.5 MgO, 0.7 TiO_2 , 0.4 K_2O .

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ

Гнучев Я.Ю., Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В. (геол. ф-т МГУ) в результате оптимизации получили плагиоклазовый композитометр, (система уравнений) воспроизводящий содержание главных минералов с точностью не хуже, чем ± 2.3 мол. % на 95 % уровне доверия для всех экспериментов как в сухих, так и в водосодержащих системах.

Еремин Д.Д. (МГУ), Арискин А.А. (МГУ, ГЕОХИ РАН), Соболев С.Н. (ГЕОХИ РАН), Коротаева Н.Н. (МГУ) оценили P-T параметры кристаллизации исходной магмы Мончегорского комплекса в Мурманской области. Когарко Л.Н. (ГЕОХИ РАН) исследовала фазовые равновесия при кристаллизации меллитового нефелинита при fO_2 соответствующей буферу QFM. Коногорова Д.В. (геол. ф-т МГУ), Титков С.В. (ИГЕМ РАН, РГГРУ), Бардухинов Л.Д. (ВГРЭ АК “АЛРОСА” (ПАО)), Гаранин В.К. (геол. ф-т МГУ, музей Ферсмана) впервые получили спектроскопические характеристики сине-фиолетовых алмазов из россыпей Анабара (северо-восток Сибирской платформы). Котельников А.Р. (ИЭМ РАН), Ананьев В.В. (ИВиС ДВО РАН), Сук Н.И. (ИЭМ РАН), Криночкина О.К. (МГСТУ), Криночкин Л.А. (ИМГРЭ) провели экспериментальное и теоретическое моделирование кристаллизации долеритов Космозера (Заонежье, Карелия). Пшеницын И.В. (ГЕОХИ РАН), Арискин А.А. (ГЕОХИ РАН;

геол. ф-т МГУ) рассмотрели особенности платино-металльной минерализации малосульфидных анортозитов Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье, Россия).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ

Алферьева Я.О., Григорьева Е.И. (геол. ф-т МГУ) при 750 °С и 1 кбар показали возможность взаимодействия фторсодержащего гранитного расплава и кальцита с интенсивным перераспределением компонентов и образованием новых фаз. Асавин А.М., Аносова М.О. (ГЕОХИ РАН) оценили коэффициенты распределения Zr, Hf, Nb, Ta и других редких элементов (кристалл/расплав) для оливина и клинопироксена. Установили, что коэффициенты распределения литофильных элементов достаточно чувствительны к температуре равновесия. Асавин А.М., Воробей С.С. (ГЕОХИ РАН) изучали распределение редких литофильных и редкоземельных элементов в равновесиях гранат-клинопироксен из мантийных нодулей в кимберлитовых трубках как показатель равновесности процессов обогащения редкими элементами при мантийном метасоматозе. Давыдов А.А., Бутвина В.Г., Сафонов О.Г. (ИЭМ РАН) провели экспериментальное исследование реакций флогопитизации в системе гранат-энстатит-оливин в присутствии CO₂-H₂O-KCl флюида при 5 ГПа и 1100 °С. Девятова В.Н., Симакин А.Г. (ИЭМ РАН) рассмотрели интерметаллиды как индикаторы температуры и фугитивности кислорода. Коржинская В.С., Котельников А.Р., Сук Н.И., Ван К.В. (ИЭМ РАН) продолжили исследования растворимости твердого раствора Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO₄ в алюмосиликатном расплаве при температурах 800 и 1000 °С для давления 400 МПа в присутствии воды. Королева О.Н. (ГЕОХИ РАН, Ин-т минералогии УрО РАН) изучала кристаллизацию боросиликатного расплава, содержащего катионы Na и Cs. Персигов Э.С., Бухтияров П.Г. (ИЭМ РАН), Аранович Л.Я. (ИГЕМ РАН), Некрасов А.Н., Косова С.А. (ИЭМ РАН) представили новые экспериментальные данные по особенностям металл – силикатной ликвации в базальтовых расплавах при высоких давлениях водорода (1.2–2.7 ГПа) и температуре 1400 °С. Персигов Э.С., Бухтияров П.Г., Шапошникова О.Ю. (ИЭМ РАН), Аранович Л.Я. (ИГЕМ РАН), Некрасов А.Н. (ИЭМ РАН) получили новые экспериментальные данные по кристаллизации базальтовых расплавов при температуре 1200 °С и давлениях водорода (1.2–2.7 ГПа), позволившие понять возможную роль водорода в процессах, протекающих в базальтовых расплавах на границе земной коры и верхней мантии в восстановительных условиях ($f_{O_2} = 10^{-14} - 10^{-15}$). Русак А.А. (ГЕОХИ РАН),

Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю. (геол. ф-т МГУ) изучали распределение редкоземельных элементов (РЗЭ), скандия, иттрия и лития между алюмосиликатным (L) и алюмофторидным (LF) расплавами и водным флюидом (FI) при 800 °С, 1 и 2 кбар. Сук Н.И. (ИЭМ РАН), Дамдинов Б.Б. (ЦНИГРИ), Котельников А.Р. (ИЭМ РАН), Дамдинова Л.Б. (ГИН СО РАН), Хубанов В.Б. (ГИН СО РАН) экспериментально определяли растворимость фенакита (Be₂SiO₄) в алюмосиликатных расплавах при T = 1000 и 1100 °С и P = 1 и 4 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас.% H₂O. Сук Н.И., Котельников А.Р. (ИЭМ РАН) изучали растворимость касситерита (SnO₂) в алюмосиликатных расплавах различной щелочности при T = 900 °С и P = 2 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас.% H₂O. Ходоревская Л.И., Косова С.А., Спивак А.В., Сафонов О.Г., Захарченко Е.С. (ИЭМ РАН) исследовали частичное плавления гранат-двуслюдяного сланца с участием флюидов CO₂ и CO₂-H₂O при 5 кбар и 900 °С. Щекина Т.И. (геол.ф-т МГУ), Котельников А.Р. (ИЭМ РАН), Алферьева Я.О., Зиновьева Н.Г. (геол.ф-т МГУ) провели моделирование процесса взаимодействия гранитного расплава с доломитом при 700 °С и P_{H₂O} = 1 кбар в присутствии фтора.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ

Алексеев В.А., Мохов А.В., Громьяк И.Н. (ГЕОХИ), Белохин В.С. (МГУ) рассмотрели процесс переноса и осаждения кремнезема при взаимодействии базальта с водными растворами. Бугаев И.А. (ГЕОХИ РАН), Сидкина Е.С. (ГИН РАН), Коньшев А.А. (ИГ КарНЦ РАН) предложили методику по выщелачиванию элементов-поллютантов из техногенных отвалов и сделали первые предварительные выводы. Жариков А.В., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. (ИГЕМ РАН) разработали новый метод, позволяющий в одном эксперименте установить проницаемость образцов и параметр Клинкенберга, который характеризует структуру порового пространства пород. Иванова Л.А., Каримова О.В., Никольский М.С. (ИГЕМ РАН) изучали полярит из Талнахского рудного поля Норильского района, отличающийся повышенным содержанием свинца. Котельников А.Р. (ИЭМ РАН), Сук Н.И. (ИЭМ РАН), Дамдинов Б.Б. (ЦНИГРИ), Дамдинова Л.Б. (ГИН СО РАН) провели экспериментальное моделирование транспорта рудного вещества и образования рудных парагенезисов. Котова Н.П. (ИЭМ РАН) получила экспериментальные данные по растворимости оксида ниобия в растворах LiF с концентрацией 0.03 и 0.1m при T = 550 °С и P = 50, 100, 200 и 500 МПа. Котова Н.П., Коржинская В.С. (ИЭМ РАН) представили данные по растворимости пирохлора и оксида ниобия в растворах HF, KF, NaF в диапазоне концентраций 0.01–2 m

и в растворах LiF с концентрациями 0.03–0.1 м при $T = 300\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 50\text{--}100\text{ МПа}$ и низкой фугитивности кислорода (буфер Со-СоО). *Лантев Ю.В. (ИГМ СО РАН)* провел расчетное моделирование особенностей физико-химического поведения золота в сульфатно-хлоридных флюидах с углекислотой. *Мироненко М.В. (ГЕОХИ РАН)* представил программный комплекс GEOSNEQ для термодинамического моделирования геохимических систем: структура и содержимое базы данных, алгоритм расчета химических равновесий. *Новиков М.П., Горбачев П.Н. (ИЭМ РАН)* рассмотрели влияние P - T параметров на стабильность рабдофанита (рабдофана). *Симакин А.Г., Шапошникова О.Ю., Девятова В.Н. (ИЭМ РАН), Исаенко С.И. (ИГ УрО РАН, Сыктывкар), Тютюнник О.А. (ГЕОХИ РАН)* исследовали поведение Pt и Pd в маловодном флюиде с преобладанием CO_2 и СО в присутствии углерода (буфер ССО) при $T = 950\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 200\text{ МПа}$. *Таусон В.Л., Липко С.В., Бабкин Д.Н., Смагунов Н.В., Белозерова О.Ю. (ИГХ СО РАН)* изучили образование сфалерита с примесями Au и Ag в процессе гидротермальной кристаллизации ZnS при $450\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 100 МПа.

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ

Антоновская Т.В. (независимый исследователь-геолог, Ухта, Республика Коми) рассмотрела роль глубинных газовых флюидов в генерации углеводородов нефтегазоматеринских толщ осадочного чехла. *Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Некрасов А.Н. (ИЭМ РАН)* провели эпитаксиальное наращивание синтетического малахита на образцы природного малахита месторождения Колвези (Др Конго). *Бутвина В.Г., Лиманов Е.В., Сафонов О.Г., Ван К.В. (ИЭМ РАН)* исследовали образование рихтерита/к-рихтерита в присутствии флюида $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-(+Na}_2\text{CO}_3\text{)-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 5.0 ГПа. *Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Ван К.В. (ИЭМ РАН)* изучали парагенезисы, характерные для ультрамафических лампрофиров при высоких P - T параметрах. *Ковальская Т.Н. (ИЭМ РАН), Ермолаева В.Н. (ИЭМ РАН, ГЕОХИ РАН), Ковальский Г.А., Варламов Д.А. (ИЭМ РАН), Чуканов Н.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), Чайчук К.Д. (ИЭМ РАН)* провели синтез цирконо- и титаносиликатов в условиях высокой щелочности. *Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М. (ИЭМ РАН), Котельникова З.А. (ИГЕМ РАН), Дрожжина Н.А. (ИЭМ РАН)* методом гидротермальной кристаллизации при $550\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1.5 кбар синтезировали галлий-содержащие полевые шпаты KGaSi_3O_8 и $\text{RbGaSi}_3\text{O}_8$. *Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М., Дрожжина Н.А. (ИЭМ РАН)* получили рубидиевый полевой шпат из стекла состава $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$ методом гидротермальной рекристаллизации при $650\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 2 кбар. *Пузанова И.Г. (Универ. науки и технологий МИСИС,*

ИЭМ РАН), Попов Е.А. (Гос. Универ. "Дубна", ИЭМ РАН), Чареев Д.А. (ИЭМ РАН, Гос. Универ. "Дубна") синтезировали кристаллические фазы – аналоги природных минералов в системах Cu-Fe-S и Cu-Fe-Se. *Редькин А.Ф. (ИЭМ РАН), Ионов А.М. (ИФТТ РАН), Некрасов А.Н. (ИЭМ РАН), Подображных А.Д. (МГУ), Можиль Р.Н. (ИФТТ РАН)* провели гидротермальный синтез и изучили свойства интерметаллидов платины и сурьмы. *Сеткова Т.В. (ИЭМ РАН), Верещагин О.С. (СПбГУ), Спивак А.В. (ИЭМ РАН), Горелова Л.А. (СПбГУ)* гидротермальным методом температурного перепада при $600/650\text{ }^\circ\text{C}$ и 100 МПа в растворах борной кислоты на эльбаитовые затравки впервые вырастили кристаллы высоко ванадиевого турмалина. *Сеткова Т.В., Спивак А.В. (ИЭМ РАН), Горелова Л.А., Верещагин О.С. (СПбГУ), Ковалев В.Н., Бубликова Т.М. (ИЭМ РАН)* в гидротермальных щелочных условиях при температуре $600/650\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 100 МПа синтезировали пластинчатые кристаллы с составом $\text{NaAl}_2(\text{AlGe}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ размером до 700 мкм. *Спивак А.В., Сеткова Т.В., Искрина А.В., Кузюра А.В., Захарченко Е.С. (ИЭМ РАН), Хасанов С.С. (ИФТТ РАН), Квас П.С. (МГУ)* получили новое соединение GaGeO_3OH – аналог фазы EGG. начали серию тестовых экспериментов по фазовым отношениям в системе $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 6 ГПа и температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ и синтезировали новую фазу состава $\text{GeO}_2 - 43.6\text{ Ga}_2\text{O}_3 - 42.50\text{ масс.}\%$ (сумма до 90 масс.%) с размером кристаллов до 10 мкм.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ

Александрович О.В., Мисюра М.А., Бушмин С.А., Мамыкина М.Е., Савва Е.В. (ИГГД РАН) предложили термодинамическую модель флюидной системы $\text{H}_2\text{O-LiCl-NaCl}$ в диапазоне температур от -75 до $+300\text{ }^\circ\text{C}$, включающую низкотемпературные фазовые переходы продуктов замораживания водно-солевых включений. *Бричкина Е.А., Воронин М.В., Осадчий Е.Г. (ИЭМ РАН)* рассчитали термодинамику равновесия трехкомпонентных фаз в системе Ag-Au-Te с помощью метода ЭДС. *Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Ксенофонтов Д.А. (геол. ф-т МГУ), Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН), Огородова Л.П. (геол. ф-т МГУ)* исследовали термическое поведение атакамита из палеофумарол моногенного вулкана – конуса высота 1004 м (Толбачик, Камчатка, Россия). *Вигасина М.Ф., Огородова Л.П. (геол. ф-т МГУ), Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН), Дедушенко С.К. (НИТУ МИСИС), Ксенофонтов Д.А., Мельчакова Л.В. (геол. ф-т МГУ)* провели спектроскопическое и термохимическое изучение дестинезита $\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Вяткин С.В. (геол. ф-т МГУ), Гриценко Ю.Д. (геол.*

ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН) методом ЭПР спектроскопии изучали образец амблигонита из редкометальных пегматитов Вороньих тундр (Кольский п-ов, Россия). Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН), Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Ксенофонтов Д.А., Огородова Л.П. (геол. ф-т МГУ) исследовали термическое разложение природного водного основного фосфата железа – сантабарбарайта. Иванов М.В. (ИГГД РАН) представил новые численные термодинамические модели тройных флюидных систем $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ для температур ниже критической точки воды и давлений от 0.2 до 1.4 кбар. Иванова А.Н., Москаленко И.В., Новиков А.С. (Университет ИТМО) провели квантово-химическое моделирование термодинамических свойств аквакомплексов кобальта в экстремальных условиях. Корепанов Я.И., Чареев Д.А., Осадчий В.О., Осадчий Е.Г. (ИЭМ РАН) в тройной системе Ag-Pd-Se методом ЭДС в электрохимической ячейке с твердым электролитом AgI определили температурную зависимость электродвижущей силы в гальванической ячейке в диапазоне температур 373–773 К. Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Ксенофонтов Д.А. (геол. ф-т МГУ), Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН), Огородова Л.П. (геол. ф-т МГУ) выполнили термическое изучение дестинезита $\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из карьера Высочаны (Глоубетин, Чехия). Плясунов А.В., Черкасова Е.В. (ГЕОХИ РАН) проанализировали два метода корреляции и предсказания парциальных мольных объемов при температурах более 100 °С: 1) на основе т.н. “плотностной модели” и 2) на основе соотношений флуктуационной теории растворов. В качестве примера рассмотрели многочисленные данные для NaCl (212 точек) и NaOH (75 точек), измеренные до температур 400 °С и давлений до 400 МПа. Полотнянко Н.А. (Гос. Универ. “Дубна”), Тюрин А.В. (ИОНХ РАН), Чареев Д.А. (ИЭМ РАН, Гос. Универ. “Дубна”) получили термодинамические характеристики диарсенида платины, синтетического аналога минерала сперрилита. Селютин Н.Е. (ИЭМ РАН, Университет Отаго), Сафонов О.Г. (ИЭМ РАН, МГУ), Дымшиц А.М., Гладкочуб Е.А. (ИЗК СО РАН), Янаскурт В.О. (МГУ), Варламов Д.А. (ИЭМ РАН), Шарыгин И.С. (ИЗК СО РАН) изучали P-T и флюидные условия преобразования ксенолита ортопироксен-кварц-полевошпатовой породы из кимберлитовой трубки Удачная, Якутия. Тюрин А.В. (ИОНХ РАН), Чареев Д.А. (ИЭМ РАН, Гос. Универ. “Дубна”), Полотнянко Н.А. (Гос. Универ. “Дубна”), Хорошилов А.В. (ИОНХ РАН), Чареева П.В. (ИГЕМ РАН) продолжили исследования термодинамических свойств халькогенидов благородных металлов, встречающихся в природе в виде минералов. Шорников С. И. (ГЕОХИ) выполнил теоретические расчеты

термодинамических свойств расплавов в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ и $\text{FeO}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ в области температур 600–1900 К с помощью полуэмпирической модели (Шорников, 2019) с целью уточнения ее параметров.

ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ

Агапкин И.А., Сорокин Е.М. (ГЕОХИ РАН), Матвеев Е.В. (НИИ ПМТ) представили результат начального этапа исследований по применению селективного лазерного спекания на образцах аналога лунного грунта. Базилювский А.Т. (ГЕОХИ РАН), Ли Юань (Сучжоуский университет, Китай) по цифровым моделям поверхности, полученным по данным лазерного альтиметра LOLA, изучили морфологию лунной поверхности днищ южнополярных кратеров Хаурот (D = 51 км), Шумейкер (51 км) и Фаустини (39 км), а также “нормально” освещенных районов работы Лунохода-2 и Аполлона-16. Баренбаум А.А. (ИПНГ РАН) обсудил феномен макроскопических флуктуаций, обнаруженных С.Э. Шнолем при изучении вариаций биохимических реакций, распада радиоактивных ядер и шумов полупроводниковых устройств под действием околоземных космофизических факторов. Воронаев С.А., Федуров В.С., Душенко Н.В., Кривенко А.П., Жаркова Е.В., Наймушин С.Г. (ГЕОХИ РАН) с помощью газовой хроматографии сделали количественную оценку выделения воды при ступенчатом нагреве в гелии до 1000 °С оливинов из авачитов (Камчатка) и кимберлитов трубки Мир (Якутия). Глазовская Л.И. (геол. ф-т МГУ), Пирязев А.А. (хим. ф-т МГУ, ИПХФ РАН, Черноголовка), Щербаков В.Д. (геол. ф-т МГУ) представили петрологические доказательства плавления циркона в зювитах Логойской структуры. Горбачев П.Н., Безмен Н.И. (ИЭМ РАН) провели эксперименты, которые были направлены на моделирование хондритовой структуры каменных метеоритов с использованием модельного состава, состоящего из металлических, оксидных и силикатных фаз, отвечающему углистым хондритам С1. Гусева Е.Н., Иванов М.А. (ГЕОХИ РАН) проанализировали особенности пространственного распределения: корон, крупных кольцевых структур, поверхностных проявлений магматических диапиров и вулканов Венеры, центров активности с расходящимися из них лавовыми потоками. Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. (ГЕОХИ РАН) построили тепловые модели железокремнистого ядра Титана С1 или L/LL хондритового состава с примесью низкоплотной органической компоненты. Иванов М.А. (ГЕОХИ РАН), Хэд, Дж.У. (Университет Брауна, США) провели количественную морфометрическую классификацию

крупных вулканов Венеры. *Иванов М.А. (ГЕОХИ РАН), Хэд, Дж.У. (Университет Брауна, США), Хизенгер, Х. (Мюнстерский Университет, ФРГ)* оценили мощность вулканитов в регионе Моря Изобилия, где совершила посадку станция Луна-16, используя спектральные, морфометрические и статистические методы. *Ипатов С.И. (ГЕОХИ РАН)* рассмотрел вероятность миграции тел, выброшенных с Земли и Луны. *Ипатов С.И. (ГЕОХИ РАН)* решал задачу миграции тел в экзопланетных системах Проксима Центавра и Траппист 1. *Камашева С.К. (МГРИ), Рязанцев К.М. (ГЕОХИ РАН)* провели исследование, которое показало большое разнообразие основных и ультраосновных пород, представленных в виде ксенолитов в метеорите Vaca Muerta, что указывает на сложное комплексное строение коры родительского тела. *Клюева М.В. Слюта Е.Н. (ГЕОХИ РАН)* применили метод термоадсорбционной масспектрометрии для поиска несоразмерных фаз в кремнии. Выявили три фазовых перехода: р-s переход, относящийся к фазовому превращению первого рода, s-t и t-c относятся к фазовым превращениям второго рода с образованием промежуточных фаз. *Козлова Н.А., Зубарев А.Э., Надеждина И.Е. (МИИГАиК), Базилевский А.Т. (ГЕОХИ РАН), Иванов Б.А. (ИДГ РАН), Дорофеева В.А. (ГЕОХИ РАН)* на основе анализа изображений, полученных миссией Cassini, построили 3D-модель спутника Сатурна Гипериона. *Кронрод В.А., Кронрод Е.В., Кусков О.Л. (ГЕОХИ РАН)* предложили модели теплового режима Луны с учетом теплофизических свойств коры и ограничений, следующих из сейсмических данных. *Кронрод Е.В., Кронрод В.А., Кусков О.Л. (ГЕОХИ РАН)* методом МСМС (метод Монте-Карло по схеме цепей Маркова) провели совместную инверсию геофизических (сейсмических и селенодизических) и ГЕОХИмических (валовый состав мантии Луны) данных. *Кулик Е.А., Гудкова Т.В. (ИФЗ РАН)* предприняли попытку оценить возможные значения вязкости мантии для моделей внутреннего строения Марса при различных значениях железистого числа. *Лаврентьева З.А., Люль А.Ю. (ГЕОХИ РАН)* изучали микроэлементный состав размерных фракций, выделенных из энстатитового ахондрита Песьяное. *Лахманова Л.А. (ГЕОХИ РАН; геол. ф-т МГУ), Демидова С.И. (ГЕОХИ РАН)* исследовали минералы группы шпинели в лунных материковых метеоритах DHO FAR 025, 311 и NWA 11828, так как они являются важным источником информации о зарождении и эволюции магм Луны. *Максе Л.П. (ОДО “СТРИМ”, Могилев, Беларусь)* пришла к выводу, что формы и морфология частиц космической пыли, исследованных и представленных во многих опубликованных научных работах, закономерны и обусловлены явлением адиабатического сдвига. *Малышев Д.Г. (ГЕОХИ РАН), Эрнст Р.Э. (Карлетонский университет, Оттава, Канада), Иванов М.А. (ГЕОХИ РАН)* рассмотрели геологическую историю вулкана Самодива Монс на Венере. *Миронов Д.Д. (ГЕОХИ РАН, ИЭ РУДН), Гришакина Е.А. (ГЕОХИ РАН), Барбашин Д.Д. (ГЕОХИ РАН, Фак. Почвоведения МГУ)* представили ГЕОХИмическую характеристику осадочных отложений пустыни Сахара. *Миронов Д.Д. (ГЕОХИ РАН, ИЭ РУДН), Уварова А.В., Маковчук В.Ю., Турчинская О.И. (ГЕОХИ РАН), Барбашин Д.Д. (ГЕОХИ РАН, ф-т почвоведения МГУ)* для создания естественного испытательного полигона по подготовке к лунным пилотируемым миссиям подбирали пробные площадки в районе Толбачинского дола (Камчатка). *Мухамеджанова А.Э. (ГЕОХИ РАН)* выявила наиболее вероятный вариант происхождения долин северо-востока земли Киммерия на Марсе. *Надеждина И.Е., Зубарев А.Э. (Московский государственный университет геодезии и картографии (МИИГАиК))* с помощью снимков, сделанных марсианским вертолетом Ingenuity, изучали малые поперечные Эоловые хребты в районе кратера Езеро. *Никитин С.М. (ЛП ООО “ЛС-КАМ”), Скрипник А.Я. (ГЕОХИ РАН)* провели исследования по сопоставлению в распределении прочности внутри фрагментов метеорита Царев, которое позволило обратить особое внимание на дискретный характер ультразвуковой анизотропии хондритов, подчеркивающий иерархичность дефектной структуры, возможно обусловленной разными событиями в истории метеоритов. *Подлепина Д.М., Клюева М.В., Дудченко В.А. (ГЕОХИ РАН)* представили результаты моделирования ионизационных потерь энергии ионов водорода при взаимодействии с основными породообразующими минералами лунного реголита, а также с кварцем. *Портнов А.М. (МГРИ)* изучал шоковую морфологию поверхности Марса и стабильный маггемит, который является индикатором шоковых событий на Земле и на Марсе. *Феррейра Р.Т. (Национальный университет Аргентины, г. Кордова), Шпекин М.И., Шишкина В.С. (КФУ, г. Казань), Баренбаум А.А. (ИПНГ РАН, г. Москва)* рассмотрели элементы рельефа в кратере Эйткен (самый большой кратер Луны), которые исследовали методами орбитальной фотограмметрии. *Фисенко А.В., Семенова Л.Ф., Павлова Т.А. (ГЕОХИ РАН)* с целью определения фаз носителей потенциально первичных компонентов ксенона в обогащенных наноалмазом фракциях (ОНФ) метеоритов провели анализ кинетики их выделения при ступенчатом окислении ОНФ Murchison. *Хисина Н.Р., Сорокин Е.М. (ГЕОХИ РАН)* методами ТЕМ и рамановской спектроскопии (RS) исследовали участок локального ударного плавления – “расплавный карман” (MP), обнаруженный в одном из силикатных

включений железного метеорита Эльга. *Цельмович В.А. (ГО “Борок” ИФЗ РАН), Фронтасьева М.В. (Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна), Гувер Р.Б. (Центр космических полетов им. Дж. Маршалла, НАСА, США)* представили результаты электронно-микроскопического изучения морфологии и состава космической пыли из мха *Cladonia rangiferina*, собранного в экспедиции “Арктический Плавающий университет-2022: Меняющаяся Арктика” на корабле “Профессор Молчанов” в июне 2022 года на одной из высадок на Новой Земле. *Цельмович В.А. (ГО “Борок” ИФЗ РАН), Шельмин В.Г. (ООО “Эко-монитор”, г. Томск), Максе Л.П. (ОДО “СТРИМ”, Могилев, Республика Беларусь), Куражковский А.Ю. (ГО “Борок” ИФЗ РАН)* проводили поиск микроскопических следов Чулымского боида, взорвавшегося в 1984 году. *Яковлев О. И., Шорников С.И. (ГЕОХИ РАН)* рассмотрели особенности испарения внешних зон Са–Al-включений хондритов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ

Абрамова Е.С., Сафонов А.В., Стефановская О.И. (ИФХЭ РАН) сделали оценку биогенного и биогенно-опосредованного воздействия подземной биоты на материалы матриц для радиоактивных отходов (РАО). *Бубликова Т.М., Сеткова Т.В. (ИЭМ РАН), Терентьев А.А., Мумятова В.А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), Дрожжина Н.А., Балицкий В.С. (ИЭМ РАН)* провели эксперименты по перекристаллизации основного карбоната меди в растворах гидроксида аммония в кристаллизаторах рециркуляционного типа в условиях градиента температур 45–50/70–75 °С (растворение/кристаллизация). *Гавриличева К.А., Баркалов О.И., Ионов А.М. (ИФТТ РАН), Шулятев Д.А. (НИТУ МИСИС)* исследовали превращения, происходящие в чароите при нагреве методами масс-спектрометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-ТГ), рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). *Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН), Огородова Л.П., Вигасина М.Ф., Ксенофонтов Д.А., Мельчакова Л.В. (геол. ф-т МГУ), Дедушенко С.К. (НИТУ МИСИС)* методом калориметрии изучали сантабарбарит из Камыш-Бурунского железорудного месторождения Крыма. *Ковалев В.Н., Спивак А.В., Сеткова Т.В. (ИЭМ РАН), Томас В.Г., Гаврюшкин П.Н. (НГУ, ИГМ СО РАН), Фурсенко Д.А. (ИГМ СО РАН), Захарченко Е.С. (ИЭМ РАН)* провели сравнительный анализ устойчивости фенакита Be_2SiO_4 и германата бериллия Be_2GeO_4 при высоком давлении. *Кузин А.М. (ИПНГ РАН)* предложил модель консолидированной коры месторождений

углеводородов ВЕП и преобразование упругой энергии в энергию физико-химических реакций. *Кузин А.М. (ИПНГ РАН)* проанализировал сейсмические данные и показал, что параметр отношения скорости продольной волны к скорости поперечной волны (V_p/V_s) может служить прогнозным признаком рудной минерализации. *Огородова Л.П. (геол. ф-т МГУ), Гриценко Ю.Д. (геол. ф-т МГУ, Мин. музей им. А.Е. Ферсмана РАН), Вигасина М.Ф., Ксенофонтов Д.А., Мельчакова Л.В., Вяткин С.В. (геол. ф-т МГУ)* занимались физико-химическим изучением минералов серии амблигонит $LiAlPO_4F$ – монтебразит $LiAlPO_4(OH)$ методами порошковой рентгенографии, ИК, КР и ЭПР спектроскопии, электронно-зондового и термического анализов. *Родкин М.В. (Институт теории прогноза землетрясений и математической геофизики РАН, ИФЗ РАН)* рассмотрел изменение характера сейсмического разрушения с глубиной в литосфере. *Родкин М.В. (ИПНГ РАН, ИМГиГ ДВО РАН), Пунанова С.А. (ИПНГ РАН), Мартынова Г.С. (Институт Геологии и Геофизики Министерство науки и образования Азербайджана)* представили результаты геохимических исследований продуктов деятельности грязевых вулканов и нефтей месторождений западного борта Южно-Каспийской впадины. *Федяева М.А., Лепешкин С.В. (ГЕОХИ РАН, Сколтех), Чуканов Н.В. (ФИЦ ПХФ и МХ), Оганов А.Р. (ГЕОХИ РАН, Сколтех)* исследовали механизмы превращений полисульфидных включений в минералах группы содалита (гаюин, лазурит, слюдянкаит) в рамках теории функционала плотности (DFT).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ

Барбашин Д.Д. (ГЕОХИ РАН, ф-т почвоведения МГУ), Чепцов В.С. (ф-т почвоведения МГУ, ИКИ РАН), Белов А.А. (фак. почвоведения МГУ) проверили устойчивость галотолерантных микроорганизмов к воздействию перхлората натрия. *Барбашин Д.Д. (ГЕОХИ РАН, ф-т почвоведения МГУ), Громьяк И.Н. (ГЕОХИ РАН), Миронов Д.Д. (ГЕОХИ РАН, ИЭ РУДН), Валяев Д.А. (ф-т почвоведения МГУ), Иванова А.Е. (ф-т почвоведения МГУ, ИПЭЭ РАН), Чепцов В.С. (ф-т почвоведения МГУ, ИКИ РАН), Уварова А.В., Дудченко В.А. (ГЕОХИ РАН)* провели эксперимент по биологическому выщелачиванию аналога лунного реголита с использованием культуры *Aspergillus tubingensis* в рамках лунной программы. *Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А. (геол. ф-т МГУ)* изучали геохимические характеристики и нормированные закономерности содержания редкоземельных элементов в 16 пробах вод, взятых из рек и озер умеренных и boreальных регионов России. *Мартынов К.В., Андрищенко Н.Д., Захарова Е.В. (ИФХЭ РАН)* для учета изменения концентраций предложили метод обработки результатов сорбционных экспериментов

на основе кинетических кривых, который проиллюстрировали расчетами K_d для сорбции Sr, Cs, U, Np, Pu, Am на глинистых материалах из выщелатов модельных боросодержащих стекол. Мельникова И.М. (ИГЕМ РАН, АО "Гиредмет") рассмотрела вопрос инкорпорирования актинидов в титанатно-цирконатные кристаллические матрицы на основе фаз со структурами пирохлора, рутила и ромбического титаната неодима (природные аналоги отсутствуют). Миронов Д.Д. (ГЕОХИ РАН, ИЭ РУДН), Гришакина Е.А. (ГЕОХИ РАН), Барбашин Д.Д. (ГЕОХИ РАН, Фак. Почвоведения МГУ) представили геохимическую характеристику осадочных отложений пустыни Сахара. Салаватова Д.С., Бычков Д.А., Фяйзуллина Р.В. (геол. ф-т МГУ) изучали адсорбционные свойства песчано-гелевого материала в отношении ионов ртути (II) в присутствии других металлов. Сафонов А.В., Попова Н.М. Артемьев Г.Д. (ИФХЭ РАН) оценили роль микробных биопленок в аккумуляции минералообразующих элементов в подземных водах и дальнейшем формировании аутигенных минералов биогеохимического барьера. Силаев М.В., Гроховский В.А., Ковальский А.М. (ИЦ Арамко), Питер Биркли (Центр разведки и нефтяной инженерии, Дархано, Саудовская Аравия) с целью минимизации предела обнаружения щелочных и щелочноземельных элементов, модифицировали метод почвенных вытяжек для геохимического картирования аридных ландшафтов. Симакина Я.И., Кузьмина Т.Г., Михайлова А.В., Сенин В.Г. (ГЕОХИ РАН) провели эксперимент

по определению элементного состава природной воды с использованием полиакриламидного геля и метода рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Бржезинский А.С., Ермолин М.С., Шилобреева С.Н., Федотов П.С. (ГЕОХИ РАН) предложили методику выделения и анализа наночастиц вулканического пепла. Зуев Б.К., Зайцева А.Е. (ГЕОХИ РАН) в процессе исследования термодеструкции полипропилена методом окситомографии обнаружили эффект перемещения органического вещества в градиентном температурном поле. Молчанов В.П. (ДВГИ ДВО РАН), Медков М.А.), Иванников С.И. (ИХ ДВО РАН) разработали технологию гидродифторидного извлечения золота из россыпей ультрабазитов Сихотэ-Алиня (Приморье). Роскина Е.Г., Слюта Е.Н. (ГЕОХИ РАН) применили метод термодесорбционной масс-спектрометрии в исследовании процессов образования протонной воды в лунном реголите. Чевычелов В.Ю., Котельников А.Р. (ИЭМ РАН) создали специальную методику для проведения экспериментов по плавлению карбонатно-силикатных пород при повышенном парциальном давлении CO_2 .

Краткие тезисы докладов размещены на сайте ГЕОХИ РАН.

Электронный адрес: <http://www.geokhi.ru/gasempg/SitePages>

Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН.