

ISSN 0016-7525

Том 69, Номер 11

Ноябрь 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 11, 2024

- Геохимическая природа базальтов рифтовой долины САХ на 20°31' с.ш.: условия образования аномального вулканического центра Пюи-де-Фоль в осевой зоне Срединно-Атлантического хребта
С. А. Силантьев, А. И. Буйкин, А. А. Гуренко, А. В. Чугаев, В. В. Шабыкова, А. Р. Цховребова, В. Е. Бельтнев, А. С. Бич 962
- Редкоэлементный состав циркона из гранитов рапакиви губановской интрузии, Выборгский массив, как отражение флюидонасыщенности расплава
И. В. Рогова, В. С. Стативко, Д. А. Петров, С. Г. Скублов 975
- Рудная апатитсодержащая минерализация габброидного массива Велимяки в Раахе-Ладожской зоне Северного Приладожья: выявление условий формирования и оценка возраста апатита
Ш. К. Балтыбаев, Р. Л. Анисимов, И. М. Васильева, Н. Г. Ризванова, О. Л. Галанкина, В. М. Саватенков 992
- Распад твердых растворов в области Au–Au₃Cu и уточнение фазовой диаграммы Au–Ag–Cu
С. А. Онищенко, К. Г. Пархачева, Ю. В. Глухов, С. К. Кузнецов, Н. Ю. Никулова, Е. М. Тропников 1012
- Углеводороды-биомаркеры в автохтонном и мигрировавших битумоидах докембрия скважины Усть-Майская-366 (Сибирская платформа)
И. Д. Тимошина 1022
- Формы нахождения химических элементов в водах исторического рудника «Гербертц» (Карелия, Россия): термодинамические расчеты и фракционирование
Е. С. Сидкина, А. С. Торопов, А. А. Конышев 1039
- Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для уточнения элементного состава стандартных геологических образцов и аттестации кандидатов в стандартные образцы
И. В. Николаева, С. В. Палесский, А. С. Шайбалова 1059

УДК 552.313(260)

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА БАЗАЛЬТОВ РИФТОВОЙ ДОЛИНЫ САХ НА 20°31' С.Ш.: УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АНОМАЛЬНОГО ВУЛКАНИЧЕСКОГО ЦЕНТРА ПЮИ-ДЕ-ФОЛЬ В ОСЕВОЙ ЗОНЕ СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКОГО ХРЕБТА

© 2024 г. С. А. Силантьев^{а, *}, А. И. Буйкин^а, А. А. Гуренко^б, А. В. Чугаев^с, В. В. Шабыкова^а, А. Р. Цховребова^а, В. Е. Бельтнев^д, А. С. Бич^д

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

^бCentre de Recherches Petrographiques et Geochimiques, UMR7358, Université de Lorraine, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy, France

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

^дФГБУ «ВНИИОкеангеология», Английский пр. 1, Санкт-Петербург, 190121 Россия

*e-mail: silantyev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 28.05.24 г.

После доработки 05.07.2024 г.

Принята к публикации 12.07.2024 г.

Представлены результаты изучения образцов закалочных стекол базальтов с вершины подводного вулкана Пюи-де-Фоль, расположенного в рифтовой долине Срединно-Атлантического хребта (САХ) на 20°31' с.ш., отобранных в 45-м рейсе НИС «Профессор Логачев». В отличие от типичных осевых вулканических поднятий, высота которых в низкоскоростных центрах спрединга обычно не превышает нескольких сотен метров, вершина вулкана Пюи-де-Фоль расположена на глубине 1950 м и возвышается над днищем рифтовой долины на 1800 метров. Полученные в проведенном исследовании данные о составе закалочных стекол вулкана Пюи-де-Фоль позволяют прийти к ряду выводов, дополняющих существующие представления о магматических и тектонических процессах, формирующих геоморфологические черты рифтовой долины низкоскоростных центров спрединга, к которым относится Срединно-Атлантический хребет: 1) Закалочные стекла вулкана Пюи-де-Фоль являются продуктом сильно деплетированного расплава, образованного при частичном плавлении мантийного резервуара DM; 2) Вулкан Пюи-де-Фоль образован в результате деятельности долгоживущей промежуточной магматической камеры, расположенной под осью рифтовой долины САХ; 3) В формировании родительских для вулкана Пюи-де-Фоль расплавов помимо резервуара DM, возможно, участвовал мантийный источник, обогащенный несовместимыми элементами; 4) В закалочных стеклах, отобранных на вершине вулкана Пюи-де-Фоль, установлены слабые геохимические сигналы контаминации родительских расплавов гидротермальным компонентом; 5) В районе осевой зоны САХ на 20°31' с.ш., установлены признаки стагнации спрединга океанической коры.

Ключевые слова: рифтовая долина, спрединг, мантия, гидротермальные системы, геохимия MORB, изотопы В, О, Sr, Nd, Pb

DOI: 10.31857/S0016752524110017, **EDN:** IFASOF

ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальной особенностью Срединно-Атлантического хребта (САХ) является геохимическая сегментация, проявленная в распределении сильно несовместимых элементов в закалочных стеклах MORB. Эта сегментация выражается как чередование в осевой зоне хребта участков, сложенных двумя главными геохимическими типами базальтов: N-MORB (деплетированных) и E-MORB (обогащенных). Данные сейсмической томографии, свидетельствующие о тепловом

состоянии малоглубинной мантии под осевой зоной САХ, позволяют считать, что деплетированные базальты рифтовой долины локализованы в пределах «горячих» сегментов, тогда как в пределах «холодных» сегментов присутствуют лавы, характеризующиеся заметным обогащением неогерентными элементами по сравнению с лавами из «горячих» участков (Grand et al., 1997; Boschi, Dzevonski, 2000; Sokolov et al., 2020). Характерными особенностями сегментов САХ, заключенных между 20° и 21° с.ш., являются: (1) преимущественная приуроченность к ним базальтоидов семейства

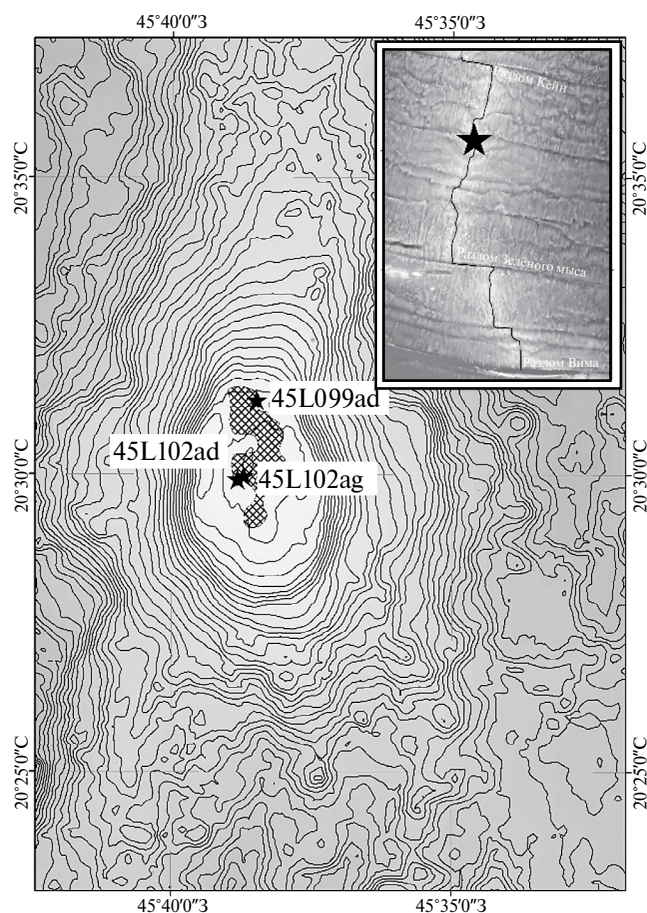


Рис. 1. Батиметрическая карта района (Насонов и др., 2023) подводного вулкана Пюи-де-Фоль и расположение мест отбора образцов закалочных стекол. Штриховкой показан участок вершины вулкана, в пределах которого установлены признаки активной гидротермальной деятельности.

N-MORB; (2) возможное присутствие под осевой зоной хребта в этом районе малоглубинных магматических камер, которые рассматриваются в качестве источников тепла для активных гидротермальных систем (Силантьев и др., 2015, 2023). В пределах этого отрезка осевой зоны САХ проходил 45-й рейс НИС «Профессор Логачев» (2022 г.), в ходе которого на 20°36' с.ш. была опробована вершина подводного вулкана Пюи-де-Фоль. Вулкан Пюи-де-Фоль, расположен в центральной части рифтовой долины САХ (Андреев и др., 2017; Cherkashov et al., 2017), и может рассматриваться как осевое поднятие (“axial high”) – обычный морфологический элемент рифтовой долины срединно-океанических хребтов. Однако, в отличие от типичных осевых вулканических поднятий, высота которых в низкоскоростных центрах спрединга обычно не превышает нескольких сотен метров (например, Smith et al., 1995; Shah, Sempere, 1998), вершина вулкана Пюи-де-Фоль расположена на глубине 1950 м и возвышается над днищем рифтовой

долины на 1800 метров, при периметре его основания 3.7×5.3 км. В вершинной части вулкана обнаружены 7 рудных тел, связанных с проявлениями активной гидротермальной деятельности, источником тепла которой предположительно является малоглубинная магматическая камера (Черкашев и др., 2018).

В настоящей статье представлены результаты геохимических исследований закалочных стекол базальтов, отобранных на вершине вулкана Пюи-де-Фоль. Полученные данные стали ценным источником информации о геохимической и геодинамической специфике магматизма рассматриваемого района осевой зоны САХ и пролили свет на происхождение аномального по размеру осевого поднятия.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изученные образцы закалочных стекол были отобраны в 45-м рейсе НИС «Профессор Логачев» с помощью телевизионного грейфера на двух станциях, расположенных на плоской вершине вулкана Пюи-де-Фоль, вблизи гидротермальных рудопроявлений (рис. 1). Судя по результатам пробоотбора, вершина вулкана в районах расположения этих станций покрыта маломощными (до 15 см) глубоководными илами, покрывающими базальтовые лавы с корками закалочных стекол. Породы, слагающие вершину вулкана Пюи де Фоль, характеризуются однородным петрографическим обликом и представлены свежими афировыми базальтами с афанитовой структурой и закалочными стеклами на поверхности без петрографических признаков вторичного изменения. Для изучения были выбраны три образца, отобранные на двух станциях 45-го рейса НИС «Профессор Логачев».

Содержание главных элементов в закалочных стеклах определялось в ГЕОХИ РАН с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевым катодом (FEG SEM) TESCAN MIRA3, оборудованного энерго-дисперсионным спектрометром ULTIM MAX 100 (Oxford Instruments) под программным управлением Aztec 5.0. Количественный анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 kV и токе зонда 1.4 nA при накоплении в спектре 106 импульсов. В качестве стандартов использовались чистые элементы и соединения (многоэлементный стандартный образец C321, Oxford Instruments). Ошибка определения главных элементов составляла около 2 отн. %.

Для определения содержания редких и рассеянных элементов в исследуемых стеклах применен метод лазерной абляции (лазерная установка LSX-213 G2+) на масс-спектрометре высокого разрешения Element XR с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (LA-ICP-MS, ГЕОХИ РАН). В анализе использованы следующие параметры

измерений: частота импульса лазерного излучения 6 Hz, диаметр пучка 40 мкм, газовые потоки: Ar (охлаждающий) – 16 л/мин, Ar (вспомогательный) – 1.95 л/мин, Ar (с образцом) – 0.975 л/с, He – 0.9 л/мин. Для измерения содержания элементов в образцах использовали калибровочные стандарты синтетических стекол NIST-610 с содержанием редких элементов на уровне 500 ppm (Jochum et al., 2011). Контроль качества анализа производили по стандарту природного стекла ML3B. Значение концентраций для стандартов были взяты из базы данных MPN GeoRem Data Base. В качестве внутреннего стандарта выбирали элемент (кальций) с достаточно высокими концентрациями относительно фоновых значений и наиболее гомогенно распределенный в фазах. Полученные данные обработаны с помощью программы Glitter (Van Achterbergh et al., 1999). Пределы обнаружения для редкоземельных элементов составляли следующие значения: для La, Ce, Pr, Tb, Ho, Tm, Lu от 0.01 до 0.05, для Nd, Sm, Eu, Dy, Er от 0.1 до 0.3, и для Gd, Yb – от 0.7 до 0.9 ppm. Ошибка измерений составляет 10–15 отн. %.

Изучение поведения Rb-Sr и Sm-Nd изотопных систем в закалочных стеклах проводили в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГЕОХИ РАН. Изотопный состав Sr и Nd с одновременным измерением концентрации Rb, Sr, Sm и Nd определены методом изотопного разбавления с применением смешанных трассеров $^{85}\text{Rb}+^{84}\text{Sr}$ и $^{149}\text{Sm}+^{150}\text{Nd}$. Подробно методика пробоподготовки описана в работе (Цховребова и др., 2023). Изотопный анализ элементов осуществляли на масс-спектрометре Triton Finnigan TE. Измеренные изотопные отношения стронция были нормализованы по отношению $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$, неодима – по $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.241572$, с использованием экспоненциального закона фракционирования. Для контроля правильности и воспроизводимости измерений изотопного состава стронция и неодима с каждой серией образцов проводили измерения международных стандартов: для Sr – SRM987, для Nd – JNdi-1. В ходе измерения изотопных отношений стронция и неодима в соответствующих стандартах, были получены следующие значения: SRM987 (N=5) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710230 \pm 30$; JNdi-1 (N=5) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512104 \pm 16$ (рекомендованные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71034 \pm 26$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512115 \pm 7$). Погрешность измерения на уровне 2σ .

Изотопный состав свинца изучен в истертих пробах базальтовых стекол методом многоколлекторной масс-спектрометрии с ионизацией вещества в индуктивно связанной плазме (MC-ICP-MS), предполагающий анализ в растворах трассированных таллием с известным изотопным составом. Химическая подготовка образцов заключалась в разложении навесок 40–50 мг

на протяжении 24 ч в смеси кислот ($\text{HF}+\text{HNO}_3$) в PFA-виалах при температуре 110–120 °C. Отделение свинца от элементов матрицы образца осуществлялось с помощью ионообменной хроматографии по одностадийной методике согласно (Чугаев и др., 2013). Уровень лабораторного фона при химической подготовке образцов не превышал 0.05 нг. Измерение изотопного состава Pb проведено на 9-коллекторном масс-спектрометре Neptune (Thermo Scientific) в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН (Москва) согласно (Чернышев и др., 2007). Для оценки достоверности результатов параллельно с образцами проводился анализ стандарта изотопного состава Pb SRM 981 и стандарта горной породы AGV-2 (USGS, США). За период проведения опытов значения изотопных отношений Pb в стандарте SRM 981 (N=8) составили $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9420 \pm 16$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4994 \pm 18$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.7230 \pm 55$, а в стандарте AGV-2 (N=6) – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.873 \pm 4$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.621 \pm 2$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.549 \pm 6$. Итоговая погрешность измерения изотопных отношений Pb в стеклах не превышала 0.03–0.04 % (2σ).

Измерения содержаний галогенов (Cl, Br), бора и его изотопного состава ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$), а также отношения изотопов кислорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) в изученных стеклах проводилось методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) в Центре Петрографических и Геохимических Исследований (Centre de Recherches Péetrographiques et Géochimiques), Нанси, Франция. Анализы проводились с применением ионного зонда CAMECA IMS1280 HR2. В качестве эталонов применялись искусственные и природно-закаленные стекла основного и среднего состава с сертифицированными значениями концентраций и изотопных отношений. (1) Для определения содержаний и изотопного анализа бора использовались эталонные стекла GOR128-G, GOR132-G и StHs6/80-G (Jochum et al., 2006); (2) для изотопного анализа кислорода также использовались эталонные стекла GOR128-G, GOR132-G и StHs6/80-G, а также стекла ML3B-G, T1-G, BCR2-G и Сан Карлос оливин (Jochum et al., 2006; Gurenko et al., 2015), (3) для определения содержаний фтора и хлора использовались природные и экспериментальные стекла ALV981-R23, 30–2, JdF-VG2, ETNA-II-6 ETNA-II-7 (Gurenko et al., 2016 и другие приведенные в данной работе ссылки), а также номинально-безводное и не содержащее летучих компонентов кварцевое стекло Heraeus Suprasil 3002 (Wetzel et al., 2015); (4) для определения содержаний брома использовались природно-закаленные и экспериментально произведенные эталонные стекла B6000, B3000, B10, B5, B1 (Cadoux et al., 2017), 60701, 47979, 47963, 25603, GG53a, BCR2-G, BHVO2-G (Kendrick et al., 2017; Marks et al., 2017), а также кварцевое стекло Heraeus Suprasil 3002. Установленная средняя аналитическая погрешность определения (2σ)

составляла ± 23 % для средних содержаний бора в стекле ~ 0.8 ppm и ± 7 ‰ для значений $\delta^{11}\text{B}$, ± 2 % для средних содержаний хлора (~ 100 ppm), ± 13 % для средних содержаний брома в стекле ~ 0.3 ppm, и ± 0.3 ‰ для значений $\delta^{18}\text{O}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

Главные и редкие элементы

Содержания главных элементов в закалочных стеклах приведены в табл. 1. Уровень содержания MgO в этих породах (7.15–7.64 мас. %) позволяет относить их к продуктам фракционированных толеитовых расплавов, а величина параметра $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (0.07–0.13) – к наиболее деплетированным представителям семейства N-MORB (рис. 2). Характер распределения содержания РЗЭ (табл. 2), нормированного к хондриту, близок к установленному ранее в MORB из сегмента САХ между 20° – 21° с.ш. (рис. 3а; Силантьев и др., 2023), однако, изученные закалочные стекла обогащены ЛРЗЭ относительно N-MORB: $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N-MORB}} = 1.3$ – 1.4 , $(\text{Ce}/\text{Yb})_{\text{N-MORB}} = 1.8$ – 2.2 (рис. 3б). Следует заметить, что данная особенность, наблюдаемая в характере распределения РЗЭ, может указывать на присутствие граната в мантийном источнике магматического расплава, родительского для изученных закалочных стекол. В пользу этого предположения говорят также повышенные значения величины отношения $(\text{Dy}/\text{Yb})_{\text{cn}}$, которые, по (Saccani, 2015) характерны для MORB, образованных при плавлении мантийного субстрата в условиях гранатовой фации глубинности. Нельзя исключить возможность присутствия в этом мантийном источнике гранатового пироксенита, высокая степень плавления которого могла обеспечить поступление

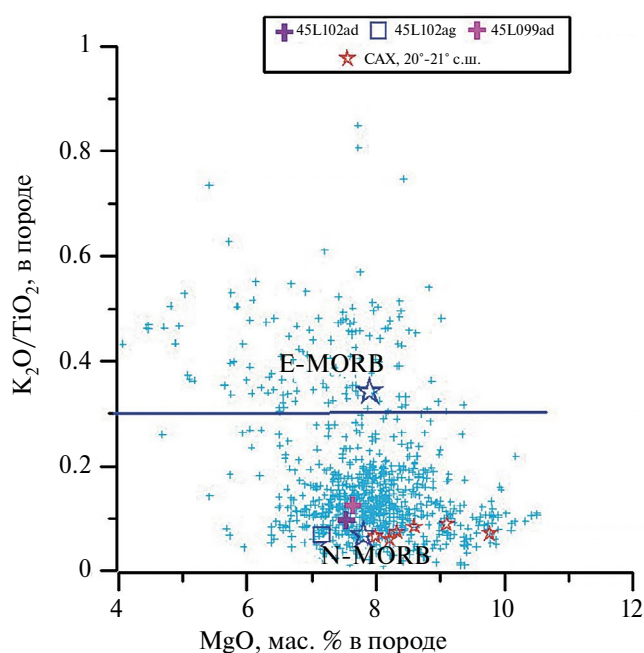


Рис. 2. Сравнение состава закалочных стекол вулкана Пюи-де-Фоль с составами MORB (Костицын, 2004) – голубые крестики, в том числе, с составом продуктов вулканизма рифтовой долины САХ на 20° – 21° с.ш. – красные звездочки (Силантьев и др., 2023). Граница между E-MORB и N-MORB (синие открытые звездочки) показана по (Wilson, 1989; Дмитриев и др., 2006).

к поверхности большого объема расплава. По сравнению с закалочными стеклами, отобранными в сегменте САХ на 20° – 21° с.ш., закалочные стекла вулкана Пюи-де-Фоль обнаруживают более значительные вариации отношения $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Вместе с тем, судя по величине отношений Nb/Zr и Ba/Sm , вариации значений которых, согласно (Le Roux et

Таблица 1. Содержание (мас. %) главных элементов в стеклах базальтов вершины вулкана Пюи-де-Фоль (данные TESCAN)

Образец	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO^*	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	S	Сумма	$\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$
45L-099ad	50.6	1.57	15.52	9.52	0.18	7.64	11.62	2.95	0.20	0.16	0.12	99.96	0.13
45L-102ad	50.7	1.61	15.57	9.61	0.18	7.54	11.33	3.14	0.16	0.15	0.11	99.94	0.10
45L-102ag	50.5	1.70	14.92	9.62	0.20	7.15	11.32	3.15	0.12	0.12	0.30	99.10	0.07

* Все железо в виде FeO .

Таблица 2. Содержание (ppm) редкоземельных элементов в исследуемых закалочных стеклах базальтов вулкана Пюи-де-Фоль (данные LA-ICP-MS)

Образец	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{cn}}$	$(\text{Ce}/\text{Yb})_{\text{cn}}$	$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N-MORB}}$	$(\text{Ce}/\text{Yb})_{\text{N-MORB}}$
45L-099ad	4.8	14.5	2.2	11.2	3.6	1.5	4.6	0.8	5.1	1.1	3.0	0.4	3.1	0.4	0.861	1.3	1.40	1.90
45L-102ad	4.4	14.3	2.1	11.3	3.6	1.6	4.3	0.8	4.8	1.1	2.8	0.4	3.1	0.4	0.796	1.3	1.30	1.85
45L-102ag	4.4	13.8	2.1	11.3	3.5	1.6	4.4	0.8	5.1	1.1	3.0	0.4	2.6	0.4	0.805	1.5	1.31	2.20

Примечания. Отношения $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{cn}}$ и $(\text{Ce}/\text{Yb})_{\text{cn}}$ нормализовано к хондриту CI и к составу N-MORB по (Sun, McDonough, 1989).

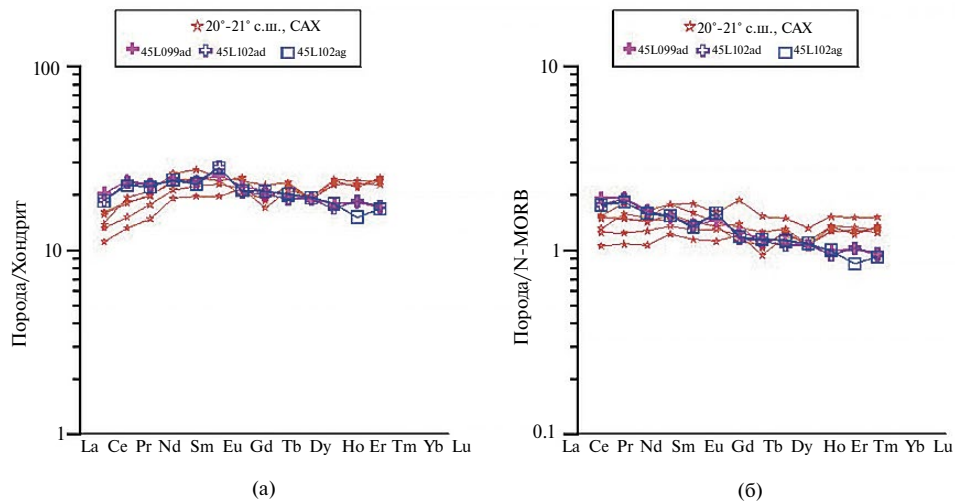


Рис. 3. Характер распределения нормализованных к хондриту (а) и к N-MORB (б) содержаний РЗЭ в изученных закалочных стеклах. Составы хондрита и N-MORB заимствованы из (Sun, McDonough, 1989).

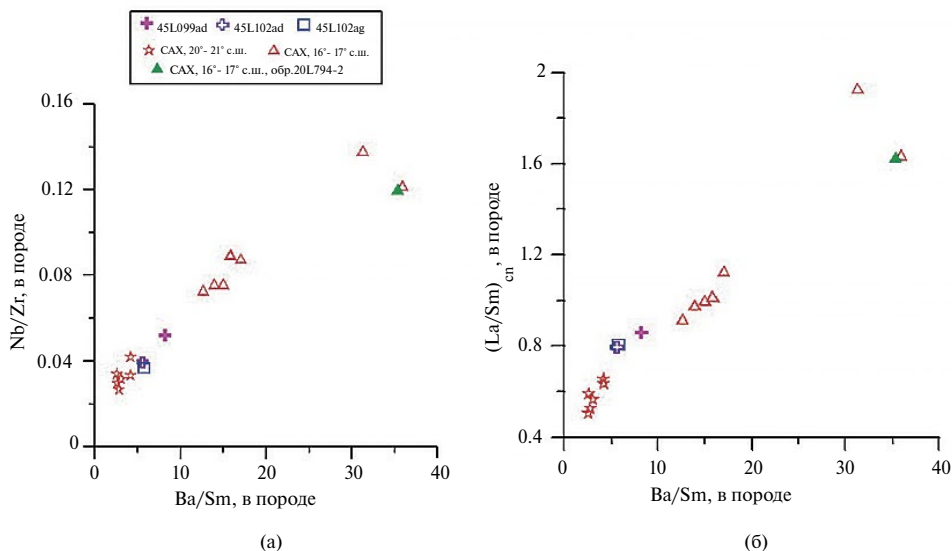


Рис. 4. Вариации отношений Nb/Zr (а), $(La/Sm)_{cn}$ (б) и Ba/Sm в закалочных стеклах вулкана Пюи-де-Фоль. Для сравнения приведены точки состава закалочных стекол базальтов из сегментов рифтовой долины CAX (20°–21° с.ш.), окружающих вулкан Пюи-де-Фоль, а также из района CAX между 16° и 17° с.ш., где было выявлено воздействие на состав закалочных стекол высокосолёного гидротермального флюида (Buikin et al., 2022). Как видно, точки данных изученных в настоящей работе образцов располагаются на общем тренде между сильно обедненными и обогащенными составами.

al., 2006), позволяют идентифицировать различные геохимические типы MORB, изученные закалочные стекла являются производными сильно деплетированного расплава, однако, занимают промежуточное поле между составами типичных N-MORB сегмента CAX между 20°–21° с.ш. (Силантьев и др., 2023) и базальтами, отобранными в районе геохимической аномалии в рифтовой долине вблизи 16° с.ш. (Силантьев и др., 2008), близкими по составу к E-MORB (рис. 4; табл. 3). Таким образом, по геохимии главных элементов изученные стекла относятся к типичным N-MORB; с другой

стороны, характер распределения в них редких и рассеянных элементов указывает на возможное воздействие на обедненный источник обогащенно-го по этим элементам компонента.

Принято считать, что поскольку Zr и Hf являются сильно некогерентными элементами, величина их отношения в магматическом расплаве не зависит от процесса фракционной кристаллизации (David et al., 2000; Buchl et al., 2002). Приведенные на рис. 5 данные позволяют предполагать, что мантийный источник, продуцирующий расплав, который мог являться родоначальным для изученных

Таблица 3. Содержание (ppm) редких элементов в базальтовых закалочных стеклах вулкана Пюи-де-Фоль (данные LA-ICP-MS)

Образец	Ba	Th	U	Pb	Nb	Sr	Ta	Zr	Hf	Y	B*	Cl*	Br*
45L-099ad	29.6	0.3	0.1	0.58	4.6	158	0.3	89.0	2.5	26.8	0.88	0.0076	0.28
45L-102ad	20.1	0.2	0.1	0.74	3.6	159	0.2	90.4	2.6	26.6	0.90	0.0054	0.17
45L-102ag	20.2	0.2	0.1	0.65	3.5	158	0.2	93.6	2.6	27.2	н.а.	н.а.	н.а.

*Содержание B, Cl и Br определено методом SIMS; н.а. — не анализировалось.

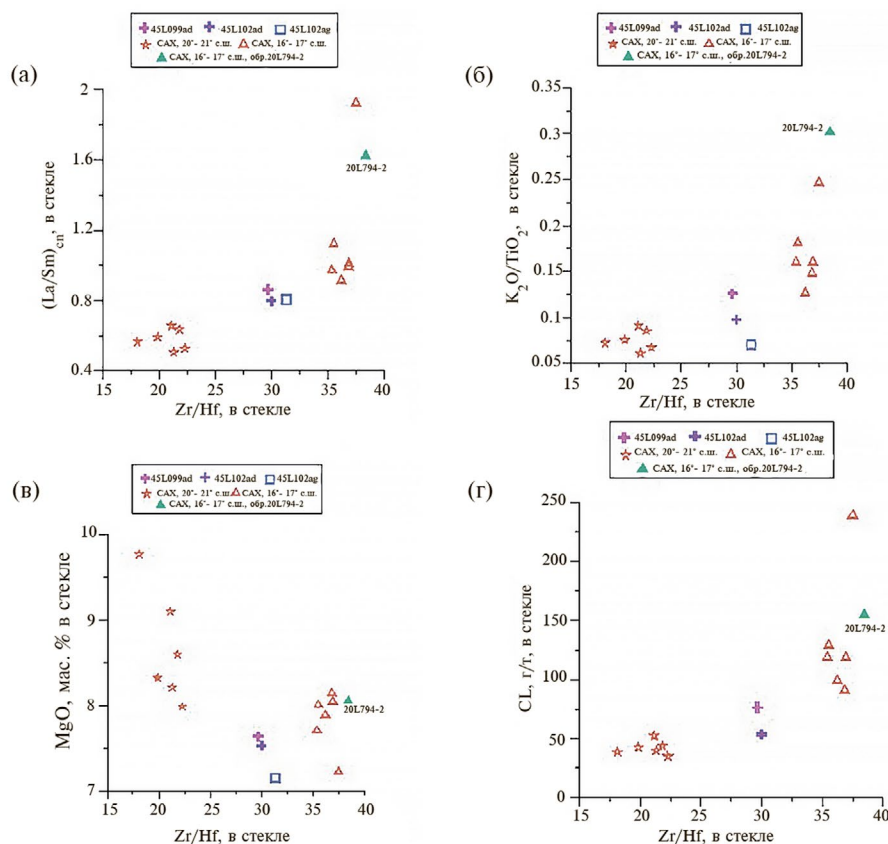


Рис. 5. Ковариации величины отношения Zr/Hf с $(La/Sm)_{cn}$ (а), K_2O/TiO_2 (б), и содержаниями MgO (в) и Cl (г) в закалочных стеклах вулкана Пюи-де-Фоль. Составы закалочных стекол из сегментов САХ на 20° – 21° и 16° – 17° с.ш. заимствованы из (Силантьев и др., 2008; Силантьев и др., 2023).

закалочных стекол, отличался по составу от источников MORB рифтовой долины САХ между 20° – 21° с.ш. На рис. 5 приведены также составы закалочных стекол, отобранных в осевой зоне САХ между 16° и 17° с.ш. Как упоминалось выше, ранее здесь была установлена геохимическая аномалия, отражающая изотопную специфику мантийных источников магматизма рифтовой долины, продуцирующих в этой акватории базальты семейства E-MORB (Силантьев и др., 2008). В эту группу закалочных стекол включен также отобранный в том же районе образец закалочного стекла 20L794-2 (на рис. 5 обозначен зеленым треугольником), изотопно-геохимические параметры которого позволили предполагать, что родительский расплав для

этого образца был загрязнен компонентом, заимствованным из высокосолевого гидротермального флюида (Buikin et al., 2022).

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что во всех координатах, использованных на рис. 5 (как и на рис. 4), состав изученных в настоящей работе закалочных стекол занимает промежуточное положение между полями состава типичных N-MORB (САХ, 20° – 21° с.ш.) и E-MORB, среди которых присутствуют образцы, загрязненные высокосолевым гидротермальным флюидом (САХ, 16° – 17° с.ш., Buikin et al., 2022).

Рис. 6, на котором указанные составы закалочных стекол САХ отображены в координатах MgO – Cl , демонстрирует изменение содержания хлора

в закалочных стеклах, отобранных южнее вулкана Пюи-де-Фоль (в районе САХ 16° – 17° с.ш.), испытавших контаминацию гидротермальным компонентом, производным от морской воды (Buikin et al., 2022). Поведение точек состава изученных нами закалочных стекол на рис. 6 отличается от поведения стекол, отобранных в том же сегменте САХ, и скорее соответствует тренду образцов из района САХ на 16° – 17° с.ш. Отметим, что в недавней работе (Urann et al., 2017) приводятся аргументы в пользу мнения, что существующие оценки содержания Cl в резервуаре DMM завышены и нуждаются в переоценке, в то время как содержание Cl в MORB почти всегда связано с некоторой контаминацией материалом, обогащенным морской водой или ее дериватами. В связи с этим, можно предполагать, что и наши образцы обнаруживают слабые сигналы подобной контаминации.

Бор – надежный индикатор степени изменения пород океанической коры вследствие крайне низких концентраций этого элемента в мантийном источнике MORB (Ishikawa, Nakamura, 1992). Согласно (Ishikawa, Nakamura, 1992; Chaussidon, Jambon, 1994), содержание бора в N-MORB колеблется в интервале 0.34–0.74 г/т, в то время как для более обогащенных MORB оно составляет 0.5–2.4 г/т. Оценка содержания бора в мантии,

произведенная в (Gurenko, Chaussidon, 1997) по результатам изучения закалочных стекол базальтов неовулканической зоны Исландии, составила 0.13–0.21 г/т. Содержание бора в закалочных стеклах вулкана Пюи-де-Фоль составляет 0.88–0.90 г/т. Повышенные по сравнению с N-MORB содержания бора в изученных закалочных стеклах, родительский расплав которых, как указывалось выше, характеризуется лишь незначительной степенью фракционирования, могут свидетельствовать в пользу предположения о специфическом составе их мантийного источника. С другой стороны, они не исключают возможный небольшой вклад в состав магматического расплава гидротермального компонента, представляющего собой дериваты морской воды (см. также обсуждение выше). Добавим к этому, что хотя отношение Br/Cl в изученных образцах и близко к характерному для MORB, однако, в образце 45L099ad (Br/Cl = 0.0037) оно несколько превышает вариации этого параметра в N-MORB (0.0022–0.0034 по Kendrick, 2018). При этом, изменение отношений Br/Cl и K/Cl в наших образцах повторяет тенденции, установленные в (Kendrick, 2018) для закалочных стекол базальтов, контаминированных высокосолёным гидротермальным флюидом.

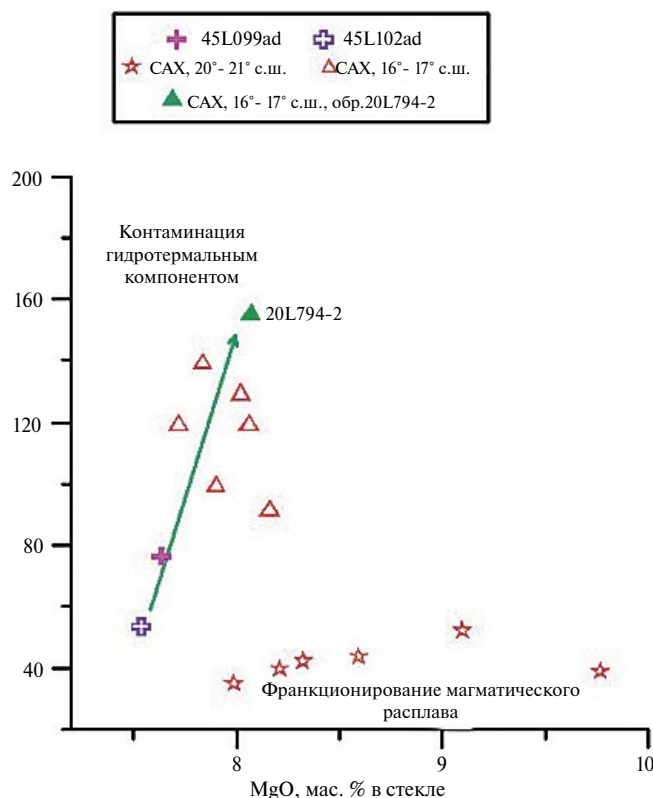


Рис. 6. Ковариации содержания Cl и содержания MgO в закалочных стеклах вулкана Пюи-де-Фоль. Зеленая стрелка соответствует тренду контаминации магматического расплава гидротермальным компонентом.

Изотопный состав Sr, Nd, Pb, B и O

Изотопные составы Sr, Nd и Pb приведены в табл. 4 и на рис. 7 и 8. Эти данные, также как и рассмотренные выше параметры состава, свидетельствуют о принадлежности закалочных стекол вулкана Пюи-де-Фоль к семейству деплетированных N-MORB.

В отличие от Sr и Nd, изотопный состав Pb в изученных образцах относительно неоднороден. Различия крайних значений изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ составляет соответственно 0.16 %, 0.29 % и 0.44 %. Эти различия в 4–10 раз превышают аналитическую погрешность и являются геохимически значимыми. На

Pb-Pb изотопных диаграммах точки лежат в поле N-MORB, вблизи линии NHRL (North Hemisphere Reference Line) и области значений DM. Следует отметить повышенный масштаб вариаций отношения $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, который почти в 2 раза превышает таковой для отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — наиболее вариативного в природных объектах. При этом наблюдается корреляция между отношениями $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, которая на диаграмме в соответствующих координатах, выражается в виде короткого субвертикального тренда. Примечательно, что вдоль этого же тренда с небольшим разбросом располагаются точки изотопного состава аномальных в геохимическом отношении закалочных стекол из сегмента САХ между 16°–17° с.ш.

Таблица 4. Изотопный состав Sr, Nd, Pb, O и B в закалочных стеклах базальтов вулкана Пюи-де-Фоль

Образец	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\delta^{18}\text{O}$, VSMOW	$\delta^{11}\text{B}$, NBS951
45L-099ad	0.702548	11	0.513128	5	18.3427	15.5013	37.7884	5.10	–9.3
45L-102ad	0.702561	8	0.513133	6	18.3463	15.5231	37.8691	5.61	–7.3
45L-102ag	0.702751	10	0.513131	8	18.3724	15.5460	37.9549	5.54	н/а

Примечания. Погрешности определения изотопного состава стронция и неодима относятся к последним цифрам изотопного отношения. Погрешность значений $\delta^{18}\text{O}$ менее ± 0.3 ‰; $\delta^{11}\text{B}$ около ± 7 ‰. Погрешность измерения изотопных отношений Pb в стеклах не превышала 0.03–0.04 % (2σ).

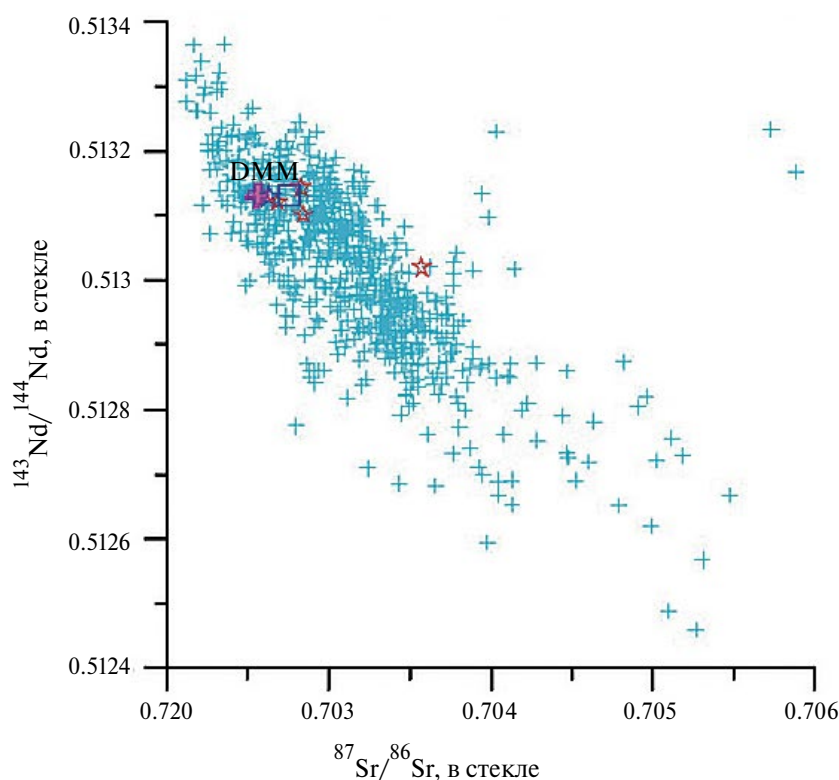


Рис. 7. Изотопный состав стронция и неодима в изученных закалочных стеклах. Бледно голубым обозначено поле состава MORB, представленное по (Костицын, 2004). Состав деплетированной мантии (DM) представлен согласно (Workman, Hart, 2005). Остальные условные обозначения как на рис. 6.

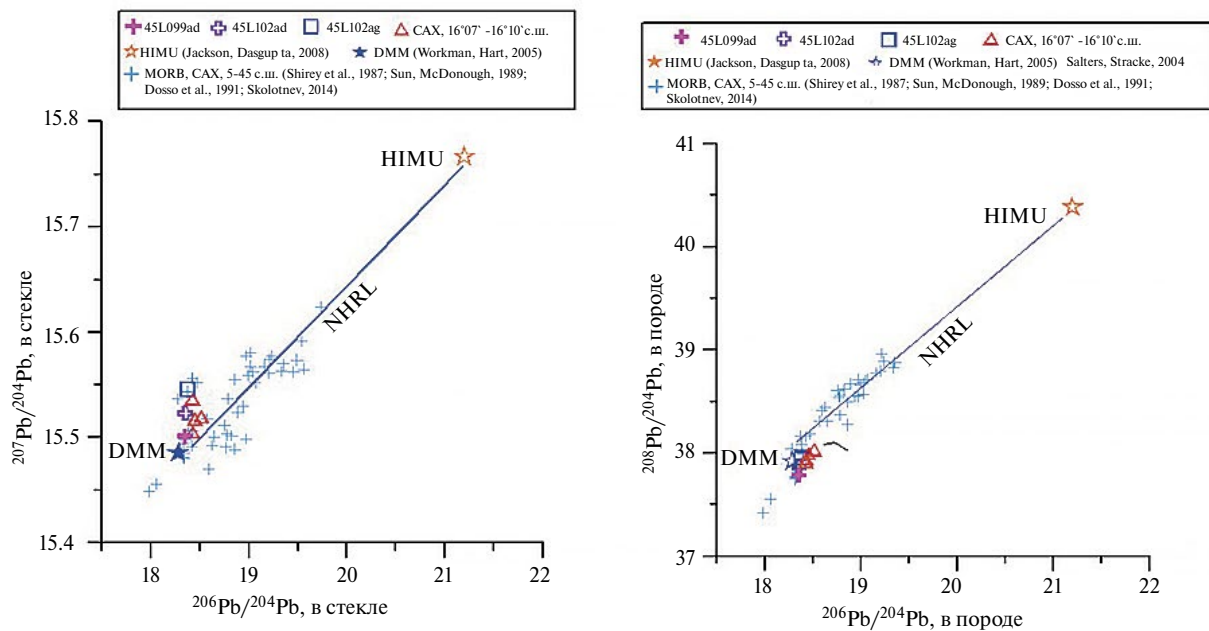


Рис. 8. Изотопный состав свинца в закалочных стеклах вулкана Пюи-де-Фоль. Для сравнения показаны точки изотопного состава свинца в базальтах рифтовой долины САХ по (Shirey et al., 1987; Sun, McDonough, 1989; Dosso et al., 1991; Skolotnev, 2014) и из района САХ 16°07' – 16°10' с.ш. (Silantyev et al., 2008).

(Силантьев и др., 2008). Следует еще раз отметить, что и поведение хлора в изученных образцах близко к таковому в образцах из сегмента САХ между 16°–17° с.ш. (рис. 6).

Изотопный состав кислорода в изученных образцах варьирует в узких пределах (от 5.1 до 5.6 ‰) и близок к изотопному составу кислорода в MORB (5.5–5.6 ‰, Bindeman, 2008) и в деплетированной мантии (5.3 ‰, Cavosie et al., 2009) (табл. 4). Изотопный состав бора в тех же образцах варьирует в пределах от –9.3 до –7.3 ‰. Изотопный состав бора в деплетированной мантии по (Marschall et al., 2017) составляет -7.1 ± 0.9 ‰. Таким образом, все рассмотренные изотопные системы свидетельствуют в пользу происхождения закалочных стекол вулкана Пюи-де-Фоль из сильно деплетированного расплава, образованного при частичном плавлении мантийного резервуара DM.

ПОДВОДНЫЙ ВУЛКАН ПЮИ-ДЕ-ФОЛЬ – АНОМАЛЬНОЕ ОСЕВОЕ ПОДНЯТИЕ В РИФТОВОЙ ДОЛИНЕ САХ

Осевые вулканические поднятия являются важнейшим структурным элементом рифтовой долины срединно-океанических хребтов, так как именно они служат геоморфологическими маркерами проявлений современного магматизма осевой зоны СОХ, продукты которого представлены MORB с нулевым возрастом (так называемыми «zero-age basalts»). Занимая в геоморфологическом отношении позицию осевого поднятия, вулкан

Пюи-де-Фоль резко превосходит по размерам типичные для САХ осевые вулканические поднятия, высота которых не превышает нескольких сотен метров (Smith et al., 1995; Shah, Sempere, 1998). Для выяснения возможных факторов, определивших образование на оси рифтовой долины САХ на 20°36' с.ш., крупного вулканического центра, возвышающегося на 1800 метров над дном рифтовой долины, полезно рассмотреть данные о геохимической природе базальтов, слагающих вершину этого вулкана.

Приведенные выше параметры состава закалочных стекол вулкана Пюи-де-Фоль свидетельствуют об их происхождении из деплетированного расплава, отделившегося от мантийного резервуара DM, и продуцирующего N-MORB, обычные для сегмента САХ между 20°–21° с.ш. Этот вывод позволяет исключить плюмовый магматизм в качестве возможного механизма образования крупного вулканического поднятия в оси хребта. Содержание главных элементов в изученных закалочных стеклах указывает на то, что они являются продуктом фракционирования толеитового расплава. В работе (Ma et al., 2024) предполагается, что присутствие в рифтовой долине низкоскоростных центров спрединга продуктов фракционированных расплавов, родительских для N-MORB, может указывать на существование под-осевой магматической камеры, расположенной на глубине от 13 до 32 км под осью срединно-океанического хребта. Согласно цитируемым авторам, использовавшим оливиновый диффузионный хронометр,

подъем расплава из такой магматической камеры к поверхности занимает от нескольких недель до трех месяцев. Результаты лабораторных исследований, представленные в (Smith et al., 1995), указывают на то, что при формировании вулканических построек в рифтовой долине большое влияние на их морфологические особенности оказывает скорость поднятия на поверхность и скорость излияния магматического расплава. При быстром излиянии рост вулканической постройки сопровождается преимущественно увеличением ее диаметра, в то время как медленное излияние способствует образованию значительных по высоте вулканических аппаратов.

В связи с вышесказанным, можно полагать, что формирование вулкана Пюи-де-Фоль занимало более протяженный отрезок времени, чем предполагаемый для формирования типичных осевых поднятий рифтовой долины, сложенных так называемыми “Zero-age Basalt”. Таким образом, источником расплава, питающего вулканическую постройку, должна была служить долгоживущая магматическая камера. Из этого допущения следует, что в рассматриваемой акватории рифтовой долины наблюдается стагнация спрединга океанической коры. Возможно также, что родительские расплавы отделялись от мантийного источника, отличного в геохимическом и минералогическом отношении от резервуара DM и расположенного на уровне гранатовой фации глубинности мантии. В рамках этого механизма можно предполагать, что высокая степень плавления такого источника обеспечила генерацию значительного объема магматического расплава, определившую формирование крупного вулканического центра. Однако, авторы не располагают надежными аргументами в пользу подобного сценария образования вулкана Пюи-де-Фоль.

Точки, в которых были получены образцы закалочных стекол, расположены в пределах области проявления современной гидротермальной деятельности. Некоторые геохимические (повышение содержания Cl и одновременно с этим отношения Br/Cl в одном из образцов в отсутствии признаков влияния фракционной кристаллизации) и изотопные (вариации изотопного состава свинца) особенности закалочных стекол могут быть объяснены слабым взаимодействием гидротермальных и магматических систем (см. также обсуждение выше). Обнаружение этих очень слабо проявленных маркеров контаминации стало возможным, благодаря высокой степени деплетированности магматического расплава, родительского для изученных закалочных стекол. Очевидна необходимость продолжения изучения закалочных стекол вулкана Пюи-де-Фоль на большем количестве образцов.

Установленное сходство некоторых геохимических и изотопных параметров закалочных стекол

вулкана Пюи-де-Фоль с особенностями состава закалочных стекол, отобранных в сегменте САХ на 16° – 17° с.ш., дает основание предполагать, что в формировании родоначальных расплавов вулкана Пюи-де-Фоль, помимо резервуара DM, мог принимать участие мантийный субстрат, обогащенный несовместимыми элементами. Примечательно, что район осевой зоны САХ, расположенный южнее вулкана Пюи-де-Фоль (САХ между 16° – 17° с.ш.), также характеризуется заметным поднятием рельефа внутри осевой зоны рифтовой долины (Le Douaran, Francheteau, 1981).

ВЫВОДЫ

Полученные в проведенном исследовании данные о составе закалочных стекол вулкана Пюи-де-Фоль позволяют прийти к ряду выводов, дополняющих существующие представления о магматических и тектонических процессах, формирующих геоморфологические черты рифтовой долины низкоскоростных центров спрединга, к которым относится Срединно-Атлантический хребет:

1. Вулкан Пюи-де-Фоль образован в результате деятельности промежуточной долгоживущей магматической камеры, расположенной под осью рифтовой долины САХ.
2. Закалочные стекла вулкана Пюи-де-Фоль изначально являются продуктом сильно деплетированного расплава, образованного при частичном плавлении мантийного резервуара DM, впоследствии испытывавшего обогащение редкими и рассеянными элементами и, возможно, расположенного в условиях гранатовой фации глубинности мантии;
3. В закалочных стеклах, отобранных на вершине вулкана Пюи-де-Фоль, установлены слабые геохимические признаки, указывающие на возможное воздействие на родительские магматические расплавы гидротермального флюида;
4. В районе осевой зоны САХ на $20^{\circ}31'$ с.ш., по-видимому, наблюдается стагнация спрединга океанической коры.

Авторы благодарят К. А. Лоренца за помощь в получении аналитических данных на TESCAN Mira3 и М. О. Аносову за помощь в проведении анализов методом LA-ICP-MS. Авторы также благодарны научному редактору О. А. Луканину и рецензентам М. В. Портнягину и А. В. Гирнису за внимательное отношение к рукописи, конструктивную критику и ценные замечания, которые помогли заметно улучшить качество статьи.

Настоящее исследование осуществлялось в рамках госзадания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреев С. И., Бабаева С. Ф., Казакова В. Е., Колчина Н. Л., Суханова А. А., Фирстова А. В., Ануфриева С. И., Луговская И. Г. (2017) Комплексы редко-металльных элементов в составе гидротермальных сульфидных руд Мирового океана. *Руды и металлы*. **4**, 102–111.
- Дмитриев Л. В., Соколов С. Ю., Плечова А. А. (2006) Статистическая оценка вариаций состава и Р-Т условий эволюции базальтов срединно-океанических хребтов и их региональное распределение. *Петрология*. **14**(2), 1–22.
- Костицын Ю. А. (2004) Sm-Nd и Lu-Hf изотопные системы Земли: отвечают ли они хондритам? *Петрология*. **12**(5), 451–466.
- Насонов Д. А. и др. (2023) Отчет по объекту «Оценочные работы на рудных полях северной части Российского разведочного района глубоководных полиметаллических сульфидов (РРР-ГПС) в Атлантическом океане» по Государственному контракту от 31.08.2021; № К.2021.005 в 6 книгах, фонды АО «ПМГРЭ», г. Ломоносов
- Силантьев С. А., Бортников Н. С., Шатагин К. Н., Бычкова Я. В., Краснова Е. А., Бельтнев В. Е. (2015.) Перидотит-базальтовая ассоциация САХ на 19°42' – 19°59' с.ш.: оценка условий петрогенезиса и баланса вещества при гидротермальном преобразовании океанической коры. *Петрология*. **23**(1), 1–23.
- Силантьев С. А., Данюшевский Л. В., Плечова А. А., Доссо Л., Базылев Б. А., Бельтнев В. Е. (2008) Геохимические и изотопные черты продуктов магматизма рифтовой долины САХ в районах 12°49'–17°23'с.ш. и 29°59'–33°41'с.ш.: свидетельство двух контрастных источников родительских расплавов. *Петрология*. **16**(1), 38–65.
- Силантьев С. А., Буйкин А. И., Цховребова А. Р., Шабыхова В. В., Бельтнев В. Е. (2023) Вариации состава закалочных стекол MORB Срединно-Атлантического хребта, 12°–31°с.ш.: Отражение эволюции состава родительских расплавов и влияния гидротермального компонента. *Петрология*. **31**(5), 1–19.
- Цховребова А. Р., Шабыхова В. В., Силантьев С. А., Буйкин А. И. (2023) Особенности изотопного состава стронция и неодима в закалочных стеклах базальтов Срединно-Атлантического хребта, 12°–31°с.ш. *Геохимия*. **68**(12), 1241–1252.
- A. R. Tskhovrebova, V. V. Shabykova, S. A. Silant'ev, A. I. Buikin (2023) Strontium and Neodymium Isotopic Signatures in Basalt Glasses of the Mid-Atlantic Ridge, 12°–31° N. *Geochem Int.* **61**(12), 1241–1252.
- Черкашев Г. А., Степанова Т. В., Андреев С. И. и др. (2018) Рудные объекты в пределах Российского Разведочного Района в северной приэкваториальной части Срединно-Атлантического хребта. В: Мировой океан. Том III. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане. (Под ред. Лобковского Л. И., Черкашева Г. А.) М.: Научный мир, 90–122.
- Чернышев И. В., Чугаев А. В., Шатагин К. Н. (2007) Высокоточный изотопный анализ Pb методом многоколлекторной ICP-масс-спектрометрии с нормированием по $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$: оптимизация и калибровка метода для изучения вариаций изотопного состава Pb. *Геохимия*. **11**, 1155–1168.
- I. V. Chernyshev, A. V. Chugaev, K. N. Shatagin (2007) High-Precision Pb Isotope Analysis by Multicollector-ICP-Mass-Spectrometry Using $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ Normalization: Optimization and Calibration of the Method for the Studies of Pb Isotope Variations. *Geochem Int.* **45**(11), 1065–1076.
- Чугаев А. В., Чернышев И. В., Лебедев В. А., Еремينا А. В. (2013) Изотопный состав свинца и происхождение четвертичных лав вулкана Эльбрус (Большой Кавказ, Россия): данные высокоточного метода MC-ICP-MS. *Петрология*. **21**(1), 20–33.
- Bindeman I. (2008) Oxygen Isotopes in Mantle and Crustal Magmas as Revealed by Single Crystal Analysis. *Rev. Mineral. Geochem.* **69**, 445–478.
- Boschi L., Dziewonski A. M. (2000) Whole Earth tomography from delay times of P, PcP, PKP phases: lateral heterogeneities in the outer core, or radial anisotropy in the mantle? *J. Geophys. Res.* **105**(B6), 13675–13696
- Buchl A., Munker C., Mezger K., Hofmann A. W. (2002) High-precision Nb/Ta and Zr/Hf ratios in global MORB. *Goldschmidt Conference Abstracts*. A108.
- Buikin A. I., Silant'ev S. A., Verchovsky A. B. (2022) N-Ar-He-CO₂ systematics combined with H₂O, Cl, K abundances in MORB glasses demonstrate interaction of magmatic and hydrothermal systems: a case for MAR at 16°07'–17°11' N. *Geochem. Int.* **60**(11), 1068–1086.
- Cadoux A., Iacono-Marziano G., et al. (2017). A new set of standards for in-situ measurement of bromine abundances in natural silicate glasses: Application to SR-XRF, LA-ICP-MS and SIMS techniques. *Chem. Geol.* **452**, 60–70.
- Cavosie A. J., Kita N. T., Valley J. W. (2009) Primitive oxygen-isotope ratio recorded in magmatic zircon from the Mid-Atlantic Ridge. *Am. Mineralog.* **94**, 926–934.
- Chaussidon M., Jambon A. (1994) Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: Geochemical and cosmochemical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* **121**, 277–291.
- Cherkashov G., Kuznetsov V., Kuksa K., Tabuns E., Maksimov F., Beltenev V. (2017) Sulfide geochronology along the Northern Equatorial Mid-Atlantic Ridge. *Ore Geol. Rev.* **87**, 147–154.
- David K., Schiano P., Allègre C. J. (2000) Assessment of the Zr/Hf fractionation in oceanic basalts and continental materials during petrogenetic processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **178**(3–4), 285–301.
- Dosso L., Hanan B. B., Bougault H., Schilling J.-G., Joron J.-L. (1991) Sr-Nd-Pb geochemical morphology between 10° and 17° N on the Mid-Atlantic Ridge: a new MORB isotope signature. *Earth Planet. Sci. Lett.* **106**, 29–43.

- Grand S. P., van der Hilst R. D., Widiyantoro S. (1997) Global seismic Tomography: A snapshot of convection in the Earth. *GSA Today*. **7**(4), 1–7.
- Gurenko A., Chaussidon M. (1997) Boron concentrations and isotopic composition of the Icelandic mantle: evidence from glass inclusions in olivine. *Chem. Geol.* **135**, 21–34.
- Gurenko A. A., Bindeman I. N., Sigurdson I. A. (2015) To the origin of Icelandic rhyolites: insights from partially melted leucocratic xenoliths. *Contrib. Mineral. Petrol.* **169**(5), 1–21.
- Gurenko A. A., Kamenetsky V. S., Kerr A. C. (2016) Oxygen isotopes and volatile contents of the Gorgona komatiites, Colombia: A confirmation of the deep mantle origin of H₂O. *Earth Planet. Sci. Lett.* **454**, 154–165.
- Ishikawa T., Nakamura E. (1992) Boron isotope geochemistry of the oceanic crust from DSDP/ODP Hole 504B. *Geochim Cosmochim. Acta.* **56**, 1633–1639.
- Jackson M. G., Dasgupta R. (2008) Compositions of HIMU, EM1, and EM2 from global trends between radiogenic isotopes and major elements in ocean island basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **276**, 175–186.
- Jochum K. P., Stoll B., Herwig K., Woodhead J. et al. (2006) MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **7**(2), Q02008.
- Jochum K. P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D. E., Stracke A., Birbaum K., Frick D. A., Gunther D., Enzweiler J. (2011) Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines. *Geostand. Geoanalyt. Res.* **35**, 397–429.
- Kendrick, M. A., C. Hemond, et al. (2017). Seawater cycled throughout Earth's mantle in partially serpentinized lithosphere. *Nature Geosci.* **10**(3), 222–228.
- Kendrick M. A. (2018) Halogens in Seawater, Marine Sediments and the Altered Oceanic Lithosphere. In: *The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes: Surface, Crust, and Mantle*. Eds. D. E. Harlov and L. Aranovich. Springer Geochemistry. Pp. 591–648. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61667-4_9.
- Le Douaran S. E., Francheteau J. (1981) Axial depth anomalies from 10 to 50° north along the Mid-Atlantic Ridge: correlation with other mantle properties. *Earth Planet. Sci. Lett.* **54**, 29–47.
- Le Roux P. J., Shirey S. B., Hauri E. H., Perfit M. D., Bender J. F. The effects of variable sources, processes and contaminants on the composition of northern EPR MORB (8–10°N and 12–14°N): Evidence from volatiles (H₂O, CO₂, S) and halogens (F, Cl) // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2006. V. 251 (3–4). Pp. 209–231.
- Ma B., Liu P.-P., Dick H. J. B., Zhou M.-F., Chen Q., Liu C.-Z. (2024) Trans-Lithospheric Ascent Processes of the Deep-Rooted Magma Plumbing System Underneath the Ultraslow Spreading SW Indian Ridge. *J. Geophys. Res. Solid Earth*. **129**. e2023JB027224. <https://doi.org/10.1029/2023JB027224>
- Marks, M. A. W., Kendrick M., Eby N., Zack T., Wenzel T. (2017). The F, Cl, Br and I Contents of Reference Glasses BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, GSD-1G, GSE-1G, NIST SRM 610 and NIST SRM 612. *Geostand. Geoanalyt. Res.* **41**(1), 107–122.
- Marschall H. R., Wanless V. D., Shimizu N., Pogge von Strandmann P. A. E., Elliott T., Monteleone B. D. (2017) The boron and lithium isotopic composition of mid-ocean ridge basalts and the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **207**, 102–138.
- Salters V. J. M., Stracke A. (2004) Composition of the depleted mantle *Geochem. Geophys. Geosyst.* **5**(5), doi. 10.1029/2003GC000597.
- Saccani E. A. (2015) A new method of discriminating different types of post-Archean ophiolitic basalts and their tectonic significance using Th-Nb and Ce-Dy-Yb systematic. *Geoscience Frontiers.* **6**, 481–501.
- Shah A. K., Sempere J.-C. (1998) Morphology of the transition from an axial high to a rift valley at the Southeast Indian Ridge and the relation to variations in mantle temperature. *J. Geophys. Res.* **103**(B3), 5203–5223.
- Shirey S. B., Bender J. F., Langmuir C. H. (1987) Three-component isotope heterogeneity near the Oceanographer transform, Mid-Atlantic Ridge. *Nature*. **325**(6101), 217–223.
- Skolotnev S. G. (2014) New Isotopic Data for Mid-Atlantic Ridge Basalts from the Arkhangelsk–Sierra Leone Fracture Zone (Central Atlantic). *Dokl. Earth Sci.* **459**(1), 1429–1435.
- Smith D. K., Joe R. Cann J. R., Dougherty M. E., Lin J., Spencer S., MacLeod C., Keeton J., McAllister E., Brooks B., Pascoe R., Robertson W. (1995) Mid-Atlantic Ridge volcanism from deep-towed side-scan sonar images, 25°–29° N. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **67**, 233–262.
- Sokolov S. Y., Chamov N. P., Khutorskoy M. D., Silant'ev S. A. (2020) Intensity indicators of geodynamic processes along the Atlantic-Arctic Rift System. *Geodynamics & Tectonophysics.* **11**(2), 302–319.
- Sun S.-S., McDonough W. F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes, Magmatism in Ocean Basins, Saunders, A. D. and Norry, M. J., Eds., *Geol. Soc. Spec. Publ. London.* **42**, 313–345.
- Urann B. M., Le Roux V., Hammond K. et al. Fluorine and chlorine in mantle minerals and the halogen budget of the Earth's mantle // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2017. <https://doi.org/10.1007/s00410-017-1368-7>
- Van Achterbergh E., Ryan C. G., Griffin W. L. (1999) GLITTER: On-line interactive data reduction for the laser ablation ICP-MS microprobe. *Proceedings of the 9th V. M. Goldschmidt Conference. Cambridge, Massachusetts.* 305.
- Wetzel, D. T., Hauri E. H., Saal A. E., Rutherford M. J. (2015) Carbon content and degassing history of the lunar volcanic glasses. *Nature Geosci.* **8** (10), 755–758.
- Wilson M. (1989) *Igneous Petrogenesis*. London: Unwin Hyman, Boston-Sidney-Wellington, 466 p.
- Workman R. K., Hart S. R. (2005) Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.* **231**(1–2), 53–72.

GEOCHEMICAL SIGNATURE OF BASALTS OF THE MAR RIFT VALLEY AT 20°31' N: ORIGIN CONDITIONS OF THE ANOMALOUS VOLCANIC CENTER OF PUY DES FOLLES IN THE AXIAL ZONE OF THE MID-ATLANTIC RIDGE

S. A. Silantyev^{a, *}, A. I. Buikin^a, A. A. Gurenko^b, A. V. Chugaev^c,
V. V. Shabykova^a, A. R. Tshovrebova^a, V. E. Beltenev^d, A. S. Bich^d

^a*Vernadsky Institute of RAS, Kosygin st., 19, Moscow, 119991 Russia*

^b*Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques, UMR 7358, Université de Lorraine,
54501 Vandoeuvre-les-Nancy, France*

^c*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of RAS,
Staromonetny per., 35, Moscow, 119017 Russia*

^d*VNIIOkeangeologia, Angliiskii pt., 1, Saint Petersburg, 190121 Russia*

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

Received May 28, 2024

Revised July 05, 2024

Accepted July 12, 2024

The results of study of chilled glasses sampled during 45-th cruise of R/V “Professor Logachev” at the top of the submarine volcano Puy-des-Folles are presented. Puy-des-Folles Volcano is located in the axial part of Rift Valley of the Mid-Atlantic Ridge (MAR) at 20°31'N. Unlike typical volcanic axial highs which usually does not exceed several hundred meters the summit of the Puy-des-Folles volcano is located a depth of 1950 m and rises 1800 meters above the bottom of the Rift Valley. The data on geochemistry and isotope composition of chilled glasses examined allow to come to a number of conclusions that expanded existing ideas about magmatic and tectonic processes conducted in the Rift Valley of the Slow Spreading Ridges. Chilled glasses sampled at the top of the Puy-des-Folles volcano are originated from a very depleted melt formed by partial melting of the DM reservoir. Puy-des-Folles volcano was formed as result of the activity of a long-lived magma chamber located below the Rift Valley axis. It is possible that in addition to the DM reservoir mantle source enriched in incompatible elements may have participated in the formation of the parental melts for studied chilled glasses. Weak geochemical signal of contamination of parental melt with a hydrothermal component in chilled glasses was established. Signs of stagnation in the spreading of the oceanic crust in the Rift Valley segment studied in this work have been established.

Keywords: Rift Valley, spreading, mantle, hydrothermal systems, MORB geochemistry, isotopes of B, O, Sr, Nd, Pb

УДК 550.42;552.321.1+549.514.81

РЕДКОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЦИРКОНА ИЗ ГРАНИТОВ РАПАКИВИ ГУБАНОВСКОЙ ИНТРУЗИИ, ВЫБОРГСКИЙ МАССИВ, КАК ОТРАЖЕНИЕ ФЛЮИДОНАСЫЩЕННОСТИ РАСПЛАВА

© 2024 г. И. В. Рогова^{а, *}, В. С. Стативко^{б, а}, Д. А. Петров^а, С. Г. Скублов^{б, а}

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

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

*e-mail: i.i.o.n.a.borisova@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.05.2024 г.

После доработки 09.06.2024 г.

Принято к публикации 28.06.2024 г.

Методами SEM-EDS и SIMS in-situ проведено исследование редкоэлементного состава циркона из гранитов рапакиви Выборгского массива: выборгитов второй фазы, трахитоидных гранитов третьей фазы и аплитовидных гранитов зоны их контакта. Все три разновидности пород доступны для исследования в карьере строительного камня месторождения Возрождение (Карельский перешеек), где добываются граниты Губановской интрузии. Сделан вывод об активном воздействии флюида на все изученные цирконы. Это воздействие проявлено как на уровне внутреннего строения циркона (темные зоны и участки на BSE-изображении), так и в составе циркона — по редким и редкоземельным элементам, содержание которых существенно возрастает в измененных зонах, отличающихся характером окраски в BSE. Максимальное суммарное содержание REE в исследованном цирконе достигает 9400 ppm. Для циркона из гранитов третьей фазы установлены спектры распределения в области LREE и HREE с встречным наклоном, который имеет характер «крыльев птицы» ($Sm_N/La_N < 1$). На дискриминационных диаграммах значительная часть проанализированных точек попадает в поле гидротермального циркона. Можно предположить, что источником флюида, воздействовавшего на циркон во всех типах гранитов, были флюидонасыщенные расплавы, из которых кристаллизовались трахитоидные граниты третьей фазы.

Ключевые слова: циркон, редкоземельные элементы, граниты, граниты рапакиви, Выборгский массив, Губановская интрузия, метод SIMS

DOI: 10.31857/S0016752524110024, **EDN:** IESGMC

ВВЕДЕНИЕ

Граниты рапакиви — объект пристального внимания геологов благодаря необычности своих структур, состава и разнообразия ассоциирующих с ними горных пород (Rämö, Naapala, 1995; Ларин, 2011). Они приурочены к определенным эпохам в истории Земли: 2.8–2.6, 1.8–1.0, 0.6–0.5 млрд лет. Эпохой максимального развития гранитов рапакиви является период 1.8–1.0 млрд лет, к ней и принадлежит рассматриваемый в статье Выборгский массив (1.65–1.62 млрд лет, Ларин, 2011). Дискуссии, связанные с определением генезиса и геодинамического режима образования гранитов рапакиви, продолжают по настоящее время (Владимиров и др., 2013; Cao et al., 2018). Граниты рапакиви являются важным источником таких полезных ископаемых, как олово, бериллий, вольфрам, свинец, цинк, медь и железо (Eden, 1991; Naapala, 1995). Их также часто используют

в качестве строительного и декоративно-облицовочного камня (Ivankina et al., 2020; Булах и др., 2021).

Самым крупным плутоном гранитов рапакиви на Восточно-Европейской платформе является Выборгский массив, расположенный в юго-восточной части Фенноскандинавского щита (большая часть массива находится на территории Финляндии). Особенности его геологического строения изучались Д. А. Великославинским с коллегами (1978), А. М. Беляевым (Беляев, Львов, 1981), О. Т. Рамо и И. Хаапала (Rämö, Naapala, 1995, 2005), А. М. Лариным (2011) и другими исследователями. Породы Выборгского массива относятся к анортозит-рапакивигранитной формации и в настоящий момент разделены на четыре магматические фазы: 1) лапее-граниты — пироксен-роговообманковые рапакиви, с относительно пониженным содержанием кварца; 2) выборгиты — амфибол-биотитовые овоидные граниты, слагающие большую часть массива; 3) биотитовые граниты, отличающиеся

трахитоидной текстурой и низкой долей овоидов среди порфировых вкрапленников; 4) биотит-мусковитовые топазсодержащие граниты. Последние две фазы образуют сравнительно небольшие (до первых км в поперечнике) интрузивные тела внутри выборгитов. Для третьей фазы примером такого тела является Губановская интрузия вблизи поселока Возрождение на Карельском перешейке, для четвертой — шток Кюми в юго-восточной Финляндии. Однако по настоящее время количество выделяемых фаз и их взаимоотношения остаются дискуссионными (Левковский, 1975; Великославинский и др., 1978; Беляев, Львов, 1981; Naapala et al., 2005).

Одним из методов решения проблем петрогенезиса стало исследование акцессорных минералов (Марин, 2020). Среди них особое место занимает циркон, который является ключевым минералом-геохронометром, а особенности его редкоэлементного состава позволяют расшифровать условия образования пород (например, Hoskin, 2005; Trail et al., 2007; Кудряшов и др., 2022; Левашова и др., 2022; Levashova et al., 2023). Несмотря на значительный имеющийся фактический материал по геологии и петрологии гранитов рапакиви Выборгского массива, данные по составу циркона из этих пород остаются весьма ограниченными.

По результатам сравнительного исследования морфологии циркона из мегакристов калиевого полевого шпата и основной массы трахитоидных гранитов третьей фазы, составляющих Губановскую интрузию, был сделан вывод, что циркон из центральной части мегакристов образовался позднее, чем циркон основной массы гранитов, и в более флюидонасыщенных щелочных условиях (Шебанов, 1992). В пегматитовой жиле, секущей трахитоидные граниты Губановской интрузии, авторами настоящей статьи был обнаружен высокотермический циркон с содержанием ThO_2 , достигающим 18.3 мас. % (Skublov et al., 2023), что делает эту находку уникальной и единственной в мире. Кристаллизация высокотермического циркона свидетельствует о насыщенности Th, а также другими редкими элементами, магматического расплава гранитов рапакиви и значительной роли равновесного с расплавом флюида, что нашло отражение в содержании летучих и легких элементов в цирконе из пегматитов. Анализ изотопного состава Hf в цирконе из гранитов рапакиви, расположенных в Финляндии, показал, что граниты образованы за счет частичного плавления свекофенских коровых источников с возможным незначительным вкладом расплавов мантийного происхождения (Heinonen et al., 2010). Возраст циркона из овоидов в гранитах второй фазы (выборгитах) был определен как более древний — 1635–1628 млн лет, чем для циркона из основной массы — около 1628 млн лет (Heinonen et al.,

2016, 2017). Авторами были отмечены вариабельность редкоэлементного состава и повышенное содержание U и Th в цирконе из овоидов, однозначное объяснение чему не было выдвинуто. Для циркона из гранитов рапакиви Салминского массива была установлена зональность, выраженная в понижении содержания тяжелых REE и Y к краю зерен с одновременным увеличением содержания Hf (Konyshev, 2023).

С целью определения особенностей взаимоотношения трахитоидных гранитов третьей фазы с вмещающими их выборгитами второй фазы Выборгского массива, в работе проведено исследование редкоэлементного состава циркона из этих гранитов, отобранных в пределах месторождения строительного камня Возрождение.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ ГРАНИТОИДОВ В ПРЕДЕЛАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОЗРОЖДЕНИЕ

Губановская интрузия хорошо вскрыта карьером (площадью около 0.35 км²) на месторождении блочного строительного камня Возрождение, расположенного в Выборгском районе Ленинградской области. Большая часть карьера вскрывает розово-серые трахитоидные граниты третьей фазы, которые и являются главным объектом добычи. Содержание типичных для рапакиви овоидов калиевого полевого шпата в них значительно меньше, чем во вмещающих выборгитах, и снижается от приконтактной зоны к центральной части интрузии, не превышая 10 % объема породы. Выходы выборгитов второй фазы, вмещающих трахитоидные граниты, вскрыты в северной и южной частях карьера. В северной части карьера зона контакта трахитоидных гранитов с выборгитами представлена мелкозернистыми аплитовидными гранитами розового цвета. Хаотично расположенные агрегаты («розетки») биотита придают этой породе схожесть с кожей форели, в связи с чем в рабочей документации геологического отдела компании «Возрождение» она называется «форель». В южной части карьера эти граниты не встречены, контакт гранитов второй и третьей фаз более резкий.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения состава циркона были отобраны образцы гранитов второй фазы на удалении от контакта с гранитами третьей фазы (обр. 1001-vk), в непосредственной близости от контакта (обр. 1021), из аплитовидных гранитов зоны контакта (обр. 1001-F) и гранитов третьей фазы (обр. 1002). Минеральный состав и структура пород были охарактеризованы в образцах и петрографических шлифах. Из этих же образцов были изготовлены прозрачно-полированные шлифы,

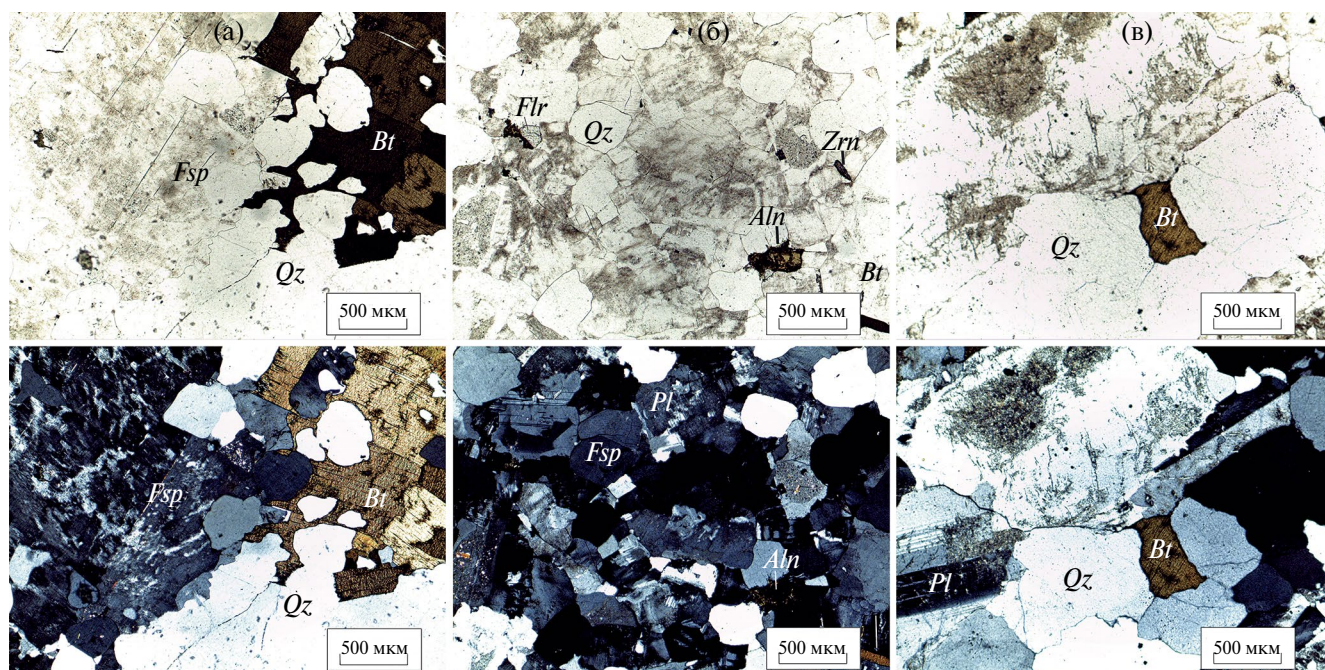


Рис. 1. Разновидности гранитов из месторождения Возрождение в прозрачно-полированных шлифах (верхняя часть рисунка – без анализатора; нижняя часть – с анализатором): а – выборгиты; б – аплитовидные граниты зоны контакта («форель»); в – трахитоидные граниты. Условные обозначения минералов: Qz – кварц; Fsp – K-Na полевой шпат; Bt – биотит; Pl – плагиоклаз An_{30–35}; Zrn – циркон; Aln – алланит; Flr – флюорит.

в которых зерна циркона анализировались in-situ, что повышает полноту и достоверность данных. Петрографические и прозрачно-полированные шлифы были изучены при помощи поляризационного микроскопа LEICA DM 750P (кафедра минералогии, кристаллографии и петрографии Санкт-Петербургского горного университета).

Предварительно состав циркона по главным элементам исследован в режиме композиционно-го контраста (BSE) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (ИГГД РАН). Условия съемки: ускоряющее напряжение катода 20 кВ, фокусное расстояние 10 мм; диаметр пучка электронов 3–5 мкм. В качестве стандартов использовались минералы и соединения химических элементов. Содержание редкоземельных (REE) и редких элементов в цирконе определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (ЯФ ФТИАН) по методике, описанной в работах (Hinton, Upton, 1991; Федотова и др., 2008). Точность определения равняется 10–15 % для элементов с концентрацией >1 ppm и 10–20 % для элементов с концентрацией 0.1–1 ppm, предел обнаружения составляет для большинства элементов 5–10 ppb. Размер аналитического кратера составляет примерно 20 мкм. При построении спектров распределения REE состав циркона нормирован к составу хондрита CI (McDonough, Sun, 1995). Температура кристаллизации циркона рассчитана с помощью термометра Ti-в-цирконе (Watson et al., 2006).

В качестве референсного образца был использован циркон 91500. Величины аномалий рассчитаны по формулам: $Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{0.5}$ и $Ce/Ce^* = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{0.5}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Петрографическая характеристика

Граниты второй фазы (выборгиты) представляют собой породу серо-розового цвета с овоидной структурой и массивной текстурой. Овоиды составляют примерно 40–45 % от объема породы. Светло-розовые мегакристаллы микроклин-перти-та округлой формы, составляющие основную массу овоидов, достигают 3 см и имеют плагиоклазовые каемки. В качестве включений в овоидах были определены биотит и кварц. Зерна плагиоклаза (андезина) составляют 10–15 об. % (здесь и далее от объема породы) имеют светло-серую окраску и призматическую форму. Их размер варьирует в интервале 0.7–3 мм. В качестве вторичных минералов по плагиоклазу развиты пелитовые и серицитовые агрегаты. Кварц в породе имеет темно-серый цвет и представлен двумя генерациями. Зерна первой генерации (10–15 % от объема породы) ксеноморфны, достигают 1.5–2 мм (рис. 1а). Вторая генерация кварца (10 %) представляет собой мелкие изометричные зерна, составляющие цепочки в K-Na полево-м шпате (микроклине). Их размер не превышает 0.5 мм. Гипидиоморфные пластинки

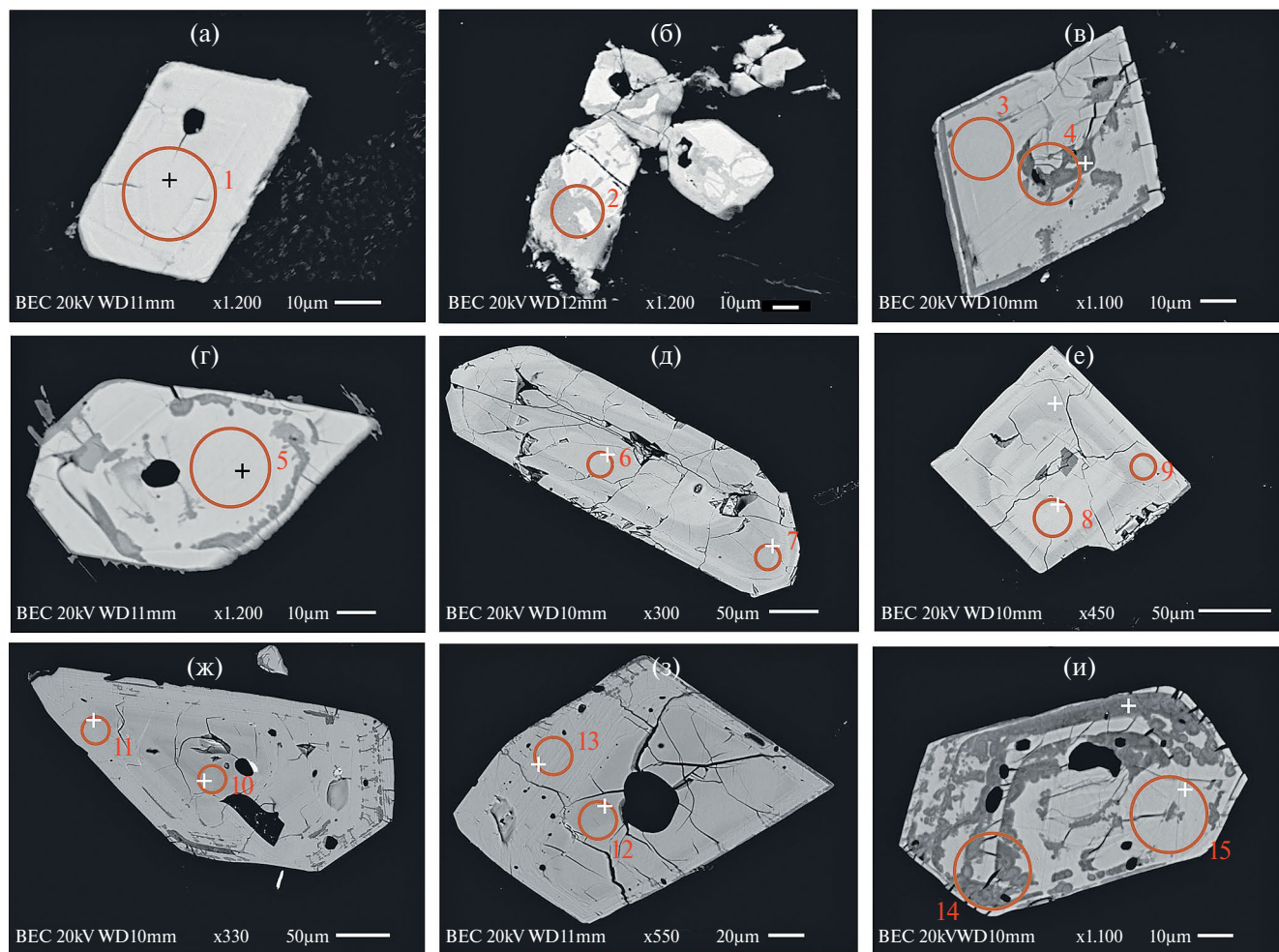


Рис. 2. BSE-изображения зерен циркона из гранитов месторождения Возрождение: а–г – выборгитов; д–е – аплитовидные граниты зоны контакта; ж–и – трахитоидных гранитов. Кругами обозначены области анализа методом SIMS, черными и белыми крестиками – точки анализа методом SEM-EDS.

биотита составляют 10 % от основной массы породы. Размер слюды варьирует в пределах 0.25–1 мм. Вытянутые призматические зерна роговой обманки (5 %) достигают в поперечнике 0.7 мм. Акцессорные минералы: идиоморфный призматический циркон (по удлинению не более 0.1 мм), ксеноморфный флюорит, достигающий 0.7 мм, и идиоморфный алланит-Се, размером до 1 мм.

Аплитовидные граниты зоны контакта третьей и второй фаз отличаются равномерной мелкозернистой структурой и массивной текстурой. Зерна микроклин-пертита занимают большую часть породы (55 %), их размер варьирует от 0.5 до 2 мм. Кварц (25 %) ксеноморфный и достигает 1 мм в поперечнике. Также встречаются изометричные зерна кварца в К-На полево шпате. Биотит (10 %) гипидиоморфный, размером 0.2–0.5 мм (рис. 16). Идиоморфные зерна плагиоклаза (<10 %) представлены андезином и достигают 0.5–1 мм. Вторичные изменения схожи с наблюдаемыми в выборгитах и трахитоидных гранитах. По сравнению

с последними, установлено повышенное количество ориентированного мелкозернистого кварца, мirmekитов и гранофировых вростков в К-На полево шпате. Акцессорные минералы представлены идиоморфными зернами циркона, размером до 0.1–0.3 мм, и алланита, достигающего 1 мм, а также ксеноморфного флюорита, размером до 0.5 мм.

Граниты третьей фазы (трахитоидные) характеризуются розово-серым цветом, порфировидной структурой и трахитоидной текстурой. Характерной особенностью этих гранитов является наличие гипидиоморфных светло-розовых порфировых вкрапленников К-На полевого шпата, размером до 1.5–2 см, ориентировка которых определяет трахитоидную текстуру породы. Зерна микроклин-пертита пелитизированы, в них наблюдаются вростки мелкозернистого кварца. Кварц также представлен двумя генерациями. Ксеноморфный кварц первой генерации (10 %) достигает 2 мм в поперечнике. Мелкозернистый изометричный кварц второй генерации (5–10 %) имеет размер зерен около 0.5 мм.

Таблица 1. Содержание главных (метод SEM-EDS, в виде оксидов, мас. %), редких и редкоземельных элементов (метод SIMS, ppm) в цирконе из гранитов месторождения Возрождение

Компонент	Номер образца								
	1021		1001-vk			1001-F			
	Номер точки анализа								
	1	2	3	4*	5	6	7	8	9
SiO ₂	31.92	26.60	33.41	27.72	33.33	33.19	33.64	32.92	33.26
ZrO ₂	62.05	49.64	64.31	49.34	64.78	66.37	65.23	65.59	66.57
HfO ₂	0.74	1.35	1.53	0.48	1.21	0.44	1.12	1.49	0.17
FeO	0.38	1.63	0.76	0.90	0.68	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Сумма	95.09	79.22	100.01	83.25	100	100	99.99	100	100
La	12.1	285	1118	463	55.0	0.32	0.09	781	83.1
Ce	78.0	1325	1972	1005	186	9.74	5.86	1768	166
Pr	10.7	176	178	104	17.3	0.15	0.08	203	21.1
Nd	68.9	949	852	531	87.7	1.31	1.07	825	99.7
Sm	51.7	536	223	144	42.8	1.65	1.95	127	22.2
Eu	1.69	90.9	72.4	42.5	1.65	0.07	0.14	8.10	1.59
Gd	121	733	439	274	136	7.97	11.5	159	44.3
Dy	364	1516	742	550	436	39.1	48.6	197	110
Er	486	1515	1111	894	797	88.5	101	275	210
Yb	699	2009	1588	1348	1253	177	185	426	346
Lu	100	292	235	197	188	28.7	30.4	72.1	55.8
Li	6.85	18.7	30.7	27.2	11.7	4.46	2.25	7.12	6.19
P	432	364	523	200	224	96.6	171	150	89.7
Ca	414	2291	5206	1242	418	45.5	42.2	989	181
Ti	262	123	107	75.4	162	15.6	25.0	63.8	19.3
Sr	4.92	102	149.3	43.4	7.55	0.64	0.56	27.0	20.9
Y	3139	8731	6834	5272	4434	468	541	1826	1190
Nb	46.9	68.5	68.6	36.6	23.8	28.0	16.2	31.3	13.1
Ba	19.9	31.8	126	22.4	8.08	1.98	3.04	25.3	264
Hf	8046	10479	10681	11884	11508	13122	10988	12966	8709
Th	248	476	1372	945	758	57.8	40.1	257	130
U	488	1785	2334	1896	1757	249	139	639	436
H ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	52.4	206	10342	3556
F	n.d.	n.d.	443	443	176	19.0	26.6	261	51.8
Cl	n.d.	n.d.	103	110	74.6	45.8	36.7	148	49.2
Th/U	0.51	0.27	0.59	0.50	0.43	0.23	0.29	0.40	0.30
Eu/Eu*	0.07	0.44	0.70	0.65	0.07	0.06	0.09	0.17	0.15
Ce/Ce*	1.66	1.43	1.07	1.11	1.46	10.8	16.6	1.08	0.96
ΣREE	1994	9428	8532	5555	3200	355	386	4842	1159
ΣLREE	170	2736	4120	2103	346	11.5	7.10	3577	370
ΣHREE	1771	6065	4116	3265	2809	341	376	1129	766
Lu _N /La _N	80.0	9.84	2.03	4.11	32.9	873	3313	0.89	6.47
Lu _N /Gd _N	6.71	3.22	4.33	5.82	11.2	29.1	21.4	3.66	10.2
Sm _N /La _N	6.87	3.01	0.32	0.50	1.25	8.34	35.4	0.26	0.43
T(Ti), °C	1145	1026	1006	959	1067	784	831	938	805

Таблица 1. Окончание

Компонент	Номер образца					
	1002					
	Номер точки анализа					
	10	11	12	13	14	15**
SiO ₂	32.63	31.27	32.8	32.25	32.73	28.26
ZrO ₂	64.51	64.19	64.94	64.84	63.22	48.88
HfO ₂	1.17	2.15	1.62	1.52	2.03	0.85
FeO	b.d.l.	0.46	b.d.l.	b.d.l.	0.53	1.48
Сумма	98.31	98.07	99.36	98.61	98.51	88.36
La	287	847	471	99.7	416	1118
Ce	163	844	1225	218	786	1961
Pr	17.8	99.5	121	27.8	65.2	168
Nd	60.1	312	442	101	281	717
Sm	9.43	24.3	72.9	12.9	80.8	194
Eu	0.78	1.24	0.84	0.12	4.55	7.84
Gd	85.4	76.8	114	18.9	122	339
Dy	90.6	119	159	70.0	197	368
Er	171	244	234	162	351	493
Yb	282	414	362	320	627	806
Lu	47.9	67.2	58.3	51.1	100	127
Li	15.6	4.66	11.3	12.7	162	192
P	212	144	1003	283	184	302
Ca	312	229	2263	391	4120	11427
Ti	101	133	296	103	4142	9800
Sr	1.81	2.33	12.8	2.26	53.2	131
Y	918	1297	1403	850	1917	3464
Nb	10.8	18.5	22.4	13.3	97.2	186
Ba	6.49	7.39	21.8	6.01	65.6	122
Hf	11000	13502	12120	14141	12991	9835
Th	74.7	175	152	288	858	915
U	229	598	554	886	2212	1945
H ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F	707	238	878	167	1332	3284
Cl	79.2	68.5	106	57.8	149	426
Th/U	0.33	0.29	0.27	0.33	0.39	0.47
Eu/Eu*	0.08	0.09	0.03	0.02	0.14	0.09
Ce/Ce*	0.55	0.70	1.24	1.00	1.16	1.09
ΣREE	1215	3049	3260	1082	3032	6299
ΣLREE	528	2103	2260	446	1548	3965
ΣHREE	677	921	927	623	1398	2133
Lu _N /La _N	1.61	0.76	1.19	4.94	2.33	1.09
Lu _N /Gd _N	4.54	7.07	4.15	21.9	6.67	3.03
Sm _N /La _N	0.05	0.05	0.25	0.21	0.31	0.28
T(Ti), °C	999	1038	1167	1001	1859	2256

Примечания. b.d.l. – содержание ниже порога обнаружения; n.d. – определение не проводилось.

*В точке 4 методом SEM-EDS дополнительно установлено содержание (мас. %): Al₂O₃ – 0.23, CaO – 3.59, Na₂O – 0.99.

** В точке 15: Al₂O₃ – 0.18, CaO – 5.75, Na₂O – 1.02, Y₂O₃ – 1.94.

Реже он представлен гранофировыми вростками в микроклине. Гипидиоморфные призматические кристаллы плагиоклаза достигают 1.5 мм. Состав плагиоклаза варьирует между андезином и олигоклазом. Гипидиоморфные зерна биотита пластинчатого облика, варьируют по размеру от 0.7 до 1.2 мм. Встречены единичные зерна гипидиоморфной роговой обманки. В качестве акцессорных минералов (<5 %) установлены ксеноморфные зерна флюорита, размером до 0.5 мм, идиоморфные циркон, размером 0.1–0.5 мм, и алланит, достигающий 0.7–1.2 мм (рис. 1в).

Состав циркона анализировался непосредственно в прозрачно-полированных шлифах, без предварительного выделения из породы, что полностью исключает возможную контаминацию. Были проанализированы все зерна циркона, размер которых превышал 20–25 мкм (табл. 1).

Особенности состава циркона из гранитов

Магматический циркон, как правило, идиоморфен и обладает явно выраженными кристаллографическими формами – призматическими в гранитоидах (например, Yang et al., 2014), а на изображениях в режиме катодолюминесценции (CL) часто наблюдается осциллиционная зональность (чередование темно- и светлоокрашенных полос). Содержание Y в обычном магматическом цирконе колеблется от 10 до 5000 ppm, Ti не превышает 120 ppm, а суммарное содержание REE обычно составляет от 100 до 2500 ppm (Harley, Kelly, 2007). Спектры распределения REE для магматического циркона дифференцированы с преобладанием тяжелых REE (HREE) над легкими REE (LREE) и характеризуются наличием положительной Ce-аномалии и отрицательной Eu-аномалии. При флюидном и/или гидротермально-метасоматическом воздействии состав циркона может существенно меняться за счет увеличения содержания несовместимых для него элементов. Индикатором этого воздействия служит изменение оттенка циркона в BSE-изображении со светло-серой на темно-серую в зонах и участках с характерной морфологией, приуроченных к краевым частям кристаллов и системам трещин (Geisler et al., 2007). Далее подробно охарактеризованы наиболее типичные по составу зерна циркона из гранитов второй и третьей фаз, а также из аплитовидных гранитов зоны их контакта.

Циркон из гранитов второй фазы (образцы 1021 и 1001-vk)

Зерно с номером точки анализа 1 (рис. 2а). Зерно коротко-столбчатого облика и размером 30–35 мкм. В нем наблюдаются системы трещин, идущих от границы зерна к его центру. По данным SEM-EDS (табл. 1) в составе циркона установлено содержание HfO_2 (0.74 мас. %) и FeO (0.38 мас. %). Суммарное

содержание REE составляет 1994 ppm. Спектр распределения REE демонстрирует преобладание тяжелых REE над легкими ($\text{Lu}_N/\text{La}_N = 80.0$), проявлены глубокая отрицательная Eu-аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.07$) и небольшая положительная Ce-аномалия ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.66$) (рис. 3). Данное зерно отличается повышенным содержанием Ti – 262 ppm, относительно магматического циркона со средним содержанием не выше 20–30 ppm (Fu et al., 2008).

Зерно с номером точки анализа 2 (рис. 2б). В BSE-изображении циркон представляет собой агломерат трех отдельных гипидиоморфных зерен (двух изометричных зерен размером до 30 мкм, и одного удлиненного размером до 50 мкм). Строение зерен гетерогенное – примерно половина площади имеет неравномерную по насыщенности темно-серую окраску. Эти темно-серые участки приурочены к краевым зонам и имеют продолговато-вытянутый вид с «пятнами» различной конфигурации (распространены хаотично, но визуальнo приурочены к трещинам).

По результатам анализа методом SEM-EDS установлено, что темно-серые участки отличаются от светло-серых повышенным содержанием примесных элементов (Fe, Ca, Al, табл. 1). При этом в темно-серой части количество SiO_2 (26.60 мас. %) и ZrO_2 (49.64 мас. %) значительно меньше, чем в светло-серых участках (32.8 и 65.7 мас. %, соответственно). Содержание Hf больше в светло-серой части циркона, чем в темно-серой (2.06 и 1.35 мас. % HfO_2). Следует отметить, что сумма анализа в темно-серой зоне циркона (84 мас. %) существенно ниже, чем идеальная величина в 100 мас. %. Наблюдаемая разница не является строгой оценкой, но позволяет предположить возможное присутствие в темно-серой области существенного количества летучих компонентов и других редких элементов, не определенных методом SEM-EDS.

По причине малых размеров зерен в ряде случаев при анализе методом SIMS в область кратера попадало вещество, относящееся как к темно-серой, так и светло-серой области, т.е. в результате происходило некоторое усреднение содержания элементов-примесей. Спектр распределения REE в точке 2 (рис. 3) менее дифференцирован, чем в точке 1 ($\text{Lu}_N/\text{La}_N = 9.84$) с небольшой положительной Ce-аномалией ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.43$) и отрицательной Eu-аномалией ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.44$). Суммарное содержание REE составляет 9428 ppm и является максимальным для всей выборки. Также наблюдается повышенное, относительно других точек циркона из гранитов второй фазы, содержание ряда элементов-примесей (ppm): Ca – 2291, Sr – 102, Y – 8731 и U – 1785.

Зерно с номерами точек анализов 3–4 (рис. 2в). Обладает призматическим обликом и размером 60–90 мкм. Вид зерна в BSE-изображении

Циркон/хондрит

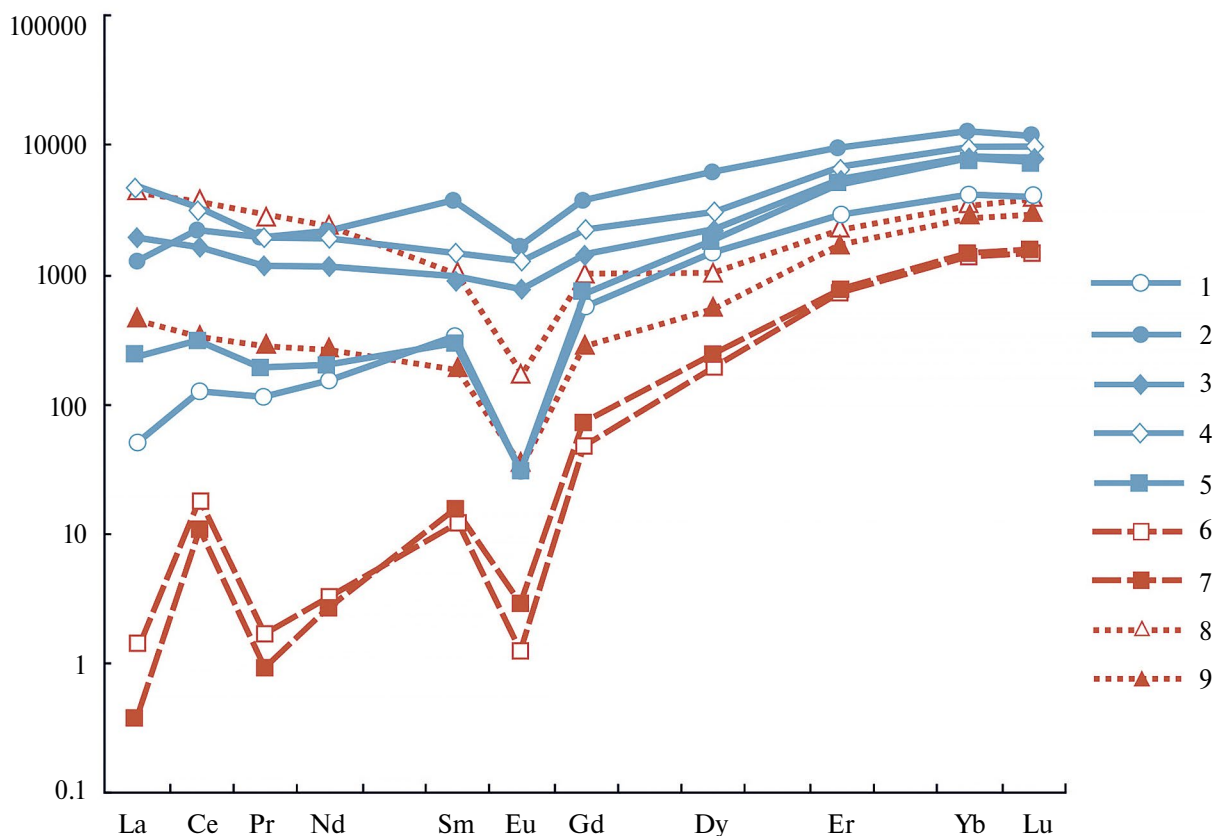


Рис. 3. Спектры распределения REE для циркона из выборгитов (образец 1021 – точки 1–5) и аплитовидных гранитов зоны контакта (образец 1001-F – точки 6–9). Нормирование на хондрит CI (McDonough, Sun, 1995). Номера спектров соответствуют точкам на рис. 2.

неоднородный – в центральной части наблюдаются пятна темно-серого цвета, характерные для измененного циркона. По данным SEM-EDS состав темно-окрашенной части отличается повышенным содержанием элементов-примесей (мас. %): CaO – 3.59; Na₂O – 0.99; FeO – 0.90; Al₂O₃ – 0.23 и пониженным содержанием SiO₂ – 27.72, ZrO₂ – 49.34. Содержание HfO₂ ниже (0.48 мас. %), в сравнении со светлой частью (1.53 мас. %). По причине малой размерности темных полос, анализ на ионном микрозонде осуществлен с захватом вещества светло-серого циркона.

Суммарное содержание REE в темно-окрашенной части составляет 5554 ppm, в неизменной части 8531 ppm. Спектры распределения REE в обеих точках (рис. 3) слабо дифференцированы ($Lu_N/La_N = 2.03$ для «чистого» участка; $Lu_N/La_N = 4.11$ для измененного циркона). На графиках распределения REE присутствует отрицательная Eu-аномалия, близкая по величине для обеих точек.

Зерно с номером точки анализа 5 (рис. 2г). Зерно циркона коротко-столбчатого облика, размером 60–90 мкм. Наблюдаются заливообразные темные участки измененного циркона вдоль краевой

зоны зерна. Так как темные участки не превышают 10 мкм, анализ методом SIMS производился только на «чистом» неизменном участке, который по большинству элементов сопоставим с составом циркона в точке 1.

*Циркон из аплитовидных гранитов
зоны контакта выборгитов и трахитоидных
гранитов (образец 1001-F).*

Зерно с номерами точек анализов 6–7 (рис. 2 д). На BSE-изображении зерно циркона удлиненного облика ($K_{уд.} = 2.5$, рис. 2д), размером около 300 мкм по удлинению. Центральная часть отличается от краевой более светлым оттенком серой окраски, при этом тонкая внешняя краевая зона тоже имеет светлый оттенок в BSE-изображении. Зерно трещиноватое, трещины в основном окаймляют центральную часть. По данным SEM-EDS в краевой части установлено более высокое содержание HfO₂ (1.12 мас. %), по сравнению с центральной частью (0.44 мас. %). Спектры распределения REE в центральной и краевой частях практически повторяют друг друга (рис. 3), при этом они имеют дифференцированный характер с увеличением от

легких к тяжелым REE (Lu_N/La_N достигает 3313). Суммарное содержание REE в центральной (355 ppm) и краевой (386 ppm) частях близкое. Для обеих точек анализа характерны положительная Ce-аномалия (Ce/Ce^* достигает 16.6) и глубокая отрицательная Eu-аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.06\text{--}0.09$). Содержание P, Ti и Y в краевой части зерна (171, 25 и 541 ppm, соответственно) выше, в сравнении с центральной частью (96.6, 15.6 и 468 ppm, соответственно). Содержание U, напротив, более низкое в краевой зоне (139 ppm), чем в центральной (250 ppm).

Зерно с номерами точек анализов 8–9 (рис. 2е). Изученное зерно, скорее всего, представляет собой сечение призматического кристалла перпендикулярно оси удлинения. Размер зерна достигает 180 мкм в поперечнике. Центральная часть зерна, как и в предыдущем случае, имеет более светлую окраску, чем краевая часть, при этом внешняя краевая зона тоже светлая. Содержание HfO_2 в центральной части (1.49 мас. %) выше, чем в краевой (0.17 мас. %). Суммарное содержание REE больше в центре зерна (4842 ppm), чем на краю зерна (1159 ppm). Содержание LREE в центральной части (3577 ppm) на порядок выше, чем в краевой (370 ppm), но уровень содержания и характер

распределения HREE подобны в разных частях зерна. График распределения REE (рис. 3) для центральной части имеет встречный наклон спектров HREE и LREE, формируя не характерный для магматического циркона профиль типа «крыльев птицы». При этом общая дифференциация REE практически отсутствует (Lu_N/La_N составляет 0.89 и 6.47 для точек 8 и 9, соответственно). В обеих точках наблюдается хорошо выраженная отрицательная Eu-аномалия (в среднем $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.16$) и отсутствует Ce-аномалия (в среднем $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.02$). В центре зерна установлено повышенное содержание (ppm): Ca – 989; Ti – 63.8; Y – 1826; Hf – 12966; Th – 257; U – 638; а в краевой зоне – Ba (264 ppm).

*Циркон из гранитов третьей фазы
(образец 1002).*

Зерно с номерами точек анализов 10–11 (рис. 2ж). В сечении, размером 150–250 мкм, в краевой части отмечается повышенное, относительно центральной, содержание HfO_2 (2.15 мас. %) и FeO (0.46 мас. %). Краевая часть зерна рассечена системой мелких трещин, перпендикулярных границе и «залеченных» измененным цирконом темно-серого в BSE-изображении оттенка. Суммарное содержание REE в центральной части

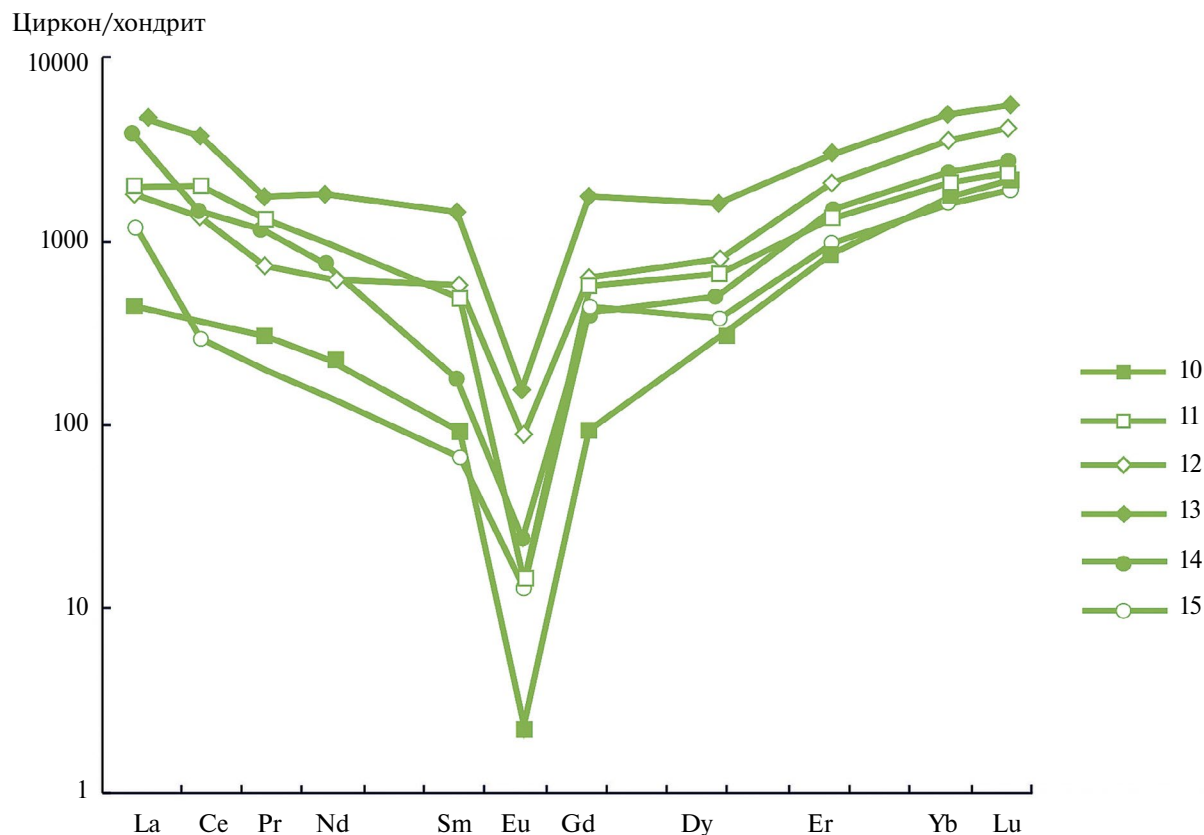


Рис. 4. Спектры распределения REE для циркона из трахитоидных гранитов (образец 1002 – точки 10–15), нормированные на хондрит CI (McDonough, Sun, 1995). Номера спектров соответствуют точкам на рис. 2.

составляет 1215 ppm, в краевой части — 3049 ppm. Спектры распределения REE в обеих точках (рис. 4) имеют встречный наклон LREE и HREE ($\text{Lu}_N/\text{La}_N = 1.61$ для точки 10; $\text{Lu}_N/\text{La}_N = 0.76$ для точки 11) и сильно выраженную отрицательную Eu-аномалию. В краевой части зерна спектр отличается более высоким содержанием LREE и менее выраженной Eu-аномалией.

Зерно с номерами точек анализов 12–13 (рис. 2з). Зерно имеет ромбовидный облик и достигает 200 мкм по длинной оси. На BSE-изображении видно, что зерно гетерогенно — большая часть зерна однородна и имеет серый оттенок, остальная часть, ближе к краям, более светлого оттенка. Участки изменения циркона затрагивают только самую краевую зону. По данным SEM-EDS содержание HfO_2 в обеих частях практически совпадает. Суммарное содержание REE в центральной части (3260 ppm) выше, в сравнении с краевой (1082 ppm). Графики распределения REE (рис. 4) для обеих точек имеют встречный наклон спектров HREE к LREE, демонстрируя профиль «крыльев птицы». При этом графики распределения REE в легкой и тяжелой частях субгоризонтальны (Lu_N/La_N не выше 4.94), характеризуются глубокой отрицательной Eu-аномалией (Eu/Eu^* около 0.03) и отсутствием Ce-аномалии. Заметно более повышенное содержание R и Ca в точке 12, коррелирующее с содержанием LREE, возможно, обусловлено захватом микровключения апатита при анализе циркона.

Зерно с номерами точек анализов 14–15 (рис. 2и). Зерно циркона имеет правильный короткопризматический габитус ($K_{\text{уд}} = 2$), достигая 200 мкм по удлинению. Вид зерна в BSE-изображении неоднородный — большая часть зерна насыщена параллельными границам зерна полосами и пятнами неправильных очертаний, отличающихся темно-серой окраской. Такой облик является характерной особенностью измененного циркона (altered zircon), образование которого вызвано воздействием флюидов и/или гидротермально-метасоматическими процессами (Скублов и др., 2024). Мощность темно-серых полос варьирует от первых до 5 мкм, они большей частью тяготеют к краю зерна. Относительно других изученных зерен, этот циркон является наиболее измененным. По данным SEM-EDS состав темно-окрашенной части отличается повышенным содержанием элементов-примесей (мас. %): $\text{CaO} - 5.75$; $\text{Y}_2\text{O}_3 - 1.94$; $\text{FeO} - 1.48$; $\text{Na}_2\text{O} - 1.02$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.18$. Содержание HfO_2 в светлой части (2.03 мас. %) выше, чем в темных полосах (0.53 мас. %). По причине малой размерности темных полос, анализ на ионном микрозонде в области их скопления (точка 15) является интегральным — с захватом вещества светло-серого циркона.

Суммарное содержание REE составляет 6299 ppm в измененной части (точка 15) и 3032 ppm в «чистом» цирконе (точка 14). Спектры распределения REE

в обеих точках (рис. 4) характеризуются встречным наклоном спектров HREE к LREE, образуя профиль «крылья птицы» ($\text{Lu}_N/\text{La}_N = 2.33$ для «чистого» участка; $\text{Lu}_N/\text{La}_N = 1.09$ для измененного циркона). На графиках распределения REE присутствует отрицательная Eu-аномалия, близкая по величине для обеих точек. Измененный циркон отличается повышенным содержанием несовместимых редких элементов относительно участков без следов изменения. Содержание (ppm): Ca — 11427; Ti — 9800 и Y — 3464 в темно-серых участках выше, чем в светло-серой части (4119, 4141 и 1917 ppm, соответственно).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Суммарное содержание REE в цирконе из всех трех групп пород (выборгитов второй фазы, аплитовидных гранитов контактовой зоны и трахитоидных гранитов третьей фазы) в целом сопоставимо и составляет первые тысячи ppm. Отметим, что минимальное содержание (менее 500 ppm) REE встречено в некоторых точках циркона из зоны контакта, а максимальное (более 3000–5000 ppm) — в цирконах из гранитов второй фазы.

Соотношение легких и тяжелых REE демонстрирует положительную корреляцию, но менее отчетливую (рис. 5а). В цирконе из гранитов второй фазы количество HREE преобладает над LREE. В цирконе из третьей фазы соотношение HREE и LREE примерно сопоставимое. Циркон из аплитовидных гранитов зоны контакта не демонстрирует каких-либо четких закономерностей в этом отношении.

По соотношению несовместимых для циркона элементов Ca и Ti, положительно коррелирующих между собой (рис. 5б), выделяется циркон из зоны контакта — в нем самое низкое содержание этих элементов-примесей (первые десятки ppm). Максимальное содержание Ca и Ti (более тысячи ppm) отмечено для трех точек циркона из гранитов третьей фазы, в других точках этого циркона содержание то же, что и в цирконе из гранитов второй фазы.

Th и U демонстрируют положительную корреляцию со средним значением Th/U отношения около 0.36 (рис. 5в). Такая величина Th/U отношения относится к области нижних значений этого отношения, характерных для циркона магматического генезиса, вне зависимости от типа породы (Hoskin, Schaltegger, 2003; Kirkland et al., 2015). Максимальное содержание Th и U характерно для циркона из гранитов второй фазы, минимальное — для циркона из зоны контакта. Циркон из гранитов третьей фазы занимает промежуточное положение.

Показательным будет рассмотрение соотношения содержания U и параметра Lu_N/La_N (рис. 5г), характеризующего степень дифференциации редкоземельных элементов в цирконе. Циркон из гранитов второй и третьей фазы имеет общий диапазон содержания U (500–2300 ppm), циркон из

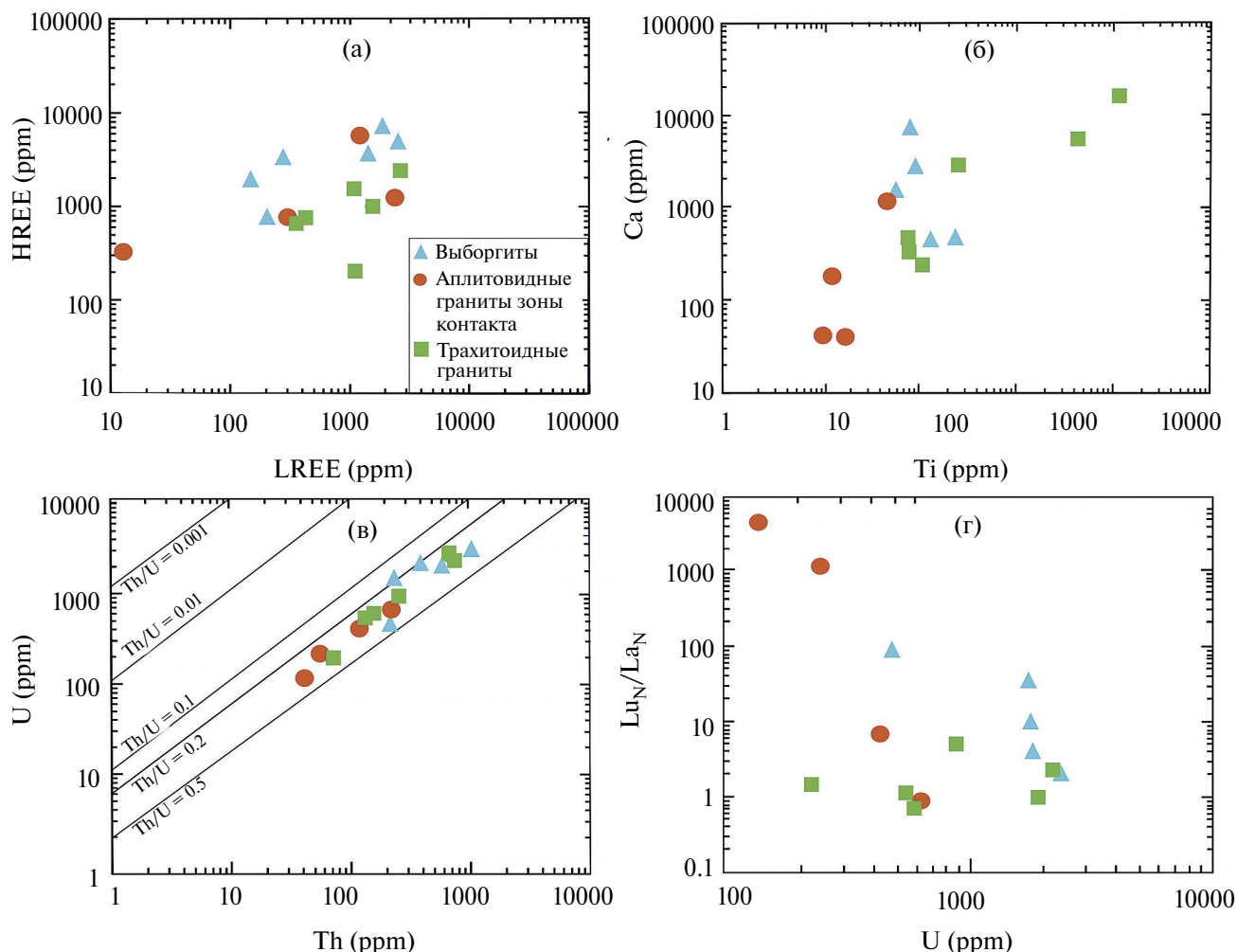


Рис. 5. Диаграммы LREE–HREE (а), Ti–Ca (б), Th–U (в) и U– Lu_N/La_N (г) для циркона из выборгитов, аплитовидных гранитов зоны их контакта и трахитоидных гранитов.

контактной зоны отличается более низким содержанием этого элемента (130–640 ppm). При этом отношение Lu_N/La_N изменяется в еще более широких пределах (от низких значений около 1 до 3300). Для циркона из гранитов второй фазы положительная корреляция между содержанием U и величиной Lu_N/La_N отношения отсутствует. Четыре фигуративные точки, имеющие узкий диапазон содержания U около 2000 ppm, характеризуются в целом невысокой величиной Lu_N/La_N , но несистематически варьирующей более чем в 15 раз (от 2 до 32). Циркон из аплитовидных гранитов контактной зоны разделяется на две группы точек: две точки отличаются пониженным содержанием U и повышенной величиной Lu_N/La_N отношения; две другие, напротив, относительно повышенным – U, и пониженным Lu_N/La_N . Как в каждой паре, так и в целом для всех четырех точек наблюдается отрицательная корреляция между этими параметрами. Циркон из гранитов третьей фазы имеет самый широкий диапазон содержания U, в пределах порядка – от 220 до 2200 ppm, но значения Lu_N/La_N

отношения минимальные среди всей выборки и изменяются в узком интервале от 1 до 5. При этом какая-либо корреляция между этими параметрами отсутствует.

Таким образом, положительная связь между ростом содержания U и выполаживанием спектров распределения REE за счет увеличения содержания LREE достоверно установлена только для циркона из гранитов контактной зоны. В цирконе из гранитов второй и третьей фаз корреляция между этими параметрами не проявлена, сами фигуративные точки циркона образуют разнонаправленные тренды.

На диаграмме $\text{La}–\text{Sm}_N/\text{La}_N$ (рис. 6а), характеризующей степень фракционирования LREE (Hoskin, 2005), большая часть точек циркона из всех трех типов гранитов тяготеет к области «гидротермального» циркона. Две точки циркона из зоны контакта расположены обособлено в пределах и вблизи поля неизмененного магматического циркона.

На диаграмме соотношения содержания Ca и U (рис. 6б) две точки циркона из гранитов зоны

контакта также расположены в пределах поля неизмененного магматического циркона. Тренд составов циркона направлен к области «гидротермального» циркона, что согласуется с возможным влиянием на его состав флюида. Содержание Са в цирконе из гранитов второй и третьей фаз в целом сопоставимое и варьирует в широких пределах, составляя в среднем 2376 ppm (табл. 1).

На диаграмме соотношения величин Sm_N/La_N и Eu -аномалий (рис. 6в) отмеченные выше тенденции в целом сохраняются. Две точки циркона из гранитов зоны контакта также расположены в пределах и вблизи поля неизмененного магматического циркона. Циркон из гранитов третьей фазы целиком попадает в область «гидротермального» циркона. Циркон из гранитов второй фазы расположен либо в области «гидротермального» циркона (две точки), либо существенно выше нее, отличаясь менее выраженной отрицательной Eu -аномалией. Эту особенность можно объяснить совместной кристаллизацией циркона с плагиоклазом — минералом-концентратором Eu , заметно присутствующим в гранитах второй фазы.

Ниже будут рассмотрены возможные причины изменения состава циркона из гранитов рапакиви, проявленного в отклонении от характеристик типичного магматического циркона, а также сделана попытка оценить время кристаллизации такого циркона относительно формирования гранитов Губановской интрузии.

В ряду трехвалентных редкоземельных элементов по мере увеличения порядкового номера закономерно уменьшается величина ионного радиуса (т.н. эффект лантаноидного сжатия), поэтому для циркона высоко совместимыми элементами являются HREE, а LREE с более крупным ионным радиусом, напротив, выступают как несовместимые для этого минерала элементы (Claiborne et al., 2018). Повышенное содержание в цирконе несовместимых LREE можно объяснить несколькими причинами.

Одна из них заключается в том, что при воздействии на циркон флюида и/или гидротермального раствора, обогащенного, как правило, редкими элементами, несовместимыми для циркона, происходит изменение структуры, внутреннего строения и состава циркона со значительным увеличением

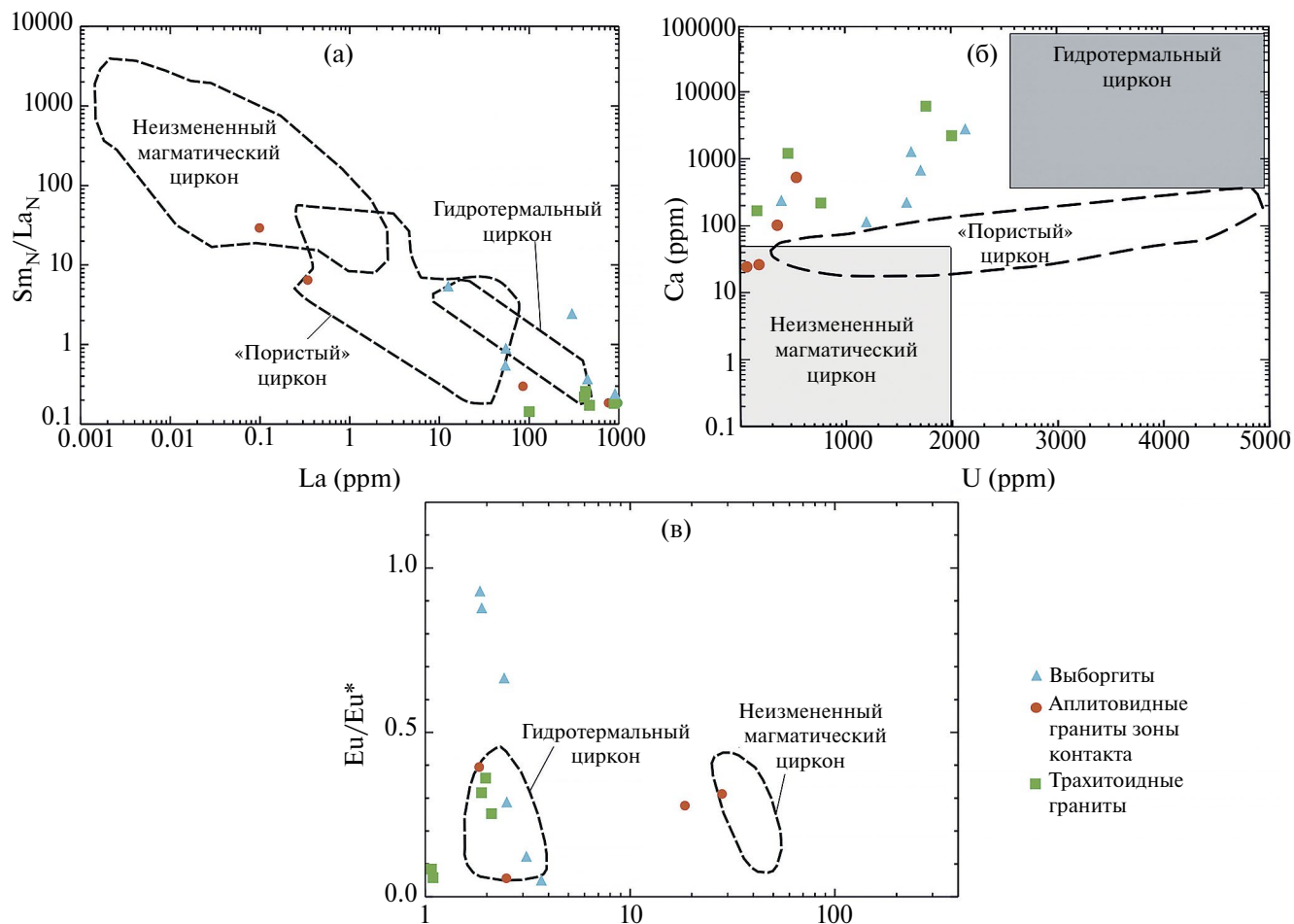


Рис. 6. Дискриминационные диаграммы (по: Hoskin, 2005; Grimes et al., 2009; Bouvier et al., 2012) с точками изученного циркона.

содержания этих привносимых элементов. Механизм такого преобразования циркона достаточно сложный, доминирующими считаются процессы растворения и последующего «осаждения» (перекристаллизации) при подчиненном участии диффузионных процессов, вероятно сближенные или даже совмещенные во времени и протекающие циклически (Geisler et al., 2003, 2007). Такой циркон, обогащенный несовместимыми для него элементами, получил название «гидротермального» (Hoskin, 2005; Schaltegger, 2007). Однако термин «гидротермальный» циркон, заимствованный из зарубежной литературы, интерпретируется, особенно в отечественной геологии, скорее как геохимический тип (разновидность) этого минерала, чем прямое указание на условия его генезиса.

Схожие особенности состава (обогащение несовместимыми элементами и выполаживание спектров распределения REE за счет увеличения содержания LREE) будут наблюдаться как у циркона, перекристаллизованного под воздействием флюидонасыщенного магматического расплава (Putnis, 2002), так и испытавшего воздействие гидротермальных растворов в более низкотемпературных условиях, вплоть до образования кор выветривания (Balan et al., 2001; Скублов, Золотарева, 2012). Объединяет эти достаточно контрастные геологические процессы то, что в многочисленных примерах речь идет о перекристаллизации того или иного исходного циркона, который определяется как неизменный (как правило, он имеет черты типичного циркона магматического происхождения). Достоверно установленные примеры кристаллизации циркона непосредственно из гидротермального флюида более редки (Zhai et al., 2022).

Другой причиной изменений состава рассматриваемого циркона может быть его возможная (частичная или полная) метамиктность, которая может проявиться спустя сотни миллионов лет после кристаллизации минерала, по причине высокого содержания урана и связанным с этим разрушающим воздействием на кристаллическую структуру альфа-частиц, образующихся в цепочках радиоактивного распада урана и тория (Rios et al., 2000; Ewing et al., 2003). Как известно, метамиктный циркон по своей устойчивости является противоположностью кристаллическому циркону — он легко теряет радиоактивный свинец и накапливает несвойственные ему элементы при наложенном гидротермальном воздействии (Бибикова и др., 1995; Rizvanova et al., 2000; Harlov et al., 2023).

Детальными исследованиями локальными методами SIMS и Рамановской спектроскопии была установлена сильная положительная корреляция между степенью метамиктизации циркона и нарушенностью U-Pb изотопной системы в нем, оцениваемой по уровню дискордантности анализируемого домена на графике с конкордией (Nasdala et al., 1998). Однако в цитируемой работе было показано,

что радиоактивный распад урана и тория является главной, но не единственной причиной для метамиктизации циркона. Факторами, которые могут приводить к метамиктизации, также выступают неоднородность в распределении точечных дефектов кристаллической структуры, всегда присутствующих в цирконе, а также вариации в содержании несовместимых редких элементов и воды (Nasdala et al., 2005). Кроме того, метамиктность сильно восприимчива к наложенным событиям, влияющим на внутрикристаллическую диффузию урана, и зачастую приводящим к переуравновешиванию U-Pb изотопной системы (т.н. отжигу циркона). Авторами было отмечено, что существенное, вплоть до нижнего пересечения, перемещение точек частично метамиктных циркона из центральных частей (ядер) зерен вниз по дискордии, как правило, сопровождается кристаллизацией поздних кристаллических оторочек (кайм), с конкордантным возрастом, совпадающим с возрастом нижнего пересечения дискордии для ранней генерации циркона в центральных частях зерен. Иными словами, заметно более молодое наложенное эндогенное событие, приводящее к выносу радиоактивного свинца из (частично) метамиктного циркона, будет зафиксировано образованием собственной генерации циркона (Harlov et al., 2023). U-Pb возраст молодой генерации, как правило, представленной каймой, будет соответствовать нижнему пересечению дискордии, образованной совокупностью метамиктного более древнего циркона. При этом аномальные геохимические характеристики могут быть проявлены в большей степени в молодой генерации циркона, а не в более древней, которая по причине метамиктизации испытала потерю радиоактивного свинца (например, Skublov et al., 2024).

Однако известны примеры существенного изменения магматического циркона в результате воздействия флюидов, не оторванных во времени от магматического этапа кристаллизации пород. Было установлено, что воздействие позднемагматического флюида в условиях субсолидуса приводит к существенному обогащению несовместимыми элементами пронизаемых доменов циркона из А-гранитов Новой Скотии, предварительно подвергшихся метамиктизации (Anderson et al., 2008). В работе по геохимии циркона из оловоносных гранитов в Северном Китае (Duan et al., 2024) было показано, что редкоэлементный состав магматического циркона контролируется составом сосуществующего расплава. Обогащенный несовместимыми элементами метасоматический циркон, метамиктность которого была подтверждена методами Рамановской спектроскопии, образуется путем сочетания процессов растворения-«осаждения» в результате воздействия агрессивных флюидов, отделившихся из расплава на позднемагматической стадии эволюции гранитной системы.

Еще одним аргументом в пользу предположения, что обогащение несовместимыми элементами

циркона из гранитов рапакиви Выборгского массива, представленных в районе выходов Губановской интрузии, приурочено к магматической стадии становления массива, а не связано с гипотетическим «молодым» воздействием гидротермальных растворов, является наличие специфических профилей типа «крыльев птицы» с обратной схемой фракционирования LREE. Такие профили распределения REE были установлены для всех зерен циркона из трахитоидных гранитов третьей фазы (рис. 4) и, частично, для циркона из гранитов контактовой зоны, представляющих собой граниты второй фазы (выборгиты), но измененные при внедрении гранитов третьей фазы (рис. 3). Ранее профили распределения REE типа «крыльев птицы» были установлены для циркона из Ястребецкого редкометалльного (Zr–REE–Y) месторождения, для которого не оспаривается магматический генезис (Левашова и др., 2016); для циркона из монцогранитов Восточной Пустыни (Египет), приуроченного к позднемагматической стадии (Skublov et al., 2021); для циркона из фракционированных гранитов Белокурихинского комплекса, Горный Алтай (Скублов и др., 2024). Общим для всех перечисленных объектов является магматический генезис циркона и отсутствие наложенных молодых событий, с которыми можно было бы связать образование такого необычного по составу циркона. Следует подчеркнуть, что для «гидротермального» циркона, оторванного во времени от образования циркона магматического протолита, спектры распределения REE типа «крыльев птицы» не были установлены. Существует точка зрения, что такие спектры являются разновидностью проявления тетрадного эффекта распределения REE в цирконе, крайне редко фиксируемого для этого минерала (Levashova et al., 2024).

Поэтому есть все основания связать необычные геохимические характеристики циркона из трахитоидных гранитов Губановской интрузии и вмещающих их выборгитов с воздействием на породы флюидов, отделившихся от флюидонасыщенного расплава на позднемагматической стадии формирования массива пород. Косвенным подтверждением этому предположению выступает находка аномального по содержанию Th (18.3 мас. % ThO₂) циркона в пегматитовой жиле среди трахитоидных гранитов Губановской интрузии (Skublov et al., 2023). Другим свидетельством интенсивного воздействия флюидов на граниты является широкое присутствие в породах алланиита и флюорита (отмеченное выше в петрографическом разделе), для кристаллизации которых требуется повышенное содержание LREE и фтора во флюиде. Подтверждением этому может служить повышенное содержание F в цирконе из гранитов третьей фазы, достигающее 3284 ppm. В цирконе из выборгитов и аплитовидных гранитов зоны контакта содержание F не превышает 443 ppm (табл. 1). Никакие более молодые геологические события, чем внедрение гранитов рапакиви, которые

можно было бы рассматривать в качестве внешнего источника гидротермальных растворов, в районе исследования не зафиксированы. Предварительные результаты датирования циркона из гранитов рапакиви свидетельствуют о практическом отсутствии дискордантных значений возраста даже при повышенном содержании урана в цирконе (С.Г. Скублов, И.В. Рогова, неопубл. данные).

Температурный режим кристаллизации циркона из рассматриваемых гранитов рапакиви возможно оценить с помощью Ti-в цирконе термометра (Watson et al., 2006), с учетом возможного привноса избыточного Ti в результате воздействия флюидов. По обобщенным данным (Fu et al., 2008), в неизменном цирконе магматических пород содержание Ti, как правило, не превышает 20 ppm. Для данного диапазона содержания Ti в цирконе и был создан и откалиброван Ti-в цирконе термометр. В большинстве точек проанализированного в настоящей работе циркона повышенное содержание Ti коррелирует с другими несовместимыми элементами — Ca, Sr, Ba, повышенная концентрация которых в цирконе связана с воздействием флюида. Поэтому для оценки температуры кристаллизации циркона данные с повышенным содержанием Ti не могут быть использованы. В изученном цирконе только в двух точках (6 и 9) содержание Ti ниже 20 ppm. Для циркона из зоны контакта установлено содержание Ti — 15.6 ppm (точка 6), отвечающее температуре около 780 °C и 19.3 ppm (точка 9) — 805 °C. В принципе, обе оценки температуры кристаллизации циркона сближены около 800 °C и представляются непротиворечивыми для А-гранитов, к которым относятся граниты рапакиви.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение состава циркона (методами SEM-EDS и SIMS) из гранитов месторождения Возрождение показало, что во всех типах пород (выборгитах, трахитоидных гранитах и зоне их контакта) присутствует циркон, демонстрирующий следы активного воздействия флюида, обогащенного несовместимыми для этого минерала элементами. Это воздействие проявлено как на уровне внутреннего строения циркона (темные зоны и участки на BSE-изображении), так и в составе циркона — по редким и редкоземельным элементам, содержание которых существенно возрастает в измененных зонах, отличающихся темной окраской в BSE.

Суммарное содержание REE в исследованном цирконе достигает 9400 ppm. Для циркона из трахитоидных гранитов и гранитов контактовой зоны установлены спектры распределения с встречным наклоном в области LREE и HREE, имеющие характерный профиль типа «крыльев птицы» ($Sm_N/La_N < 1$). Все спектры распределения REE для циркона из гранитов третьей фазы демонстрируют такую особенность.

Также на графиках распределения REE в ряде точек наблюдается редуцированная отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu^* достигает 0.70), исчезает положительная Ce-аномалия (Ce/Ce^* падает до 0.55). На дискриминационных диаграммах значительная часть проанализированных точек попадает в поле «гидротермального» циркона (рис. 6). В поле неизмененного магматического циркона попадают только две точки из гранитов зоны контакта со спектрами распределения REE, характерными для магматического циркона. Суммарное содержание REE в нем составляет около 370 ppm, HREE преобладают относительно LREE, присутствуют положительная Ce-аномалия (Ce/Ce^* достигает 16.6) и хорошо проявленная отрицательная Eu-аномалия ($Eu/Eu^* = 0.06–0.09$).

Можно предположить, что источником флюида, воздействовавшего на циркон во всех типах гранитов, были флюидонасыщенные расплавы, из которых кристаллизовались трахитоидные граниты третьей фазы. Флюид заметно повлиял на состав циркона как из выборгитов второй фазы, вмещающих Губановскую интрузию, так и определил состав циркона из гранитов третьей фазы (где весь циркон демонстрирует нетипичный характер распределения REE) и, частично, зоны их контакта.

Таким образом, результаты исследования редкоэлементного состава циркона из трахитоидных гранитов третьей фазы и вмещающих их выборгитов второй фазы вносят значительный вклад в изучение пертогенезиса гранитов рапакиви Выборгского массива. Однако взаимоотношение фаз этих гранитов остается недостаточно изученным и требует продолжения исследований.

Авторы признательны О. Л. Галанкиной (ИГГД РАН), С. Г. Симакину и Е. В. Потапову (ЯФ ФТИАН) за помощь в аналитических исследованиях. За организацию полевых работ выражается благодарность Е. Н. Кузьминых и К. С. Гусаку (ГУ ПО «Возрождение»). Замечания и рекомендации академика Ю. А. Костицына, научного редактора С. А. Силантьева и анонимного рецензента существенно способствовали подготовке рукописи к печати.

Работа выполнена в рамках Государственных заданий ИГГД РАН (тема НИР FMUW-2022-0005) и Санкт-Петербургского горного университета «Фундаментальные исследования недр Земли и процессов комплексного освоения георесурсов» (шифр FSRW-2023-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Беляев А. М., Львов Б. К. (1981) Минералого-геохимическая специализация гранитов рапакиви Выборгского массива. *Вестник ЛГУ*. 6, 15–24.

Бибикова Е. В., Шилобреева С. Н., Грачева Т. В., Макаров В. А. (1995) Экспериментальное исследование поведения уран-свинцовой изотопной системы цирконов при воздействии на них расплава при различных физико-химических условиях. *Геохимия*. (8), 1100–1109.

Булах А. Г., Попов Г. Н., Янсон С. Ю., Иванов М. А. (2021) Новые данные о гранитном постаменте памятника Петру I «Медный всадник» в Санкт-Петербурге. *Записки Горного института*. 248, 180–189.

Великославинский Д. А., Биркис А. П., Богатиков О. А. и др. (1978) *Анортозит-рапакивигранитная формация: Восточно-Европейская платформа*. Л.: Наука. 296.

Владимиров А. Г., Изох А. Э., Поляков Г. В., Бабин Г. А., Мехоношин А. С., Крук Н. Н., Хлестов В. В., Хромых С. В., Травин А. В., Юдин Д. С., Шелепьев Р. А. (2013). Габбро-гранитные интрузивные серии и их индикаторное значение для геодинамических реконструкций. *Петрология*. 21(2), 177–201.

Кудряшов Н. М., Удоратина О. В., Калинин А. А., Лялина Л. М., Селиванова Е. А., Гроув М. Д. (2022) U-Pb (SHRIMP-RG) возраст циркона из редкометалльных (Li, Cs) пегматитов месторождения Охмыльк зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья (северо-восток Фенноскандинавского щита). *Записки Горного института*. 255, 448–454.

Ларин А. М. (2011) *Граниты рапакиви и ассоциирующие породы*. СПб.: Наука. 402.

Левашова Е. В., Попов В. А., Левашов Д. С., Румянцев Н. А. (2022) Распределение редких элементов по секторам и зонам роста в цирконе из миаскитового пегматита Вишневогорского массива, Южный Урал. *Записки Горного института*, 254, 136–148.

Левашова Е. В., Скублов С. Г., Ли С.-Х., Кривдик С. Г., Возняк Д. К., Кульчицкая А. А., Алексеев В. И. (2016) Геохимия и U-Pb возраст циркона из редкометалльных месторождений безнефелиновых сиенитов Украинского щита. *Геология рудных месторождений*. 56(3), 267–291.

Левковский Р. З. (1975) *Рапакиви*. Л.: Недра. 223.

Марин Ю. Б. (2020) О минералогических исследованиях и использовании минералогической информации при решении проблем петро- и рудогенеза. *Записки Российского минералогического общества*. 4, 1–15.

Скублов С. Г., Золотарева Г. С. (2012) Геохимия циркона из коры выветривания гранитов Павловского выступа, Воронежский кристаллический массив. *Записки Российского минералогического общества*. 1, 115–121.

Скублов С. Г., Левашова Е. В., Мамыкина М. Е., Гусев Н. И., Гусев А. И. (2024) Полифазный Белокурихинский массив гранитов, Горный Алтай: изотопно-геохимическое исследование циркона. *Записки Горного института*. 268, 552–575.

Федотова А. А., Бибикова Е. В., Симакин С. Г. (2008) Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях. *Геохимия*. 9, 980–997.

Fedotova A. A., Bibikova E. V., Simakin S. G. (2008) Ion-microprobe zircon geochemistry as an indicator of mineral genesis during geochronological studies. *Geochem. Int.* 46(9), 912–927.

Шебанов А. Д. (1992) Типоморфные особенности циркона из трахитоидного гранита-рапакиви (Выборгский массив). *Записки Российского минералогического общества*. 4, 83–88.

- Anderson A. J., Wirth R., Thomas R. (2008) The alteration of metamict zircon and its role in the remobilization of high-field-strength elements in the Georgeville Granite, Nova Scotia. *Can. Mineral.* **46**, 1–18.
- Balan E., Trocellier P., Jupille J., Fritsch E., Muller J. P., Calas G. (2001) Surface chemistry of weathered zircons. *Chem. Geol.* **181**, 13–22.
- Bouvier A. S., Ushikubo T., Kita N. T., Cavosie A. J., Kozdon R., Valley J. W. (2012) Li isotopes and trace elements as a petrogenetic tracer in zircon: insights from Archean TTGs and sanukitoids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **163**, 745–768.
- Cao J., Yang X., Du J., Wu Q., Kong H., Li H., Wan Q., Xi X., Gong Y., Zhao H. (2018) Formation and geodynamic implication of the Early Yanshanian granites associated with W–Sn mineralization in the Nanling range, South China: An overview. *Int. Geol. Rev.* **60**, 1744–1771.
- Claiborne L. L., Miller C. F., Gualda G. A., Carley T. L., Covey A. K., Wooden J. L., Fleming M. A. (2018) Zircon as magma monitor: Robust, temperature-dependent partition coefficients from glass and zircon surface and rim measurements from natural systems. *Microstructural Geochronology: Planetary Records down to Atom Scale*. Wiley, 1–33.
- Duan Z. P., Su H. M., Jiang S. Y. (2024) Zircon in tin granite as tracer for fluid metasomatism and Sn mineralization. *Lithos.* **474**, 107597.
- Eden P. (1991) A specialized topaz-bearing rapakivi granite and associated mineralized greisen in the Ahvenisto complex, SE Finland. *Bull. Geol. Soc. Fin.* **63**, 25–40.
- Ewing R. C., Meldrum A., Wang L., Weber W. J., Corrales L. R. (2003) Radiation effects in zircon. *Rev. Mineral. Geochem.* **53**(1), 387–425.
- Fu B., Page F. Z., Cavosie A. J., Fournelle J., Kita N. T., Lackey J. S., Valley J. W. (2008) Ti-in-zircon thermometry: applications and limitations. *Contrib. Mineral. Petrol.* **156**, 197–215.
- Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. (2007) Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements*. **3**(1), 43–50.
- Geisler T., Pidgeon R. T., Kurtz R., Van Bronswijk W., Schleicher H. (2003) Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon. *Amer. Mineral.* **88**, 1496–1513.
- Grimes C. B., John B. E., Cheadle M. J., Mazdab F. K., Wooden J. L., Swapp S., Schwartz J. J. (2009) On the occurrence, trace element geochemistry, and crystallization history of zircon from in situ ocean lithosphere. *Contrib. Mineral. Petrol.* **158**, 757–783.
- Haapala I. (1995) Metallogenese der Rapakivi-Granite. *Mineral. Petrol.* **54**, 149–160.
- Haapala I., Rämö O. T., Frindt S. (2005) Comparison of Proterozoic and Phanerozoic rift-related basaltic-granitic magmatism. *Lithos.* **80**, 1–32.
- Harley S. L., Kelly N. M. (2007) Zircon tiny but timely. *Elements*. **3**(1), 13–18.
- Harlov D. E., Anczkiewicz R., Dunkley D. J. (2023) Metasomatic alteration of zircon at lower crustal PT conditions utilizing alkali- and F-bearing fluids: Trace element incorporation, depletion, and resetting the zircon geochronometer. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **352**, 222–235.
- Heinonen A., Mänttari I., Rämö O. T., Andersen T., Larjamo K. (2016) A priori evidence for zircon antecryst entrainment in megacrystic Proterozoic granites. *Geology*. **44**, 227–230.
- Heinonen A. P., Andersen T., Rämö O. T. (2010) Re-evaluation of rapakivi petrogenesis: Source constraints from the Hf isotope composition of zircon in the rapakivi granites and associated mafic rocks of southern Finland. *J. Petrol.* **51**, 1687–1709.
- Heinonen A. P., Rämö O. T., Mänttari I., Andersen T., Larjamo K. (2017) Zircon as a proxy for the magmatic evolution of Proterozoic ferroan granites; the Wiborg rapakivi granite batholith, SE Finland. *J. Petrol.* **58**, 2493–2517.
- Hinton R. W., Upton B. G. J. (1991) The chemistry of zircon: variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 3287–3302.
- Hoskin P. W. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**, 637–648.
- Hoskin P. W., Schaltegger U. (2003) The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev. Mineral. Geochem.* **53**(1), 27–62.
- Ivankina T. I., Zel I. Y., Petruzalek M., Rodkin M. V., Matveev M. A., Lokajicek T. (2020) Elastic anisotropy, permeability, and freeze-thaw cycling of rapakivi granite. *Int. J. Rock Mech. Mining Sci.* **136**, 104541.
- Kirkland C. L., Smithies R. H., Taylor R. J. M., Evans N., McDonald B. (2015) Zircon Th/U ratios in magmatic environments. *Lithos.* **212**, 397–414.
- Konyshov A. (2023) Natural experiment on the extraction and quenching of rapakivi-like magmas: Traces of interaction with the mafic melts and their derivatives, Salmi Batholith (Karelia, Russia). *Minerals*. **13**, 527.
- Levashova E. V., Mamykina M. E., Skublov S. G., Galankina O. L., Li Q. L., Li X. H. (2023) Geochemistry (TE, REE, Oxygen) of zircon from leucogranites of the Belokurikhinsky Massif, Gorny Altai, as indicator of formation conditions. *Geochem. Int.* **61**, 1323–1339.
- Levashova E. V., Skublov S. G., Zamyatin D. A., Li Q., Levashov D. S., Li X. (2024) Tetrad effect of rare earth element fractionation in zircon from the pegmatite of the Adui massif, Middle Urals. *Geosciences*. **14**(1), 7.
- McDonough W. F., Sun S. S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223–253.
- Nasdala L., Hanchar J. M., Kronz A., Whitehouse M. J. (2005) Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon. *Chem. Geol.* **220**, 83–103.
- Nasdala L., Pidgeon R. T., Wolf D., Irmer G. (1998) Metamictization and U–Pb isotopic discordance in single zircons: a combined Raman microprobe and SHRIMP ion probe study. *Mineral. Petrol.* **62**, 1–27.
- Putnis A. (2002) Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineral. Mag.* **66**, 689–708.
- Rämö O. T., Haapala I. (1995) One hundred years of rapakivi granite. *Mineral. Petrol.* **52**, 129–185.
- Rämö O. T., Haapala I. (2005) Rapakivi granites. *Developments in Precambrian geology*. **14**, 533–562.

- Rios S., Salje E. K., Zhang M., Ewing R. C. (2000) Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage. *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, 2401–2412.
- Rizvanova N. G., Levchenkov O. A., Belous A. E., Bezmen N. I., Maslenikov A. V., Komarov A. N., Makeev A. F., Levskiy L. K. (2000) Zircon reaction and stability of the U–Pb isotope system during interaction with carbonate fluid: experimental hydrothermal study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **139**, 101–114.
- Schaltegger U. (2007) Hydrothermal zircon. *Elements.* **3**(1), 51–79.
- Skublov S. G., Gawad A. E. A., Levashova E. V., Ghoneim M. M. (2021) U–Pb geochronology, REE and trace element geochemistry of zircon from El Fereyid monzogranite, south Eastern Desert, Egypt. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **116**, 220–233.
- Skublov S. G., Petrov D. A., Galankina O. L., Levashova E. V., Rogova I. V. (2023) Th-Rich zircon from a pegmatite vein hosted in the Wiborg rapakivi granite massif. *Geosciences*, **13**, 362.
- Skublov S. G., Terekhov E. N., Kuznetsov N. B., Makeyev A. B., Salimgaraeva L. I. (2024) U–Pb (SHRIMP-II) age of zircon from granites of Bolshoi Tyuters Island (Gulf of Finland, Russia) and the problem of the Ediacaran thermal event in the region. *Dokl. Earth Sci.*, **517**(1), 1165–1176.
- Trail D., Mojzsis S. J., Harrison T. M., Schmitt A. K., Watson E. B., Young E. D. (2007) Constraints on Hadean zircon protoliths from oxygen isotopes, Ti-thermometry, and rare earth elements. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* **8**(6), Q06014.
- Watson E. B., Wark D. A., Thomas J. B. (2006) Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 413–433.
- Yang W. B., Niu H. C., Shan Q., Sun W. D., Zhang H., Li N. B., Jiang Y. H., Yu X. Y. (2014) Geochemistry of magmatic and hydrothermal zircon from the highly evolved Baerzhe alkaline granite: implications for Zr–REE–Nb mineralization. *Mineralium Deposita.* **49**, 451–470.
- Zhai W., Zhang E., Zheng S. Q., Santosh M., Sun X. M., Niu H. C., Fu B., Fu Y., Li D. F., Jiang Y. H., Liang, F. (2022) Hydrothermal zircon: Characteristics, genesis and metallogenic implications. *Ore Geol. Rev.* **149**, 105111.

TRACE ELEMENT COMPOSITION OF ZIRCONS FROM RAPAKIVI GRANITES OF THE GUBANOV INTRUSION, THE WIBORG MASSIF, AS A REFLECTION OF THE FLUID SATURATION OF THE MELT

I. V. Rogova^{a, *}, V. S. Stativko^{b, a}, D. A. Petrov^a, S. G. Skublov^{b, a}

^a*Empress Catherine II St. Petersburg Mining University
21st Line, St. Petersburg, 199106 Russia*

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

**e-mail: i.i.o.n.a.borisova@yandex.ru*

Received May 06, 2024

Revised June 09, 2024

Accepted June 28, 2024

SEM-EDS and SIMS in-situ methods were used to study the trace element composition of zircon from rapakivi granites of the Wiborg massif: vyborgites of the second phase, trachytoid granites of the third phase, as well as from the aplitic granites of their contact zone. All three rock varieties are available for study in the building stone quarry of the Vozrozhdenie deposit (Karelian Isthmus), where are the granites of the Gubanov intrusion mined. The zircon composition from all rock types show traces of active fluid impact. This impact is manifested both at the level of zircon internal structure (dark zones and areas on BSE-image) and in zircon composition – in terms of trace and rare-earth elements, the content of which significantly increases in the altered zones that differ in the character of coloring in BSE. The total REE content in the studied zircon exceeds 9400 ppm. For zircon from granites of the third phase, the distribution spectra in the LREE and HREE region with a counter slope, which has the character of the «bird's wings» profile ($Sm_N/La_N < 1$), were established. In the discriminative diagrams, a significant part of the analyzed points falls into the field of hydrothermal zircon. It is possible to assume that the source of fluid that affected zircon in all types of granites were fluid-saturated melts from which trachytoid granites of the third phase crystallized.

Keywords: zircon, rare-earth elements, granites, rapakivi granites, Wiborg massif, Gubanov intrusion, SIMS method

УДК 551.72

РУДНАЯ АПАТИТСОДЕРЖАЩАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ГАББРОИДНОГО МАССИВА ВЕЛИМЯКИ В РААХЕ-ЛАДОЖСКОЙ ЗОНЕ СЕВЕРНОГО ПРИЛАДОЖЬЯ: ВЫЯВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ И ОЦЕНКА ВОЗРАСТА АПАТИТА

© 2024 г. Ш. К. Балтыбаев^{a, b, *}, Р. Л. Анисимов^a, И. М. Васильева^a, Н. Г. Ризванова^a,
О. Л. Галанкина^a, В. М. Саватенков^{a, b}

^aИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт Петербург, 190034 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет — Институт наук о Земле,
Университетская наб., д. 7, Санкт Петербург, 199034 Россия

*shauket@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.

После доработки 31.05.2024 г.

Принята к публикации 23.07.2024 г.

В раннепротерозойских габброидах Велимякской интрузии Северного Приладожья содержится титаномagnetитовая руда, разработки которой велись еще в конце XIX века. Особенность горизонтов с титаномagnetитовым оруденением заключается в высокой концентрации фосфора в форме апатита, содержание которого достигает до 10 об. %. Изотопный Pb-Pb возраст апатита указывает на переотложенный характер этого минерала, предположительно, при наложенном метаморфизме, сильно оторванном по времени от этапа магматической кристаллизации габброидов и клинопироксен-титаномagnetитовых руд. Минералогическим, петрологическим и изотопно-геохимическим критериями наложенного характера минералообразования с перекристаллизацией апатита является связь этого минерала с образованием других метаморфических минералов (роговой обманки, биотита, кислого плагиоклаза), изотопный возраст апатита (1790 ± 5 млн лет) и низкая температура ($620\text{--}710$ °C) его формирования по сравнению с температурами кристаллизации ($900\text{--}1260$ °C) магматических минералов из расплава. Pb-Pb возраст апатита совпадает с возрастом метаморфогенных минералов из других пород региона поздне Svecofennian стадии, а также с Rb-Sr возрастaми биотита и амфибола из вмещающих массив супракrustальных пород. На основании полученных данных сделан вывод о перекристаллизации апатита и переуравновешивания U-Pb системы в нем при поздне Svecofennian региональном метаморфизме.

Ключевые слова: Апатит, габброиды, руда, титаномagnetит, метаморфизм, Северное Приладожье, Pb-Pb, Rb-Sr

DOI: 10.31857/S0016752524110038, **EDN:** IESEUX

ВВЕДЕНИЕ

В Раахе-Ладожской тектонической зоне сконцентрированы разнообразные рудные и нерудные полезные ископаемые, чему способствовала благоприятная тектоническая локализация в зоне стыка двух крупнейших блоков Фенноскандии — архейского Карельского кратона и палеопротерозойского Svecofennian пояса (рис. 1, врезка).

Титаномagnetитовое месторождение «Велимяки», открытое Х. Холмбергом в 1885 году в пределах одноименного Велимякского клинопироксенит-диорит-монцодиоритового массива (Ладожская ..., 2020), содержит титаномagnetитовые рудные тела в амфиболитизированных пироксенитах (Громова, 1951ф; Минерально-сырьевая ..., 2005) с наибольшей концентрацией их вблизи границы пород 1-й и 2-й фаз внедрения. Всего установлено

пять крупных линзовидных тел рудных метапироксенитов (Громова, 1951ф). Запасы титаномagnetитовых руд оцениваются примерно в 130 млн тонн (Минерально-сырьевая ..., 2005), а прогнозные ресурсы ванадия примерно 100 тысяч тонн. До начала XX века к моменту остановки разработки месторождения было добыто около 388 тысяч тонн руды (Ладожская ..., 2020).

Помимо титаномagnetитовой руды массив Велимяки содержит благороднометальную минерализацию (Ивашенко, Лавров, 1997; Алексеев и др., 2005; Ивашенко, Голубев, 2011; Алексеев, Кулешевич, 2017), которая вместе с сульфидной вкрапленностью встречается либо совместно с титаномagnetитовыми рудами, либо в непосредственной близости с ними.

Значительная часть месторождений и рудопроявлений в рассматриваемом регионе связана с интрузивными породами, к изучению которых обращались многие исследователи (Саранчина, 1948; Судовиков и др., 1970; Лобач-Жученко и др., 1974; Хазов и др., 1993; Богачев и др., 1999; Балтыбаев и др., 2000; Алексеев и др., 2005; Ладожская..., 2020 и др.). Большинство перечисленных авторов отмечали, в частности, что габброиды массива Велимяки отличаются повышенной щелочностью, тогда как другие габброиды региона характеризуются известково-щелочными трендами составов. Минералогическим признаком повышенной щелочности пород массива Велимяки является появление калиевого полевого шпата, природа которого вызывает дискуссию: одни исследователи считают этот минерал магматическим (Саранчина, 1948, 1972), по мнению других (Алексеев и др., 2005), он был образован при наложенных на габброиды метасоматических процессах. Аргументом в пользу постмагматических изменений пород массива Велимяки могут быть результаты U-Pb SIMS изотопного датирования циркона, которые выявили более древний возраст у габбро 1894 $\pm$ 6 млн лет, тогда как клинопироксениты оказались заметно моложе — 1874 $\pm$ 24 млн лет (Ладожская..., 2020). Хотя эти значения возрастов совпадают в пределах погрешности датирования, обращает на себя внимание, что именно клинопироксениты (первая фаза внедрения) показали более молодой возраст по сравнению с габбро (вторая фаза внедрения). Вероятно, дискордантность значений возрастов является следствием существенных постмагматических изменений клинопироксенитов, которые, как будет показано ниже, проявлены также в новом минералообразовании. В связи с этими фактами, и учитывая, что апатит в рудной ассоциации клинопироксенитов традиционно (без подтверждения этого положения) связывали с магматической стадией кристаллизации пород, возникла необходимость уточнения времени образования апатита в рудах массива Велимяки на основе изотопно-геохронологического и петрологического изучения.

Характерной чертой состава руд массива Велимяки с титаномagnetитовой минерализацией является совместное с рудными минералами развитие апатита. Поскольку апатит, в отличие от других рудных минералов, имеет высокое U/Pb отношение, он пригоден для решения вопросов о времени кристаллизации или перекристаллизации руд U-Pb и Pb-Pb изотопными методами. В соответствии с этим, нами предпринято изучение изотопно-геохимических характеристик апатита и составов сопутствующих минералов для оценки возраста апатита и термодинамических параметров минералообразования. Решение этих вопросов важно не только для понимания особенностей эволюции породо- и рудообразующих процессов, но также имеет решающее значение в практическом аспекте,

при проведении, например, поисково-оценочных и разведочных работ. При постановке задач в рамках данной работы объектом исследования были главным образом клинопироксениты первой фазы внедрения (и апатит в них), т.к. именно они концентрируют максимальное количество ильменит-магнетитовых руд совместно с богатой апатитовой минерализацией.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ пород выполнен в лаборатории Института Карпинского (г. Санкт-Петербург) на рентгеновском спектрометре ARL 9800 (Швейцария). Пробы в виде таблеток получают путем смешивания с флюсом (50 % метабората лития и 50 % тетрабората лития) в отношении 1:9, смесь плавят в золото-платиновых тиглях. Определяемые концентрации оксидов от 0.01–0.05 мас. % в зависимости от измеряемого компонента.

Исследования состава минералов проводились на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA, оснащенном энергодисперсионным спектрометром JEOL JED-2200 в ИГД РАН (г. Санкт-Петербург). Использовался набор стандартных образцов из простых соединений и чистых металлов и применялись следующие условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 1 нА. Поправки на матричные эффекты рассчитывались методом ZAF из программного обеспечения прибора.

Фотографии шлифов сделаны управляемыми цифровыми фотокамерами (10–40X), установленными на оптических микроскопах “Полам”, “Olympus” и связанными с персональным компьютером.

Для оценки температуры кристаллизации минералов использовались химические составы минералов и пород.

Оценка температуры кристаллизации в системе «минерал-расплав» основывалась на уравнениях, описывающих линейную зависимость константы равновесия реакций образования минералов — компонентов твердых растворов — от обратной температуры. Системы уравнений указанной зависимости для пар: «оливин-расплав», «плагноклаз-расплав», «магнетит-расплав», «ильменит-расплав», «авгит-расплав» были использованы из программного комплекса COMAGMAT (Арискин, Бармина, 2000; Ariskin, Barmina, 2004), позволяющего рассчитывать составы твердых фаз, находящиеся в равновесии с расплавом.

Минеральная термометрия применялась для расчета температуры образования минералов метаморфической стадии.

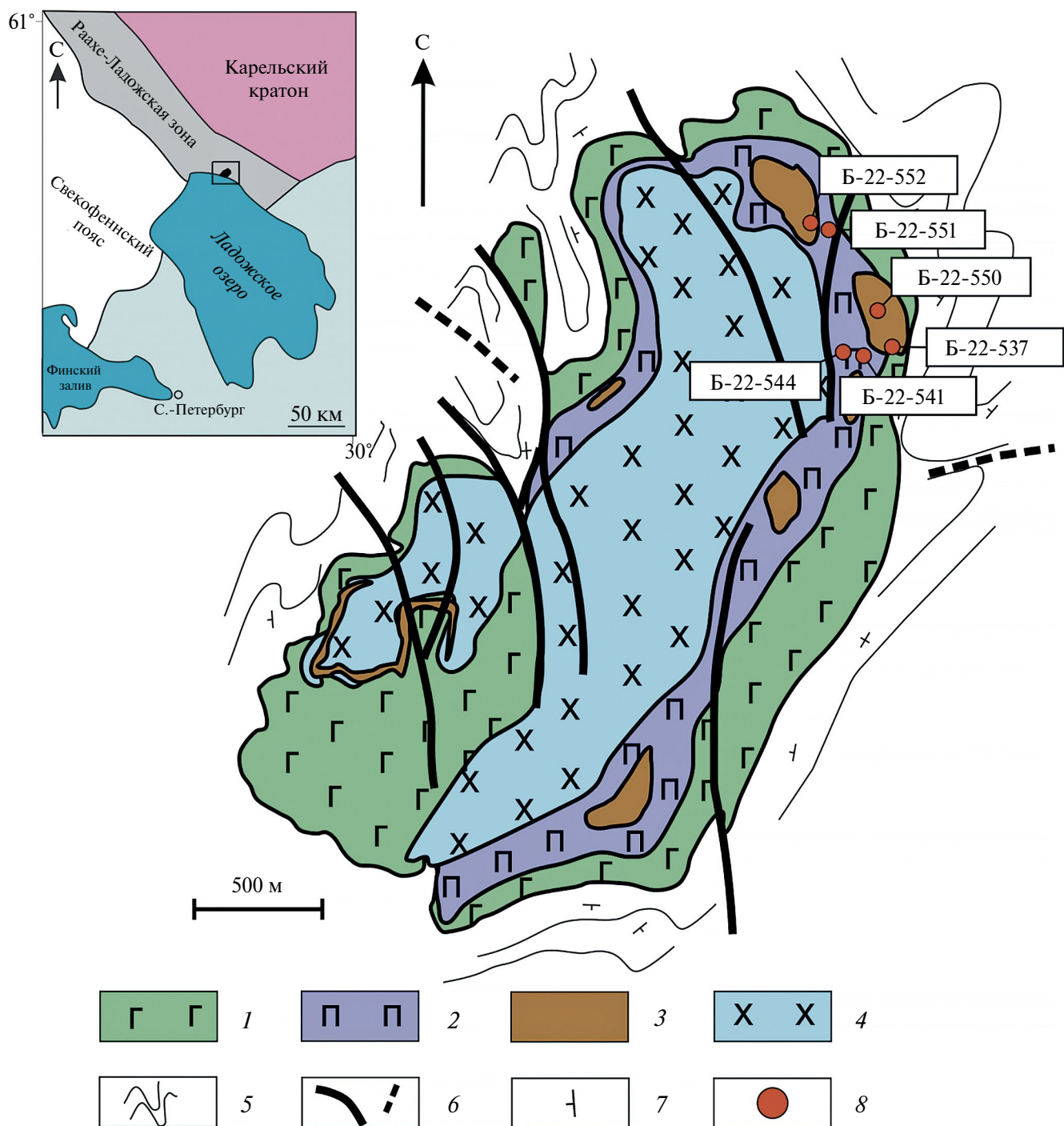


Рис. 1. Тектоническое положение и схематическая геологическая карта массива Велимяки в Северном Приладожье. 1–4 – породы Велимякского массива: 1 – габбро (зона трахитоидных габбро); 2 – габбро и диориты с телами пироксенитов (габбро-пироксенитовая зона переслаивания пород); 3 – рудовмещающие тела клинопироксенитов; 4 – габбро-диориты (габбро-диоритовая зона); 5 – вмещающие сланцы ладожской серии; 6 – тектонические нарушения достоверные и предполагаемые; 7 – элементы залегания сланцеватости; 8 – места отбора образцов и их номера. На врезке показаны основные геологические блоки в юго-восточной части Фенноскандинавского щита: раннепротерозойский Свекофеннский пояс, архейский Карельский кратон и шовная Раахе-Ладожская зона между ними. Прямоугольником показана изученная площадь, где расположен массив Велимяки. Схематическая карта с упрощениями приведена по (Алексеев, 2005).

Был использован роговообманково-плагиоклазовый термометр Т. Холланда и Дж. Бланди (Holland, Blundy, 1994), основанный на равновесии кальциевого амфибола с плагиоклазом (эднит + альбит = рихтерит + анортит). Уравнение указанной обменной реакции пригодно для широкого диапазона составов амфибола и плагиоклаза в бескварцевых породах в интервале P и T : 1–15 кбар и 400–1100 °С, соответственно.

Температура кристаллизации биотита оценивалась по содержанию в нем титана, допуская существование химического равновесия среди постмагматических минералов, содержащих ассоциацию биотита и ильменита. Для оценки использовались уравнения с калибровкой этого термометра из работ (Henry et al., 2005; Wu, Chen, 2015). Несмотря на разработку Ti-in-Bt термометра для метapelитов, предполагаем, что в изученных нами метабазитах геохимические параметры среды минералообразования на метаморфической стадии были ближе к кислой породе, о чем свидетельствует появление, в частности, калиевого полевого шпата и кварца. Термометр (Henry et al., 2005) по условиям калибровки (480–800 °С, 3–6 кбар; $x_{Mg}(Bt) = 0.275–1.0$, $Ti = 0.04–0.6$ apfu) подходит для рассматриваемых нами пород. Термометр (Wu., Chen, 2015) применим для еще большего диапазона температур и давлений.

Низкотемпературные преобразования рудных минералов оценивались по магнетит-ильменитовому термометру (Lepage, 2003), основанному на уравнении, которое описывает химическое равновесие между магнетитом и ильменитом.

Давление минералообразования на метаморфической стадии оценивалось по перераспределению Al и Si в тетраэдрической позиции амфиболов и плагиоклазов, для чего использовался роговообманково-плагиоклазовый барометр (Molina et al., 2015), откалиброванный для магматических и метаморфических пород в диапазоне T и P : 650–1050 °С, 1–15 кбар, соответственно.

Изотопный U-Pb анализ минералов выполнен в ИГГД РАН. Для изучения U-Pb системы апатитов навески образцов (5–10 мг) растворялись в 1N HCl кислоте при комнатной температуре в течение суток. Одна проба апатита (Б-22-552) была подвергнута ступенчатому растворению. Эта навеска была предварительно отмыта в течение 20 минут при комнатной температуре в 0.1N HCl, затем последовательно растворялась в 1N HCl: 10 минут (L1), 20 минут (L2), 30 минут (L3), 40 минут (L4) и 1 час (L5). Изотопный состав свинца анализировался только у фракций L2, L3, L4, поскольку предполагалось, что фракция L1 могла быть контаминирована свинцом некогенетичных с апатитом фаз в виде продуктов более поздних наложенных событий, а фракция L5 — свинцом минералов — включений в апатите (возможно, некогенетичных).

Кроме того, для определения изотопного состава первичного свинца апатита был проанализирован плагиоклаз из плагиоклаз-содержащих разновидностей пород. Концентрат плагиоклаза был выделен в тяжелых жидкостях с последующим отбором монофракции плагиоклаза под бинокуляром. После отбора проба плагиоклаза была растерта в пудру. Растертый плагиоклаз сначала был выщелочен в 0.5N HF 0.5 часа при комнатной температуре, затем в концентрированной (16N) HNO₃ 4 часа при температуре 70 °С. После этого проба оставлена в кислоте на 12 часов при комнатной температуре; и, после удаления раствора, по такой же схеме обработана концентрированной (12N) HCl. Выщелачивание плагиоклаза производилось для удаления возможного радиогенного Pb, который мог накопиться из примесных включений минералов, содержащих U, а также из окислов железа (на которых может адсорбироваться U). Остаток после выщелачивания разлагался смесью концентрированных кислот HF и HNO₃.

Полученные при разложении минералов растворы делились на две аликвоты для определения: 1) содержаний U и Pb; 2) изотопного состава Pb. Определение концентраций U и Pb проводилось методом изотопного разбавления с использованием смешанного индикатора ²³⁵U + ²⁰⁸Pb. Свинец выделялся на анионообменной смоле Bio-Rad® в бромидной форме по методике Мане (Manhes et al., 1978), а уран — на экстракционной смоле UTEVA SPEC в азотнокислой форме. Измерение изотопного состава свинца и содержаний Pb и U проведено на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI. Уровень лабораторных загрязнений при выделении Pb и U, определявшийся холстыми опытами, не превышал 0.05 и 0.01 нг, соответственно. Измеренные изотопные отношения Pb исправлены на коэффициент фракционирования, установленный путем многократного определения изотопного состава Pb в стандарте SRM-982 и равный 0.13 ‰ на единицу массы. Обработка первичных изотопных данных и вычисление параметров изохрон проводились с использованием программы ISOPLOT (Ludwig, 2003). Все величины погрешностей, приведенные в таблицах и используемые в расчетах, соответствуют 2σ.

Изотопный Rb-Sr анализ минералов и пород выполнен в ИГГД РАН. Для анализа использованы монофракции биотита и амфибола, истертые пробы которых разлагались в смеси HF: HNO₃: HClO₄ в течении 24 часов. Монофракции минералов, за исключением биотита, предварительно подвергались обработке 2.2N раствора HCl 60 минут для удаления поверхностных загрязнений и гипергенных изменений. Перед разложением к пробам добавлялся трассер ⁸⁵Rb-⁸⁴Sr. После выпаривания пробы обрабатывались смесью HCl-HNO₃ 24 часа. Выделение Rb, Sr проводилось на ионообменной

смоле BioRad® согласно методике (Саватенков и др., 2004). Измерения изотопного состава выполнялось на многоколлекторном твердофазном масс-спектрометре Triton TI. Определение концентраций Rb, Sr и отношений $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ выполнялись методом изотопного разбавления. Воспроизводимость определения концентраций Rb, Sr, а также отношений $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ оценивалась на основании многократных анализов стандарта BCR-1 (6 измерений): $[\text{Sr}] = 338 (\pm 0.5 \%)$ мкг/г, $[\text{Rb}] = 47.5 (\pm 0.6 \%)$ мкг/г, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 0.406 (\pm 0.6 \%)$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.705036 (\pm 0.003 \%)$. Величина холостого опыта: 0.05 нг для Rb, 0.2 нг для Sr. Измерения контролировались определением состава стандартов JNdi-1 и SRM-987. Изотопный состав Sr нормализован по величине $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.37521$ и приведен к аттестованному значению стандарта SRM987 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710240$. Модельные возрасты рассчитывались в программе IsoplotR (Vermeesch, 2018).

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МАССИВА И РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В НЕМ

Велимякский массив представляет собой интрузивное тело, дифференцированное от перидотитов и пироксенитов до габбро и диоритов-монцодиоритов, и имеет овальную форму 3.5×2 км (рис. 1).

Внутренняя структура массива неоднородная: повсеместно наблюдаются мелкие тела амфиболизированных пироксенитов, а центральную, северную и северо-восточную части массива занимают метаморфизованные габбро-диориты (Саранчина, 1948). Также выделяются приконтактные диориты вдоль западного и восточного контактов с вмещающими породами (Алексеев, 2017).

Предполагается, что формирование дифференцированного массива Велимяки происходило в несколько фаз интрузивной деятельности. По представлению Г. М. Саранчиной, последовательность образования пород была следующая: 1) перидотиты и пироксениты, 2) габбро-диориты, монцониты и 3) жильные породы сиенитового ряда (Саранчина, 1948).

Породы Велимякского массива местами катаклазированы и милонитизированы. По таким, сравнительно небольшим тектоническим зонам развития этих пород, отмечаются смещения, которые нарушают первичную внутреннюю структуру плутона (Саранчина, 1948).

Велимякский массив прорывает сланцы протерозойской ладожской серии, подстилающие их амфиболиты сортавальской серии и нижележащие более древние архейские гранито-гнейсы. В северном и восточном контакте развиты ставролит-биотитовые и кварц-биотитовые сланцы, в южном (в том числе на побережье Ладожского озера) сланцы,

амфиболиты и гранито-гнейсы. Окружающие породы, так же как и значительная часть пород массива, несут признаки метаморфизма уровня эпидот-амфиболитовой, амфиболитовой фации. По данным изотопного датирования пород и минералов, региональный полистадийный метаморфизм происходил 1.87–1.79 млрд лет назад (Балтыбаев и др., 2005, 2009; Ладожская..., 2020).

Изотопный U-Pb (SIMS) возраст Велимякской интрузии определен по цирконам из лейкогаббро, конкордантный возраст которых равен 1894 ± 6 млн лет (Алексеев и др., 2005; Алексеев, Кулешевич, 2017).

Рудная минерализация в массиве Велимяки приурочена к телам пироксенитов. Выделяют два вида минерализации: 1) титаномагнетитовая, с повышенными концентрациями ванадия и повышенным содержанием апатита; 2) благороднометалльная сульфидная.

Титаномагнетитовая минерализация представлена вкрапленными и шлировидными рудными обособлениями, объем которых достигает в богатых рудах 10–40 %. Местами встречаются сплошные руды, которые содержат до 90 об. % титаномагнетита. В этих рудах преобладает титаномагнетит. Второй по содержанию минерал – ильменит. Ильменит и титаномагнетит отличаются повышенным содержанием V_2O_5 (до 2 мас. %). Содержание апатита 3–10 об. %.

Благороднометалльная минерализация приурочена к сульфидным вкрапленностям и/или прожилкам, состоящим из ассоциации пирит-халькопирита или халькопирит-пирит-пирротина. Проявление незначительного количества самородного Au приурочено к вкрапленно-прожилковым сульфидным рудам. Есть также только пиритовая минерализация, более поздняя, чем пирит-халькопиритовая.

Богатая сульфидная минерализация обычно приурочена к зонам трещиноватости и гидротермально-метасоматической переработки. Мощность сульфидных жил составляет 15–20 см до 40 см в местах раздува, а протяженность 1.5–2 м (Ладожская..., 2020). В рудных зонах отмечается минералообразование нескольких стадий: на биотит-амфиболовую ассоциацию накладываются кварц-полевошпатовые и карбонатные парагезисы с турмалином, биотитом, эпидотом, хлоритом, микроклином. Акцессорные минералы в рудах представлены сфалеритом, пентландитом, галенитом, молибденитом, кобальтином, арсенопиритом и более редкими гесситом, теллуризмутитом, штютцитом, тетрадимитом.

Благороднометалльную минерализацию в Велимякском массиве относят к малосульфидному платино-палладиевого типа с суммарным содержанием Pt, Pd, Au до 0.7 г/т (Ладожская ..., 2020).

ПЕТРОГРАФО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД

Петрографические особенности (рис. 2) и качественный состав минералов пород первой и второй фаз внедрения во многом определяется степенью постмагматических изменений пород и указывает на неоднородный характер проявления в массиве регионального метаморфизма, а также флюидно-термального воздействия по локальным тектоническим зонам.

Петрографическая характеристика пород первой и второй фаз внедрения массива Велимяки

Породы первой фазы внедрения — в основном пироксениты. Их петрографические особенности ниже охарактеризованы с делением пород по степени метаморфических преобразований.

Пироксениты, незатронутые метаморфизмом (образцы Б-22-537-1, Б-22-537-2). Состоят из клинопироксена (50–70 об. %), бурой, предположительно, магматической, роговой обманки (7–40 об. %), рудных минералов — магнетита и ильменита (7–20 об. %). Второстепенные минералы представлены темноцветной слюдой (флогопитом) и хлоритом. Микроструктура пород гипидиоморфнозернистая.

Клинопироксен образует бесцветные гипидиоморфные зерна округлого или удлиненного облика. Роговая обманка представлена ксеноморфными зернами, выполняющими пространство между кристаллами клинопироксена, но встречается также в виде мелких ксеноморфных включений внутри кристаллов клинопироксена. Характерно наличие тонкой рудной вкрапленности, представленной, вероятно, ильменитом. Магнетит формирует округлые зерна без видимых кристаллографических очертаний, приуроченные к скоплениям кристаллов клинопироксена. Ильменит образует каплевидные выделения в кристаллах магнетита или ламели распада (рис. 3).

Слабометаморфизованные и сильнометаморфизованные пироксениты и монцогаббро, сохранившие магматическую структуру (образцы Б-22-550, Б-22-552, Б-22-552-1). Породы сложены клинопироксеном от 40 об. % в слабоизмененных разностях (Б-22-550) до его полного отсутствия в сильноизмененных породах (Б-22-552), магнетитом и ильменитом (0–25 об. %), калиевым полевым шпатом и плагиоклазом (суммарно от первых процентов в пироксенитах (Б-22-550) до 50 об. % в монцогаббро (Б-22-552-1)), апатитом (до 3 об. %). Вторичные минералы представлены актинолитом (до 70 об. % в сильноизмененных разностях, например, Б-22-552), роговой обманкой (около 20 об. %), биотитом (1–20 об. %). Микроструктура пород бластогипидиоморфнозернистая.

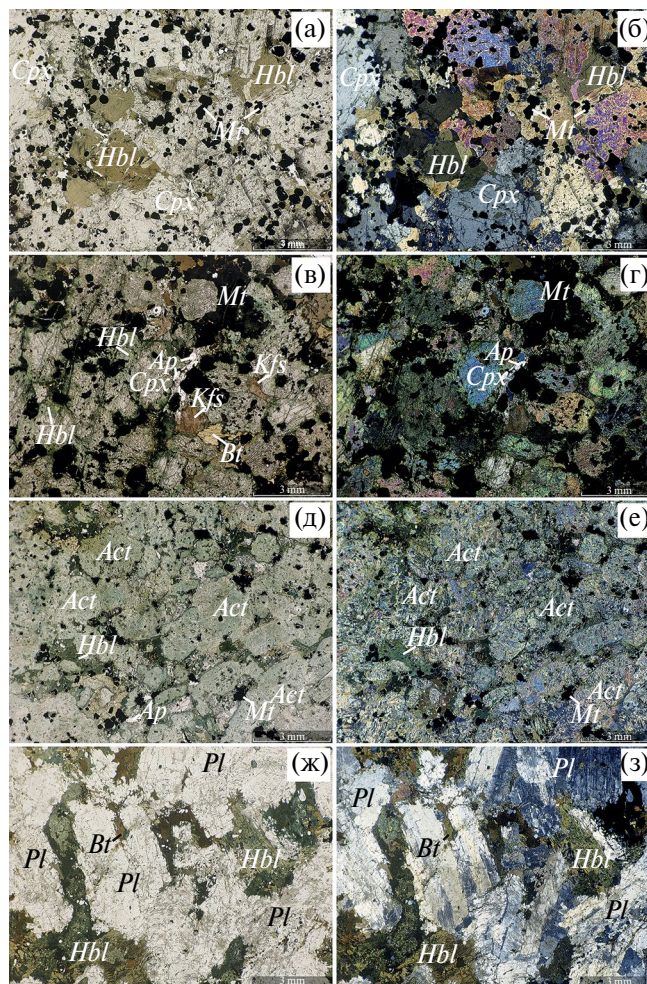


Рис. 2. Фотографии шлифов основных типов пород массива Велимяки.

(а–е): пироксениты первой фазы внедрения с разной степенью метаморфических преобразований: неизмененные — образец Б-22-537-1 (а, б), слабоизмененные — образец Б-22-550 (в, г), сильноизмененные — образец Б-22-552 (д, е); (ж, з): диориты второй фазы внедрения — образец Б-22-541. Изображения сделаны при параллельных (а, в, д, ж,) и скрещенных (б, г, е, з) николях. Здесь и далее аббревиатуры минералов приведены по (Whitney, Evans, 2010).

Проявления клинопироксена, магнетита и ильменита схожи с описанными для неизмененных пироксенитов. Вокруг зерен рудных минералов может развиваться каемка титанита (рис. 3). Калиевый полевой шпат образует ксеноморфные зерна, выполняет пространство между зернами клинопироксена. Может наблюдаться микроклиновая решетка и пертиты. Плагиоклаз в заметных количествах наблюдается только в монцогаббро (Б-22-552-1) и образует идиоморфные кристаллы. На контакте с калиевым полевым шпатом наблюдаются мirmekиты (рис. 3). Амфиболы в измененных пироксенитах представлены бурой роговой обманкой, зеленой роговой обманкой и актинолитом. Бурая роговая обманка, вероятно магматическая, схожая

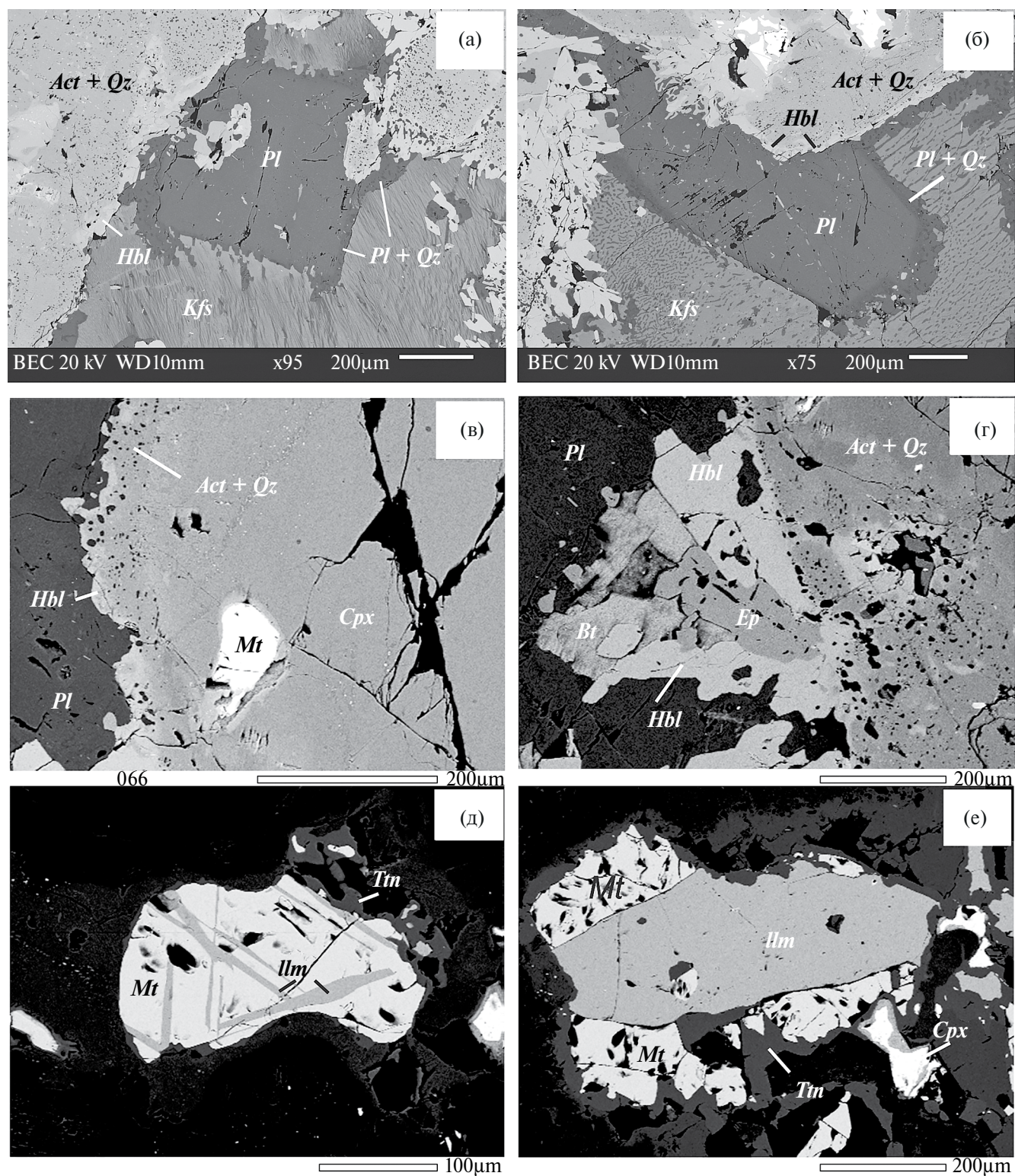


Рис. 3. BSE изображения перекристаллизованных минералов из монцогаббро массива Велимаяки (образец Б-22-552-1).

(а, б) – реакционные взаимоотношения калиевого полевого шпата и плагиоклаза; (в, г) – роговообманковые (иногда с биотитом и эпидотом) каймы вокруг актинолитовых псевдоморфоз по клинопироксену; (д, е) – зерна магнетита с ладелями распада, сложенными ильменитом, вокруг зерен развивается титанит.

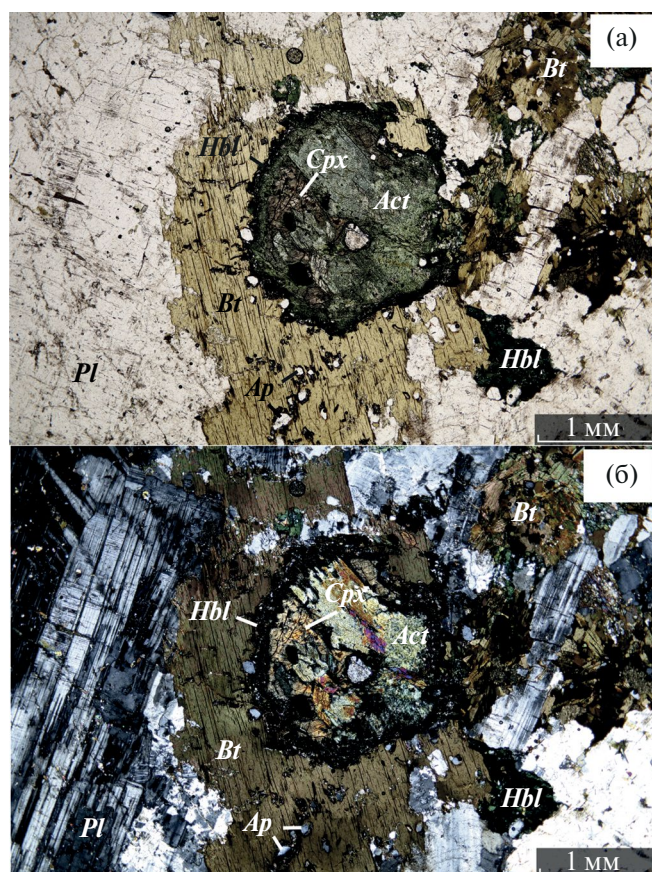


Рис. 4. Фотография шлифа монцодиорита в параллельных (а) и скрещенных (б) николях, где видна последовательность замещения магматического клинопироксена актинолитовым ($\pm$ кварц) агрегатом и развитием роговой обманки по актинолиту. Зерна апатита часто встречаются в ассоциации с роговой обманкой и вторичным биотитом.

с описанной для неизменных пироксенитов, образует небольшие выделения внутри кристаллов клинопироксена. Зеленая роговая обманка и актинолит развиваются по кристаллам клинопироксена.

В слабоизмененном пироксените (Б-22-550) зеленая роговая обманка замещает клинопироксен по границам зерен. В сильноизмененных породах (Б-22-552, Б-22-552-1) наблюдаются псевдоморфозы по зернам клинопироксена (рис. 3, 4), где центры псевдоморфоз сложены агрегатами актинолита, а каймы — зеленой роговой обманкой. Внутри псевдоморфоз могут сохраняться реликты клинопироксена (образец Б-22-552-1), но может наблюдаться и полная перекристаллизация (Б-22-552). Биотит образует ксеноморфные выделения, пространственно приуроченные к зернам магнетита. Апатит формирует одиночные гипидиоморфные кристаллы, реже скопления зерен. Его кристаллы имеют удлиненно-призматическую форму, в шлифах преобладают сечения, перпендикулярные оси удлинения. Преимущественно апатит встречается

в промежутках между зернами клинопироксена, где ассоциирует с роговой обманкой.

Сильнометаморфизованные пироксениты, утратившие магматическую структуру (образец Б-22-551). Сложены биотитом (40 об. %), амфиболом (40 об. %), карбонатом (10 об. %), магнетитом и ильменитом (5 об. %), апатитом (1 об. %). Микроструктура породы нематолепидобластовая с элементами катаклатической. Биотит формирует крупные кристаллы бледно-желтого до коричневого цвета. Кристаллы деформированы, изогнуты, местами перекристаллизованы в мелкочешуйчатый агрегат. Амфиболы представляют собой агрегаты гипидиоморфных или ксеноморфных кристаллов роговой обманки и актинолита. Карбонат формирует линзовидные выделения внутри биотита, а также самостоятельные зерна неправильной формы. Формы развития магнетита и ильменита схожи с описанными выше, иногда вокруг зерен рудных минералов могут развиваться каймы титанита. Апатит формирует скопление одиночных идиоморфных кристаллов.

Породы второй фазы внедрения — диориты и монцодиориты (образцы Б-22-541, Б-22-544). Сложены плагиоклазом (50–80 об. %), амфиболами — роговой обманкой и актинолитом (10–20 об. %), биотитом (10–20 об. %), апатитом (5 об. %), рудным минералом (1 об. %). Могут наблюдаться реликты клинопироксена. Микроструктура пород blastsгабброофитовая. Плагиоклаз образует крупные гипидиоморфные кристаллы лейстовидной формы. Наблюдается деформация кристаллов — изогнутые двойники, трещины. По краям зерен может развиваться кайма грануляция. В менее измененных породах (Б-22-544) амфиболы образуют псевдоморфозы по клинопироксену, схожие с описанными в пироксенитах. При этом в некоторых псевдоморфозах сохраняются актинолитовые ядра и каймы из роговой обманки, а в некоторых актинолит замещается агрегатом зерен роговой обманки и кварца. В таких псевдоморфозах с роговой обманкой может ассоциировать биотит. В более измененных породах (Б-22-541) псевдоморфозы не сохраняются, на их месте возникают сростания гипидиоморфных или ксеноморфных кристаллов роговой обманки и биотита, в центральных частях которых иногда сохраняется агрегат зерен роговой обманки и кварца. Биотит встречается либо в сростаниях с роговой обманкой, либо формирует отдельные крупные ксеноморфные кристаллы. Апатит формирует отдельные гипидиоморфные кристаллы, которые обычно приурочены к сростаниям роговой обманки и биотита.

Таким образом, петрографические особенности изученных пород свидетельствуют о присутствии в них минеральных ассоциаций, относящихся к разным стадиями минералообразования — магматической, а также постмагматической — метаморфической.

Метаморфические преобразования пород характеризуется совместным ростом плагиоклаза,

амфибола и биотита. Актинолит очень часто замещает ранний клинопироксен, по которому развивается двояко: либо с краев зерен пироксена, образуя каймы, либо образуя полные псевдоморфозы. В последнем случае вместе с актинолитом образуется некоторое количество кварца. Интересная и важная особенность этого наложенного образования актинолита заключается в последующем замещении самого актинолита темно-зеленой роговой обманкой. Новообразованный минеральный парагенезис, представленный роговой обманкой (гастингсит и железистая ферри-роговая обманка) и плагиоклазом наблюдается практически во всех шлифах, измененных клинопироксенитов или габбро (рис. 2, 4), местами содержание этого парагенезиса достигает 30 об. %. Наряду с вышеописанной роговой обманкой и, вероятно, в парагенезисе с ней встречается вторичный бурый биотит. Его содержание в породе достигает 5–8 об. %. Зерна биотита в виде сростаний с роговой обманкой развиваются по клинопироксену или наложенному на него актинолиту.

Вмещающие породы. На современном эрозионном срезе габброиды массива Велимяки имеют непосредственные интрузивные контакты с раннепротерозойскими амфиболитами сортавальской серии и биотит-гранатовыми, биотитовыми, двуслюдяными гнейсами, а также различными андалузит-, силлиманит-, ставролитсодержащими сланцами ладожской серии (Ладожская ..., 2020).

Изученные амфиболиты состоят преимущественно из роговой обманки (70–90 об. %), плагиоклаза (10–20 об. %), иногда содержат кварц, биотит и в аксессуарных количествах магнетит, ильменит, титанит. Вторичные минералы представлены хлоритом, более железистым биотитом, актинолитом. Структура нематогранобластовая, крупнозернистая, текстура массивная или местами слабо рассланцованная.

Двуслюдяные гнейсы состоят из биотита (20–25 об. %), мусковита (5–10 об. %), плагиоклаза (30–35 об. %), кварца (20–30 об. %), непрозрачных минералов (1–2 об. %). Структура среднезернистая, лепидогранобластовая, текстура гнейсовидная, полосчатая. Изученный Rb-Sr методом гранат-биотитовый гнейс состоит из биотита (20–25 об. %), граната (до 20 об. %), плагиоклаза (до 30 об. %), кварца (20–25 об. %), непрозрачных минералов (1–2 об. %). Структура среднезернистая, лепидогранобластовая, текстура гнейсовидная, полосчатая.

Минералогия пород первой и второй фаз внедрения массива Велимяки

Выборочные химические составы минералов массива Велимяки см. в Приложении «*EMS1_tabl_minerals*» (дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи).

Клинопироксены в породах первой фазы внедрения представлены диопсидом и авгитом

($X_{Mg} = 0.69–0.87$). Во второй фазе внедрения клинопироксен сохраняется редко в виде реликтов в роговообманково-актинолитовых псевдоморфозах. Он представлен авгитом, его состав несколько более железистый ($X_{Mg} = 0.60–0.66$), чем состав клинопироксена из пород первой фазы.

Амфиболы бурого цвета, предположительно, магматические, встречающиеся в некоторых пироксенитах первой фазы внедрения (образцы Б-22-537-2, Б-22-550), представлены магнезио-гастингситом и титанистым магнезио-гастингситом. Зеленые роговые обманки, формирующие каймы в псевдоморфозах по клинопироксену, в породах первой фазы представлены преимущественно калиевым гастингситом, гастингситом и железистой ферри-роговой обманкой. Центральные части псевдоморфоз сложены актинолитом и, в меньшей степени, магнезиальной ферри-роговой обманкой.

В породах второй фазы внедрения роговые обманки формируют как каймы в роговообманково-актинолитовых псевдоморфозах, так и отдельные сростания (рис. 3, 5). Они представлены железистой ферри-роговой обманкой, калиевым гастингситом и железистым ферри-чермакитом. Центральные части псевдоморфоз сложены, как и в породах первой фазы, актинолитом и магнезиальной ферри-роговой обманкой.

Амфиболы, слагающие каймы псевдоморфоз, значительно более железистые (среднее $X_{Mg} = 0.38$), чем амфиболы из центральных частей (среднее $X_{Mg} = 0.59$). Для сравнения, $X_{Mg}(ср.)$ бурых роговых обманок = 0.70.

Для амфиболов массива характерна примесь калия, наибольшее количество которого наблюдается в железистых амфиболах, слагающих каймы псевдоморфоз (в них содержание K_2O в среднем 1.5 мас. %). В этих же амфиболах наблюдается постоянная примесь хлора (в среднем 0.28 мас. %).

Особенности составов амфиболов из пород двух фаз внедрения массива Велимяки приведены на рис. 5.

Биотит в обеих фазах внедрения имеет схожие составы и представлен флогопитом – аннитом ($X_{Mg} = 0.34–0.61$). Содержание алюминия в тетраэдрической позиции меняется от 1.1 до 1.3 а.ф.е. Характерна примесь титана, его содержание составляет 1.4–2.7 мас. %, также наблюдается незначительная примесь хлора (до 0.29 мас. %).

Плагиоклаз в породах первой фазы внедрения присутствует в значительном количестве только в наиболее кислых дифференциатах (монцогаббро, образец Б-22-552-1). В них он представлен андезином-олигоклазом An40-13. В породах второй фазы внедрения плагиоклаз является одним из породообразующих минералов. В монцодиорите (образец Б-22-544) он образует крупные зональные кристаллы, которые в центральной части сложены

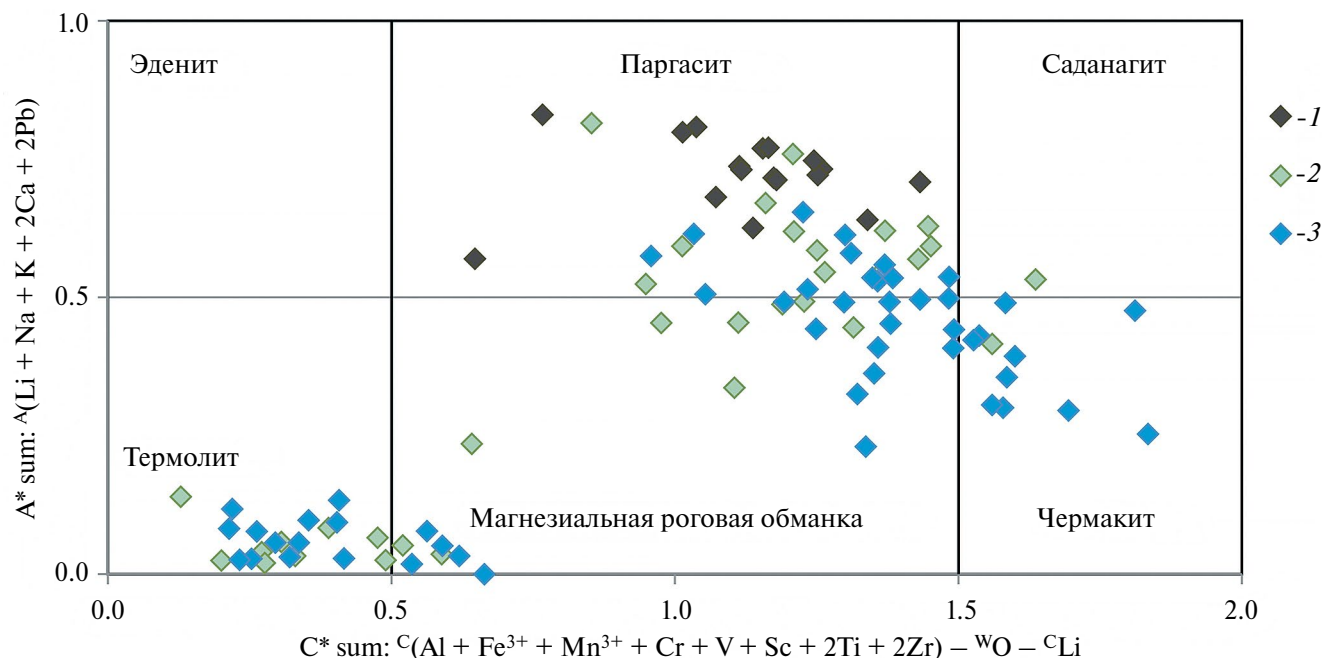


Рис. 5. Амфиболы из пород первой и второй фаз внедрения массива Велимяки.

1 – составы предположительно магматических амфиболов пород первой фазы внедрения, 2 – составы метаморфических амфиболов преобразованных пород первой фазы внедрения, 3 – составы метаморфических амфиболов преобразованных пород второй фазы внедрения. Диаграмма и расчеты составов амфиболов по (Locock, 2014).

лабрадором An55 и плавно меняют свой состав до олигоклаза An19 в краевых частях. В диорите (образец Б-22-541) в кристаллах плагиоклаза можно выделить ядра, сложенные лабрадором – андезитом An56-44, и тонкие каймы, представленные андезитом-олигоклазом An35-20. Можно предположить, что ядра имеют магматическую природу, а каймы – метаморфическую. В таком случае существенно натриевые составы плагиоклаза могут

свидетельствовать об их поздней метаморфической природе.

Магнетит в изученных породах встречается как в сростаниях с ильменитом, так и в виде отдельных кристаллов. Характеризуется постоянной примесью V_2O_5 (1.27–2.74 при среднем содержании 0.52 мас. %). Помимо этого часто есть незначительная примесь SiO_2 (0–0.64 мас. %), TiO_2 (0–0.60 мас. %), Al_2O_3 (0–0.91 мас. %). В единичных случаях содержит примесь хрома (0.24–0.53 мас. %).

Ильменит встречается во всех изученных породах, часто ассоциирует с магнетитом. Практически постоянно содержит примеси MnO (2.06–3.76 мас. %) и MgO (0.13–0.75 мас. %). Другие примеси не характерны, за исключением единичного присутствия небольшой примеси Cr_2O_3 (0.19 мас. %).

Апатит образует идиоморфные зерна размером 0.01–0.2 мм в амфиболе, биотите и, реже, в плагиоклазе, клинопироксене. Представлен рядом фтор-апатит – гидроксил-апатит (рис. 6). Может содержать незначительную примесь хлора (до 0.36 мас. %).

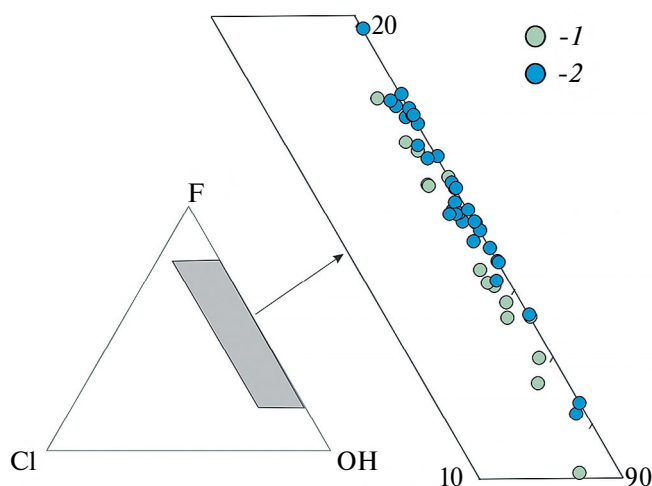


Рис. 6. Содержание летучих компонентов в апатитах пород первой и второй фаз внедрения массива Велимяки.

1 – апатиты из пород первой фазы внедрения, 2 – из второй.

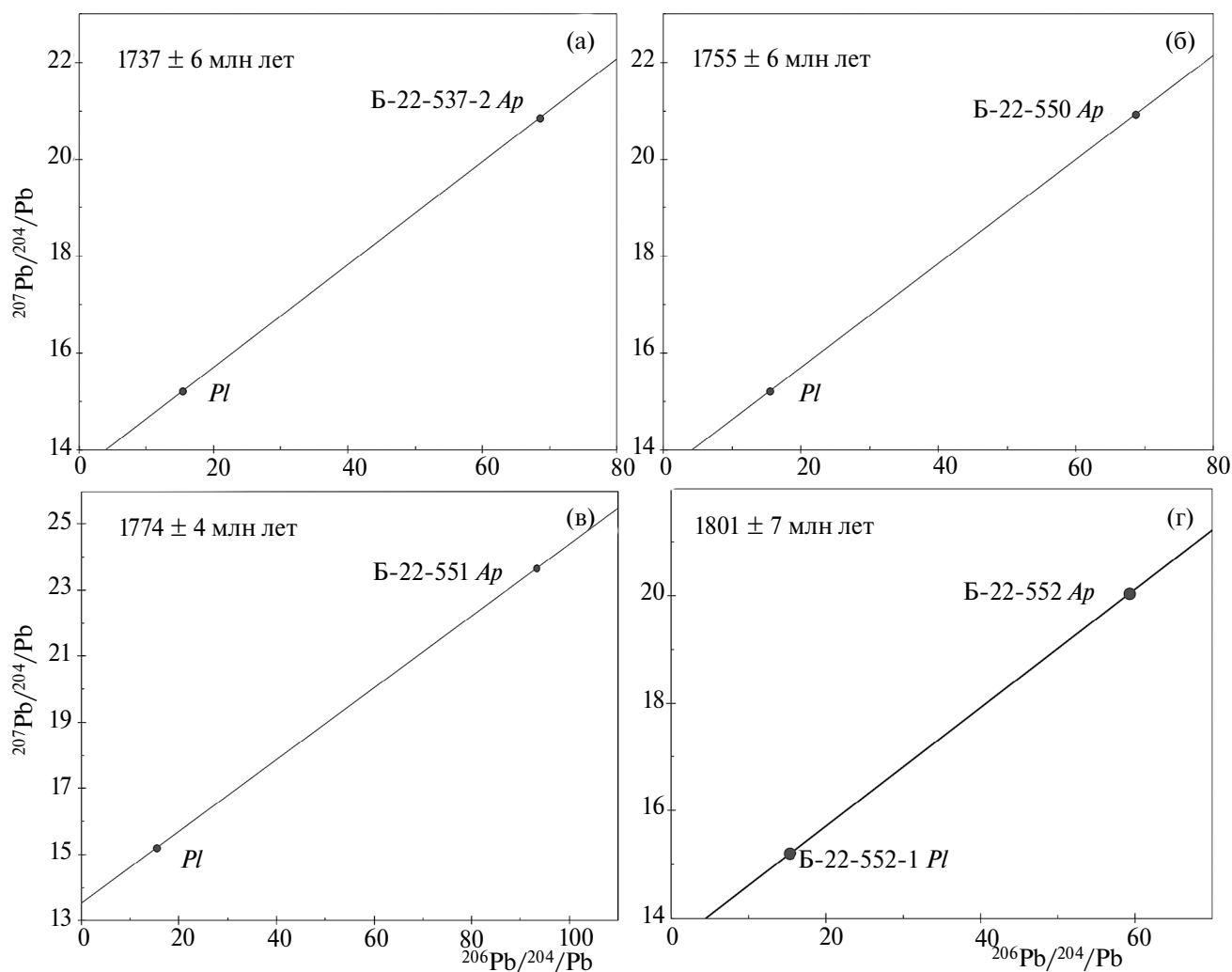


Рис. 7. Двухточечные Pb-Pb изохроны для апатитов пород первой фазы внедрения массива Великий. а – неметаморфизованный клинопироксенит (образец Б-22-537-2), б – слабометаморфизованный пироксенит (образец Б-22-550), в – сильнометаморфизованный пироксенит (образец Б-22-551), г – пироксенит (Б-22-552). Использован изотопный состав плагиоклаза из наиболее кислых дериватов первой фазы. На всех диаграммах использован один изотопный состав плагиоклаза из наиболее кислых дериватов первой фазы (образец Б-22-551-1).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА АПАТИТА И ТЕРМОБАРОМЕТРИИ ПОРОД

Pb-Pb возраст апатита

Для апатитов, выделенных из проб клинопироксенитов (рис. 7, табл. 1) получен диапазон возрастов от 1737 до 1801 млн лет с максимальной погрешностью ± 7 млн лет.

Приведенные значения возрастов вычислены по двухточечным изохронам, что позволяет говорить только об оценке возраста апатита. К этому следует добавить, что отсутствие или крайне малое содержание плагиоклаза в клинопироксенитах не позволяет выделить этот минерал в количестве, достаточном для изотопного анализа свинца. Из-за этого данные об изотопном составе первичного

свинца в пироксенитах оцениваются косвенно — по изотопному анализу свинца плагиоклаза из монцогаббро. Учитывая сказанное, более достоверной должна быть Pb-Pb изохрона, полученная по фракциям ступенчатого растворения апатита из клинопироксенита и, предположительно когенетичного с ним плагиоклаза, извлеченного из более кислых разностей (отобранных из того же обнажения). Для построения такого типа диаграммы в координатах $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ были использованы изотопные составы свинца из промежуточных выщелоков, полученных при ступенчатом растворении монофракции апатита (рис. 8а). Первый и последний выщелоки (L1 и L5) не использовались для измерений как возможно содержащие чужеродный свинец из поверхностных примесей (L1) или микровключений в апатите (L5). При таком методическом

Таблица 1. Изотопный U-Pb анализ апатита и плагиоклаза из пород массива Велимяки

№ п/п	Номер образца, фракция, минерал	Pb, мкг/г	U, мкг/г	$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
1	Б-22–537–2, <i>Ap</i>	4.73	6.15	165.3	68.505	20.854	56.898
2	Б-22–550, <i>Ap</i>	11.4	14.1	164.6	68.640	20.923	63.808
3	Б-22–551, <i>Ap</i>	9.51	13.2	234.6	93.238	23.651	78.096
4	Б-22–552. <i>Ap</i>	10.9	11.4	128.1	59.310	20.043	60.994
5	Б-22–552 20' 1N HCL	78 нг	94 нг	167.3	71.151	21.308	67.590
6	Б-22–552 30' 1N HCL	79 нг	96 нг	169.8	71.604	21.360	67.296
7	Б-22–552 40' 1N HCL	63 нг	75 нг	161.8	69.149	21.086	66.146
8	Б-22–552–1, <i>Ap</i>	8.86	8.13	97.7	48.608	18.948	54.526
9	Б-22–552–1, <i>Pl</i>	11.2	0.013	0.0679	15.446 (15.424)	15.214 (15.212)	35.056

Примечания. Для проб апатита содержание Pb и U приведено в мкг/г, для фракций ступенчатого выщелачивания апатита – в нг в бюксе. В промежутках между ступенями растворения остаток не взвешивался во избежание потери апатита или его загрязнения. Строки 5–7 содержат результаты изотопного анализа разных (L2–L4) фракций апатита, полученных при его ступенчатом выщелачивании. Для плагиоклаза Б-22–552–1 данные по изотопному составу свинца приведены измеренные и поправленные на коэффициент фракционирования и на холостой опыт (без скобок) и поправленные на распад урана на 1790 млн лет (в скобках).

подходе, Pb-Pb изотопный возраст апатита из пироксенита определен как 1790 ± 5 млн лет (СКВО = 0.14), что согласуется с предварительными оценками возраста апатита из других проб пироксенитов по двухточечным изохронам, приведенным выше (рис. 7).

Для образца Б-22-522-1, который по составу отвечает монцогаббро, для построения двухточечной изохроны в Pb-Pb координатах были использованы

изотопные составы Pb в апатите и плагиоклазе, выделенные из этого образца (рис. 8б, табл. 2). Для построения этой диаграммы мы использовали изотопный состав Pb призматических, хорошо ограниченных апатитов, свинцовый изотопный состав соотнесли с изотопным составом Pb из предположительно магматических зерен плагиоклазов, на основе чего был получен возраст 1842 ± 10 млн лет.

Таблица 2. Результаты Rb-Sr изотопных исследований амфиболов и биотита из метаморфизованных вулканогенно-осадочных толщ ладожской и сортавальской серий, прорываемых габброидами массива Велимяки

Название породы, номер	Фракция	Rb	Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2s$	Модельный возраст, млн лет
Двуслюдной гнейс, В3025	<i>Pl</i>	0.85	616	0.0040	0.717761	19	1717 ± 17
	<i>Bt</i>	288	3.50	548.7	14.036376	22	
Двуслюдной гнейс, В3024	WR	59.5	75.5	2.292	0.769219	10	1764 ± 17
	<i>Bt</i>	321.69	3.25	949.14	24.3898	24	
Амфиболит, Б05–181	WR	26.1	136.5	0.5538	0.720126	4	1747 ± 11
	<i>Amp</i>	18.77	17.08	2.96	0.780566	5	
Амфиболит, Б05–183	WR	10.06	215.1	0.1357	0.708741	3	1729 ± 21
	<i>Amp</i>	9.52	25.43	1.082	0.732275	4	

Примечания. WR – вал по породе. Погрешность измерения приведена в последнем знаке. Модельный возраст рассчитывался по паре вал-минерал (для образца В3025 – плагиоклаз-минерал).

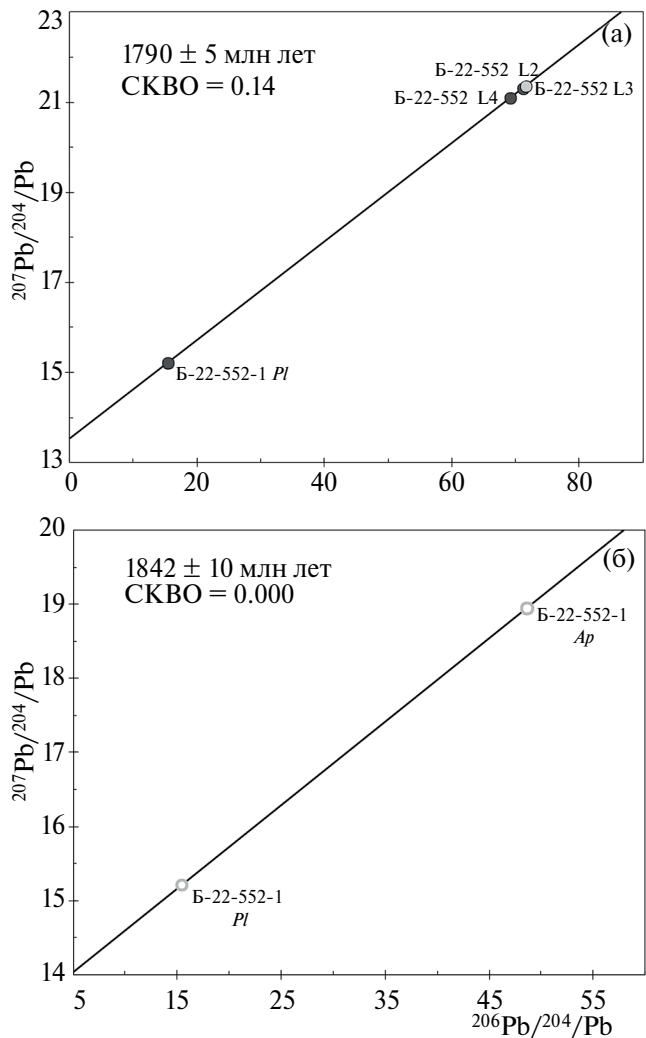


Рис. 8. Pb-Pb изохроны для клинопироксена и монцогаббро из массива Велимыки, которые отобраны в пределах одного обнажения.
(а) – Pb-Pb четырехточечная изохрона для апатита, подвергнутого ступенчатому выщелачиванию (образец Б-22-552, пироксенит). Для построения диаграммы использован нерадиоγενный изотопный состав свинца плагиоклаза вмещающей апатит породы и изотопные составы свинца апатита в выщелоках L2–L4,
(б) – Pb-Pb двухточечная изохрона для апатита и плагиоклаза (образец Б-22-552-1, монцогаббро).

Возрастным оценкам, полученным при ступенчатом растворении апатита, соответствуют значения модельного возраста слюд и амфиболов из вмещающих метагабброиды пород, полученным путем изотопного анализа Rb-Sr системы в них (табл. 2).

Термобарометрия пород

Минеральный состав изученных пород позволяет получить представление о температурном режиме их формирования на магматической стадии кристаллизации и стадии метаморфических преобразований.

Для оценки температуры кристаллизации магматических минералов были использованы химические составы относительно слабо измененных пироксенитов (образцы Б-22-537-2, Б-22-550), сохранивших интрузивные структурно-текстурные признаки и минералы магматической стадии. Первичный минеральный парагенезис пироксенитов, состоящий из клинопироксена с некоторым количеством магнетита, по расчетам в программном комплексе COMAGMAT позволил выявить ликвидусные температуры для этих двух минералов в диапазоне 1264–1239 °С (пироксены) и 1220–1182 °С (магнетиты) (табл. 3). Для ильменита из этих пироксенитов получена температура несколько ниже: 954–920 °С (табл. 3).

Метаморфическая стадия преобразования пород массива Велимыки прослеживается по новообразованным минералам, в число которых входят: роговая обманка, плагиоклаз, биотит. По составам контактирующих роговообманково-плагиоклазовых пар с помощью уравнений минеральной термометрии (Holland, Blundy, 1994) были определены температуры кристаллизации или перекристаллизации, которые, за редким исключением, попадают в диапазон 600–700 °С (табл. 4).

Более низкотемпературные преобразования, фиксируемые по появлению ильменита и титанита, сложно оценить количественно из-за отсутствия надежных минеральных термобарометров и весьма вероятного неравновесного состояния этих минералов при низких температурах. Однако можно предположить, что они происходили при снижении температуры до 400–300 °С, ориентируясь на химическое равновесие магнетита и ильменита, на основании оценок по магнетит-ильменитовому термометру (Lepage, 2003). Этот температурный режим соответствует уровню фации зеленых сланцев.

Оценка температуры по Ti-in-Bt термометрам (Henry et al., 2005; Wu, Chen, 2015) показала, что (пере-)кристаллизация биотита в равновесии с ильменитом происходила при *T* около 490–620 °С (использованы составы биотита из образца Б-22-552-1). Учитывая, что калибровка указанного термометра была произведена не для пород

Таблица 3. Термометрия с использованием уравнений равновесий в системах “расплав-пироксен”, “расплав-магнетит”, “расплав-ильменит” из программы COMAGMAT (Ariskin, Barmina, 2004)

Минерал	<i>P</i> , кбар	Образец	<i>T</i> , °С	Образец	<i>T</i> , °С
<i>Aug</i>	4–5	537-2	1264	550	1239
<i>Mt</i>	4–5	537-2	1182	550	1220
<i>Ilm</i>	4–5	537-2	920	550	954

Примечания. Номера образцов приведены в таблице без приставки “Б-22”.

Таблица 4. Минеральная термобарометрия метаморфической стадии преобразования габброидов массива Велимяки

Фаза	Образец	<i>Hbl</i> , № Морфология		<i>Pl</i> , №	<i>T</i> , °C		<i>P</i> , кбар	
					1 кбар	5 кбар	600 °C	700 °C
1	552-1	14	Зерно	10	707	732	—	—
		46	Кайма	45	629	661	—	—
		47	Зерно	45	617	647	—	—
		66	Кайма	68	645	675	5	7
		67	Кайма	68	657	690	—	—
		74	Зерно	81	655	692	—	—
		80	Зерно	78	707	740	5	7
		103	Кайма	102	665	694	—	—
		108	Зерно	109	715	744	4	7
		110	Зерно	111	626	663	—	—
		134	Зерно	135	608	647	—	—
		136	Зерно	137	615	644	—	—
		138	Зерно	139	677	704	4	7
2	541	50	Зерно	52	735	772	—	—
		76	Зерно	78	734	769	—	—
		95	Зерно	96	642	699	—	—
		120	Зерно	122	620	682	—	—
	544	39	Кайма	41	684	707	—	—
		63	Кайма	65	725	755	—	—
		67	Кайма	73	730	750	—	—
		103	Кайма	104	676	710	—	—
		113	Кайма	114	728	748	—	—

Примечания. Температуры рассчитаны по (Holland, Blundy, 1994), а давления по (Molina et al., 2015). Номера образцов приведены в таблице без приставки “Б-22”.

базитового состава, эти температуры принимаются как оценочные. В целом же предполагается, что высвобождение титана из биотита и переотложение в форме титанита с параллельным образованием более железистого по составу биотита происходило в температурном диапазоне от 700–600 °C до 400–300 °C.

Давление магматической стадии минералообразования прямыми методами расчета с использованием состава магматических минералов не установлено. Можно предположить, что оно было близким к давлению во вмещающих породах в момент формирования магматической камеры, которое, судя по барометрии метаморфических пород, составляло около 4–5 кбар (Балтыбаев и др., 2000).

Для метаморфической стадии перекристаллизации габброидов, судя по результатам барометрии на основе составов роговой обманки и плагиоклаза с применением уравнений из (Molina et al., 2015), давление составляло 4–7 кбар (табл. 4)

при принятой температуре установления равновесия между этим двумя минералами в диапазоне 600–700 °C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемая перекристаллизация минералов послемагматической стадии развития габброидов изученного массива находит отражение в структурно-текстурных особенностях пород, в смене минеральных парагенезисов и в изменении химических составов минералов. Выявленные преобразования связаны с регионально проявленными метаморфическими процессами, которые, судя по полученным нами данным, отразились в перекристаллизации рудных минералов и апатита. К повсеместным постмагматическим изменениям на породном уровне в первую очередь следует отнести развитие вторичных минералов, развивающихся

по пироксенитам и габбро в виде амфиболизации и биотитизации клинопироксена.

Первая стадия амфиболизации проявлена замещением клинопироксена актинолитом в виде кайм или полных псевдоморфоз. Близко или одновременно с этим появляется титанит либо в виде кайм вокруг зерен титаномагнетита, либо в виде самостоятельных зерен внутри биотитовых агрегатов. Изменения биотита, которые сопровождаются появлением титанита, характеризуются повышением его железистости и уменьшением титанистости.

Последующее замещение актинолита роговой обманкой в парагенезисе со средним плагиоклазом вызвано сменой условий минералообразования. Судя по *PT*-оценкам, при этом происходит повышение температуры до уровня амфиболитовой фации. Учитывая, что условия регионального метаморфизма также отвечают этой фации, следует вывод об изофациальности роговообманко-плагиоклазового парагенезиса в метагабброидах массива Велимяки и минеральных парагенезисов окружающих метаморфических пород.

Наиболее низкотемпературные изменения метагабброидов проявлены в виде образования карбоната в межзерновом пространстве и эпидотизации клинопироксена, амфиболов, отчасти — биотита.

Таким образом, вышеперечисленная смена минеральных ассоциаций в метагабброидах изученного массива свидетельствует о длительной стадии послемагматических преобразований пород в *PT*-условиях амфиболитовой фации метаморфизма и последующих более низкотемпературных фаций. Поскольку зерна апатита в метаморфизованных пироксенитах, монцогаббро и монцодиоритах приурочены к новообразованной роговой обманке, плагиоклазу и биотиту, этот минерал следует связывать с постмагматической стадией развития пород. Не противоречит этому и полученный Pb - Pb возраст апатита (1.84–1.79 млрд лет), свидетельствующий о значительном временном разрыве между магматической и метаморфической стадиями формирования пород массива. Но возникает вопрос — более молодой возраст апатита отвечает времени закрытия U - Pb системы в нем при остывании пород или фиксирует время рекристаллизации/новообразования этого минерала?

Судя по многочисленным литературным данным (Kärkkäinen, Appelqvist, 1999; Cochrane et al., 2014; Kirkland et al., 2018; O'Sullivan et al., 2020; Chew, Spikings, 2021 и др.), в природных объектах возможны оба варианта, в зависимости от конкретных условий минералообразования, таких как тектонический и температурный режим петро- и рудогенезиса, скорость остывания пород и т.п. факторов.

В работах (Cochrane et al., 2014; Chew, Spikings, 2021) проверяется ключевое положение

термохронологии о термически активируемой объемной диффузии изотопов из кристаллов. Предполагается, что альтернативой объемной диффузии может быть механизм транспорта изотопов с доминирующим эффектом флюидного просачивания внутрь зерен по трещинам, дефектам решетки и т.п. Выявленная положительная связь между размером зерна и его U - Pb возрастом, в сочетании с согласованными кривыми «температура — время», полученными ID-TIMS и LA-MC-ICP-MS методами, позволили предположить, что Pb из апатитов теряется в результате термически активированной диффузии. Аналогичным образом, в работе (Paul et al., 2019) производится сравнение валового (ID-TIMS) и локального (LA-MC-ICP-MS) методов датирования для восстановления информации о термической истории породы по апатиту, в котором произошла частичная потеря Pb .

Но далеко не всегда U - Pb возраст апатита отражает стадию остывания и закрытия изотопной системы в породе. На примере изучения пород террейна Акия (Гренландия) было показано (Kirkland et al., 2018), что каймы в зернах апатита возникли в результате перекристаллизации, растворения и повторного роста этого минерала при температуре ниже температуры возможной диффузии Pb в апатите (375–600 °C). Из этого следует, что апатит не обязательно будет характеризоваться диффузионными потерями Pb . Для определения истории охлаждения требуется обоснование применимости механизма термически активируемой объемной диффузии. В статье отмечено, что химическая и возрастная зональность в зернах апатита может не совпадать из-за разных скоростей диффузии микроэлементов, в частности, U и Pb .

Вывод о поздней кристаллизации апатита также сделан при изучении интрузии Киглапаит (Канада), содержащей массивные титансодержащие магнетитовые горизонты. Установлено, что титаномагнетитовые горизонты накопились уже после того, как 93–94 % интрузии было закристаллизовано и только к этому времени начал кристаллизоваться апатит (Morse, 1980). Аналогичным образом, предполагается, что в интрузии Скергаард в Гренландии апатит начал осаждаться после того как 97 % объема интрузии было «раскристаллизовано» и содержание P_2O_5 в остальной магме составило 1.75 % (Ryerson, Hess, 1980). Магматический генезис предполагается для апатит-магнетитовых руд Северо-Гурвунурского месторождения в Западном Забайкалье (Рипп и др., 2017), у которых гомогенность изотопного состава кислорода по всему разрезу рудной залежи объясняется связью с мантийным источником, а температуры по изотопному кислородному равновесию в паре апатит-магнетит 620–800 °C интерпретируются как доказывающие магматическое происхождение руд.

В районе развития изученных габброидов массива Велимяки интенсивно проявлен раннепротерозойский метаморфизм, охвативший породы зоны сочленения Свекофеннского пояса и южной окраины Карельского кратона. Здесь наиболее древние метаморфогенные монациты имеют U-Pb ID-TIMS возраст 1878–1874 млн лет (Балтыбаев и др., 2008, 2024). Но также есть более молодые, тоже метаморфогенные монациты, указывающие по данным U-Pb ID-TIMS датирования на повторные термальные события 1794–1786 млн лет назад (Балтыбаев и др., 2008, 2024). Соответственно, монациты двух возрастных групп и сопоставляются нами с ранне- и позднесвекофеннскими метаморфическими событиями в регионе: ~ 1.88 и ~ 1.80 млрд лет назад. Возраст более древнего монацита совпадает с U-Pb SIMS возрастом циркона (1876 ± 12 млн лет) из мигматитовых лейкосом вблизи габброидных массивов, но при этом указанные цирконы имеют метаморфические оболочки возрастом 1805 ± 18 млн лет (Балтыбаев и др., 2009). Возраст этих оболочек циркона в пределах ошибки совпадает с возрастом большинства метаморфогенных монацитов этого района (1.80–1.79 млрд лет), с приведенными здесь Rb-Sr модельными возрастными амфиболом и биотитом (табл. 2) и отвечает времени позднесвекофеннской тектоно-термальной активности на южной окраине Карельского кратона.

Отметим, что позднесвекофеннский метаморфизм в регионе, который фиксируется по данным изотопного анализа Sm-Nd системы в амфиболах, титаните, плагиоклазе, выявил начало позднесвекофеннского этапа метаморфизма в регионе в интервале 1.84–1.83 млрд лет (Балтыбаев и др., 2024). Такие значения возрастов близки к наиболее древним полученным нами в рамках данной работы оценкам возраста апатитов.

Таким образом, в изученном регионе, где находится массив Велимяки, тектоно-термальная активизация происходила в два этапа ~ 1.88 и ~ 1.80 млрд лет назад. На региональный характер этой прикратонной эндогенной активизации указывают и результаты изотопного датирования титанита в зоне стыка Карельского кратона с породами Беломорского подвижного пояса, выявившие флюидно-термальную переработку пород также 1.80–1.75 млрд лет назад (Бибикова и др., 1999, 2004).

Учитывая большой временной отрыв возраста апатита от возраста циркона магматической стадии кристаллизации массива Велимяки и совпадение его с активными метаморфическими событиями в регионе, больше оснований считать, что мы имеем дело с полностью перекристаллизованным метаморфическим апатитом. Одним из геохимических критериев постмагматического формирования апатита может служить отсутствие каких-то различий в содержания летучих компонентов

в апатитах из пород первой и второй фаз внедрения (рис. 6), хотя изучение состава апатитов, например, (Романчев, 1990; Савко и др., 2007; Барков и др., 2021) выявляет их изменчивость при эволюции состава фракционирующего расплава.

Одним из признаков перекристаллизации апатита является наличие в нем включений РЗЭ-содержащих минералов — монацита, ксенотима, алланита, образование которых можно связать с высвобождением РЗЭ в собственную фазу в ходе метасоматоза или метаморфизма (Harlov, 2015). Присутствие включений алланита в зернах апатита или на границах зерен апатита с другими минералами в породах массива Велимяки может дополнительно свидетельствовать о новообразованном характере апатитовой минерализации (рис. 9).

Следует обратить внимание на связь титаномагнетитовых руд с обогащением пород фосфором.

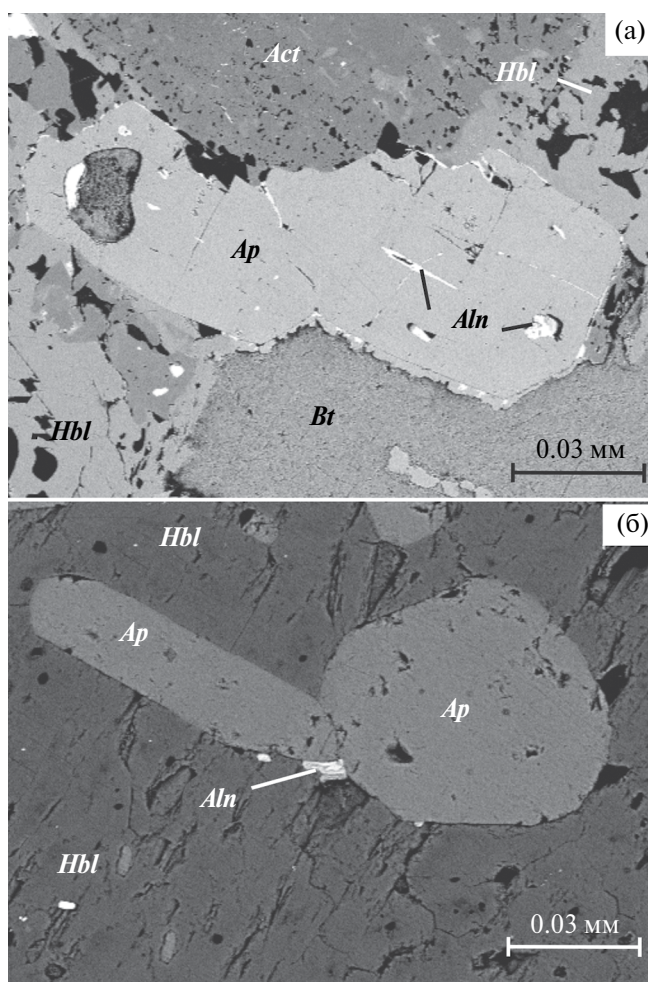


Рис. 9. BSE изображения зерен апатита в ассоциации с алланитом из пород массива Велимяки (образцы Б-22-552-1, Б-22-541). (а) — экссолюция (?) редкоземельного алланита при перекристаллизации апатита, (б) — алланит в контакте с зернами апатита в рогово-обманковом матрикесе.

Например, характерной чертой расслоенных основных интрузий (Morse, 1980, 1990; Lee, 1996), включая целый ряд свекофеннских дифференцированных интрузивных тел (например, Makinen, 1987; Makkonen, 1996 и др.), считают процесс фракционной кристаллизации магмы с одновременным обогащением фосфором и железом. Одновременное обогащение титаном и фосфором отмечают в породах интрузии Кухаярви в Восточной Финляндии (Kärkkäinen, Appelqvist, 1999). Примером одновременного обогащения апатитом, ильменитом и магнетитом служат зоны в верхней габброидной толще верхней зоны Бушвельдского комплекса (Reynolds, 1985a, b; von Gruenewaldt, 1993).

Одним из объяснений обогащения титаном и фосфором пород интрузии Кухаярви рассматривается модель смешения толеитовой и гранитной магмы на поздней стадии свекофеннского орогенеза или, возможно, после свекофеннской складчатости. Предполагают, что процесс смешивания магмы привел к увеличению содержания F, P и Ti в толеитовой магме (Kärkkäinen, Appelqvist, 1999). Это согласуется с экспериментальными исследованиями Е. Ватсона (Watson, 1976), который показал, что в бимодальной системе с кислым и основным расплавами фосфор и титан сильно обогащают магму основного состава. Подтверждает это и тот факт, что растворимость титана в толеитовой магме повышается с ростом содержания фосфора, например, (Ryerson, Hess, 1980). Фтор в магме основного состава интрузии Каухаярви считается корового происхождения, поскольку этим элементом сильно обогащены вмещающие интрузию сланцы (Wedepohl, 1970).

В рассматриваемых апатитсодержащих рудах массива Велимяки так же есть указания на проявление коровой контаминации. Изучение калиевых полевых шпатов из этой интрузии (Балтыбаев и др., 2017) показало, например, что они имеют высокое значение параметра $\mu = 10.4\text{--}10.8$, соответствующее верхнекоровым характеристикам. Также было выявлено, что позднейшие гидротермально-метасоматические жилы в габброидах массива, которые содержат сульфиды и золотую минерализацию, сформировались при каледонском тектогенезе — 400–460 млн лет назад (Балтыбаев и др., 2017, 2020). С коровой контаминацией мантийных магм можно связать повышенные содержания калия в велимякской магме, определившие необычный для габброидов региона субщелочной тренд. Чтобы решить до конца ряд вопросов, среди которых: а) возможная многостадийность образования постмагматических апатитов в габброидах массива, б) был ли в изотопно-геохимическом отношении гомогенным источник(и) магм и насколько достоверно Pb изотопные составы низкоурановых минералов сохранили изотопные характеристики первичного

свинца, требуются дальнейшие изотопно-геохимические исследования.

ВЫВОДЫ

Рудная апатитсодержащая минерализация в габброидах массива Велимяки сформировалась в результате нескольких стадий минералообразования. На магматической стадии произошло формирование раннего породообразующего минерального парагенезиса и концентрация апатитсодержащих титаномagnetитовых руд путем кристаллизации из магматического расплава.

Титаномagnetитовые руды и ассоциирующий с ними апатит испытали перекристаллизацию на постмагматической и особенно метаморфической стадиях, что кардинально отразилось на U-Pb системе апатита, приведя к перезапуску этой изотопной системы в данном минерале. Изотопные Pb-Pb возрасты апатита указывают, что переуравновешивание U-Pb системы в нем произошло с большим временным отрывом от этапа магматической кристаллизации первичных породообразующих минералов в рудных клинопироксенитах и габбро. Этому времени отвечает позднесвекофеннский (с пиком 1.81–1.79 млрд лет назад) многостадийный этап регионального метаморфизма, затронувший в том числе породы массива Велимяки.

PT-параметры позднесвекофеннских метаморфических преобразований габброидов изученного массива соответствуют амфиболитовой фации метаморфизма с дальнейшим снижением до фации зеленых сланцев. Позднейшие флюидно-термальные события затронули породы массива Велимяки в фанерозое и проявлены они только по локальным маломощным тектоническим зонам в виде образования гидротермально-метасоматических жил.

Авторы искренне благодарят Ю. О. Ларионову (ИГЕМ, Москва) и второго анонимного рецензента, взявших на себя труд по просмотру первого варианта статьи и высказавших очень полезные рекомендации по ее улучшению. Также авторы весьма признательны научному редактору Ю. А. Костицыну за организацию и подготовку данной статьи.

Работа выполнена в рамках Госзадания, тема НИР ИГГД РАН FMUW-2022-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев И. А. (2005) Благороднометалльное оруждение массива Вялимяки (Северное Приладожье). *Материалы XVI конф. молодых ученых, посвящ. памяти К. О. Кратца*, 244–247.
- Алексеев И. А., Котова И. К., Петров С. В. (2005) Рудопроявление золота в массиве Вялимяки (Северное Приладожье). *Вестник СПбГУ*. 7(3), 107–110.

- Алексеев И. А., Кулешевич Л. В. (2017) Благороднометаллическая минерализация массива Вялимаки (Северное Приладожье, Карелия). *Труды КарНЦ РАН. Геология докембрия*. 2, 60–72.
- Арискин А. А., Бармина Г. С. (2000) *Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм*. М.: Наука, 365 с.
- Балтыбаев Ш. К., Глебовицкий В. А., Козырева И. В., Конопелько Д. Л., Левченков О. А., Седова И. С., Шульдинер В. И. (2000) *Геология и петрология свекофеннид Приладожья* (Под ред. Глебовицкого В. А.). СПб.: Изд-во СПбГУ, 200 с.
- Балтыбаев Ш. К., Левченков О. А., Глебовицкий В. А., Левский Л. К., Макеев А. Ф., Яковлева С. З. (2005) Полихронная природа метаморфической зональности по данным U-Pb, Pb-Pb датирования метаморфических пород (Южная Карелия, Балтийский щит). *ДАН*. 401(4), 496–499.
- Балтыбаев Ш. К., Левченков О. А., Глебовицкий В. А. и др. (2008) Первые мигматиты в зоне прогрессивного метаморфизма гнейсов Северного Домена Приладожья: U-Pb данные по монациту. *ДАН*. 420(4), 504–506.
- Балтыбаев Ш. К., Ларионов А. Н., Левченков О. А. и др. (2009) U-Pb определение возраста лейкосом мигматитов с использованием метода SIMS по циркону и сопоставление с данными метода TIMS-ID по монациту. *ДАН*. 427(6), 943–946.
- Балтыбаев Ш. К., Овчинникова Г. В., Глебовицкий В. А. и др. (2017) Каледонское время образования золотосодержащих сульфидных руд в раннепротерозойских габброидах Северного Приладожья. *ДАН*. 476(2), 181–185.
- Балтыбаев Ш. К., Овчинникова Г. В., Кузнецов А. Б., Васильева И. М., Ризванова Н. Г., Алексеев И. А., Кириллова П. А. (2020) Два этапа золотосульфидной минерализации в раннепротерозойских габброидах Северного Приладожья. *Вестник СПбГУ. Науки о Земле*. 66(3), 559–577.
- Балтыбаев Ш. К., Саватенков В. М., Петракова М. Е. (2024) T-t эволюция раннепротерозойских пород Северного Приладожья по данным изучения U-Pb, Rb-Sr и Sm-Nd систем в минералах. *Геодинамика и тектонофизика*. 15(3) <https://doi.org/10.5800/GT-2024-15-3-0759>
- Барков А. Ю., Шарков Е. В., Никифоров А. А., Королюк В. Н., Сильянов С. А. (2021) Вариации составов апатита и минералов редких земель в связи с трендами кристаллизации в расслоенном массиве Мончеплутон (Кольский полуостров). *Геология и геофизика*. 62(4), 528–548.
- Бибикова Е. В., Слабунов А. И., Богданова С. В., Шельд Т., Степанов В. С., Борисова Е. Ю. 1999. Ранний магматизм Беломорского подвижного пояса. Балтийский щит: латеральная зональность и изотопный возраст. *Петрология*. 7(2), 115–140.
- Бибикова Е. В., Богданова С. В., Глебовицкий В. А., Клайссон С., Шельд Т. (2004) Этапы эволюции Беломорского подвижного пояса по данным U-Pb цирконового геохронологии (ионный микрозонд NORDSIM). *Петрология*, 12(3), 227–244.
- Богачев В. А., Иваников В. В., Козырева И. В., Конопелько Д. Л., Левченков О. А., Шульдинер В. И. (1999) U-Pb цирконовое датирование синорогенных габбро-диоритовых и гранитоидных интрузий Северного Приладожья. *Вестник СПбГУ. Сер. 7*. (3), 23–33.
- Громова З. Т. (1951ф) *Отчет Южно-Карельской экспедиции о поисково-разведочных работах по выявлению природы Велимякской магнитной аномалии*. Фонды КГЭ.
- Ивашенко В. И., Голубев А. И. (2011) *Золото и платина Карелии: формационно-генетические типы оруденения и перспективы*. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 368 с.
- Ивашенко В. И., Лавров О. Б. (1997) Благороднометалльное оруденение Юго-Западной Карелии. *Проблемы золотоносности и алмазности севера европейской части России* (Под ред. Голубева А. И., Рыбакова С. И.). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 44–51.
- Ладожская протерозойская структура (геология, глубинное строение и минерализация) / Ред. Шаров Н. В. (2020) Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 435 с.
- Лобач-Жученко С. Б., Чекулаев В. П., Байкова В. С. (1974) Эпохи и типы гранитообразования в докембрии Балтийского щита. Л., 1974. 205с.
- Минерально-сырьевая база Республики Карелия. кн.1. (Под ред. Михайлова В. П. и Аминова В. Н.). Петрозаводск: Карелия, 2005. 278 с.
- Рипп Г. С., Ходырева Е. В., Избродин И. А., Рампилов М. О., Ласточкин Е. И., Посохов В. Ф. (2017) Генетическая природа апатит-магнетитовых руд Северо-Гурвунурского месторождения (Западное Забайкалье). *Геология рудных месторождений*. 59(5), 419–433.
- Романчев Б. П., Бочаров В. Л. (1990) Генетические типы апатита Дубравинского массива КМА. *Геохимия*. (7), 1047–1052.
- Саватенков В. М., Морозова И. М., Левский Л. К. (2004) Поведение изотопных систем (Sm-Nd; Rb-Sr; K-Ar; U-Pb) при щелочном метасоматозе (фениты зоны экзоконтакта щелочно-ультраосновной интрузии). *Геохимия*. (10), 1027–1049.
- Savatenkov V. M., Morozova I. M., Levsky L. K. (2004) Behavior of the Sm-Nd, Rb-Sr, K-Ar, and U-Pb Isotopic Systems during Alkaline. Metasomatism: Fenites in the Outer-Contact Zone of an Ultramafic-Alkaline Intrusion. *Geochem. Int.* 42(10), 899–920.
- Савко К. А., Пилюгин С. М., Новикова М. А. (2007) Состав апатита из пород разновозрастных железисто-кремнистых формаций Воронежского кристаллического массива — как показатель флюидного режима метаморфизма. *Вестник ВГУ, Серия: Геология*. (2), 78–91.
- Саранчина Г. М. (1948) Петрология Велимякской интрузии и связанное с нею рудопроявление. *Известия*

- Карело-Финской научно-исследовательской базы АН СССР. (2), 32–42.
- Саранчина Г.М. (1972) Гранитоидный магматизм, метаморфизм и метасоматоз докембрия (на примере Приладожья и других областей). Л.: Наука, 128 с.
- Судовиков Н. Г., Глебовицкий В. А., Сергеев А. С. и др. (1970) Геологическое развитие глубинных зон подвижных поясов (Северное Приладожье). Л., Наука, 227 с.
- Хазов Р. А., Попов М. Г., Бискэ Н. С. (1993) Рифейский калиевый щелочной магматизм южной части Балтийского щита. СПб, 216 с.
- Ariskin A. A., Barmina G. S. (2004) COMAGMAT: Development of a magma crystallization model and its petrological applications. *Geochem. Int.* **4** (1), 1–157.
- Chew D. M.; Spikings R. A. (2021) Apatite U-Pb Thermochronology: A Review. *Minerals*. **11**, 1095.
- Cochrane R., Spiking R. A., Chew D., Wotzlaw J.-F., Chiaradia M., Tyrrell S., Schaltegger U., Van der Lelij R. (2014) High temperature (> 350 °C) thermochronology and mechanisms of Pb loss in apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **127**, 39–56.
- Harlov D. E. (2015) Apatite: A fingerprint for metasomatic processes. *Elements*. **11**, 171–176.
- Henry D. J., Guidotti C. V., Thomson J. A. (2005) The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms. *Amer. Mineral.* **90**(2–3), 316–328.
- Holland T., Blundy J. (1994) Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contrib Mineral Petrol.* **116**(4), 433–447.
- Kärkkäinen N., Appelqvist H. (1999) Genesis of a low-grade apatite-ilmenite-magnetite deposit in the Kauhajärvi gabbro, western Finland. *Mineral. Deposita*. **34**, 754–769.
- Kirkland C. L., Yakymchuk C., Szilas K., Evans N., Hollis J., McDonald B., Gardiner N. (2018) Apatite: a U-Pb thermochronometer or geochronometer? *Lithos*. **318**.
- Lee C. A. (1996) A review of mineralization in the Bushveld Complex and some other layered mafic intrusions. In: *Layered intrusions* (Ed. Cawthorn R. G.). Amsterdam: Elsevier, 103–146.
- Lepage L. (2003) ILMAT: An Excel worksheet for ilmenite-magnetite geothermometry and geobarometry. *Computers & Geosciences*. **29**, 673–678.
- Locock A. J. (2014) An Excel spreadsheet to classify chemical analyses of amphiboles following the IMA 2012 recommendations. *Computers & Geosciences*. **62**, 1–11.
- Ludwig K. R. (2003) User's manual for Isoplot/Ex, version 3.00, a geochronological toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center, 2003, Spec. Publ.* **4**, 72 p.
- Mäkinen J. (1987) Geochemical characteristics of Svecofennian mafic-ultramafic intrusions associated with Ni-Cu occurrence in Finland. *Geol. Surv. Finland Bull.* **342**, 109 p.
- Makkonen H. (1996) I. Ga tholeiitic magmatism and related Ni-Cu deposits in the Juva area, SE Finland. *Geol. Surv. Finland Bull.* **386**, 101 p.
- Manhes G., Minster J. E., Allegre C. J. (1978) Comparative uranium-thorium lead and rubidium-strontium study of the Severin Amphoterite: Consequences for early Solar System chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **39**(1), 14–21.
- Molina J. F., Moreno J. A., Castro A., Rodriguez C., Fershtater G. B. (2015) Calcic amphibole thermobarometry in metamorphic and igneous rocks: New calibrations based on plagioclase/amphibole Al-Si partitioning and amphibole/liquid Mg partitioning. *Lithos*. **232**, 286–305.
- Morse S. A. (1980) Kiglapait mineralogy II: Fe-Ti oxide minerals and the activities of oxygen and silica. *J. Petrol.* **21**, 685–719.
- Morse S. A. (1990) The differentiation of the Skaergaard intrusion. Discussion of Hunter and Sparks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **95**, 451–461.
- O'Sullivan G.; Chew D.; Kenny G.; Henrichs I.; Mulligan D. (2020) The trace element composition of apatite and its application to detrital provenance studies. *Earth-Sci. Rev.* **201**, 103044.
- Paul A. N., Spikings R. A., Chew D., Daly J. S. (2019) The effect of intra-crystal uranium zonation on apatite U-Pb thermochronology: a combined ID-TIMS and LA-MC-ICP-MS study. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **251**.
- Reynolds I. M. (1985a) Contrasted mineralogy and textural relationships in the uppermost titaniferous magnetite layers of the Bushveld Complex in the Bierkraal area north of Rustenburg. *Econ. Geol.* **80**, 1027–1048.
- Reynolds I. M. (1985b) The nature and origin of titaniferous magnetite-rich layers in the upper zone of the Bushveld Complex; a review and synthesis. *Econ. Geol.* **80**, 1089–1108.
- Ryerson F. J., Hess C. (1980) The role of P₂O₅ in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **44**, 611–624.
- Vermeesch P. (2018) IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology. *Geoscience Frontiers*. **9**, 1479–1493.
- von Gruenewaldt G. (1993) Ilmenite-apatite enrichment in the Upper Zone of the Bushveld Complex: a major titanium-rock phosphate resource. *Intern. Geol. Rev.* **35**, 987–1000.
- Watson E. B. (1976) Two-liquid partition coefficients experimental data and geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol.* **56**, 119–134.
- Wederpohl K. H. (1970) Handbook of geochemistry. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 667p.
- Whitney D. L., Evans B. W. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Mineral.* **95**, 185–187.
- Wu C.-M., Chen H.-X. (2015) Revised Ti-in-biotite geothermometer for ilmenite- or rutile-bearing crustal metapelites. *Science Bulletin*. **60**(1), 116–121.

**ORE APATITE-BEARING MINERALIZATION OF THE VELIMYAKI
GABBROID MASSIF IN THE RAAKHE-LADOGA ZONE
OF THE NORTHERN LADOGA REGION:
IDENTIFICATION OF FORMATION CONDITIONS AND ASSESSMENT
OF THE AGE OF APATITE**

**Sh. K. Baltybaev^{a, b}, R. L. Anisimov^a, I. M. Vasilyeva^a,
N. G. Rizvanova^a, O. L. Galankina^a, V. M. Savatenkov^{a, b}**

*^aInstitute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences,
nab. Makarova 2, St. Petersburg, 199034 Russia*

*^bSt. Petersburg University Institute of Earth Sciences,
Universitetskaya nab., 7, St. Petersburg, 199034 Russia*

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

Received March 12, 2024

Revised May 31, 2024

Accepted July 23, 2024

The Early Proterozoic gabbros of the Velimyaki intrusion of the Northern Ladoga region contain titanomagnetite ore, the development of which was carried out at the end of the 19th century. The peculiarity of horizons with titanomagnetite mineralization is the high concentration of phosphorus in the form of apatite, the content of which reaches up to 10 vol. %. Isotopic analysis of lead apatite indicates the redeposited nature of this mineral, presumably during superimposed metamorphism approximately 100 Ma after the stage of magmatic crystallization of gabbroids and clinopyroxene-titaniummagnetite ores. Mineralogical, petrological and isotope-geochemical criteria for the superimposed nature of mineral formation with recrystallization of apatite are the connection of this mineral with the formation of other metamorphic minerals (hornblende, biotite, acid plagioclase), the isotopic age of apatite (1790 ± 5 Ma) and low temperature (620–710 °C) of its formation in comparison with the crystallization temperatures (900–1260 °C) of igneous minerals from the melt. The Pb-Pb age of apatite coincides with the age of metamorphic minerals of the late Svecofennian stage from other rocks in the region, as well as with the Rb-Sr ages of biotite and amphibole from the direct host supracrustal rocks. Based on the data obtained, a conclusion was made about the recrystallization of apatite and re-equilibration of the U-Pb system in it during the Late Svecofennian regional metamorphism.

Keywords: Apatite, gabbroids, ore, titanomagnetite, metamorphism, Northern Ladoga region, Pb-Pb, Rb-Sr

УДК 549.283

РАСПАД ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ОБЛАСТИ Au–Au₃Cu И УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ Au–Ag–Cu

© 2024 г. С. А. Онищенко*, К. Г. Пархачева, Ю. В. Глухов,
С. К. Кузнецов, Н. Ю. Никулова, Е. М. Тропников

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН,
ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: mine222@ya.ru

Поступила в редакцию 30.05.2024 г.

После доработки 31.07.2024 г.

Принята к публикации 05.08.2024 г.

Проведено изучение фазового состава самородного золота в недостаточно изученной части системы Au–Ag–Cu в диапазоне между чистым золотом и Au₃Cu. В этой области установлен разрыв смесимости Au–Ag–Cu твердого раствора, при распаде которого образуются фазы Au–Ag–Cu и Au₃Cu. Эти результаты с учетом ранее полученных и литературных данных позволили построить полную фазовую диаграмму системы Au–Ag–Cu в богатой золотом области для низкой (около 100 °C) температуры. На диаграмме выделяются поле гомогенного Au–Ag–Cu твердого раствора, двухфазные поля (Au₃Cu и Au–Ag–Cu-твердый раствор) и (AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор), разделяющиеся трехфазным полем (Au₃Cu, AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор).

Ключевые слова: самородное золото, структуры распада твердых растворов, фаза Au₃Cu, фаза AuCu, фазовая диаграмма Au–Ag–Cu

DOI: 10.31857/S0016752524110048, **EDN:** IELZBA

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное изучение сплавов золота, серебра и меди показало, что в бинарных системах поведение этих компонентов существенно различается. В системе Au–Ag ниже солидуса существует непрерывный ряд твердых растворов. Система Ag–Cu характеризуется эвтектическими соотношениями между компонентами с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии. В системе Au–Cu при охлаждении сплавов было обнаружено образование фаз AuCu₃ и AuCu (Курнаков и др., 1915). Впоследствии было установлено, что в результате упорядочения твердого раствора образуются три фазы AuCu₃, AuCu и Au₃Cu (при температуре ниже 390 °C, 410 °C и 240 °C соответственно), каждое с довольно широкими полями состава (Okamoto et al., 1987). В трехкомпонентной системе Au–Ag–Cu тройных соединений в сплавах не образуется, важную роль в ней имеют соотношения фаз, характерные для системы Au–Cu. Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации в качестве самостоятельных минеральных видов утверждены кубический аурикуприд AuCu₃ и тетрагональный тетрааурикуприд AuCu. Минеральная фаза Au₃Cu, распространенная в рудах, содержащих медистое золото, названия не имеет.

Фазовая диаграмма системы Au–Cu для температур ниже 200 °C не может быть получена

экспериментальным путем в связи с крайне низкой скоростью твердофазовых превращений (Федоров, Волков, 2016). В то же время, изучение структур распада твердых растворов в природном самородном золоте, образующихся в течение длительного времени, позволяет построить фазовую диаграмму Au–Ag–Cu для низких температур (Knight, Leitch, 2001).

Некоторые закономерности распада Au–Ag–Cu-твердых растворов приводятся в ряде публикаций (Мурзин, Малюгин, 1983; Мурзин, Суставов, 1989; Спиридонов, Плетнев, 2002; Murzin et al., 2018). Фазовая диаграмма Au–Ag–Cu для низкой температуры, основанная на изучении самородного золота канадских месторождений, была предложена в работе (Knight, Leitch, 2001). На диаграмме выделена область трехфазного строения самородного золота и намечена граница между областями гомогенного и двухфазного его строения. При этом авторы (Knight, Leitch, 2001) указывают на недостаточность данных для определения фазовых соотношений в интервале между составами Au и Au₂Cu, включая Au₃Cu, и отмечают, что вопрос о наличии непрерывного твердого раствора в этом диапазоне или существовании разрыва смесимости остался нерешенным.

Изучение самородного золота Au–Pd месторождения Чудное (Приполярный Урал) позволило предложить фазовую диаграмму в богатой золотом

области системы Au–Ag–Cu для температуры около 100 °С (Онищенко, Кузнецов, 2022; Онищенко, Кузнецов, 2023), в которой, в частности, надежно определено положение фазы Au₃Cu. Золото, приуроченное, главным образом, к прожилкам Ст-содержащего мусковита (фуксита) в метатерриолитах, характеризуется различными количественными соотношениями между Au, Cu и Ag в исходном твердом растворе и наличием хорошо образованных структур его распада. В самородном золоте месторождения Чудное отсутствуют составы в диапазоне между чистым золотом и Au₃Cu, поэтому граница между полями гомогенного и двухфазного строения для этой части диаграммы осталась не определенной. В связи с этим нами проведены дополнительные исследования и использованы результаты изучения самородного золота ряда других российских и зарубежных месторождений.

Целью исследований являлось установление фазовых соотношений в области Au–Au₃Cu с определением состава исходных твердых растворов и образовавшихся равновесных фаз. Объектом изучения являлось самородное золото из проявлений Полярного и Приполярного Урала, а также Тимана. Кроме того, ставилась задача уточнения фазовой диаграммы системы Au–Ag–Cu, как на основании полученных результатов, так и привлекая литературные данные.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом для исследований являлось самородное золото из нижнепалеозойских терригенных пород на р. Малая Кара (Полярный Урал), рудопроявления Нестеровское на Приполярном Урале, из аллювиальных отложений Кыввожского и Пуйвинского районов (Приполярный Урал и Тиман соответственно). Кластогенное золото в терригенных породах на р. Малая Кара, обнаруженное в результате целенаправленных поисков золота в основании ордовикских отложений (Озеров и др., 2011), характеризуется разнообразным составом, при этом преобладают частицы со значительным содержанием меди (Никулова и др., 2014а; Никулова и др., 2014б). На проявлении Нестеровское богатые руды золота приурочены к пятнам и полосам осветления или фукситизации в метатерригенных породах алькесвожской толщи (верхний кембрий–нижний ордовик), размещение которых контролируется плоскостями срывов, сланцеватостью, шарнирами мелких складок волочения (Ефанова, Юдович, 2002).

Лабораторные исследования проведены на базе ЦКП «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Самородное золото рудопроявления Нестеровское изучалось в полированных шлифах руд, частицы золота из прочих местонахождений монтировались в эпоксидной смоле, после чего

изготавливались полированные препараты. Особое внимание было уделено подготовке высококачественной полированной поверхности для микроскопических исследований. В отраженном свете самородное золото изучалось на оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV 100 ND. Исследование строения и состава золота проводилось на электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMN с энергодисперсионным спектрометром X-Max 50 Oxford Instruments (операторы Е. М. Тропников и А. С. Шуйский). Напряжение 20 кВ, характеристические линии: Au *Mα*, Ag *Lα*, Cu *Kα*, эталоны – чистые металлы. Время набора спектров составляло 60–80 сек (600 тыс. импульсов). Погрешность определения Au не превышала 1 отн. %, Ag и Cu – 2–3 отн. % при содержании около 10 мас. % и 6–8 отн. % при содержании 1–2 мас. %. Порог обнаружения Cu 0.3 мас. %, Ag 0.4 мас. %. Золото из аллювиальных отложений Пуйвинского района изучалось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионным спектрометром Pentafet Link Oxford (оператор В. Н. Филиппов).

Частицы золота проверялись на фазовую неоднородность в отраженном свете и отраженных электронах в режиме повышенной контрастности, иногда (золото Пуйвинского района) проверка производилась анализом частиц золота в нескольких точках. Исходный состав самородного золота со структурой распада Au–Ag–Cu-твердого раствора определялся путем анализа по площади участков размером от 10 × 10 до 40 × 40 мкм² с однородным распределением продуктов распада. Состав частиц гомогенного строения и гомогенных продуктов распада определялся в точках с диаметром зонда около 1 мкм.

Помимо собственных результатов для построения фазовой диаграммы использованы все доступные литературные данные по составам исходных Au–Ag–Cu-твердых растворов и (чаще) по составам равновесных фаз в структурах их распада.

Следует отметить, что на фазовой диаграмме линия, разделяющая поля моно- и гетерогенного (двух-трехфазного) строения, может быть определена по площади распространения точек состава исходных твердых растворов или по составу Au–Ag-фазы в продуктах распада твердых растворов, а линия раздела полей двухфазного и трехфазного строения надежно определяется только по составу исходных твердых растворов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В рудах проявления Нестеровское самородное золото весьма высокопробное (рис. 1). Содержание Au составляет 97.3–99.8 мас. %, примеси представлены медью (Cu до 1.4 мас. % или до 4.1 ат. %) и серебром (до 0.6 мас. % Ag). Все частицы золота имеют гомогенное строение.

Самородное золото в терригенных породах нижнего палеозоя на р. Малая Кара характеризуется разнообразным составом и строением. Золото с небольшим содержанием меди имеет гомогенное строение, в золоте со значительным ее содержанием проявлены структуры распада твердых растворов. Кроме того, в частицах золота отмечаются процессы перекристаллизации, обрастания и замещения, отражающие сложную историю их образования. Золото гомогенного строения содержит 2.4–9.6 мас. % Ag и 0.3–0.9 мас. % Cu.

Самородное золото из аллювиальных отложений Пуйвинского района содержит примеси серебра и меди (Кузнецов и др., 2022). Золото имеет гомогенное строение, изменения состава заключены в следующих пределах: Au – 73.2–97.9 мас. %, Cu – 0–2.7 мас. % (0–8.0 ат. %), Ag – 0–25.4 мас. % (рис. 1).

Самородное золото из аллювия Кыввожского района серебросодержащее с гомогенным, реже неоднородным блочным строением (Глухов и др., 2018), содержание Cu не превышает 2.8 мас. %. Кроме того, встречаются единичные частицы медистого золота, одна из них сложена гомогенной фазой Au_3Cu , содержащей 10.7 мас. % Cu, еще в двух наблюдаются структуры распада твердых растворов.

Наибольший интерес для целей исследования представляют частицы самородного золота из терригенных пород на р. Малая Кара и Кыввожского района на Тимане с содержаниями Cu 5.5–7.0 мас. % (15.2–18.4 ат. %) и Ag 1.3–3.2 мас. % (2.1–5.1 ат. %). Фигуративные точки составов этих частиц золота находятся в интервале между Au и Au_3Cu . Для них характерно линзовидно- или пластинчато-решетчатое строение, образованное системой тонких пластинок медистого золота в Au–Ag–Cu-матрице (рис. 2). Толщина пластинок 1–3 мкм, длина 10–25 мкм, при сближении с пластинками другой ориентировки происходит их выклинивание. Такое строение самородного золота вызвано распадом первичного Au–Ag–Cu-твердого раствора на две фазы: фазу Au_3Cu , составляющую пластинки, и Au–Ag–Cu-твердый раствор, образующий матрицу (табл. 1). Состав пластинок Au_3Cu из терригенных пород на р. Малая Кара (мас. %): Au – 90.0, Cu – 9.3, Ag – 0.8 ($n = 5$), формула $\text{Au}_{2.99}\text{Cu}_{0.96}\text{Ag}_{0.05}$. Состав матрицы (мас. %): Au – 92.1, Ag – 4.1, Cu – 4.0 ($n = 5$), формула $\text{Au}_{0.82}\text{Cu}_{0.11}\text{Ag}_{0.07}$. Состав пластинок Au_3Cu в частице золота из Кыввожского района на Тимане (мас. %): Au – 91.3, Cu – 8.9, Ag – 0.5, формула $\text{Au}_{3.05}\text{Cu}_{0.92}\text{Ag}_{0.03}$, состав матрицы (мас. %): Au – 93.7, Ag – 2.6, Cu – 3.3, формула $\text{Au}_{0.86}\text{Cu}_{0.09}\text{Ag}_{0.05}$.

Свидетельством распада твердого раствора является ланцетовидная форма пластинок медистого золота, ориентированных закономерным образом в матрице. Выклинивание пластинок различной ориентировки при взаимном сближении вызвано

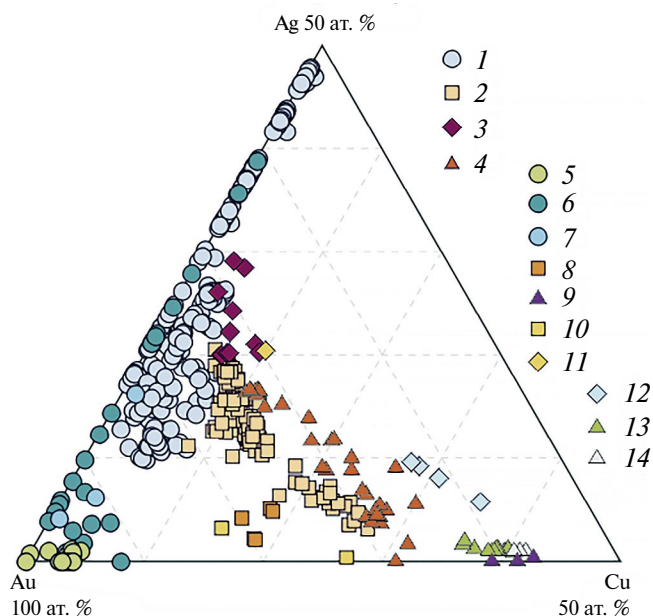


Рис. 1. Химический состав (исходный Au–Ag–Cu-твердый раствор) и фазовый состав самородного золота ($n = 528$).

1–4 – месторождение Чудное (Онищенко, Кузнецов, 2023): 1 – одна фаза (Au–Ag–Cu), 2 – две фазы ($\text{Au}_3\text{Cu} + \text{Au–Ag–Cu}$), 3 – две фазы ($\text{AuCu} + \text{Au–Ag–Cu}$), 4 – три фазы ($\text{Au}_3\text{Cu} + \text{AuCu} + \text{Au–Ag–Cu}$); 5 – рудопоявление Нестеровское – одна фаза (Au–Ag–Cu); 6 – аллювиальные отложения Пуйвинского района – одна фаза (Au–Ag–Cu); 7–9 – терригенные породы нижнего палеозоя на р. Малая Кара: 7 – одна фаза (Au–Ag–Cu), 8 – две фазы ($\text{Au}_3\text{Cu} + \text{Au–Ag–Cu}$), 9 – две фазы ($\text{Au}_3\text{Cu} + \text{AuCu}$); 10, 11 – аллювиальные отложения Кыввожского района: 10 – две фазы ($\text{Au}_3\text{Cu} + \text{Au–Ag–Cu}$) и одна фаза (Au_3Cu), 11 – две фазы ($\text{AuCu} + \text{Au–Ag–Cu}$); 12–14 – месторождение Золотая Гора: 12 – две фазы ($\text{Au}_3\text{Cu} + \text{Au–Ag–Cu}$) (Спиридонов, Плетнев, 2002), 13, 14 – две или три фазы (подробнее в тексте), 13 – Спиридонов, Плетнев, 2002, 14 – Murzin et al., 2018.

их формированием в закрытой системе путем диффузионного перераспределения элементов. Интерпретация решетчатых срастаний как продуктов распада твердого раствора основана также на изменении их фазового состава в зависимости от общего состава частиц золота (рис. 1) и взаимосвязанного изменения состава равновесных фаз.

В структурах распада Au–Ag–Cu-твердого раствора состав фазы Au–Ag–Cu изменяется в большом диапазоне (рис. 3). При двухфазном равновесии $\text{Au}_3\text{Cu} + \text{Au–Ag–Cu}$ в целом проявлено сопряженное изменение состава равновесных фаз (рис. 3а), причем фаза Au–Ag–Cu обычно содержит не более 20 ат. % Ag. При двухфазном равновесии $\text{AuCu} + \text{Au–Ag–Cu}$ последняя фаза преимущественно содержит более 20 ат. % Ag (рис. 3в). При трехфазном равновесии состав фаз изменяется в небольших пределах, фаза Au–Ag–Cu содержит около 20 ат. %

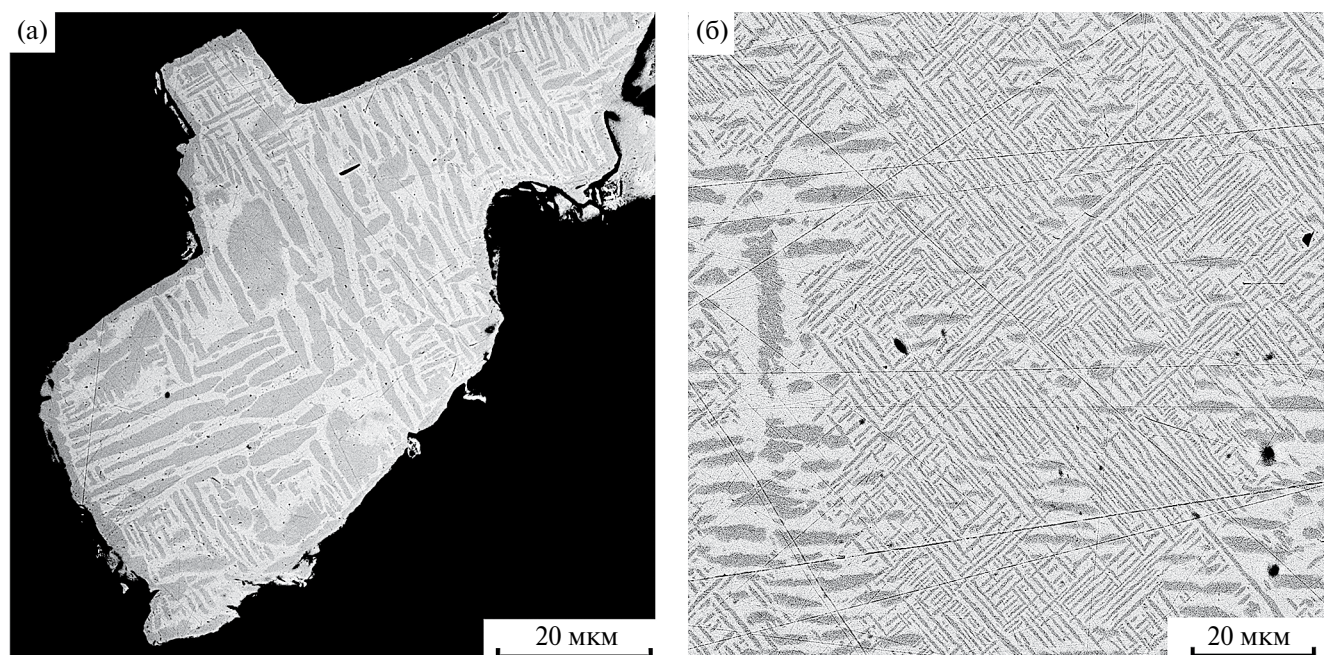


Рис. 2. Структуры распада твердых растворов в самородном золоте из терригенных пород нижнего палеозоя на р. Малая Кара (а) и аллювиальных отложений Кыввожского района на Тимане (б). Пластины Au₃Cu (темные) заключены в Au–Ag–Cu-матрице. Полированные шлифы, изображения в отраженных электронах.

Ag (рис. 3б). Состав фаз в структурах распада испытывает колебания, что выражается, в частности, в пересечении коннод (рис. 3), это обусловлено главным образом, различной термической историей самородного золота, но в некоторых случаях возможны аналитические погрешности при анализе тонких сростаний минеральных фаз.

Фазовый состав самородного золота отображается на диаграмме Au–Ag–Cu закономерным образом (рис. 1), а состав фазы Au–Ag–Cu в структурах распада твердых растворов (рис. 3), как указывалось, отвечает линии разграничения полей моно- и гетерогенного (двух-трехфазного) строения. Эти данные позволяют построить уточненную фазовую диаграмму, в которой полностью определена граница между полями гомогенного и гетерогенного строения золота (рис. 4). Эта же линия отражает состав фазы Au–Ag–Cu в структурах распада твердых растворов. Область существования гомогенного самородного золота (гомогенного Au–Ag–Cu-твердого раствора) зависит как от содержания меди, так и серебра. Самородное золото в зависимости от валового состава сохраняет первичное гомогенное строение или приобретает характерные структуры распада твердого раствора (рис. 4).

Согласно экспериментальным исследованиям фаза Au₃Cu, образующаяся в результате упорядочения твердого раствора Au–Cu, при температуре 240 °С содержит 34.0–38.5 ат. % Cu, что далеко от ее стехиометрического состава (25 ат. % Cu), но при снижении температуры проявлена тенденция

к уменьшению содержания меди (Okamoto et al., 1987). Изучение природного самородного золота, охлаждавшегося до низких температур в течение длительного времени, показало продолжение тренда, наметившегося при экспериментальных исследованиях, а именно приближение состава фазы Au₃Cu к стехиометрическому, что отмечается на многих месторождениях. В частности, согласно результатам изучения закономерностей распада Au–Ag–Cu-твердого раствора на месторождении Чудное, содержание Cu в фазе Au₃Cu заключено в интервале 23.9–29.6 ат. % Cu, причем последняя величина характеризует состав фазы Au₃Cu, равновесной с фазой AuCu (Онищенко, Кузнецов, 2022).

Для частиц самородного золота с незначительным содержанием серебра температура отжига (низкотемпературного равновесия), при которой окончательно образованы наблюдающиеся структуры распада твердых растворов может быть приблизительно определена по фазовой диаграмме Au–Cu (Федоров, Волков, 2016), построенной путем экстраполяции экспериментальных данных в область низких температур, исходя из того, что при приближении к абсолютному нулю температуры области гомогенности фаз переменного состава должны стягиваться к стехиометрическим пределам. Это соответствует тенденциям, наблюдаемым при распаде природных Au–Ag–Cu-твердых растворов. Конечно, линии на диаграмме, отражающие составы фаз, являются приближительными, а температуры отжига, определяемые по составу равновесных фаз, имеют оценочный характер. Для

самородного золота месторождения Чудное температура отжига, установленная по содержанию меди в фазе Au_3Cu (29.6 ат. % Cu), равновесной с фазой $AuCu$, составляет примерно 100 °С.

Для золота месторождения Золотая Гора с высоким содержанием Cu и низким Ag характерен распад на фазы $AuCu$ и Au_3Cu . Содержание Cu в фазе Au_3Cu в среднем составляет 28.0 ат. % (Murzin et al., 2018) и отражает температуру равновесия около 70 °С. В изученном нами самородном золоте в области $Au-Au_3Cu$, минимальные содержания Ag отмечены в частицах 4–7 и 4–11 (табл. 1). В матрице, равновесной с фазой Au_3Cu , содержание Cu составляет 4.2 и 4.4 мас. % (11.7 и 12.3 ат. %), что соответствует температуре низкотемпературного равновесия 80–90 °С. В связи с приближительным характером определения температур отжига в частицах $Au-Cu$ -состава и невозможностью их определения для частиц с любым содержанием Ag, фазовую диаграмму $Au-Ag-Cu$ (рис. 4) необходимо рассматривать как псевдоизотермическую для низкой (примерно 100 °С) температуры.

Состав частиц золота, использованных для иллюстрации характерных структур распада следующий. Частица гомогенного строения (рис. 4а, мас. %): Au – 89.8, Ag – 9.6, Cu – 0.4.

Таблица 1. Состав $Au-Ag-Cu$ -твердого раствора и продуктов его распада на две фазы (мас. %)

Частица	Au	Ag	Cu	Сумма
Au–Ag–Cu-твердый раствор				
4–11	91.99	1.32	6.81	100.12
4–7*	92.22	1.42	6.75	100.39
3–8	91.47	2.59	5.95	100.01
8	90.35	3.13	6.97	100.45
4–3	89.68	3.23	6.79	99.70
ЮГ-1**	92.50	1.61	5.53	99.64
Матрица				
4–11	92.72	3.09	4.44	100.25
4–7*	93.28	2.74	4.21	100.23
3–8	93.27	2.89	4.15	100.31
8	90.81	5.62	3.69	100.12
4–3	90.39	6.24	3.31	99.94
ЮГ-1**	93.70	2.64	3.29	99.63
Пластинки Au_3Cu				
4–11	90.15	0.94	9.01	100.10
4–7*	89.71	0.66	9.08	99.45
3–8	90.56	0.66	8.89	100.11
8	89.46	1.03	9.93	100.42
4–3	89.93	0.82	9.41	100.16
ЮГ-1**	91.30	0.49	8.94	100.73

Примечания. * – рис. 2а, ** – рис. 2б.

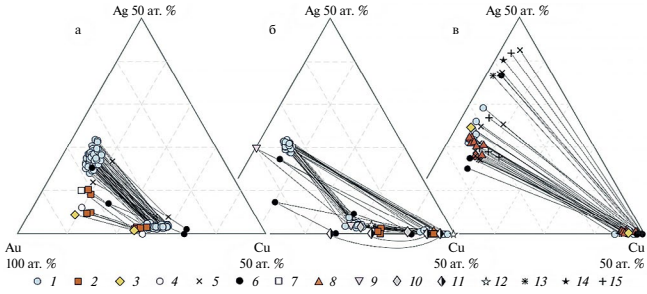


Рис. 3. Состав равновесных фаз в структурах распада $Au-Ag-Cu$ твердого раствора: а – двухфазное равновесие $Au_3Cu + Au-Ag-Cu$, б – трехфазное равновесие $AuCu + Au_3Cu + Au-Ag-Cu$, в – двухфазное равновесие $AuCu + Au-Ag-Cu$. 1 – месторождение Чудное, Приполярный Урал (Онищенко, Кузнецов, 2022); 2 – терригенные отложения нижнего палеозоя на р. Малая Кара (настоящее исследование); 3 – аллювиальные отложения Киввожского района, Тиман (настоящее исследование); 4 – россыпь на р. Кундусуг, Тыва (Хертек, Сазонов, 2023); 5 – россыпь Уитон-Крик и рудопроявление 15-я миля, Канада (Knight, Leitch, 2001); 6 – россыпь Кондерского щелочно-ультраосновного массива (Некрасов и др., 2001); 7 – межрудные сланцы Лебединского месторождения, КМА (Резникова, Кузнецов, 2018); 8 – месторождение Золотая Гора (Спиридонов, Плетнев, 2002); 9 – месторождение Золотая Гора (Murzin et al., 2018); 10 – Норильское месторождение (Sluzhenikin, Mokhov, 2015), в составе фаз учтено наличие Pd ($Au + Pd$); 11 – Скаергардский массив, Гренландия (Рудашевский и др., 2014), в составе фаз учтено наличие Pd ($Au + Pd$); 12 – река Кокихалла (Coquihalla), Британская Колумбия, Канада (Chapman et al., 2023); 13 – россыпь Гулинского щелочно-ультраосновного массива (Сазонов и др., 1994); 14 – месторождение Таррет (Turret), Западная Австралия (Voute, Thebaud, 2015); 15 – россыпь на р. Ольховатая-1, Камчатка (Palyanova et al., 2024).

Частица с распадом $AuCu + Au-Ag-Cu$ (рис. 4б, мас. %): Au – 82.6; Ag – 13.1; Cu – 3.6; Pd – 0.6. Частица с распадом $Au_3Cu + Au-Ag-Cu$ (рис. 4в, мас. %): Au – 85.8; Ag – 8.3; Cu – 4.5; Pd – 1.6. Частица с трехфазным распадом (рис. 4г, мас. %): Au – 83.7; Ag – 6.8; Cu – 9.0; Pd – 1.0. На рис. 4д структура распада $Au-Cu$ твердого раствора представлена срастаниями двух фаз медистого золота, причем в отличие от структур распада твердого раствора с относительно небольшим содержанием меди (рис. 4в), матрица является более медистой по сравнению с заключенными в ней пластинками. Более детально закономерности распада твердого раствора (рис. 4д) будут рассмотрены ниже.

Распад твердого раствора в самородном золоте с высоким содержанием меди характеризуется некоторыми особенностями. В зависимости от содержания Ag распад может происходить в двух- или трехфазном поле (рис. 4), однако при отсутствии или незначительном содержании серебра третья

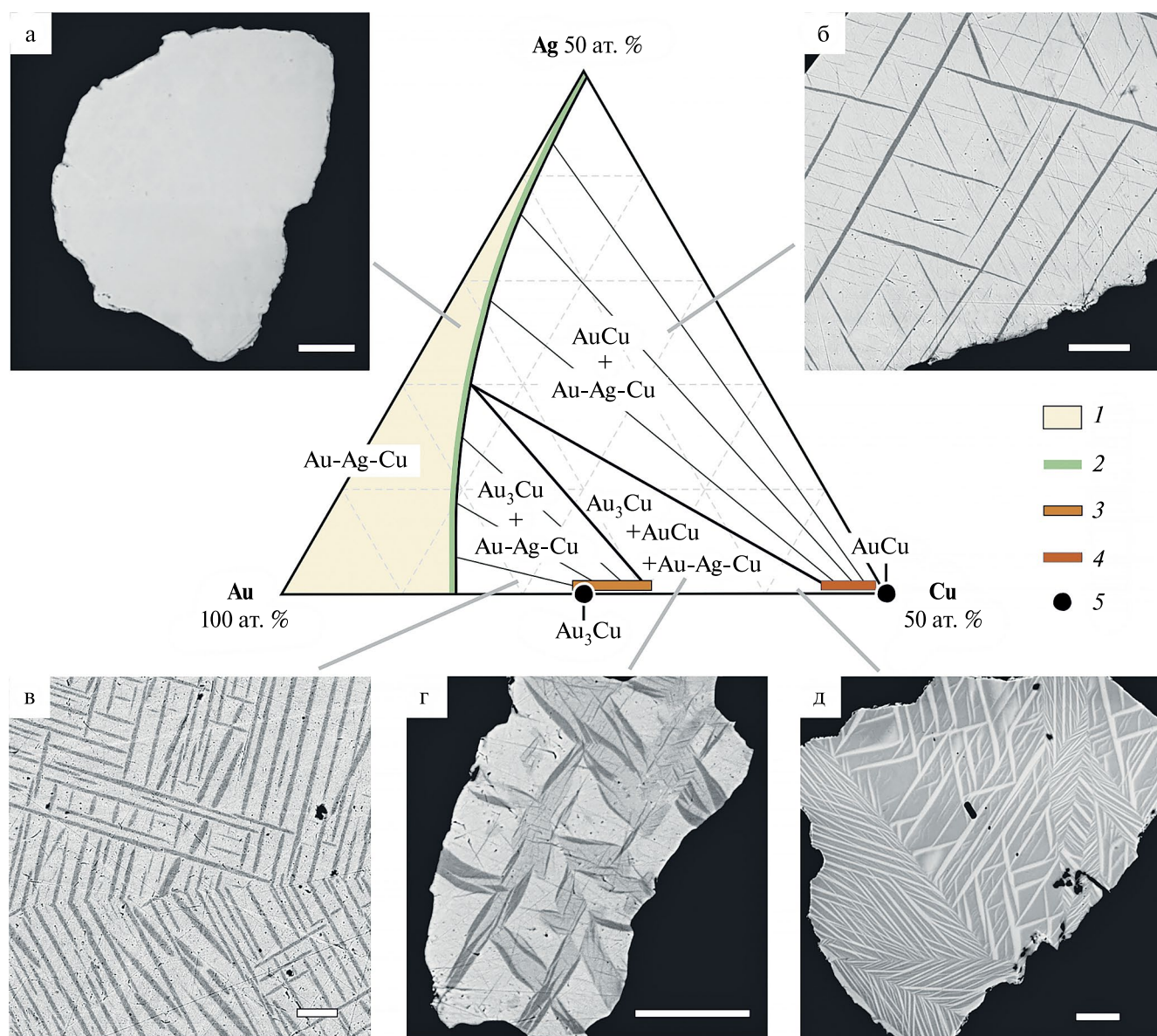


Рис. 4. Фазовая диаграмма Au–Ag–Cu в богатой Au области при низкой (около 100 °C) температуре.

Самородное золото в зависимости от валового состава при понижении температуры сохраняет первичное гомогенное строение (1) или приобретает характерные структуры распада Au–Ag–Cu-твердого раствора. Состав фаз в структурах распада (2–4): 2 – Au–Ag–Cu-твердый раствор, 3 – фаза Au₃Cu, 4 – фаза AuCu. 5 – точки, соответствующие стехиометрическим соединениям Au₃Cu и AuCu. а, д – самородное золото из терригенных пород нижнего палеозоя на р. Малая Кара, б-г – самородное золото месторождения Чудное. Полированные шлифы, изображения в отраженных электронах, более медистые фазы выглядят темнее. Масштабная линейка 10 мкм.

(серебросодержащая) фаза в трехфазном поле не образуется.

В самородном золоте с высокими содержаниями меди, распространенном на месторождении Золотая Гора, преобладающими фазами в структуре распада являются фазы AuCu и Au₃Cu (Спиридонов, Плетнев, 2002; Спиридонов и др., 2005; Murzin et al., 2018), при содержании серебра более 0.5–1 мас. % распад происходит на три фазы (AuCu, Au₃Cu и Au–Ag-твердый раствор). Состав исходного Au–Ag–Cu-твердого раствора при трехфазном распаде

заклучен в следующих пределах (мас. %): Au – 80.2–84.4, Cu – 15.5–19.6, Ag – 0.5–1.4, Hg – до 0.3 (Спиридонов, Плетнев, 2002; Murzin et al., 2018). Состав фазы AuCu (тетрааурикуприда) (мас. %): Au – 77.2, Cu – 20.1, Ag – 0.2, формула Au_{1.10}Cu_{0.89}Ag_{0.01}, состав фазы Au₃Cu (мас. %): Au – 84.4, Cu – 11.0, Ag – 1.4, Hg – 0.7, формула Au_{2.78}Cu_{1.12}Ag_{0.08}Hg_{0.02}, состав третьей фазы (Au–Ag-твердого раствора), образующей удлиненные включения в фазе Au₃Cu (мас. %): Au – 88.0, Ag – 12.0, Cu – 0.1, Hg – 0.9, формула Au_{0.79}Ag_{0.20}Hg_{0.01} (Murzin et al., 2018). Содержание Cu

в фазе Au_3Cu составляет 28.0 ат. % и отражает, как указывалось, температуру равновесия около 70 °С.

При более заметной доле серебра (4.3–6.8 мас. % или 5.8–9.5 ат. %) в самородном золоте месторождения Золотая Гора наблюдается двухфазный распад. Решетчатые срастания структур распада представлены фазами AuCu и Au-Ag-Cu -твердым раствором (Спиридонов, Плетнев, 2002, табл. 75–77). Средний состав фазы AuCu (мас. %): $\text{Au} - 78.4$, $\text{Cu} - 21.9$, $\text{Ag} - 0.3$, $\text{Hg} - 0.1$, формула $\text{Au}_{1.07}\text{Cu}_{0.92}\text{Ag}_{0.01}$ ($n=10$), состав Au-Ag-Cu -твердого раствора (мас. %): $\text{Au} - 83.1$, $\text{Ag} - 12.5$, $\text{Cu} - 2.2$, $\text{Hg} - 2.0$, формула $\text{Au}_{0.72}\text{Ag}_{0.20}\text{Cu}_{0.06}\text{Hg}_{0.02}$ ($n = 10$). Составы исходных Au-Ag-Cu -твердых растворов рассчитаны нами (рис. 1, 12) по составу фаз и их количественным соотношениям на изображениях решетчатых срастаний (Спиридонов, Плетнев, 2002, рис. 85–87) (мас. %): $\text{Au} - 79.9$ – 80.9 , $\text{Cu} - 11.5$ – 15.4 , $\text{Ag} - 4.3$ – 6.8 , $\text{Hg} - 0.7$ – 1.1 .

Значительный интерес представляют некоторые структуры распада твердых растворов в самородном золоте с высоким содержанием меди при практически полном отсутствии серебра. Такие частицы присутствуют в терригенных породах на р. Малая Кара (рис. 4д). Первичный Au-Cu твердый раствор содержит 17.2–19.4 мас. % Cu (39.3–42.5 ат. % Cu), Ag до 0.3 мас. % ($n = 3$). Распад твердого раствора такого состава происходит при температуре ниже 330 °С (Okamoto et al., 1987). Пластинки толщиной до 1.5 мкм представлены фазой Au_3Cu (мас. %): $\text{Au} - 84.9$, $\text{Cu} - 14.6$, $\text{Ag} - 0.4$,

формула $\text{Au}_{2.59}\text{Cu}_{1.39}\text{Ag}_{0.02}$ ($n = 3$). Признаков распада пластинок на отдельные фазы не выявлено (рис. 5). Измеренное содержание Cu в пластинках Au_3Cu очень высокое и составляет 34.6 ат. % (возможно завышено на 1.0–1.5 ат. % из-за частичного захвата матрицы при анализе). Матрица имеет гетерогенное строение, основная масса ее сложена фазой AuCu (мас. %): $\text{Au} - 78.7$, $\text{Cu} - 21.5$, Ag – не обн., формула $\text{Au}_{1.08}\text{Cu}_{0.92}$ ($n = 3$). Содержание Cu в фазе AuCu составляет 45.8 ат. %. На фоне основной массы присутствуют тончайшие (до 0.5 мкм) пластинки предположительно фазы Au_3Cu второй генерации, состав которых достоверно определить невозможно. Температура отжига, оцененная по составу фаз Au_3Cu и AuCu по диаграмме Au-Cu (Федоров, Волков, 2016) высокая, примерно 150 °С.

Существенные диспропорции выявлены в составе сосуществующих фаз в самородном золоте во вкрапленных халькопирит-пирротиновых рудах Норильского месторождения. Характерной примесью в составе фаз является Pd (около 10 ат. %), в небольшом количестве присутствует Ag (до 1.6 ат. %) и Pt (до 1 ат. %) (Sluzhenikin, Mokhov, 2015). В самородном золоте со структурой распада твердого раствора матрица сложена фазой $(\text{Au}, \text{Pd})_3\text{Cu}$, содержащей 30.4 ат. % Cu , что соответствует температуре отжига около 100 °С. В матрице заключены пластинки высокомедистой фазы, содержащей 40.2 ат. % Cu без признаков ее распада. Состав этой фазы по соотношению составляющих ее элементов соответствует $(\text{Au}, \text{Pd})_3\text{Cu}_2$ (Sluzhenikin,

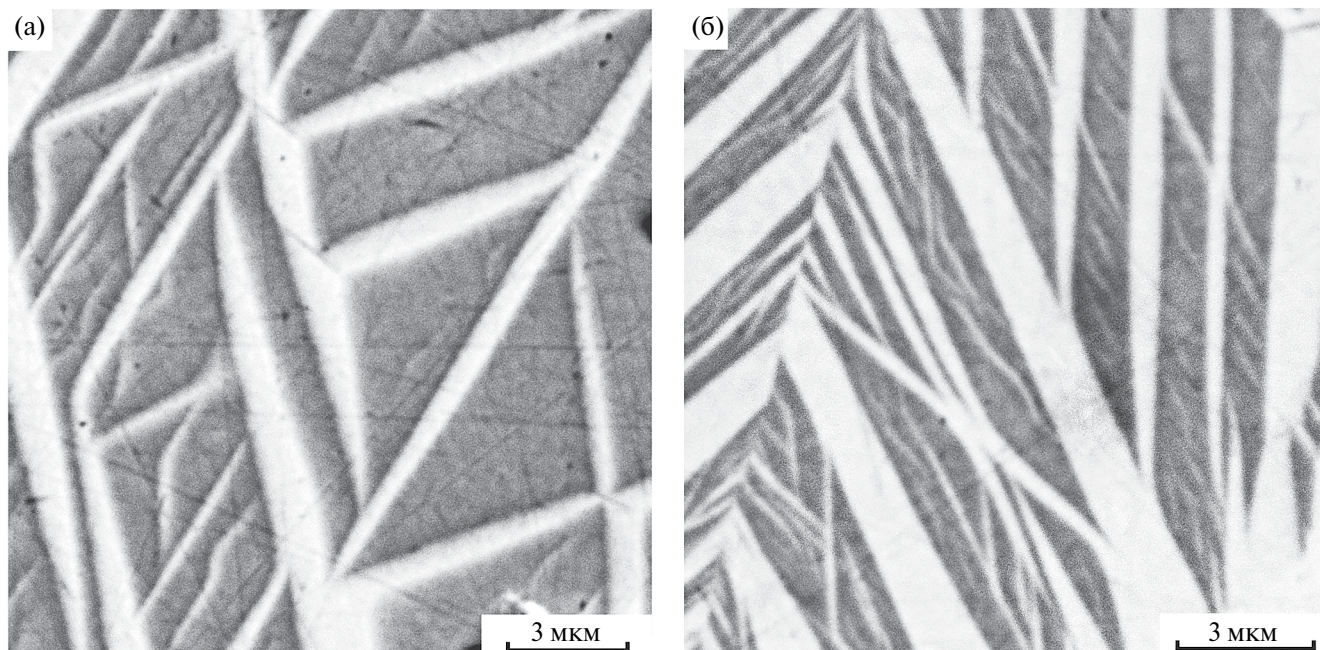


Рис. 5. Структуры распада твердых растворов в самородном золоте с высоким содержанием меди (терригенные породы нижнего палеозоя на р. Малая Кара). Пластинки Au_3Cu (светлые) заключены в AuCu -матрице.

а – три системы пластинок Au_3Cu гомогенного строения в зерне самородного золота (деталь рис. 4д), б – в AuCu -матрице присутствуют тончайшие пластинки фазы Au_3Cu второй генерации. Полированные шлифы, изображения в отраженных электронах.

Mokhov, 2015). Соединение такого состава при температуре 200 °С должно распадаться с образованием фазы AuCu с содержанием 42 ат. % Cu и фазы Au₃Cu, содержащей 36 ат. % Cu (Федоров, Волков, 2016), что далеко от реального состава сосуществующей фазы (Au, Pd)₃Cu, содержащей 30.4 ат. % Cu. Таким образом, фиксируется неравновесный состав фаз, фаза с составом (Au, Pd)₃Cu₂ является метастабильной, сохранившей гомогенное строение при охлаждении.

Следует отметить, что самородное золото, содержащее 40 ат. % Cu довольно широко распространено и обычно демонстрирует распад на фазы Au₃Cu и AuCu (рис. 1), включая выше рассмотренное золото из терригенных отложений на р. Малая Кара (рис. 4д, 5). На месторождении Золотая Гора самородное золото состава Cu₂Au₃, содержащее около 40 ат. %, рассматривается в качестве протофазы для формирования Au₃Cu и AuCu в результате ее распада (Спиридонов, Плетнев, 2002). На месторождении Чудное фаза Au_{1+x}Cu, близкая по составу к Au₃Cu₂, является промежуточным продуктом при распаде Au–Ag–Cu-твердого раствора на три фазы (Онищенко, Кузнецов, 2022).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Топология диаграммы Au–Ag–Cu для низкой температуры намечена в работе (Knight, Leitch, 2001), но вопрос о наличии непрерывного твердого раствора в диапазоне от чистого золота до состава, содержащего 33 ат. % Cu, остался нерешенным. По данным экспериментальных исследований (Okamoto et al., 1987) и их экстраполяции в область низких температур (Федоров, Волков, 2016), предполагался разрыв смесимости Au–Cu-твердого раствора в интервале между Au и Au₃Cu, однако ранее на фактическом материале это доказано не было. Нами показано, что в области между Au и Au₃Cu существует разрыв смесимости Au–Ag–Cu твердого раствора, при распаде которого образуются фазы Au–Ag–Cu и Au₃Cu. Эти данные существенно меняют представления о конфигурации линии раздела между золотом гомогенного и двухфазного строения; по нашим данным эта линия практически перпендикулярна ранее предлагавшимся ее вариантам (Мурзин, Малюгин, 1983; Knight, Leitch, 2001).

В настоящей работе использованы данные по целому ряду месторождений и россыпей золота, в которых формирование структур распада в самородном золоте происходит при различной температуре, что отражается в некотором разбросе точек в составе равновесных фаз (рис. 3). В результате сопоставления и анализа данных, приведенных на рис. 1 и рис. 3, построена фазовая диаграмма Au–Ag–Cu (рис. 4), которая отражает

основные фазовые соотношения при температуре около 100 °С.

Самородное золото гетерогенного строения с закономерно ориентированными срастаниями фаз первично являлось гомогенным Au–Ag–Cu-твердым раствором. Все фазы в структуре распада твердого раствора (Au–Ag–Cu, Au₃Cu и AuCu) также являются твердыми растворами, состав которых определяется составом исходного раствора и температурой отжига (низкотемпературного равновесия). Состав фазы Au₃Cu заключен в довольно широких пределах, содержание Cu в ней составляет 22.9–29.6 ат. % (рис. 4). Минимальное содержание Cu в фазе Au₃Cu установлено в частице золота из Кыввожской россыпи при двухфазном распаде (табл. 1, рис. 26), максимальное – в золоте месторождения Чудное (Онищенко, Кузнецов, 2022) при трехфазном распаде с температурой отжига, как указывалось, около 100 °С. При температуре отжига выше 100 °С фаза Au₃Cu может содержать более 30 ат. % Cu, включая составы близкие к Au₂Cu (Cu 33.3 ат. %), что наблюдается в ряде месторождений (Knight, Leitch, 2001; Рудашевский и др., 2014; Sluzhenikin, Mokhov, 2015). Высокое содержание меди (34.6 ат. %) отмечено в фазе Au₃Cu в частицах золота в терригенных породах на р. Малая Кара (рис. 5).

Линия раздела между золотом гомогенного и гетерогенного строения на диаграмме определяется как содержанием меди, так и серебра. В целом можно ориентироваться на следующие граничные параметры устойчивости самородного золота в гомогенном состоянии при температуре около 100 °С. Самородное золото без серебра остается гомогенным при содержании Cu не более 5.5 мас. %; при содержании Ag 5 мас. % твердый раствор может содержать не более 3.5 мас. % Cu; при содержании Ag 10 мас. % – не более 2.5 мас. % Cu. При содержании меди, превышающем указанные значения, происходит распад твердого раствора с образованием фазы Au₃Cu. При содержании Ag 15–20 мас. % распад твердого раствора происходит при концентрации Cu превышающей 1.5–2.0 мас. %, причем в этом случае медистая фаза будет представлена AuCu.

В богатой медью области диаграммы присутствие серебра в исходном твердом растворе также влияет на структуру распада. Она изменяется от двухфазной (AuCu и Au₃Cu) при отсутствии серебра через трехфазную (Au₃Cu, AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор) до двухфазной (AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор) при повышении содержания серебра. Привлечение литературных данных по изучению структур распада Au–Ag–Cu-твердых растворов на месторождении Золотая Гора (Спиридонов, Плетнев, 2002; Спиридонов и др., 2005; Murzin et al., 2018) позволило уточнить границу между полями двухфазного (AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор) и трехфазного распада (Au₃Cu, AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено существование разрыва смесимости Au–Ag–Cu-твердого раствора в диапазоне между чистым золотом и Au_3Cu , что в сочетании с ранее полученными и литературными данными позволяет полностью определить область существования гомогенного самородного золота (гомогенного Au–Ag–Cu-твердого раствора) при температуре около 100 °С. Во всем диапазоне составов исходного твердого раствора определена граница между полями гомогенного и гетерогенного (двух- и трехфазного) строения золота. Контуры этой области зависят как от содержания меди, так и серебра. С учетом всех имеющихся данных построена полная фазовая диаграмма системы Au–Ag–Cu в богатой золотом области для температуры около 100 °С. В предложенной диаграмме присутствуют поля гомогенного Au–Ag–Cu-твердого раствора, двухфазные поля (Au_3Cu и Au–Ag–Cu-твердый раствор) и (AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор), разделяющиеся трехфазным полем (Au_3Cu , AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор). Фазовая диаграмма позволяет ориентироваться в закономерностях распада твердых растворов в системе Au–Ag–Cu и способствует правильной интерпретации строения самородного золота.

Авторы благодарны Филиппову В. Н., принимавшему деятельное участие в изучении состава самородного золота Полярного и Приполярного Урала.

Исследования выполнены в рамках научной темы Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН: Фундаментальные проблемы минералогии и минералогического образования, минералы как индикаторы петро- и рудогенеза, минералогия рудных районов и месторождений Тимано-Североуральского региона и арктических территорий; регистрационный номер 122040600009-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Глухов Ю. В., Кузнецов С. К., Савельев В. П., Котречко Е. Ю. (2018) Золото из аллювиальных отложений Среднего Киввожа (Вольско-Вымская гряда, Тиман). *Известия Коми НЦ УрО РАН*. (1), 49–59.
- Ефанова Л. И., Юдович Я. Э. (2002) Бонанцевые руды золота на месторождении Нестеровское. В кн. *Геохимия древних толщ Севера Урала*. Сыктывкар: Геопринт, 285–292.
- Кузнецов С. К., Пархачева К. Г., Филиппов В. Н. (2022) Золото из аллювиальных отложений Пуйвинского района (Приполярный Урал). *Вестник геонаук*. (9), 21–30.
DOI: 10.19110/geov.2022.9.3.
- Курнаков Н. С., Жемчужный С. Ф., Заседателев М. М. (1915) Превращения в сплавах золота и меди. *Журнал русского физико-химического общества*. **47**, 871–897.
- Мурзин В. В., Малюгин А. А. (1983) Новые данные о нестабильности природных твердых растворов системы Au–Ag–Cu в области температур менее 350 °С. *ДАН СССР*. **269** (3), 723–724.
- Мурзин В. В., Суставов С. Г. (1989) Твердофазные превращения в природном медистом золоте. *Известия АН СССР. Серия геологическая*. (11), 94–104.
- Некрасов И. Я., Иванов В. В., Ленников А. М., Сапин В. И., Сафронов В. И., Октябрьский Р. А. (2001) Редкие природные многокомпонентные сплавы на основе золота и меди из платиновой россыпи Кондерского щелочно-ультраосновного массива (Юго-Восток Алданского щита, Россия). *Геология рудных месторождений*. **43** (5), 452–464.
- Никулова Н. Ю., Филиппов В. Н., Швецова И. В. (2014a) Первая находка медистого золота в нижнепалеозойских псефитах Севера Урала. *ДАН*. **456** (4), 457–460.
- Никулова Н. Ю., Филиппов В. Н., Швецова И. В. (2014b) Возможные источники рудных минералов в нижнепалеозойских псефитах в верховье реки Малая Кара (Полярный Урал). *Региональная геология и металлогения*. **57**, 80–86.
- Озеров В. С., Озерова Э. Н., Игнатович О. О. (2011) Новые данные по геологии раннепалеозойских метаморфизованных россыпей золота на севере Урала. *Уральский геологический журнал*. (6), 21–28.
- Онищенко С. А., Кузнецов С. К. (2022) Распад твердого раствора в системе Au–Ag–Cu в богатой золотом области. *Геохимия*. **67** (7), 639–654.
DOI: 10.31857/S0016752522060061
- Onishchenko S. A., Kuznetsov S. K. (2022) Exsolution in the Au–Ag–Cu System in a Gold-Rich Area. *Geochem. Int.* **60** (7), 657–671.
DOI: 10.1134/S0016702922060064.
- Онищенко С. А., Кузнецов С. К. (2023) Самородное золото Au–Pd месторождения Чудное (Приполярный Урал, Россия). *Геология и геофизика*. **64** (2), 233–254.
DOI: 10.15372/GiG2022122
- Резникова О. Г., Кузнецов В. С. (2018) Золото-теллур-висмутовая минерализация в различных типах благороднометалльного оруденения железистых кварцитов и межрудных сланцев курской серии. *Вестник Воронеж. гос. ун-та. Серия: Геология*. (2), 107–114.
- Рудашевский Н. С., Рудашевский В. Н., Ниелсен Т. Ф. Д., Шебанов А. Д. (2014) Сплавы и интерметаллиды золота и меди в золото-палладиевых рудах Скаергардского массива (Гренландия). *Записки РМО*. **143** (4), 1–23.
- Сазонов А. М., Романовский А. Э., Гринев О. М., Лаврентьев Ю. Г., Майорова О. Н., Поспелова Л. Н. (1994) Благороднометалльная минерализация Гулинской интрузии (Сибирская платформа). *Геология и геофизика*. **35**(9), 51–65.
- Спиридонов Э. М., Плетнев П. А. (2002) Месторождение медистого золота Золотая Гора (о «золото-родинитовой» формации). М.: Научный мир. 220 с.

- Спиридонов Э. М., Ряховская С. К., Плетнев П. А. (2005) Гидротермальные минералы Au–Cu: парагенезы, условия образования, синтез, твердофазные превращения. *XV Российское совещание по экспер. минералогии*. Сыктывкар, 314–316.
- Федоров П. П., Волков С. Н. (2016) Фазовая диаграмма системы Au–Cu. *Журнал неорганической химии*. **61** (6), 809–812.
DOI: 10.7868/S0044457X16060064
- Хертек Ч. М., Сазонов А. М. (2023) Деформационные и метасоматические преобразования детритового золота при россыпеобразовании. *Руды и металлы*. (4), 74–90.
DOI: 10.47765/0869-5997-2023-10020.
- Chapman R., Mortensen J. K., Murphy R. (2023) Compositional Signatures of Gold from Different Deposit Types in British Columbia, Canada. *Minerals* (13), 1072.
<https://doi.org/10.3390/min13081072>
- Knight J., Leitch C. H. B. (2001) Phase relations in the system Au–Cu–Ag at low temperatures, based on natural assemblages. *Can. Miner.* **39**, 889–905.
- Murzin V. V., Chudnenko K. V., Palyanova G. A., Varlamov D. A., Naumov E. A., Pirajno F. (2018) Physicochemical model for the genesis of Cu–Ag–Au–Hg solid solutions and intermetallics in the rodingites of the Zolotaya Gora gold deposit (Urals, Russia). *Ore Geol. Rev.* **93**, 81–97.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.12.018>
- Okamoto H., Chakrabarti D. J., Laughlin D. E., Massalski T. B. (1987) The Au–Cu (Gold–Copper) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. **8** (5), 454–474.
- Palyanova G. A., Beliaeva T. V., Savelyev D. P., Seryotkin Y. V. (2024) Minerals of the Au–Cu–Ag System in Grains from the Placers of the Olkhovaya-1 River (Eastern Kamchatka, Russia). *Minerals*, (14), 448.
<https://doi.org/10.3390/min14050448>
- Sluzhenikin S. F., Mokhov A. V. (2015) Gold and silver in PGE–Cu–Ni and PGE ores of the Noril'sk deposits, Russia. *Mineralium Deposita*. **50** (4), 465–492.
DOI 10.1007/s00126-014-0543-2
- Voute F., Thebaud N. (2015) Structural, mineralogical and geochemical constraints on the atypical komatiite-hosted Turret deposit in the Agnew–Mt. White district, Western Australia, *Mineralium Deposita*. **50** (6), 697–715.
DOI 10.1007/s00126-014-0566-8

EXSOLUTION IN THE Au–Au₃Cu AREA AND CORRECTION OF THE Au–Ag–Cu PHASE DIAGRAM

S. A. Onishchenko*, K. G. Parkhacheva, Yu. V. Glukhov,
S. K. Kuznetsov, N. Yu. Nikulova, E. M. Tropnikov

*Institute of Geology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Pervomayskaya St., 54, Syktyvkar, 167982 Russia*

**e-mail: mine222@ya.ru*

Received May 30, 2024

Revised July 31, 2024

Accepted August 05, 2024

The phase composition of native gold was studied in an insufficiently studied part of the Au–Ag–Cu system in the range between pure gold and Au₃Cu. In this region, a miscibility gap has been established for the Au–Ag–Cu solid solution, during the decomposition of which the Au–Ag–Cu and Au₃Cu phases are formed. These results, taking into account previously obtained and literature data, made it possible to construct a complete phase diagram of the Au–Ag–Cu system in the gold-rich region for low (about 100 °C) temperature. The diagram highlights the field of a homogeneous Au–Ag–Cu solid solution, two-phase fields (Au₃Cu and Au–Ag–Cu solid solution) and (AuCu and Au–Ag–Cu solid solution), separated by a three-phase field (Au₃Cu, AuCu and Au–Ag–Cu solid solution).

Keywords: native gold, exsolution (decomposition of solid solution), exsolution texture, Au₃Cu phase, AuCu phase, Au–Ag–Cu phase diagram

УДК 550.47:552.578.2.061.32 (571.5)

УГЛЕВОДОРОДЫ-БИОМАРКЕРЫ В АВТОХТОННОМ И МИГРИРОВАВШИХ БИТУМОИДАХ ДОКЕМБРИЯ СКВАЖИНЫ УСТЬ-МАЙСКАЯ-366 (СИБИРСКАЯ ПЛАТФОРМА)

© 2024 г. И. Д. Тимошина

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука РАН,
пр. Академ. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

e-mail: TimosinaID@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию 12.02.2024 г.

После доработки 28.05.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

В рамках проблемы установления биогеохимических особенностей докембрийского нефтематеринского органического вещества (ОВ) и генерированных им нафтидов на детальном современном уровне изучено распределение углеводородов-биомаркеров в образцах скв. Усть-Майская-366 Алдано-Майской впадины Сибирской платформы. С целью корреляции ОВ и оценки влияния миграции на биомаркерные параметры исследованы аллохтонные и смешанные битумоиды (АллБ и СмБ), а также экстрагированные из нераздробленной породы битумоиды открытых пор (БОП) нерюенской, игниканской, кандыкской, усть-кирбинской (рифей) и сарданинской (венд) свит в сравнении с автохтонным битумоидом (АвтБ) нефтематеринского горизонта нерюенской свиты. Насыщенные цикланы и соединения ароматической фракции для этой скважины проанализированы впервые. Нерюенские аргиллиты обогащены ОВ ($C_{орг} > 1\%$), накопленным в глинах (в стеранах $\beta\alpha/(\alpha\alpha + \beta\beta) = 0.5$), пережившим диагенез в восстановительных обстановках без избытка H_2S (в гомогопанах $C_{35}/C_{34} = 0.4$) и термически преобразованным в пределах $МК_2$ - $МК_3^1$ ($T_{max} - 452-465\text{ }^\circ\text{C}$). Максимум в трицикланах C_{19-31} почти во всех изученных образцах приходится на C_{23} , как и в нерюенском АвтБ. Четные гомологи ряда 3,7-диметилалканов, присутствующие в нерюенском АвтБ и в усть-кирбинском СмБ, а также отмечающиеся в следовых количествах в нерюенском и игниканском СмБ и в БОП сарданинской свиты, видимо, рассеиваются при миграции. Во всех битумоидах зафиксированы 12-, 13-монометилалканы, причем особенно обильны в кандыкских БОП – вероятно, эти соединения могут накапливаться в процессе миграции. Мигрировавшие битумоиды отличаются от АвтБ повышением доли стеранов C_{29} – (до $C_{29}/C_{27} > 2$) и отношения nC_{27}/nC_{17} (до > 1). Обнаружена связь с битумоидным коэффициентом: для Pr/Ph , nC_{27}/nC_{17} , $\Sigma nC_i/\Sigma iZoC_i$, C_{29}/C_{27} в стеранах, C_{35}/C_{34} в гомогопанах, отношения гопаны/ трицикланы – эти параметры, вероятно, подвержены миграционным эффектам. Вероятно, рифейские битумоиды имеют своим источником в основном углеродистый нерюенский горизонт, вариации характеристик связаны с катагенезом и миграционными процессами накопления или рассеивания низкомолекулярных подвижных соединений. Битумоиды открытых пор сарданинской свиты отличаются от рифейских. Верхние 2 битумоида незрелые паравтохтонные, остальные, вероятно являются смесью рифейских и вендских битумоидов, на которые повлияло воздействие растворов из находящихся юго-восточнее стратиформных полиметаллических месторождений Сардана (примерно в 35 км) и Перевальное (примерно в 20 км) с орудением в венде.

Ключевые слова: докембрий, Сибирская платформа, битумоиды, углеводороды-биомаркеры, генезис, катагенез, миграция

DOI: 10.31857/S0016752524110052, EDN: IELPXC

ВВЕДЕНИЕ

Решение задачи по прогнозу нефтегазоносности включает корреляцию нефтей в залежах и органического вещества (ОВ) потенциально нефтематеринских отложений. Для большей части месторождений нефтей докембрия и нижнего кембрия Сибирской платформы считаются нефтематеринскими рифейские углеродистые толщи ее обрамления (Конторович и др., 1999). Однако докембрийское ОВ Сибирской платформы и прилегающих

территорий имеет слишком высокую термическую зрелость, поэтому его геохимические характеристики искажены и неприменимы для генетической и катагенетической диагностики и для корреляции с нефтями. В пределах Алдано-Майской впадины на юго-востоке Сибирской платформы докембрийские отложения содержат умеренно преобразованное ОВ, и согласно последним исследованиям на основании изучения геологического строения Алдано-Майской впадины с выделением

нефтегазоносных комплексов, с использованием корреляции разрезов глубоких скважин, с учетом нафтидопроявлений перспективы нефтегазоносности Алдано-Майской впадины оцениваются высоко (Фомин и др., 2022). Геохимическое изучение ОВ докембрия Алдано-Майской впадины ранее проводилось многими учеными (Т. К. Баженова, М. В. Дахнова, Т. М. Парфенова, А. Ф. Сафонов, П. Н. Соболев, О. В. Шиганова, О. Н. Чалая, И. Н. Зуева и др.) с целью оценить перспективы нефтегазоносности региона и в частности докембрийских образований на основании характеристик нефтематеринского ОВ: концентраций $C_{орг}$ и битумоидов, уровня катагенетической преобразованности ОВ, а также следов миграции, нафтидопроявлений. В качестве нефтематеринской рассматривалась в основном обогащенная ОВ малгинская свита, преобразованная в пределах мезокатагенеза. Были обнаружены многочисленные битумопроявления в обнажениях р. Мая. Тем не менее этот труднодоступный район остается слабо изученным методами органической геохимии. Пробуренная в последние годы параметрическая скважина Усть-Майская-366 позволила восполнить недостаток геохимической информации. В недавней работе (Соболев и др., 2017) изучены геолого-геохимические особенности разреза этой скважины, рассмотрены характеристики предположительно нефтематеринского ОВ нерюенской свиты и мигрировавших битумоидов залегающих выше кандыкской и сарданинской свит, в том числе распределение ациклических УВ-биомаркеров, однако в статью не вошли данные по циклическим УВ-биомаркерам и соединениям ароматической фракции, и настоящая работа дополняет эти исследования.

В качестве нефтематеринских в отложениях докембрия Алдано-Майской рассматриваются среднерифейские малгинская и мускельская свиты и верхнерифейская нерюенская свита, но малгинская обогащена ОВ только в южной части Алдано-Майской впадины, а мускельская — в северной (Соболев и др., 2017). Представленная работа охватывает изучение ОВ верхнерифейских майской (нерюенская и игниканской свиты) и уйской (кандыкская и усть-кирбинская свиты) серий, возраст 1100–850 млн лет и 850–650 млн лет соответственно, а также сарданинской свиты венда (юдомская серия, возраст 650–550 млн лет) (Решения..., 1983; Хоментовский, 2005) в разрезе скв. Усть-Майская-366. По составу углеводородов-биомаркеров определены генезис ОВ, особенности его накопления, диагенетическая и катагенетическая преобразованность, влияние миграционных эффектов на состав битумоидов докембрийских толщ района.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Керн нерюенской, игниканской, кандыкской, усть-кирбинской и сарданинской свит скв. Усть-Майская-366, пробуренной в пределах Алдано-Майской впадины на юго-востоке Сибирской платформы, изучен в Лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН. Нерюенская свита (мощность более 315 м), сложена в основном известняками; в нижней части, в интервале 3680–3691 м, судя по темной окраске, известняки обогащены битумом. В верхней части свита имеет горизонт обогащенных ОВ аргиллитов. Нерюенскую свиту перекрывает карбонатная игниканская свита мощностью 300 м, содержащая, судя по темной окраске, твердые битумы в стилолитовых швах в интервале 3208.7–3227.4 м. Выше лежит мощная (1100 м) терригенная кандыкская свита, в которой зафиксированы выпоты нефти в интервалах 3041.6–3052.2 м 3019.2–3026.1 м и 2717.3–2732.7 м. Кандыкскую свиту перекрывает терригенная усть-кирбинская (251 м), на которой несогласно лежат доломиты (участками перекристаллизованные) и мергели с тонкими прослоями аргиллитов вендской сарданинской свиты (289 м), содержащая макробитумы в трещинах и кавернах интервалов 1714–1720.2 м и 1657.9–1670.4 м. Геохимические исследования включали определения концентраций и пиролизных и изотопных характеристик органического углерода ($C_{орг}$), концентраций растворимых в хлороформе битумоидов ($b_{хл}$). Для более детального исследования миграционных эффектов (сравнение характеристик битумоида, содержащего автохтонный компонент, с мигрировавшим битумоидом) из недробленых пород извлекались битумоиды открытых пор и из предварительно раздробленных пород — битумоиды открытых и закрытых пор. В экстрактах проведен анализ группового состава битумоидов, а также состава углеводородов (УВ), в том числе методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и хроматомасс-спектрометрии (ХМС). Все методики являются традиционными в Лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН, их описание дано в работе (Борисова и др., 2019). Анализ ГЖХ метано-нафтенных фракций проводился на газовом хроматографе “Маэстро” (Agilent Technologies 7820A GC System) с пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой HP5 (неподвижная фаза — 5 % дифенил- + 95 % диметилсилоксан, толщина 0.25 мкм), в режиме линейного программирования температуры (от 40 до 290 °С, скорость нагрева 4 °С/мин), газ-носитель — гелий. В качестве растворителя использовался пентан. Ввод проб осуществлялся с помощью автоматического устройства в режиме split (1:4). Температура инжектора и детектора — 290 °С. Идентификацию индивидуальных соединений проводили по типовым ГЖХ-хроматограммам и индексам удерживания. Анализ ХМС

метано-нафтеновых и нафтено-ароматических фракций осуществлялся на системе, включающей газовый хроматограф “Agilent 6890”, высокоэффективный масс-селективный детектор Agilent MSD5972A и компьютерную систему регистрации и обработки информации HPG 1034. Фракции растворяли в пентане. Ввод проб проводился с помощью автоматического устройства AS7673 в режиме split. Анализ проводился с использованием такой же как для ГЖХ капиллярной кварцевой колонки, газ-носитель — гелий. Температурная программа: начало — изотерма при 100 °С длительностью 4 мин с последующим нагревом до 290 °С со скоростью 4 °С/мин и выдержкой при этой температуре 30 мин. Идентификация анализируемых соединений осуществлялась по временам удерживания путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с опубликованными (Peters et al., 2007), а также сопоставлением масс-спектров отдельных компонентов со спектрами из библиотеки Национального института стандартов и технологий (США) NIST-05.

В настоящей работе изучены только мигрировавшие (аллохтонные, смешанные битумоиды и битумоиды открытых пор) в сравнении с автохтонным битумоидом нерюенской свиты, обогащенной ОВ и предположительно являющейся источником всех битумоидов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучена коллекция из 23 образцов рифея и венда скв. Усть-Майская-366. В разрезе по результатам предыдущих исследований (Соболев и др., 2017) выделяется только один прослой потенциально нефтематеринских отложений — в кровле нерюенской свиты ($C_{орг} = 1.26\%$ на породу) (табл. 1). Органическое вещество этих аргиллитов имеет пограничное значение $\delta^{13}C_{орг}$ между аквагенным и террагенным ОВ (Конторович и др., 1986 и др.) — возможно, высокие градации катагенеза привели к обогащению ОВ изотопом ^{13}C (до $\delta^{13}C = -28.2\%$).

На рис. 1 образцы нерюенской свиты (к которым добавлены данные пиролиза по непроэкстрагированным образцам — они не пронумерованы) лежат в области керогена типа II, а 3 образца в области керогена типа III — последнее, как и повышение $\delta^{13}C_{орг}$, объясняется высокой термической преобразованностью.

Ранее на основании данных пиролиза и по составу пластовых газов было сделано заключение о катагенезе на уровне главной зоны нефтеобразования и более жестких преобразованиях (Соболев и др., 2017). На рис. 1 добавленные данные пиролиза по непроэкстрагированным образцам нерюенской свиты лежат в области мезо- и апокатагенеза, причем 3 наиболее преобразованных образца

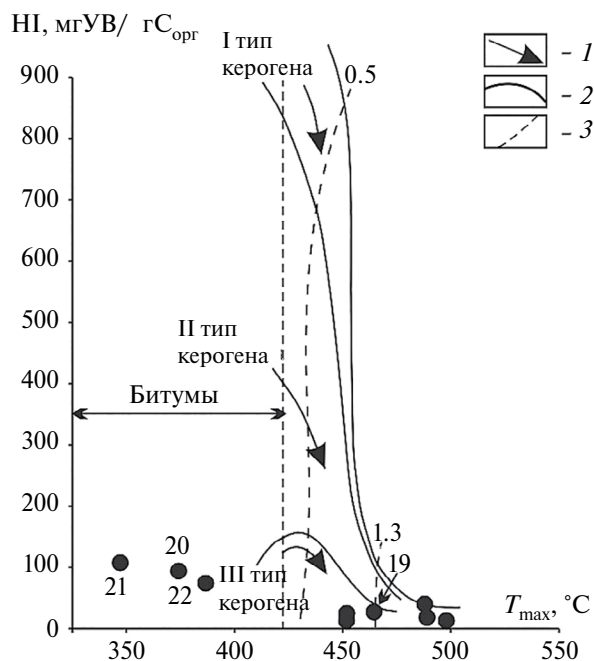


Рис. 1. Пиролитические характеристики органического вещества нерюенской свиты скв. Усть-Майская-366: 1 — направленность изменений величин HI и T_{max} в катагенезе, 2 — линии, ограничивающие максимальные значения водородного индекса для трех типов органического вещества (I — аквагенного озерного, II — аквагенного морского, III — террагенного), 3 — изолинии R^0_{vt} , ограничивающие главную зону нефтеобразования; цифры курсивом соответствуют номерам образцов в табл. 1.

($T_{max} = 488–498\text{ °C}$) имеют низкое содержание $C_{орг}$ (0.05–0.23 %). Судя по данным пиролиза обогащенных $C_{орг}$ (1.16–1.36 %, в среднем 1.26 %) образцов ($T_{max} = 452–465\text{ °C}$), нефтематеринское ОВ рифея в целом преобразовано в пределах $МК_2–МК_3^1$. Три образца находятся в области битумов (присутствие твердых битумов может снизить T_{max}).

Автохтонный битумоид (АвтБ, битумоидный коэффициент $\beta = 0.5\%$) из аргиллитов нерюенской свиты (№ 19 в табл. 1, 2) является аквагенным (максимум в *n*-алканах на C_{18} , близкие концентрации стеранов C_{27} и C_{29} , трициклановый индекс $I_{TC} = 2C_{19-20}/C_{23-26} = 0.8$), докембрийским (содержит 9.4 % 12- и 13-монометилалканов). Материнское ОВ накапливалось в бассейне с глинистым осадком (в стеранах $\beta\alpha/(\alpha\alpha + \beta\beta) = 0.5$, $Ts/Tm = 1.0$), пережило диагенез в восстановительных обстановках без избытка H_2S (в гомопопанах $C_{35}/C_{34} = 0.4$), преобразовано в пределах $МК_2–МК_3^1$, снижение стеранового коэффициента зрелости $K2 = \beta\beta(20S + 20R)/\alpha\alpha 20R$ (Петров, 1994) в стеранах C_{29} (до 2.6), возможно, связано его с инверсией при высоком катагенезе (Brocks et al., 2003 и др.).

Таблица 1. Некоторые характеристики образцов скв. Усть-Майская-366, по которым проведен анализ УВ-биомаркеров

№	Глубина, м	Возраст	Свита	Литология	C _{орг} , %	δ ¹³ C _{орг} , ‰	b _{хл} , %	β, %	Тип битумоида*	Насыщенные УВ	Ароматические УВ	Смолы	Асфальтены
1	1551.20	V	сарданинская	доломит	—	—	0.001	—	БОП	16.4	7.5	76.1	0.0
2	1577.20				—	—	0.001	—	БОП	21.9	1.4	76.7	0.0
3	1659.20				—	—	0.098	—	БОП	57.2	15.1	26.9	0.7
4	1659.40				—	—	0.011	—	БОП	51.9	16.4	30.7	1.0
5	1664.76				—	—	0.012	—	БОП	32.0	19.9	47.0	1.1
6	1717.63			карбонат	—	—	0.218	—	БОП	69.8	13.3	16.4	0.5
7	1988.10	R ₃	усть-кирбин-ская	песчаник	0.06	—	0.004	5.4	СмБ	12.5	2.9	84.6	0.0
8	2723.63				—	—	0.147	—	БОП	76.0	12.5	11.1	0.3
9	2728.02		—		—	0.057	—	БОП	73.6	9.8	16.2	0.4	
10	3015.50		кандыкская	алевро-аргиллит	0.89	—32.0	0.211	17.9	АллБ	67.8	11.4	18.3	2.5
11	3020.66			песчаник	—	—	0.145	—	БОП	77.0	13.2	9.3	0.5
12	3025.59				—	—	0.030	—	БОП	78.7	9.5	11.4	0.4
13	3047.21			алевро-аргиллит	0.40	—30.5	0.088	16.4	АллБ	71.8	9.8	17.0	1.3
14	3048.43			песчаник	0.27	—29.8	0.057	15.8	АллБ	68.9	6.1	21.9	3.1
15	3048.43				—	—	0.009	—	БОП	70.3	7.8	21.9	0.0
16	3050.36				—	—	0.068	—	БОП	78.7	9.5	11.3	0.4
17	3214.3-3215.18			игникан-ская	известняк	—	—	0.004	—	БОП	62.1	10.9	25.2
18	3215.18		0.21			—26.3	0.015	5.4	СмБ	50.5	9.5	31.7	8.3
19	3474.49-3476.49		нерюенская	аргиллит	1.26	—28.2	0.007	0.5	АвтБ	32.4	10.8	51.8	5.1
20	3680-3680.98			известняк	0.05	—	0.005	15.0	АллБ	58.7	4.4	36.3	0.6
21	3682.71				0.07	—	0.011	12.8	АллБ	62.0	6.4	30.2	1.3
22	3685.23	0.05			—	0.006	7.8	СмБ	54.5	1.4	39.9	4.2	
23	3685.23	—			—	0.003	—	БОП	65.9	2.3	31.8	0.0	

*Тип битумоида: АвтБ — автохтонный битумоид (битумоидный коэффициент $\beta < 5 \%$), СмБ — смешанный битумоид ($5 < \beta < 10 \%$), АллБ — аллохтонный битумоид ($\beta > 10 \%$), БОП — битумоид открытых пор, извлеченный из недробленных образцов.

Смешанный битумоид (СмБ, $\beta = 5.4 \%$) усть-кирбинской свиты № 7 и два битумоида открытых пор (БОП) №№ 1, 2 содержат мало УВ (15.4, 23.8 и 23.3 % соответственно), на уровне автохтонных, но при этом не содержат асфальтенов (табл. 1). Возможно, №№ 1, 2 содержат паравтохтонные битумоиды, пережившие сложные миграционные эффекты.

В АвтБ нерюенской свиты № 19 и в СмБ усть-кирбинской свиты № 7 присутствуют в небольших количествах четные гомологи ряда

соединений, ранее идентифицированных как 2-, 7-диметилалканы в вендских аргиллитах Присяня, в ОВ кумахинской и нельканской свит Алдано-Майской впадины (Каширцев и др., 2009, 2017; Парфенова, Суслова, 2019), найденных в малгинской, мельконской и кандыкской свитах и не обнаруженных в ципандинской и игниканской свитах из обнажений р. Мая (Тимошина, Болдушевская, 2020). В дальнейшем при изучении нескольких гомологических рядов диметилалканов все гомологи этого ряда были переопределены как 3-, 7-диметилалканы (Каширцев и др., 2021).

Таблица 2. Характеристики насыщенных УВ-биомаркеров в битумоидах докембрия скв. Усть-Майская-366

№	Ациклические УВ										Циклические УВ								
											стераны			терпаны					
	максимумы		nC ₂₇ / nC ₁₇	CPI	Pт / Ph	Pт/nC ₁₇	Ph / nC ₁₈	ΣnC _i /Σi20C _i	3-, 7-диметилалканы	12-, 13-моно- метилалканы, %	C ₂₉ /C ₂₇	K2	βα/ (αα + ββ)	гопаны C ₂₇₋₃₅ / трипикланы C ₁₉₋₃₁	максимумы		Ts/Tm в гопанах	C ₃₅ /C ₃₄ в гомогопанах	I _{TC}
															н-алканы	изопреноиды			
1	C ₂₃	C ₂₃	8.2	1.1	0.2	0.3	0.4	21.8	следы	6.5	2.3	1.9	0.1	6.6	C ₃₀	C ₂₃	0.4	1.0	0.1
2	C ₂₃	C ₂₀	4.1	1.1	0.3	0.3	0.4	23.5	следы	4.6	2.6	1.7	0.1	6.7	C ₃₀	C ₂₃	0.3	0.9	0.4
3	C ₂₂	C ₂₀	2.6	1.1	0.5	0.5	0.6	12.5	нет	5.6	2.1	4.9	1.2	1.1	C ₃₀	C ₂₁	1.6	0.6	0.5
4	C ₂₃	C ₂₀	2.3	1.0	0.6	0.4	0.5	16.4	нет	4.1	1.8	6.6	1.5	0.7	C ₃₀	C ₂₃	2.4	0.6	0.6
5	C ₁₉	C ₂₀	1.3	1.0	0.4	0.3	0.4	11.7	нет	5.6	2.0	3.8	1.5	1.1	C ₃₀	C ₂₁	2.2	0.6	0.6
6	C ₂₃	C ₂₀	2.3	1.0	0.5	0.2	0.3	23.1	нет	4.1	2.0	4.6	0.6	0.8	C ₃₀	C ₂₁	1.3	0.6	1.0
7	C ₂₃	C ₂₀	1.6	1.2	0.5	0.4	0.4	8.8	есть	10.9	1.0	3.1	0.3	1.4	C ₃₀	C ₂₃	1.0	0.9	0.3
8	C ₂₂	C ₂₅	1.3	1.0	0.5	0.2	0.3	10.4	нет	8.8	1.3	5.0	0.4	0.2	C ₃₀	C ₂₃	8.4	0.6	0.4
9	C ₂₄	C ₂₀	1.5	1.0	0.7	0.3	0.4	9.5	нет	7.8	1.5	6.2	0.4	0.1	C ₃₀	C ₂₃	22.9	1.0	0.3
10	C ₁₇	C ₁₈	0.1	1.1	1.0	0.2	0.2	6.5	нет	7.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	C ₁₇	C ₁₈	0.1	1.0	1.1	0.2	0.2	6.3	нет	6.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	C ₁₇	C ₂₀	0.2	1.1	0.8	0.2	0.3	6.5	нет	8.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	C ₁₇	C ₁₈	0.2	1.0	1.1	0.2	0.2	6.6	нет	10.0	1.0	1.6	0.4	1.4	C ₂₉	C ₂₃	0.7	0.7	0.7
14	C ₁₇	C ₁₈	0.2	1.1	0.9	0.2	0.2	6.5	следы	12.8	0.9	3.3	0.4	1.6	C ₂₉	C ₂₃	3.1	—	0.3
15	C ₁₇	C ₂₀	0.2	1.1	0.9	0.2	0.3	5.4	нет	14.3	1.0	4.2	0.4	2.1	C ₂₉	C ₂₃	2.5	0.8	0.6
16	C ₁₇	C ₂₀	0.3	1.1	0.9	0.3	0.3	5.7	нет	11.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	C ₁₈	C ₂₀	0.4	1.0	0.9	0.2	0.1	16.4	нет	5.3	1.1	3.9	0.4	1.9	C ₃₀	C ₂₃	0.9	0.8	1.0
18	C ₁₈	C ₂₀	0.4	1.0	1.0	0.2	0.1	14.6	следы	5.5	1.1	4.2	0.4	0.7	C ₃₀	C ₂₉	0.5	—	1.1
19	C ₁₈	C ₁₉	0.2	1.1	1.4	0.3	0.2	6.2	есть	9.4	0.8	2.6	0.5	1.6	C ₃₀	C ₂₃	1.0	0.4	0.8
20	C ₂₁	C ₂₅	0.9	1.0	0.9	0.2	0.1	17.4	нет	7.2	1.3	3.6	0.3	3.8	C ₃₀	C ₂₃	0.7	0.8	0.7
21	C ₁₉	C ₂₀	0.5	1.0	0.9	0.1	0.1	14.8	нет	6.5	1.5	3.3	0.2	2.4	C ₃₀	C ₂₃	0.5	0.4	0.9
22	C ₁₉	C ₂₀	0.9	1.0	0.8	0.2	0.2	17.6	следы	6.0	1.9	3.0	0.3	1.2	C ₃₀	C ₂₁	0.6	0.9	1.8
23	C ₂₁	C ₂₅	3.0	1.0	0.4	0.1	0.1	29.7	нет	4.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечания. CPI = $[nC_{23} + 2(nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) + nC_{33}]/2/(nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32})$; $\Sigma nC_i/\Sigma i20C_i$ — отношение суммы всех нормальных алканов к сумме всех изоалканов; K2 = $\beta\beta(20S + 20R)/\alpha\alpha 20R$ в стеранах C₂₉; I_{TC} = $2C_{19-20}/C_{23-26}$ в трипикланах.

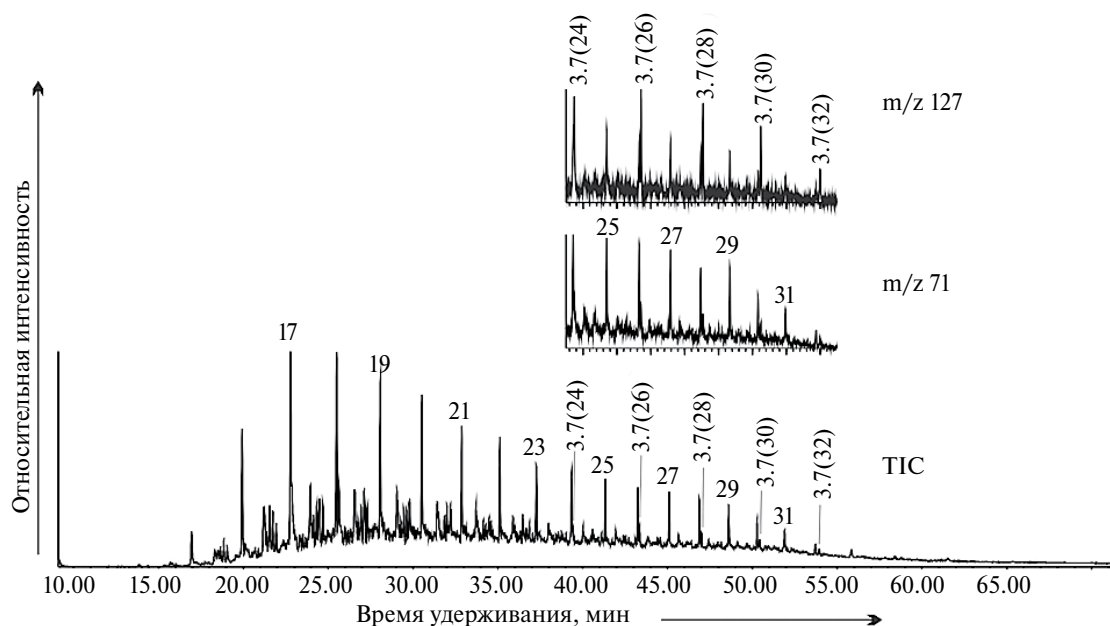


Рис. 2. Хроматограмма по общему ионному току (TIC) и масс-фрагментограммы терпанов по m/z 71 и m/z 127 в автохтонном битумоиде образца № 19 нерюенской свиты (17–31 – пики n -алканов, Pr и Ph – пристан и фитан, 3.7(24)–3.7(32) – пики 3-,7-диметилалканов).

В настоящей работе они отнесены к 3-,7-диметилалканам (рис. 2, табл. 2). Эти соединения отмечаются также в следовых количествах в нерюенском СМБ № 22 и игниканском СМБ № 18, кандыкском аллохтонном битумоиде (АллБ) № 14 и в БОП сарданинской свиты №№ 1, 2. Вероятно, эти соединения теряются в процессе миграции.

Мигрировавшие битумоиды имеют широкий и пестрый разброс параметров УВ-биомаркеров (табл. 2).

Свойственные аквагенному ОВ низкомолекулярные максимумы в n -алканах (Тиссо, Вельте, 1981) сохраняются на C_{17-19} в 12 битумоидах: в игниканских №№ 17, 18, кандыкских №№ 10–16, сарданинском № 5, нерюенских №№ 21, 22; в остальных 10 пробах сдвинуты на C_{21-24} : в БОП нерюенском № 23, кандыкских №№ 8, 9 и сарданинских №№ 1–4, 6, в нерюенском АллБ № 20 и усть-кирбинском СМБ № 7. Максимумы в ациклических изопреноидах сдвинуты на C_{23-25} в БОП – сарданинском № 1, кандыкском № 8, нерюенском № 23, а также в нерюенском АллБ № 20. В 4 кандыкских битумоидах – БОП № 11 и АллБ №№ 10, 13, 14 зафиксирован необычный максимум в ациклических изопреноидах на C_{18} , все эти образцы имеют максимум в n -алканах на C_{17} (табл. 2). Отношение Pr/Ph наиболее высокое в нерюенском АвтБ № 19 (1.4), вероятно, повышено из-за высокой термической преобразованности. В 18 битумоидах преобладает фитан, что характерно для аквагенного ОВ невысоких градаций катагенеза (Тиссо, Вельте,

1981 и др.), а в кандыкских №№ 13–15 и игниканском СМБ № 18 Pr $\approx$ Ph. Отношение $nC_{27}/nC_{17} > 1$, свойственное террагенному и/или биodeградированному ОВ (Тиссо, Вельте, 1981 и др.) отмечается в БОП: в самых верхних по разрезу битумоидах – во всех сарданинских №№ 1–6, 2 верхних кандыкских №№ 8, 9, и самом нижнем нерюенском № 23, а также в усть-кирбинском СМБ № 7.

Во всех изученных битумоидах зафиксированы свойственные докембрийскому ОВ (Петров, 1984 и др.) 12- и 13-монометилалканы в разных концентрациях: на уровне автохтонного – в 4 кандыкских №№ 8–10, 12, в повышенных (10–14 %) – в усть-кирбинском СМБ № 7 и 4 нижних кандыкских №№ 13–16, наиболее низкие (4.1–4.6 %) отмечаются в нескольких БОП – нерюенском № 23 и сарданинских №№ 2, 4, 6. В целом более высокие концентрации 12-, 13-монометилалканов тяготеют к усть-кирбинской, кандыкской свитам и автохтонному нерюенскому битумоиду, пониженные – к сарданинской, игниканской свитам и аллохтонным битумоидам нерюенской свиты. Возможно, они зависят (накапливаются/рассеиваются) от миграции.

В ряду стеранов в мигрировавших битумоидах по сравнению с автохтонным повышена доля C_{29} – до $C_{29}/C_{27} > 2$ в сарданинской свите (табл. 2). Концентрации этилхолестанов нарастают от нерюенского АвтБ № 19 к сарданинским БОП №№ 1–6 (рис. 3). Возможно, рифейские и вендские битумоиды принадлежат к разным обстановкам

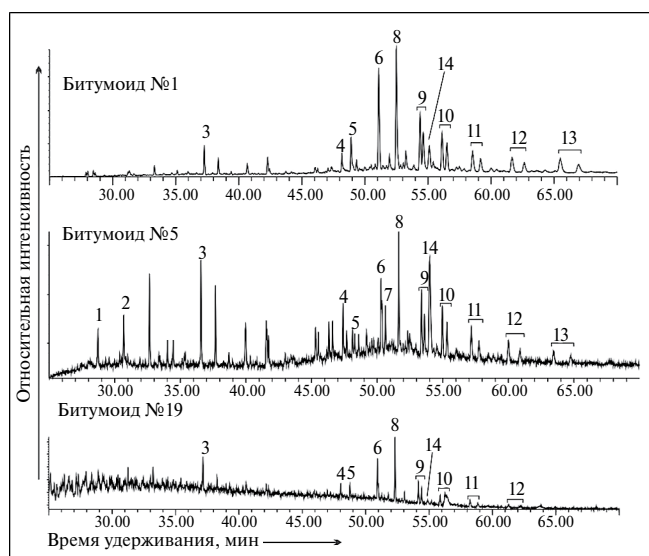


Рис. 4. Масс-фрагментограмма терпанов по m/z 191 в нерюенском автохтонном битумоиде (№ 19) и сарданинских битумоидах открытых пор (№№ 1, 5): 1, 2, 3 — трицикланы C_{19} , C_{20} , C_{23} , 4 и 5 — триснорнеогопан (Ts) и трисноргопан (Tm) C_{27} , 6 — адиантан C_{29} , 7—17 α -диагопан, 8 — гопан C_{30} , 9, 10, 11, 12, 13 — пары гомогопанов C_{31} , C_{32} , C_{33} , C_{34} , C_{35} , 14 — гомогопен (?).

Ранее этот пик был обнаружен в аллохтонных битумоидах из известняков игниканской и кандыкской сопровождался повышением также содержания 17 β ,21 α -норморетана C_{29} (Тимошина, Болдушевская, 2020). Наличие гомогопена при высоких концентрациях моретанов и низких содержаниях 17 α ,21 β -гопанов могут быть признаком контаминации этих битумоидов более молодыми слабозрелыми УВ (Peters et al., 2007). В изученных образцах наблюдаются высокие пики гомогопена в сарданинских битумоидах №№ 3–6, заметные пики в №№ 1, 2, в остальных либо отсутствуют, либо в следовых количествах, как у нерюенского № 19. Однако в образцах настоящей работы, в том числе и в сарданинских, нет высоких концентраций моретанов и низких содержаний 17 α ,21 β -гопанов (рис. 4). В публикациях отмечалась особенность сарданинских руд — наличие непереломленных УВ (Галямов и др., 2020 и др.). В битумоидах №№ 3–6 отмечаются довольно высокие пики 17 α -диагопана C_{30} (рис. 4), который является результатом бактериального вклада в глинистые осадки, откладывавшиеся в окислительных или субокислительных обстановках (Peters et al., 2007), а также может накапливаться при катагенезе, поскольку перегруппированные УВ из серии 17 α -диагопанов термодинамически более стабильны, чем соответствующие УВ из серии 17 α -гопанов (Ким, Родченко, 2016). Следовательно, не исключена связь накопления 17 α -диагопана C_{30} благодаря влиянию гидротермальных металлонесных растворов месторождения Сардана.

Высокие содержания (78–95 %) фенантронов (Ф) и соответственно низкие (2–3 %, иногда 3–8 %) моно- и триароматических стероидов (МАС и ТАС) характерны для террагенного ОВ (Конторович и др., 2004), и такое распределение отмечается в большинстве изученных битумоидов коллекции (все образцы игниканской и кандыкской свит и 4 образца нерюенской свиты из 5) (табл. 3), причем концентрации МАС и ТАС в этих битумоидах в основном даже ниже 2 %, а в 5 битумоидах МАС не обнаружены.

Поскольку террагенного ОВ в докембрии еще не существовало, причиной высоких содержаний фенантронов может быть перераспределение за счет высокой термической преобразованности, в процессе которой фенантроны накапливаются (Конторович и др., 2004), а содержания ароматических стероидов, соответственно, относительно снижается, или, возможно, привнос более молодых террагенных примесей. Характерные для аквагенного ОВ концентрации фенантронов (38–63 %) (Конторович и др., 2004) и соответственно высокие ТАС и МАС имеют только БОП № 23 нерюенской и №№ 4 и 5 сарданинской свиты. Отмечаются также битумоиды со слишком низкими концентрациями фенантронов (4.3–29.0 %) и с высокими и очень высокими концентрациями МАС (до 25.9 %) и ТАС (до 89.8 %) в 3 БОП сарданинской свиты (№№ 1–3) и в СМБ усть-кирбинской свиты (№ 7) (табл. 3). Возможно, причиной являются процессы рассеивания более подвижных компонентов. Миграционные эффекты могут быть причиной появления промежуточного между террагенным и аквагенным распределения в БОП № 6.

Отношение ТАС/МАС (табл. 3) только в 2 образцах соответствует аквагенному ОВ — 2–5 (Конторович и др., 2004), в 12 образцах низкое и соответствует террагенному ОВ (битумоиды нерюенской, игниканской, большинство кандыкских и 1 усть-кирбинский), в 4 битумоидах сарданинской свиты ТАС/МАС очень высокое (>5, до 17.5). Причиной низких значений ТАС/МАС может быть высокий катагенез и миграционные эффекты, причем миграция может быть причиной отклонений в обе стороны. Согласно отношению $TACI = (TASC_{20} + TASC_{21})/TAC$ (табл. 3) большинство битумоидов (14) преобразовано в пределах градаций MK_1^2 – MK_2 (ТАСИ от 0.1 до 0.6), остальные 9 — в пределах MK_2 – MK_3^2 (Peters, Moldowan, 1993).

В случае избытка сероводорода в придонных водах происходит бактериальное внедрение серы в органическое вещество в диагенезе, вследствие чего образуются высокие концентрации дибензотиофенов (Конторович и др., 2004, 2005). Концентрации ДБТ в битумоидах докембрия скв. Усть-Майская-366 (включая нерюенский АвтБ) в основном соответствуют ОВ,

Таблица 3. Характеристики ароматических и серосодержащих соединений в битумоидах докембрия скв. Усть-Майская-366

№	Ф	ДБТ	МАС	ТАС	ТАС/МАС	Ф/ДБТ	ДБТИ	ФИ	ТАСИ	MDR	MPI-1
1	10.6	1.6	25.9	61.9	2.4	6.5	1.6	1.6	0.1	1.9	1.0
2	4.3	0.7	5.1	89.8	17.5	6.1	1.4	1.6	0.1	1.3	0.9
3	27.5	4.9	6.7	60.9	9.1	5.6	1.3	0.5	0.3	10.5	0.5
4	41.1	5.8	7.3	45.8	6.3	7.1	1.5	0.4	0.3	6.4	0.5
5	55.3	12.0	2.8	29.9	10.8	4.6	1.8	0.7	0.1	5.0	0.6
6	66.9	10.4	0.0	22.8	—	6.5	3.1	1.1	0.5	6.4	0.5
7	29.0	11.6	22.8	36.6	1.6	2.5	0.4	0.4	0.3	1.7	0.5
8	89.7	8.0	1.1	1.3	1.2	11.2	2.5	1.5	0.6	12.3	0.9
9	89.1	9.0	0.5	1.4	2.9	9.9	2.2	0.8	0.7	8.8	0.7
10	93.1	6.7	0.0	0.2	—	13.9	1.3	1.1	1.0	16.8	1.0
11	94.1	4.9	0.6	0.5	0.8	19.2	6.3	1.8	1.0	24.1	0.9
12	94.4	4.6	0.3	0.6	1.7	20.4	3.5	1.2	0.7	7.7	0.8
13	92.9	6.6	0.0	0.5	—	14.0	1.1	0.7	0.5	10.1	0.8
14	92.9	5.8	0.9	0.5	0.6	16.0	1.0	0.7	0.6	6.9	0.7
15	89.3	5.4	2.8	2.5	0.9	16.5	2.5	3.4	0.3	5.1	1.0
16	92.4	6.7	0.3	0.5	1.4	13.7	1.8	0.8	0.6	5.1	0.7
17	83.4	15.4	0.5	0.6	1.1	5.4	3.2	1.6	0.8	18.7	1.0
18	83.6	16.1	0.0	0.3	—	5.2	2.3	0.9	1.0	20.3	0.8
19	96.8	2.3	0.0	0.8	—	41.9	0.7	0.9	0.6	8.3	1.1
20	90.7	6.6	1.4	1.4	0.9	13.8	0.8	0.6	0.3	15.6	0.8
21	93.2	5.2	0.7	0.8	1.1	17.8	0.7	0.8	0.5	9.5	0.9
22	86.7	8.2	1.8	3.3	1.8	10.5	0.6	1.8	0.3	11.4	1.3
23	45.6	17.6	13.3	23.5	1.8	2.6	0.9	0.6	0.7	4.1	0.6

Примечания. Ф — фенантроны, ДБТ — дибензотиофены, МАС и ТАС — моно- и триароматические стероиды, ДБТИ = $2 + 3\text{MDBT}/\text{DBT}$ — отношение 2- и 3-метилдибензотиофенов к дибензотиофену, ФИ = $2\text{MP}/\text{P}$ — отношение 2-метилфенантрена к фенантрону, ТАСИ = $(\text{TASC20} + \text{TASC21})/\text{TAC}$ — отношение суммы низкомолекулярных триароматических стероидов в сумме всех триароматических стероидов, MDR = $4\text{MDBT}/\text{IMDBT}$ — отношение 4-метилдибензотиофена к 1-метилдибензотиофену, MPI-1 = $1.5(2\text{MP} + 3\text{MP})/(\text{P} + 1\text{MP} + 9\text{MP})$ — отношение полуторной суммы 2- и 3-метилфенантронов к сумме фенантрена и 1- и 9-метилфенантронов.

пережившему диагенез в морском осадке без сероводородного заражения (табл. 3). Содержания ДБТ повышены (>9 %) в 6 битумоидах с 4 уровней разреза — 3685.23 м (БОП нерюенской свиты), 3214.3–3215.18 м (битумоиды игниканской свиты), 1988.10 м (битумоид усть-кирбинской свиты), 1664.76–1717.63 (битумоиды сарданинской свиты), возможно, время от времени сероводородное заражение возникало. Во всех битумоидах отмечаются высокие концентрации 4MDBT или DBT в дибензотиофенах, что указывает на терригенные нефтематеринские породы (Бушнев, 1999). Отношение ДБТИ = $2 + 3\text{MDBT}/\text{DBT}$ в битумоидах коллекции в основном слишком высокое (>1.0, до 6.3), при этом во всех битумоидах нерюенской свиты и в битумоиде усть-кирбинской свиты ДБТИ < 1.0. Возможно, повышение ДБТИ связано с миграцией. Значения отношения гомологов метилдибензотиофенов MDR = $4\text{MDBT}/\text{IMDBT}$ в изученной коллекции >1 (табл. 3), что указывает на высокий

уровень термического преобразования ОБ и/или привнос террагенных (из более молодых пород) примесей (Schou, Myhr, 1988). Согласно MDR (Radke et al., 1991; Чахмахчев и др., 1995 и др.) 10 битумоидов (5 из сарданинской, 1 из усть-кирбинской, 3 из кандыкской и 1 битумоид из нерюенской свиты) претерпели катагенез в пределах MK_1^1 – MK_2 (MDR — 1.3–6.9), 4 битумоида (2 из нерюенской и 2 из кандыкской свиты) соответствуют MK_2 – MK_3^1 (MDR — 7.7–9.5), 9 битумоидов (2 из нерюенской, 2 из игниканской, 4 из кандыкской и 1 из сарданинской свиты) соответствуют зоне образования конденсата и жирного газа (Виноградова и др., 2001) MK_3^1 – MK_3^2 (MDR — 10.1–24.1) (табл. 3).

Ряд биомаркерных параметров обнаруживает связь с битумоидным коэффициентом β (рис. 5): обратно пропорциональные для $n\text{C}_{27}/n\text{C}_{17}$, $\Sigma n\text{C}_i/\Sigma \text{izoC}_i$, $\text{C}_{29}/\text{C}_{27}$ в стеранах, $\text{C}_{35}/\text{C}_{34}$ в гомогопанах, гопаны $\text{C}_{27-35}/$ трицикланы C_{19-31} (два

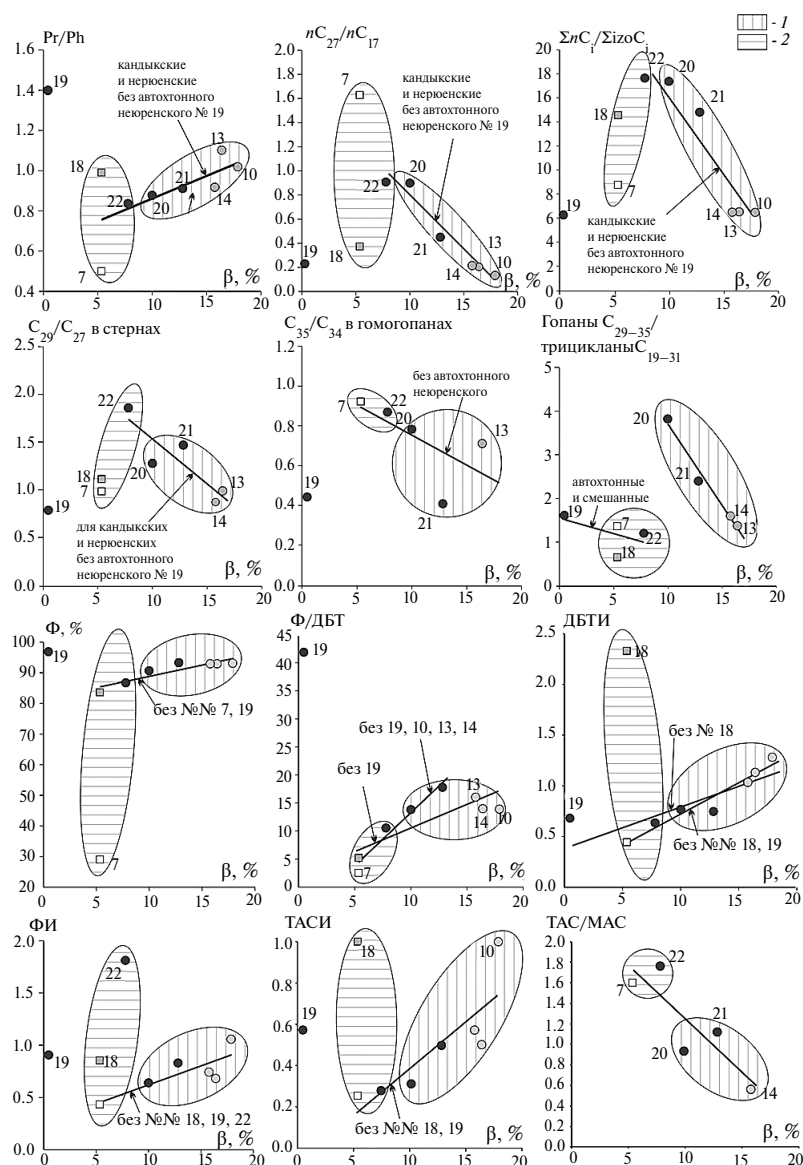


Рис. 5. Зависимость характеристик УВ-биомаркеров (параметры расшифрованы в табл. 2 и 3) от битумоидного коэффициента β в аллохтонных (1) и смешанных (2) битумоидах в сравнении с автохтонным нерюенским № 19 скв. Усть-Майская-366 (остальные условные обозначения на рис. 3).

тренда — для аллохтонных и для остальных), ТАС/МАС, прямо пропорциональные для Pr/Ph, концентраций фенантронов, отношений $\Phi/\text{ДБТ}$, ДБТИ, ТАСИ, ФИ. Почти везде нерюенский АвтБ № 19 и часто игниканский СмБ № 18 и усть-кирбинский СмБ № 7 битумоиды лежат вне тренда. Возможно, игниканский № 18 является паравтохтонным — тогда закономерности можно отнести преимущественно к вторичной миграции. Вероятно, пристан мигрирует лучше, чем фитан, nC_{17} — лучше, чем nC_{27} , изоалканы — лучше, чем n -алканы, C_{27} в стеранах — лучше, чем C_{29} , C_{34} в гомогипанах — лучше, чем C_{35} , трицикланы — лучше, чем гопаны, фенантроны — лучше, чем дибензотиофены,

2 + 3-метилдобензотиофены — лучше, чем дибензотиофен, низкомолекулярные триароматические стероиды — лучше, чем высокомолекулярные, моноароматические стероиды — лучше, чем триароматические. Однако образцов аллохтонных и смешанных битумоидов мало, и эти предположения следует проверить на более обширном материале.

На рис. 6 в корреляции для нескольких зависимых от битумоидного коэффициента β параметров насыщенных УВ включены результаты по битумоидам открытых пор. Видно, что повышение концентраций n -алканов сопровождается повышением их высокомолекулярности и снижением отношения Pr/Ph в изопреноидах.

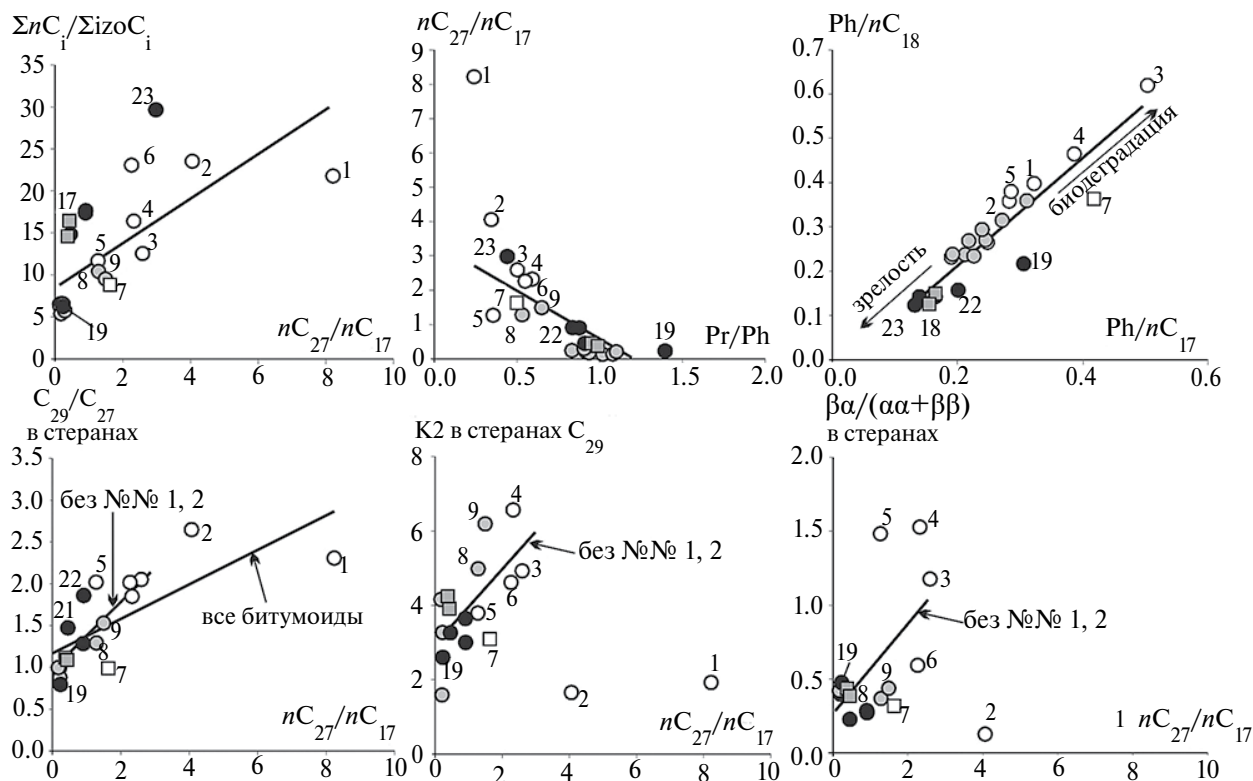


Рис. 6. Взаимосвязь характеристик насыщенных УВ-биомаркеров (табл. 2) в битумоидах скв. Усть-Майская-366 (условные обозначения на рис. 3).

На графике (рис. 6) $Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18}$ от весьма четкого тренда несколько отклоняются нерюенский АвтБ № 19 и усть-кирбинский СМБ № 7; зрелость битумоидов в целом снижается от нерюенской и игниканской свит к сарданинской свите. На других графиках рис. 6 нерюенский АвтБ № 19 и СМБ №№ 7, 18 не отклоняются от тренда, в стороне от тренда лежат сарданинский битумоид № 1 и часто № 2. Для графика $nC_{27}/nC_{17} - C_{29}/C_{27}$ без этих битумоидов тренд меняется на более крутой и отчетливый. По-видимому, сарданинские битумоиды отличаются по происхождению и/или эволюции, а №№ 1, 2 отличаются от всех. В сарданинских произошло накопление стеранов C_{29} , высокомолекулярных n -алканов, повышение концентраций пристана. В них же за исключением №№ 1, 2 повышены отношения $\beta\alpha/(\alpha + \beta)$ в стеранах и коэффициент зрелости K2 в стеранах C_{29} . Это зрелые битумоиды, чье материнское ОВ накапливалось в глинистом осадке, т.е. не во вмещающих отложениях. На всех графиках (кроме $Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18}$) нерюенский АвтБ № 19 и сарданинские битумоиды находятся на противоположных концах тренда. Возможно, тренд сформирован не только катагенезом, но в значительной мере миграционными процессами, ответственными за расщепление подвижных компонентов в проницаемой и не экранированной сарданинской свите. Кроме

того, в нижней части разреза катагенетическая преобразованность может быть высокой и соответствовать области инверсии стерановых коэффициентов зрелости, а в сарданинской свите возможно влияние гидротермальных металлоносных растворов полиметаллических стратиформных месторождений Сардана и Перевальное с оруденением в венде (Галямов и др., 2020 и др.), находящийся юго-восточнее скв. УМ-366, первое примерно в 35 км, второе в 20 км. Сарданинские БОП №№ 1, 2 характеризуются высокими концентрациями высокомолекулярных n -алканов, пристана, стеранов C_{29} , гопанов C_{27-35} , низкими значениями K2 в стеранах C_{29} , $\beta\alpha/(\alpha + \beta)$ в стеранах и Ts/Tm в гопанах — это слабозрелые битумоиды, принадлежащие вмещающей карбонатной толще (паравтохтонные). Все корреляции на рис. 6 (кроме $Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18}$) пропадают, если исключить битумоиды открытых пор, по-видимому, они созданы в значительной мере миграционными эффектами.

Отмечаются корреляции между ароматическими и насыщенными ациклическими параметрами в перемешанных битумоидах и нерюенском АвтБ (рис. 7).

Прямо пропорциональные зависимости концентрации фенантронов (Ф) и обратно пропорциональные зависимости концентраций МАС

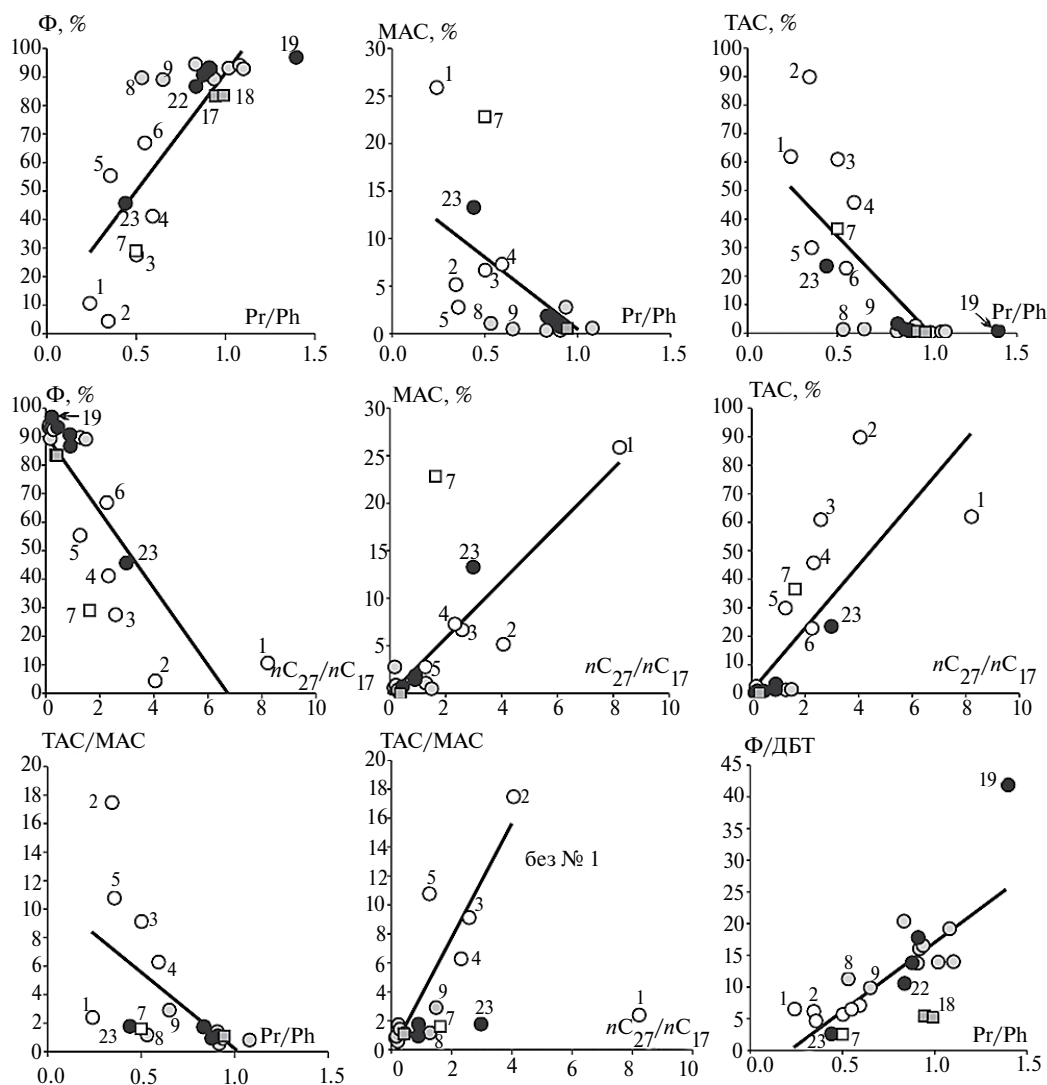


Рис. 7. Взаимосвязь концентраций ароматических соединений (табл. 3) с параметрами насыщенных ациклических углеводородов (табл. 2) в битумоидах рифея и венда скв. Усть-Майская-366 (условные обозначения на рис. 3).

и ТАС от Pr/Ph , видимо, отражают катагенетическую преобразованность, как и зависимости концентраций этих соединений от nC_{27}/nC_{17} . Образцы сардининской и усть-кирбинской свит в основном обогащены ТАС ($>20\%$) и обеднены фенантренами ($<70\%$) (табл. 3, рис. 7). С отношением Pr/Ph коррелируют отношения $\Phi/ДБТ$ (прямо пропорционально) и TAC/MAC (обратно пропорционально), и битумоиды сардининской свиты на графике $Pr/Ph - \Phi/ДБТ$ лежат в области наименьшей преобразованности, а автохтонный битумоид нерюенской — в области наибольшей преобразованности. Битумоид открытых пор нерюенской свиты № 23 обычно расположен близ противоположного конца тренда от АвтБ № 19 и тяготеет к области расположения битумоидов сардининской свиты (№№ 1, 2), претерпевшими рассеивание легких компонентов, вероятно, его состав обусловлен тоже потерей

миграционноспособных форм. Судя по графику $Pr/Ph - TAC/MAC$, коэффициент TAC/MAC с увеличением катагенетической преобразованности уменьшается, что подтверждается и соотношением TAC/MAC и nC_{27}/nC_{17} .

Обнаружена прямо пропорциональная связь между ТАС, а также отношением TAC/MAC и отношением стеранов C_{29}/C_{27} (рис. 8).

Возможно, эта зависимость является генетической, и концентрации ТАС растут параллельно с концентрациями стеранов C_{29} , которые встречаются в обилии в докембрийских образованиях (Петров, 1984, 1994; Конторович и др., 1999). Однако зависимость создают в основном БОП сардининской свиты, не исключено накопление ТАС и стеранов C_{29} за счет миграционных процессов накопления и рассеивания УВ. Эти же причины могут создавать зависимости между концентрациями Φ ,

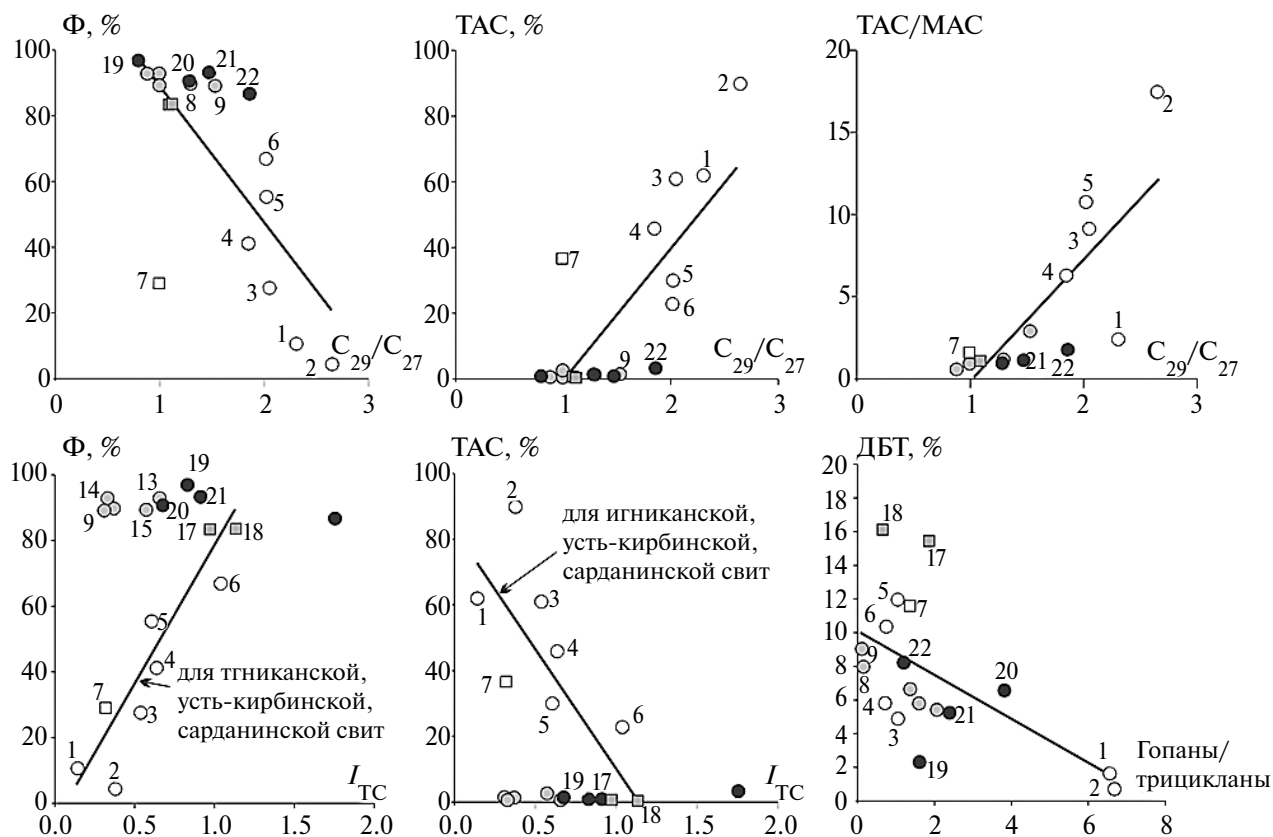


Рис. 8. Взаимосвязь некоторых параметров ароматической фракции (табл. 3) с параметрами насыщенных циклических углеводородов (табл. 2) в битумоидах рифея и венда скв. Усть-Майская-366 (условные обозначения на рис. 3).

ТАС и I_{TC} в трицикланах. Обратная связь концентраций ДБТ и отношения гопанов C_{27-35} к трицикланам C_{19-31} , вероятно, обязана отличию сарданинских слабо зрелых битумоидов №№ 1 и 2.

Коррелируют катагенетические коэффициенты ТАСИ = $(TASC_{20} + TASC_{21})/TAC$, $MDR = 4MDBT/1MDBT$ с отношением Pr/Ph (рис. 9).

Зависимости прямо пропорциональные, однако не наблюдается отчетливой последовательности по разрезу, лишь БОП сарданинской свиты и по ТАСИ, и по MDR лежат в области наименьшей преобразованности. Отношения ТАСИ и MDR в целом имеют отрицательную взаимосвязь с nC_{27}/nC_{17} , видимо отражая катагенез — чем выше термическая преобразованность, тем меньше высокомолекулярных соединений.

Между катагенетическими параметрами ароматической фракции ТАСИ = $(TASC_{20} + TASC_{21})/TAC$ и $MDR = 4MDBT/1MDBT$ отмечается прямая зависимость (рис. 9), а с $MPI-1 = 1.5(2MP + 3MP)/(P + 1MP + 9MP)$ и стерановым коэффициентом зрелости K2 они не коррелируют. Параметры $MPI-1$ и K2 обнаруживают обратную связь, причина не ясна. Битумоиды игниканской и нерюенской

свит могут находиться на стадии инверсии стеранового коэффициента (Brocks et al., 2003 и др.), судя по высоким MDR. Корреляция ТАСИ и MDR с генетическими параметрами насыщенной фракции (рис. 9) отражает, вероятно, катагенез — с ростом термической преобразованности увеличивается трициклановый индекс и уменьшаются концентрации стерана C_{29} по сравнению с C_{27} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В изученном в целом низкоуглеродистом разрезе докембрия скв. Усть-Майская-366 мигрировавшие битумоиды в толще рифея подобны нерюенскому автохтонному битумоиду с глубины 3474 м из обогащенных ОВ аргиллитов ($C_{орг} > 1\%$), которые могут рассматриваться в качестве нефтематеринских, исчерпавших свой нефтегазоматеринский потенциал (градации $МК_2$ - $МК_3^1$ и возможно выше). Этот битумоид аквагенный (распределение ациклических УВ, стеранов, трицикланов). Битумоид содержит характерные для докембрия 12- и 13-монометилалканы, которые присутствуют во всех образцах коллекции в разных количествах. Материнское ОВ накапливалось в глинистом осадке (много диастеранов), пережило диагенез в восстановительных

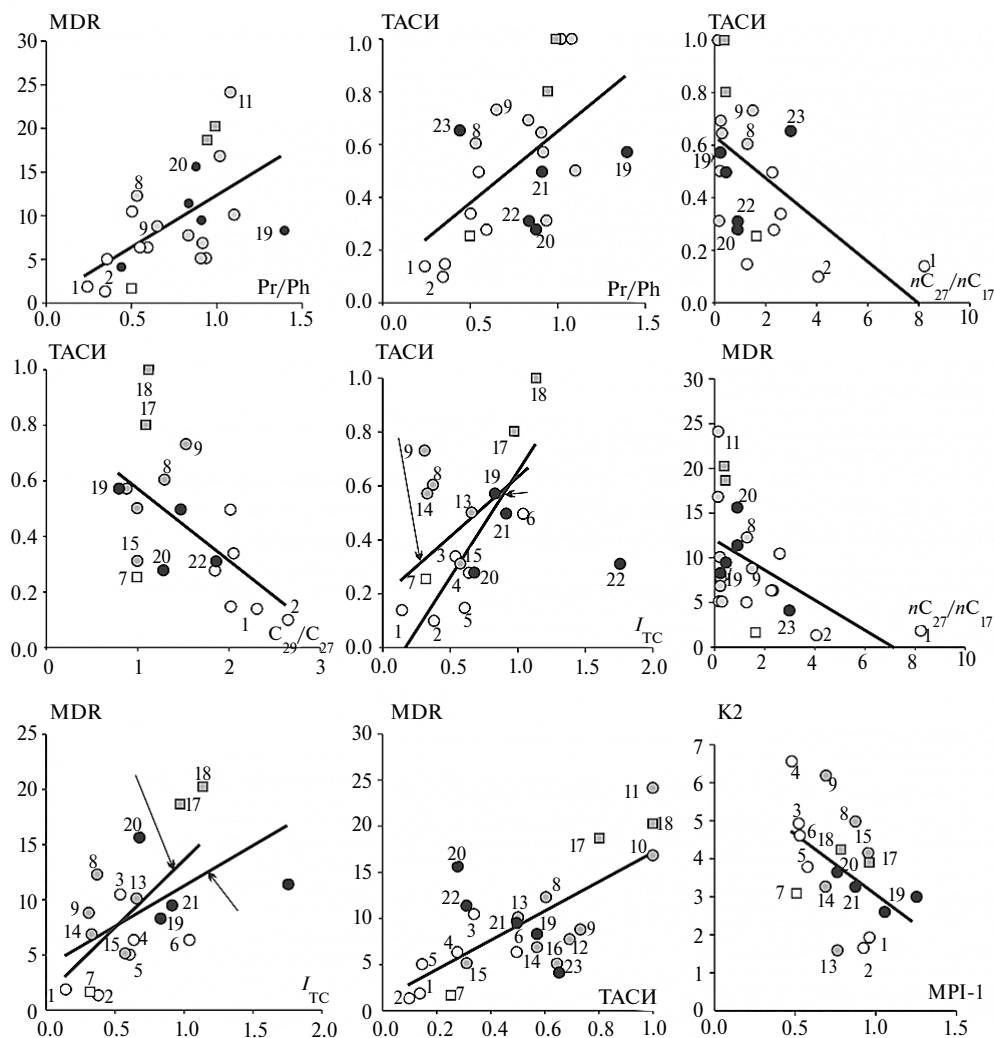


Рис. 9. Корреляция катагенетических параметров ароматической фракции (табл. 3) с параметрами насыщенных углеводородов (табл. 2) в битумоидах рифея и венда скв. Усть-Майская-366 (условные обозначения на рис. 3).

обстановках без сероводородного заражения (распределение гомогпанов). Все изученные в работе битумоиды рифея скв. Усть-Майская-366, вероятно, имеют источником нерюенское ОВ или содержат примеси из нерюенских сланцев.

Отмечено воздействие миграционных эффектов (накопление и рассеивание более низкомолекулярных и подвижных соединений) на ряд характеристик: Pr/Ph , nC_{27}/nC_{17} , $\Sigma nC_i/\Sigma isoC_i$, C_{29}/C_{27} в стеранах, Ts/Tm в гопанах, гопаны C_{27-35} / трицикланы C_{19-31} . Возможно, 12- и 13-монометилалканы способны накапливаться в коллекторах при миграции, а 2- и 3-диметилалканы, наоборот, теряются при миграции. Комбинация результатов процессов накопления и рассеивания подвижных соединений вероятна в 2 битумоидах открытых пор (2723.63–2728.02 м) из песчаников кандыкской свиты, но процесс рассеивания выражен слабее,

ограничился ациклическими УВ, вероятно, за счет лучшего экранирования, накопление огромных концентраций триснорнеогопана возможно также связано с миграционным накоплением, но не исключено и проявление особенной специфики исходного ОВ кандыкской свиты, а также миграции этих битумоидов из погруженных, термически более преобразованных слоев — в них высокзрелые стераны и много трицикланов.

Сардинская свита отличается, вероятно, главным образом благодаря миграционной истории битумоидов из-за различной проницаемости толщи и отсутствия надежной покрывки. В сардинской свите 2 типа битумоидов открытых пор. Два битумоида с глубин 1551.2–1577.2 м из верхних светлых карбонатов являются аквагенными (низкие трициклановые индексы), слабозрелыми (слабо зрелые стераны C_{29} , высокие концентрации

гопанов, низкие концентрации триснорнеогопана) и, вероятно, паравтохтонными (низкие концентрации диастеранов). Высокие концентрации стеранов C_{29} и обогащенность высокомолекулярными n -алканами могут быть их генетической особенностью или результатом эмиграции более подвижных соединений. Остальные сарданинские битумоиды (1659.20–1717.63 м) могут иметь комплексный источник – сарданинский и рифейский. Они сначала могли сформировать обогащенные более подвижными компонентами проявления макробитумов, затем в коллекторе могло происходить рассеивание более миграционноспособных соединений (эмиграция низкомолекулярных ациклических, стеранов C_{27} , трицикланов), причем на процессы накопления и рассеивания могли повлиять низкотемпературные гидротермальные процессы находящихся юго-восточнее Сарданинского и Перевального стратиформных полиметаллических месторождений. Возможно, именно благодаря термическому и транспортному воздействию растворов этого месторождения в битумоидах произошло повышение Pr/Ph, Ts/Tm, зрелости стеранов, концентраций диастеранов, трицикланов и трицикланового индекса, и снижение концентраций высокомолекулярных n -алканов, стеранов C_{29} по сравнению с незрелыми сарданинскими битумоидами. Наличие гомогенов в заметных и даже значительных количествах с параллельным повышением 17α -диагопана C_{30} в сарданинских битумоидах и без снижения концентраций гопанов, возможно, также связано с влиянием гидротермальных растворов месторождения Сардана.

Автор благодарит научного редактора статьи М. Ю. Спасенных и рецензентов за ценные замечания и рекомендации.

Работа выполнена при поддержке проекта ФНИ № FWZZ-2022-0011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисова Л. С., Фурсенко Е. А., Костырева Е. А., Тимошина И. Д. (2019) Комплекс химических и физических методов получения и исследования компонентов органического вещества пород и нефтидов: учебно-методическое пособие. Новосибирск: ИПЦ НГУ, 84 с.
- Бушнев Д. А. (1999) Основы геохимической интерпретации данных по составу и распределению индивидуальных органических соединений в нефтях и осадочных породах. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УРО РАН, 48 с.
- Виноградова Т. Л., Чахмахчев В. А., Агафонова З. Г., Якубсон З. В. (2001) Углеводородные и гетероатомные соединения – показатели термической зрелости органического вещества пород и нефтидов. *Геология нефти и газа*. (6), 49–55.
- Галямов А. Л., Волков А. В., Мурашов К. Ю., Сидорова Н. В., Кузнецова Т. П. (2020) Перспективы выявления месторождений миссисипского типа на Северо-Востоке России. *Литосфера*. **20** (2), 254–270. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-2-254-270>.
- Каширцев В. А., Советов Ю. К., Костырева Е. А., Меленевский В. Н., Кучкина А. Ю. (2009) Новый гомологический ряд молекул-биометок из вендских отложений Бирюсинского Присяня. *Геология и геофизика*. **50** (6), 698–702.
- Каширцев В. А., Долженко К. В., Фомин А. Н., Конторович А. Э., Шевченко Н. П. (2017) Углеводородный состав битумоидов террагенного органического вещества больших глубин (зоны апокатагенеза). *Геология и геофизика*. **58** (6), 869–879. DOI: 10.15372/GiG20170604
- Каширцев В. А., Дзюба О. С., Никитенко Б. Л., Костырева Е. А., Иванова И. К., Шевченко Н. П. (2021) Геохимия высокомолекулярных диметилалканов. *Геология и геофизика*. **62** (8), 1056–1068. DOI: 10.15372/GiG2021108
- Ким Н. С., Родченко А. П. (2016) Гопановые углеводороды в битумоидах мезозойских отложений западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба. *Геология и геофизика*. **57** (4), 758–770. <https://doi.org/10.15372/GiG20160408>
- Конторович А. Э., Бахтуров С. Ф., Башарин А. К., Беляев С. Ю., Бурштейн Л. М., Конторович А. А., Кринин В. А., Ларичев А. И., Ли Году, Меленевский В. Н., Тимошина И. Д., Фрадкин Г. С., Хоменко А. В. (1999) Разновозрастные очаги нефтидообразования и нефтидонакопления на Северо-Азиатском кратоне. *Геология и геофизика*. **40** (11), 1676–1693.
- Конторович А. Э., Верховская Н. А., Тимошина И. Д., Фомичев А. С. (1986) Изотопный состав углерода рассеянного органического вещества и битумоидов и некоторые спорные вопросы теории образования нефти. *Геология и геофизика*. (5), 3–12.
- Конторович А. Э., Тимошина И. Д. (2009). Насыщенные углеводороды-биомаркеры в нефтях и битумонасыщенных породах докембрия Катангской нефтегазоносной области. *Геология нефти и газа*. (1), 90–98.
- Конторович А. Э., Меленевский В. Н., Иванова Е. Н., Фомин А. Н. (2004) Фенантрены, ароматические стераны и дибензтиофены в юрских отложениях Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна и их значение для органической геохимии. *Геология и геофизика*. **5** (7), 873–883.
- Конторович А. Э., Парфенова Т. М., Иванова Е. Н. (2005) Ароматические углеводороды-биомаркеры и дибензтиофены в битумоидах куонамской свиты (северо-восток Сибирской платформы). *ДАН*. **402** (6), 804–806.
- Парфенова Т. М., Суслова Е. А. (2019) Новые сведения о геохимии рассеянного органического вещества пород неопротерозоя на юго-востоке Сибирской платформы. *Новые идеи в геологии нефти и газа: Материалы международной научно-практической конференции*. М.: Перо, 363–367.

- Петров А. А. (1984) Углеводороды нефти. М.: Наука, 264 с.
- Петров Ал.А. (1994) Геохимическая типизация нефтей. *Геохимия*. (6), 876–891.
- Решения Всесоюзного стратиграфического совещания по докембрию, палеозою и четвертичной системе Средней Сибири. (1983) Ч. 1 (Верхний докембрий, нижний палеозой). (Ред. В. Е. Савицкий, В. И. Краснов, В. В. Хоментовский). Новосибирск, 215 с.
- Соболев П. Н., Шиганова О. В., Дыхан С. В., Ахмедова А. Р. (2017) Новые данные о перспективах нефтегазоносности Алдано-Майской впадины. *Геология и геофизика*. **58** (3–4), 643–656.
<https://doi.org/10.15372/GiG20170325>
- Тимошина И. Д., Болдушевская Л. Н. (2020) Геохимия органического вещества неопротерозоя на юго-востоке Сибирской платформы. *Георесурсы*. **22** (4), 41–54.
<https://doi.org/10.18599/grs.2020.4.41-54>
- Тиссо Б., Вельте Д. (1981) Образование и распространение нефти. М.: Мир, 502 с.
- Фомин А. М., Константинова Л. Н., Губин И. А., Моисеев С. А. (2022) Результаты корреляции протерозойско-фанерозойских разрезов глубоких скважин и нефтегазоносные комплексы Алдано-Майской потенциально нефтегазоносной области. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. **17** (3), 1–20.
http://www.ngtp.ru/rub/2022/29_2022.html
- Хоментовский В. В. (2005) Актуальные вопросы стратиграфии неопротерозоя в сибирском гипостратотипе рифея. *Геология и геофизика*. **46** (5), 529–545.
- Чахмахчев А. В., Виноградова Т. Л., Агафонова З. Г., Гордадзе Т. И., Чахмахчев В. А. (1995) Бензотиофены – высокомолекулярные показатели катагенеза углеводородных систем. *Геология нефти и газа*. (7), 32–37.
- Brocks J. J., Buick R., Summons R. E., Logan G. A. (2003) A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochimica & Cosmochimica Acta*. **67** (22), 4321–4335.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00209-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00209-6)
- Fang R., Littke R., Zieger L., Baniasad A., Li M., Schwarzbauer J. (2019) Changes of composition and content of tricyclic terpane, hopane, sterane, and aromatic biomarkers throughout the oil window: A detailed study on maturity parameters of Lower Toarcian Posidonia Shale of the Hils Syncline, NW Germany. *Org. Geochem.* **138** (103928).
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.103928>
- Huang W.-Y., Meinschein W. G. (1979) Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **43** (5), 739–745.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90257-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90257-6)
- Peters K. E., Moldowan J. M. (1993) The biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey: Prentis Hall, Englewood Cliffs, 363 p.
- Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. (2007) The biomarker guide. Cambridge University Press, 1155 p.
- Radke M., Welte D. H., Willsch H. (1991) Distribution of alkylated aromatic hydrocarbons and dibenzothiophenes in rocks of the Upper Rhine Graben. *Chemical Geology*. **93** (3–4), 325–341.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90122-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90122-8)
- Schou L., Myhr M. B. (1988) Sulfur aromatic compounds as maturity parameters. *Org. Geochem.* **13**, 61–66.
[https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90025-3](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90025-3)

BIOMARKER HYDROCARBONS IN AUTOCHTHONOUS AND MIGRATED BITUMENS IN PRECAMBRIAN OF THE UST'-MAYSKAYA-366 WELL (SIBERIAN PLATFORM)

I. D. Timoshina^{a, *}

^a*Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Ak. Koptuyuga Ave. 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

^{*}*e-mail: TimosinaID@ipgg.sbras.ru*

Received February 12, 2024

Revised May 28, 2024

Accepted July 31, 2024

Within the framework of the problem of establishing the biogeochemical features of Precambrian petroleum-derived organic matter (OM) and naphthides generated by it, the distribution of biomarker hydrocarbons in samples from Ust-Mayskaya-366 well of the Aldano-Maya depression of the Siberian platform has been studied at a detailed modern level. In order to correlate OM and assess the effect of migration on biomarker parameters, allochthonous and mixed bitumens (AIB and MB), as well as extracted from the undivided rock open-pore bitumens (OPB) of the Neryuen, Ignikan, Kandyk, Ust-Kirbin (Riphean) and Sardana (Vendian) Formations were studied in comparison with autochthonous bitumen (AutB), of the Neryuen Formation's oil-source-rock horizon in samples from the Ust-Mayskaya-366 well of the Aldan-Maya depression. Saturated cyclanes and aromatic fraction compounds for this well were analyzed for the first time. Neryuen mudstones are enriched with organic matter (TOC > 1%) accumulated in clays (in steranes $\beta\alpha/(\alpha\alpha + \beta\beta)=0.5$), which survived diagenesis in reducing environments without excess H₂S (in homohopanes $C_{35}/C_{34}=0.4$) and thermally transformed within MC2-MC31 ($T_{\max} - 452-465$ °C). The maximum in tricyclanes C_{19-31} in almost all studied samples is C23, as well as in the Neryuen AutB. Even homologues of a number of 3,7-dimethylalkanes present in the Neryuen AutB and Ust-Kirbin MB, as well as those observed in trace amounts in the Neryuen and Ignikan MBs and in the OPBs of the Sardana formation, apparently disperse at migration. 12- and 13-monomethylalkanes are recorded in all bitumens, and they are especially abundant in the Kandyk OPBs – probably these compounds can accumulate during migration. Migrated bitumens differ from AutB by an increase in the proportion of steranes C_{29} (to $C_{29}/nC_{27} > 2$) and the ratio nC_{27}/nC_{17} (to > 1). A relationship with the bitumen coefficient was found for: Pr/Ph, nC_{27}/nC_{17} , $\Sigma nC_i/\Sigma isoC_i$ in acyclic hydrocarbons, C_{29}/C_{27} in steranes, C_{35}/C_{34} in homohopanes, hopane/tricyclane ratios – these parameters are likely subject to migration effects. Probably, the Riphean bitumens have their source mainly in the carbonaceous Neryuen horizon, variations in characteristics are associated with catagenesis and migration processes of accumulation or dispersion of low molecular weight mobile compounds. The OPBs of the Sardana Formation differ from the Riphean ones. The upper 2 bitumens are immature parautochthonous, the rest are probably a mixture of Riphean and Vendian bitumens, which were influenced by the effects of solutions from the located southeast stratiform polymetallic deposits Sardana (about 35 km) and Perevalnoye (about 20 km) with mineralization in the Vendian.

Keywords: Precambrian, Siberian platform, bitumens, biomarker hydrocarbons, genesis, catagenesis, migration

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ ИСТОРИЧЕСКОГО РУДНИКА «ГЕРБЕРТЦ» (КАРЕЛИЯ, РОССИЯ): ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ

© 2024 г. Е. С. Сидкина^{а, *}, А. С. Торопов^{а, b, **}, А. А. Конышев^{а, с, ***}

^аГеологический институт РАН, Пыжевский пер, 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

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

^сИнститут геологии КарНЦ РАН, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

*e-mail: SidkinaES@yandex.ru; **e-mail: torop990@gmail.com; ***e-mail: icelopa@gmail.com

Поступила в редакцию 03.06.2024 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принята к публикации 26.07.2024 г.

Для изучения форм нахождения химических элементов в воде с фокусом на влияние растворенного органического вещества применен комплексный подход, включающий термодинамические расчеты и экспериментальное фракционирование. В качестве объекта исследования выбран затопленный исторический рудник «Гербертц» (Питкярантский район, Карелия). Характерная для выбранного района высокая степень гумификации природных вод в совокупности с уникальной металлогенией пород региона делает выбранный объект подходящим для решения поставленной задачи. Восточный ствол рудника «Гербертц» был опробован до глубины 20 м, что позволило отследить изменения, связанные со сменой окислительно-восстановительных условий. Одной из геохимических особенностей является достаточно высокое содержание микроэлементов, в первую очередь элементов рудной специализации, на фоне низкой величины общей минерализации. Для всех изученных проб природных вод рудника «Гербертц» характерны повышенные концентрации Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, As и W. Экспериментальное фракционирование и термодинамическое моделирование форм нахождения химических элементов позволило выявить ряд металлов, в накоплении которых ОВ играет наибольшую роль. Оба метода продемонстрировали высокое сродство к ОВ U и Th, а также Cu, Ni, Y. Наиболее подвержены трансформации при смене геохимических условий формы металлов (Cd, Fe) с преобладанием электростатических связей и более высокой долей карбоксильных связей.

Ключевые слова: тяжелые металлы, органическое вещество, модель NICA-Donnan, экспериментальные данные, заброшенный рудник, фульвокислоты, гуминовые кислоты

DOI: 10.31857/S0016752524110062, **EDN:** IEKOTR

ВВЕДЕНИЕ

Исторические рудники можно рассматривать как уникальные природно-техногенные площадки для изучения длительного взаимодействия вода–порода в гипергенных условиях. Продолжительное время экспозиции отвалов и застойный гидродинамический режим в затопленных шахтах позволяет оценить последствия разработки рудных полезных ископаемых на окружающую среду спустя многие десятилетия: исследовать гипергенные преобразования пород, оценить роль различных факторов в формировании химического состава природных вод исследуемых объектов. Стоит отметить, что проблема негативного воздействия заброшенных рудников широко распространена как в России, так и за рубежом (Yurkevich et al., 2023; Aykol et al., 2003; Wang et al., 2019).

Поступление природного органического вещества (ОВ) в воды техногенных объектов горнодобывающей отрасли существенно меняет их геохимический облик. Широким спектром методов (Дину, 2018; Дину, Баранов, 2022; Моисеенко, 2017, и др.)

показано, что ОВ по-разному влияет на накопление и поведение различных химических элементов в природных водах. Более того, важную роль в этом процессе играют свойства органических веществ, в свою очередь зависящие от различных факторов, таких, как например, ландшафтно-климатические условия региона. Большой интерес к вопросу (Моисеенко и др., 2021) о влиянии содержания ОВ на поведение токсичных элементов в природных водах отражает актуальность детального изучения данного вопроса. Для Северных регионов характерна высокая степень гумификации природных вод, что в совокупности с уникальной металлогенией, характерной для Северного Приладожья, делает выбранный район подходящим объектом для изучения влияния ОВ на поведение химических элементов в природных водах. Непосредственным объектом для изучения выбран исторический рудник «Гербертц», расположенный в Питкярантском районе республики Карелия. На примере выбранного объекта в данной работе предпринята попытка комплексной оценки влияния органического вещества на формирование химического

состава вод природно-техногенного объекта с застойным гидродинамическим режимом с применением термодинамических расчетов и экспериментального фракционирования форм нахождения элементов.

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Рудник «Гербертц» входит в группу исторических техногенных объектов Дороги горных промыслов (Шипцов и др., 2014), протянувшейся от г. Петрозаводска на Онежском озере через территорию Северного Приладожья к Куопио на территории Финляндии. Объект исследования относится к так называемому «Новому рудному полю», расположенному в 1.5–2 км от г. Питкяранта (рис. 1). На «Новом рудном поле» разрабатывались рудники «Гербертц I», «Гербертц II» и «Валкеалампи», последний в настоящее время обрушен и поэтому недоступен для опробования. Рудник «Гербертц I» — один из наиболее хорошо сохранившихся объектов, имеет статус памятника историко-культурного наследия Карелии. Отвалы, хорошо сохранившиеся на территории рудника, привлекают внимание геологов своим минеральным разнообразием. Поскольку «Гербертц I» расположен вблизи г. Питкяранта и легко доступен для посещения, объект пользуется широкой популярностью среди туристов.

Свое название рудник получил от одного из владельцев АО «Ладога» Б. Гербертца. Добыча руды велась на двух объектах «Гербертц-I» и «Гербертц-II» (Trüstedt, 1907; Шипцов и др., 2014). На руднике «Гербертц-I» добыча велась с 1896 по 1903 годы. За это время было извлечено 31300 т магнетитовой руды. На расстоянии 33 м друг от друга было пройдено два вертикальных шахтных ствола глубиной 36 м (Западный) и 57 м (Восточный). Рудное тело мощностью 0.5–1.5 м было вскрыто на

глубине 28 м и 43 м в западном и восточном стволе соответственно. Разработка осуществлялась тремя уровнями штреков, пройденными на глубине 18 м, 25 м и 30 м в обе стороны от Восточного ствола по простиранию рудного тела. Рудник «Гербертц-II» располагается в 550 м к юго-западу от восточного ствола «Гербертц-I». Здесь было добыто 619 т магнетитовой руды в период с 1899 по 1900 годы. Глубина шахтного ствола составила 25 м.

С 1897 г. по канатной дороге руда с рудников «Нового рудного поля» доставлялась на обогатительную фабрику «Ристиоя» южнее г. Питкяранта.

В настоящее время все шахты рудников «Гербертц» затоплены. Над укрепленной частью стволов имеются воронки обрушения, происходит сползание рыхлого грунта. В стволах «Гербертц-I» вода стоит на уровне пятого от поверхности сохранившегося венца. Верхние венцы шахты рудника «Гербертц-II» с западной стороны разрушены массой оползающего грунта. Тем не менее воды шахт доступны для опробования, которое было проведено в 2021–2023 годах коллективом авторов.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

Рассматриваемая территория расположена в Раахе-Ладожской зоне — зоне сочленения Карельского кратона и Сфекофеннского орогена. На участке работ наиболее древними образованиями являются купола (AR_2-PR_1), представленные, главным образом, гнейсо-гранитами. Эти купола обрамляют породы Сортавальской серии (PR_1), представленные метавулканогенноосадочными породами: мраморы с развивающимися по ним пироксеновыми и гранатовыми скарнами, амфиболиты, графитсодержащие

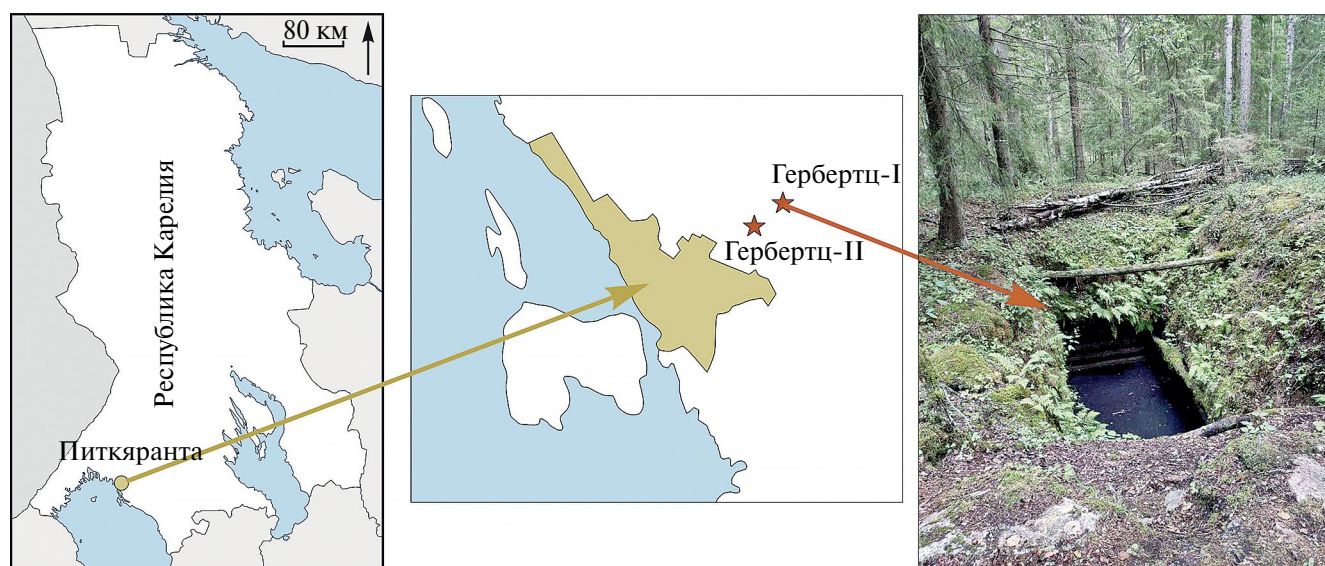


Рис. 1. Схема расположения объекта исследований и фото восточного ствола исторического рудника «Гербертц I» (построено с использованием https://d-maps.com/carte.php?num_car=67018&lang=ru).

кварц-полевошпат-биотитовые сланцы. Выше по разрезу расположены слюдястые сланцы Питкярантской свиты. В результате орогенеза возрастом 1.8 млрд лет гнейсогранитные купола испытали ремобилизацию, и обрамляющие их породы приобрели сопряженные с ними формы залегания.

В мезопротерозое, 1547–1530 млн лет назад (Neymark et al., 1994; Amelin et al., 1997) в данные метаморфические породы внедрились граниты Салминского анортозит-рапакивигранитного комплекса (АРГК). По данным (Духовский и др., 1994) кровля гранитов в районе «Нового рудного поля» находится на глубине первых сотен метров. Однако, по данным (Trüstedt, 1907) рудником «Гербертц II» была вскрыта апофиза грейзенизированных гранитов. Именно с внедрением гранитов Салминского АРГК многие исследователи связывают образование скарнов и апоскарновых грейзенов с Sn-Fe-полиметаллической минерализацией (Ларин, 2011).

«Новое рудное поле» расположено в юго-восточном обрамлении Питкярантского (Койринойско-Питкярантского) гнейсо-гранитного купола.

Все исторические рудные объекты Питкярантского района приурочены к скарнированным мраморам Сортавальской серии, оконтуривающим гнейсо-гранитные купола. Сортавальская серия, в данном районе состоит из двух богатых карбонатами слоев, между которыми располагается толща метаамфиболитов: нижним и верхнем. Рудник «Гербертц I» располагается в верхнем карбонатном горизонте, а «Гербертц II» — в нижнем (рис. 2).

На территории изучаемых объектов нет коренных обнажений, поскольку они перекрыты толщей рыхлых отложений четвертичного возраста. Судить о минералого-петрографическом составе пород рудника возможно только по доступному для наблюдения материалу отвалов. Определение минерального состава отвалных пород было проведено для интерпретации связи содержания компонентов в водах с их изначальными источниками в породе.

ПРОБООТБОР И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробоотбор природных вод из шахтных стволов рудника «Гербертц» произведен коллективом

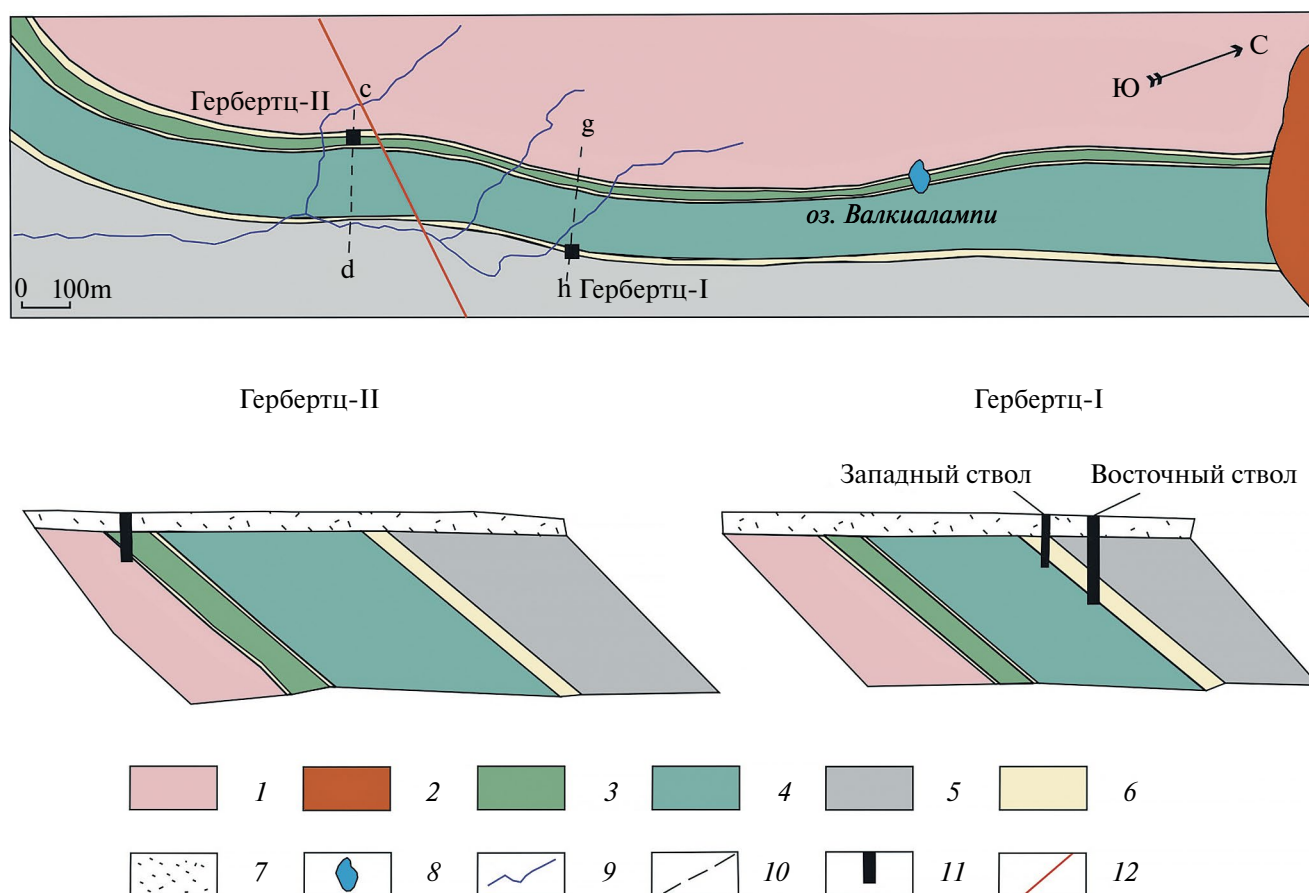


Рис. 2. Геологическая карта района рудника «Гербертц» и разрезами по ней (на основе Trüstedt, 1907) с изменениями авторов. 1 – гранито-гнейсы, 2 – граниты, 3 – актинолитовые сланцы, 4 – амфиболитовые сланцы, 5 – слюдястые сланцы, 6 – скарны, развитые по мраморам, 7 – рыхлые отложения, 8 – озеро, 9 – реки, 10 – линии разрывов, 11 – шахтные стволы, 12 – разрывные нарушения.

авторов в ходе полевых работ 2021, 2022 и 2023 гг. Всего было отобрано 9 проб воды: П1 и П2 – с глубины 2 м и с поверхности из восточного ствола «Гербертц-I» в 2021 году, 22–01 и 22–02 отобраны из шахты «Гербертц-I» (западный ствол) с глубин 0.5 и 3 м соответственно, 22–03 – из шахты «Гербертц-II» в 2022 году, 23–61–23–64 из восточного ствола «Гербертц-I» с глубин 0.2, 5, 10 и 20 м в 2023 году. Пробоотбор с глубины осуществлялся при помощи батометра. Также во время проведения полевых работ отобрана коллекция характерных разноминерализованных пород, представленных в отвалах.

При пробоотборе анализировались показатели pH, Eh, электропроводность (HM Digital), содержание растворенного кислорода (оксиметр WaterLiner WDO-64) и температура воды на разных глубинах. В 2023 году произведен замер температуры и электропроводности воды в восточном стволе рудника «Гербертц I» до глубины 20 м с использованием логгера Solinst 3001. Для элементного анализа, ионной хроматографии пробы фильтровали через нейлоновые мембраны с размером пор 0.45 мкм в чистые пробирки типа Фалькон объемом 15 мл.

Для анализа компонентов карбонатной системы и определения органического вещества пробы отобраны в бутылки объемом 300 мл, предварительно трижды промытые исследуемой водой.

В пробах полевых сезонов 2021 и 2022 годов содержания Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, S определяли методом AES-ICP с помощью плазменного спектрометра iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific) (аналитик Громяк И. Н.), содержания микроэлементов – методом MS-ICP на квадрупольном масс-спектрометре X-series 2 (Thermo Scientific) (аналитик Догадкин Д. Н.), анионный состав определен методом ионной хроматографии (Dionex ICS-6000) (аналитик Долгонос А. А.). В пробах 2023 года ионный состав определен с применением метода капиллярного электрофореза на приборе «Капель-205» (аналитик Колотыгина В. Н.), AES-ICP и MS-ICP в пробах 2023 года – Карандашев В. К. Содержание HCO_3^- определено методом потенциометрического титрования с использованием высокоточного анализатора Эксперт-001 (ООО Эконикс-Эксперт) в соответствии с ГОСТ 31957–2012 (аналитик Торопов А. С.). Содержание растворенного $\text{C}_{\text{орг}}$ определяли методом окисления с дихроматом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и спектрофотометрическим окончанием на приборе Shimadzu UV-1900i. Для калибровки и пересчета результатов на органический углерод использовали стандарты глюкозы и щавелевой кислоты. Соотношение фульво- и гуминовых кислот (FA и HA) определяли после преконцентрирования на смоле XAD-8 и разделения элюата при pH = 2 и последующим анализом $\text{C}_{\text{орг}}$ (Коньшев и др., 2021).

Для оценки степени концентрирования химических элементов в изучаемых водах был рассчитан коэффициент K_x , предложенный А. И. Перельманом (1982):

$$K_x = (m_x \times 100) / (a \times n_x), \quad (1)$$

где m_x – содержание химического элемента x в воде (мг/л); a – сумма минеральных веществ, растворенных в воде (мг/л); n_x – содержание элемента x в породе (%). За состав пород приняты средние содержания химических элементов в верхней части континентальной коры (Григорьев, 2009).

Методика оценки величины тетрад-эффекта, основана на оценке отклонения измеренных концентраций РЗЭ центральных членов тетрады к величине, рассчитанной при помощи интерполяции по концентрации первого и последнего элемента тетрады (Irber, 1999):

$$T_i = ((C_{2cn} / (C_{1cn}^{2/3} \times C_{4cn}^{1/3})) / (C_{3cn} / (C_{1cn}^{1/3} \times C_{4cn}^{2/3})))^{0.5}, \quad (2)$$

$$TE_{1,3,4} = (T_1 \times T_3 \times T_4)^{1/3}, \quad (3)$$

где T_i – i-я тетрада; C_n – номер элемента в тетраде с 1 по 4-й; C_{cn} – нормированное по хондриту значение концентрации элемента; TE_n – общий тетрад-эффект.

Формы нахождения химических элементов с учетом ОБ в изучаемых водах рассчитаны в программе Visual Minteq с использованием модели NICA-Donnan. В модели подразумевается, что ОБ имеет макромолекулярную природу, то есть содержит несколько заряженных функциональных групп. Модель NICA-Donnan представляет собой комбинацию описания изотермы неидеальной конкурентной адсорбции (NICA) связывания с гетерогенным материалом в сочетании с электростатической подмоделью Donnan, описывающей электростатические взаимодействия между ионами и гуминовым веществом. Распределение ионов между двумя фазами в вышеобозначенных подмоделях регулируется равновесием Donnan. Предполагается, что количество связанного катиона в подмодели NICA находится в равновесии с концентрацией катиона в фазе Donnan. Подробное описание модели Nica-Donnan, а также критическая компиляция экспериментальных данных по связыванию металлов с гуминовыми веществами, используемая в актуальной версии Visual Minteq приведено в (Milne et al., 2003). Стоит отметить, что модель NICA-Donnan подразумевает взаимодействие со стехиометрией образующихся комплексов 1:1. Расчет форм нахождения химических элементов в изучаемых природных водах проведен для проб П1, П2, 22-01, 22-02, 22-03.

Для расчета индексов насыщения (SI) также был использован Visual Minteq. При расчете SI были учтены реакции комплексообразования, в том числе с ОБ, и окислительно-восстановительные реакции для переменновалентных элементов. SI был рассчитан по уравнению (2):

$$SI = \log IAP / K_{sp}, \quad (4)$$

где IAP — произведение активностей ионов, K_{sp} — константа произведения растворимости минерала. Отрицательное значение SI означает, что раствор недонасыщен, положительное значение свидетельствует о насыщении, околонулевое значение предполагает, что раствор находится в равновесии с минералом. Расчет был произведен для всех возможных фаз в рамках системы, состоящей из O, H, C, Cl, S, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Pb, Th, U. Однако, в результатах мы приводим рассчитанные индексы для минералов, относительно которых рассчитано равновесие или близко к нему. Исходный состав растворов задавался в виде ионов (для макрокомпонентов) и элементов (для микроэлементов). В качестве кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий были заданы pH и Eh природных вод согласно полевым измерениям. В расчетах были заданы полевые данные измерения температуры воды. Расчет индексов насыщения проведен для всех имеющихся проб.

Формы нахождения элементов в природных водах изучались экспериментально согласно схеме

на рисунке 3 с использованием последовательного фракционирования гидрофобной части природного ОБ (в основном гуминовой природы), положительно и отрицательно заряженных частиц. Для детального экспериментального исследования связанных с органическим веществом форм нахождения металлов для фракционирования выбраны пробы поверхностной воды шахт — П2 и 22-01. Вода объемом 100–250 мл последовательно пропускалась через картриджи с неполярным сорбентом DAX-8 для удаления гуминовой части природного ОБ, затем через катионообменную смолу DOWEX 50W-X8 и затем через анионообменную смолу DOWEX 1x8. Смолы и картриджи с сорбентом предварительно подготовлены промывкой и контролем чистоты элюатов в соответствии с протоколом (Guggenberger, 1994). Картридж с неполярным сорбентом предварительно активировался метанолом.

Дополнительно проведена параллельная серия фракционирования при pH равном 2, для оценки доли прочносвязанных с ОБ металлов. Значения pH корректировались растворами HCl и NaOH. Доля форм нахождения в экспериментах оценивалась по разнице концентраций между фракциями и отношением к их общему содержанию во фракции F0. В случае недостоверных отличий между фракциями (только для ионообменных смол), смолы после эксперимента промывались небольшим объемом 10M HNO₃ и в элюате определялось содержание элементов и рассчитывался масс-баланс.

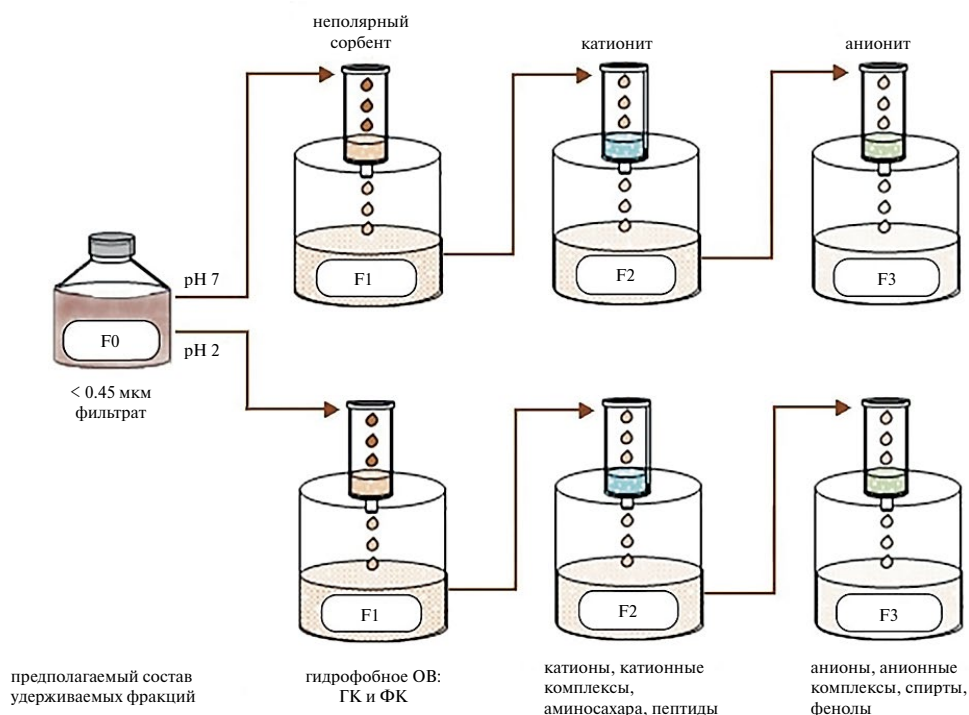


Рис. 3. Схема фракционирования форм нахождения элементов в природных водах.

Сумма фракций с учетом масс-баланса в экспериментах менялась от 87 до 107 %. Использовались реагенты классификации «for ultratrace analysis» и деионизованная вода Milli-Q Millipore (<1 мкг/л по растворенному $C_{орг}$), 18.2 М Ω /см. Масс-спектрометрические измерения растворов после фракционирования проведены на приборе PlasmaQuant MS Elite. Правильность измерений концентраций элементов оценивали методом введено-найденно с использованием растворов High Purity Standards ICP-MS-68 с введением добавки в те же образцы в качестве матрицы в пределах 50–200 % от истинного содержания элементов в пробах. Выход добавки составлял от 89 до 106 %.

Основные характеристики коллоидов установлены методами фотонкорреляционной спектроскопии на приборе Malvern Nano ZS. Концентрация и средний гидродинамический z -диаметр рассчитаны с помощью алгоритма мультимодального анализа методом неотрицательных наименьших квадратов (NNLS) по динамическому рассеянию света с узкополосным He-Ne лазером 633 нм и рассеивании излучения на угол 90° . Дзета-потенциал рассчитан по электрофоретической мобильности с использованием уравнения Гельмгольца-Смолуховского.

Из коллекции отвальных пород были изготовлены препараты для исследования их методами оптической поляризационной и электронно-сканирующей микроскопии. Электронный микроскоп Tescan MIRA 3, на котором производились исследования минерального состава, оснащен энерго-дисперсионным спектрометром X-MAX, позволяющим локально определять состав минеральной фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Минеральный состав пород

Породы в наблюдаемых отвалах рудника «Гербертц» представлены скарнами, развивающимися по мраморам. Всего на объекте можно выделить четыре типа скарнированных пород, между которыми существуют плавные переходы:

1) рудная разность, представленная магнетитом (не менее 80 %), с подчиненным количеством флогопита, а также халькопиритом и реликтами карбонатов;

2) гранат-пироксеновые скарны с меньшим количеством магнетита и большим количеством карбонатов (до 20–30 %), а также с присутствием халькопирита и пирита;

3) то же что и предыдущий тип, только с присутствием видимого флюорита;

4) малоскарнированные мрамора, представленные, главным образом, карбонатами.

Так как процентный минеральный состав извлеченных пород при эксплуатации рудника не

исследовался, а имеющиеся отвалы не дают возможности получить представление об этом, то подобную оценку можно произвести только качественно:

- оксиды: магнетит, недиагностируемые оксиды U, шеелит;
- фосфаты: F-апатит (2–2.7 мас. % F);
- фториды: флюорит;
- карбонаты: доломит (с содержанием до 3 мас. % Mn), кальцит (с содержанием до 0.2 мас. % Fe).
- силикаты: флогопит, минералы группы серпентина, эпидота, хлорита, гранат ряда андрадит-гроссуляр, пироксен (преимущественно диопсид);
- сульфиды: халькопирит, пирит, сфалерит, также по данным (Trüstedt, 1907) галенит.

Стоит также отметить, что по литературным данным, руда объектов «Нового рудного поля» отличалась от рудников «Старого рудного поля» более низким содержанием сульфидов и отсутствием касситерита (Trüstedt, 1907).

Химический состав природных вод

В настоящее время шахтные стволы рудника «Гербертц» затоплены и доступны для опробования. Графическое представление полевых измерений, приведенное на рис. 4, демонстрирует изменение физико-химических параметров изучаемых вод с глубиной. Наблюдаемый диапазон варьирования величины pH составляет от 6.33 до 8.2, и согласно этим данным, рассматриваемые воды можно отнести к разным типам от слабокислых до слабощелочных (рис. 4). Во всех шахтах с глубиной заметно уменьшение Eh от положительных или слабо отрицательных значений (42 – –9 mV), которые характеризуют переходную окислительно-восстановительную обстановку, до –172 mV, что относится к восстановительным условиям среды. Смена окислительно-восстановительных условий с глубиной вероятно в первую очередь связана с уменьшением количества растворенного кислорода, который является главным потенциалзадающим компонентом поверхностных природных вод. При этом количество растворенного кислорода в рассматриваемых водах наиболее контрастно изменяется в поверхностном слое 0–0.5 м, снижаясь постепенно до значений порядка 2 мг/л. Исключением была вода шахты Гербертц II, где растворенный кислород монотонно возрастал от 2.8 до 3.7 в диапазоне глубин 0.5–2.75 м. Наиболее ярко изменения показателей с глубиной демонстрируют измерения 2023 года для восточного ствола шахты Гербертц I, выполненные по профилю до 20 м (рис. 4 б).

Также с глубиной происходит снижение температуры изучаемых вод, которая опускается ниже 5°C на глубине около 4.5 метров и глубже остается

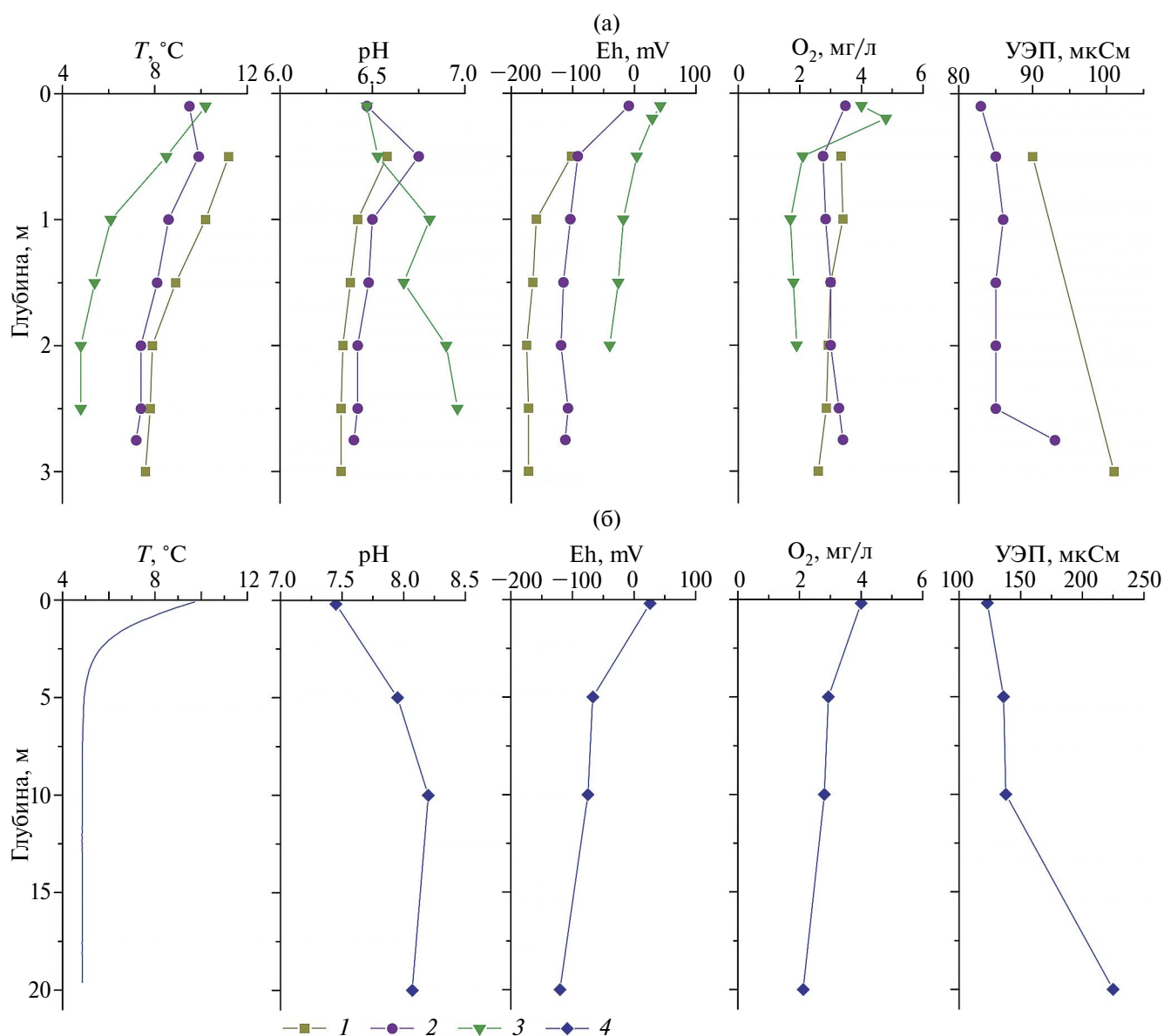


Рис. 4. Изменение физико-химических параметров вод рудника «Гербертц» с глубиной для проб, отобранных в 2021–2022 (а) и 2023 (б) годах. Показаны данные для шахтных стволов: 1 – Гербертц I западный, 2 – Гербертц II, 3 – Гербертц I восточный (2021), 4 – Гербертц I восточный (2023).

постоянной (рис. 4б). Стоит отметить, что подобная ситуация наблюдается также и в других шахтах, в которых удалось провести измерения.

Отмечено увеличение величины общей минерализации воды, что наиболее вероятно связано с более длительным взаимодействием воды с горными породами. По величине общей минерализации все рассматриваемые воды относятся к ультрапресным. При этом в поверхностном слое вода имеет наименьшую минерализацию – в среднем по всем опробованным шахтным стволам 68 мг/л. С глубиной значение минерализации выше: 81 мг/л – среднее значение для глубины 2–3 м и 138 мг/л – для 20 м.

По химическому типу воды относятся к гидрокарбонатному кальциево-магниевому типу (рис. 5). В анионном составе во всех изученных пробах резко доминирует гидрокарбонат ион. В катионном составе наблюдается большее разнообразие: преобладает кальций, содержание магния составляет от 20 %-экв/л и выше, а в пробах полевого сезона 2023 года отмечено повышенное содержания натрия (до 30 %-экв/л в пробе, отобранной с глубины 20 м).

В микрокомпонентном составе ярко выделяются химические элементы рудной специализации (Приложение Табл. 1; дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи). В первую очередь – это Fe, Zn и Cu. При

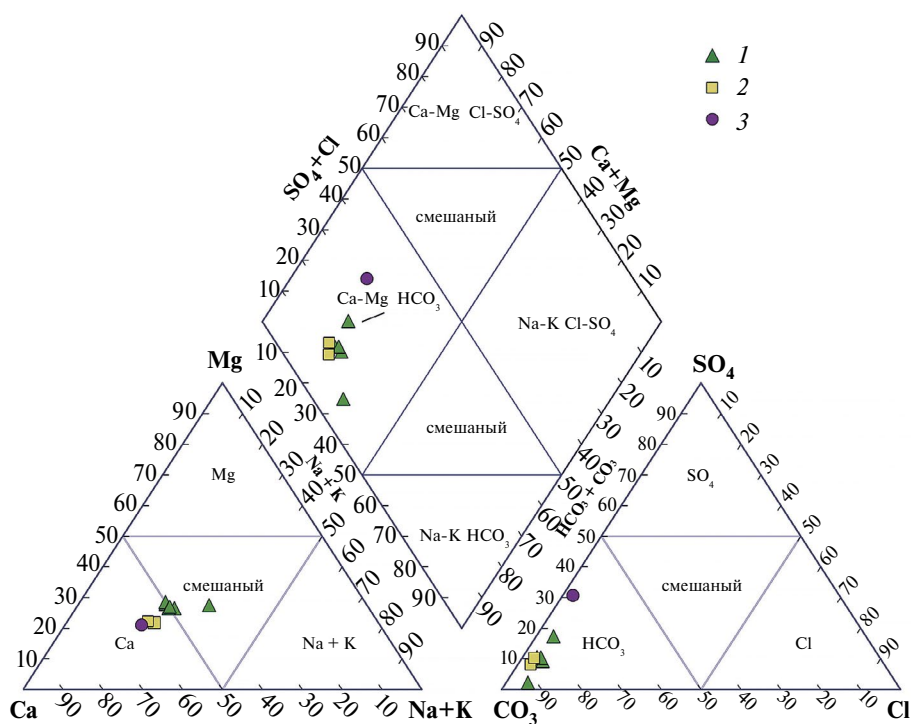


Рис. 5. Диаграмма Пайпера с нанесением данных по природным водам исторического рудника Гербертц. Показаны данные для шахтных стволов: 1 – Гербертц I восточный, 2 – Гербертц I западный, 3 – Гербертц II.

этом содержание Fe в пробах, отобранных на глубине выше, чем в поверхностных, а Zn и Cu наоборот. Наиболее вероятно, что Fe, Zn и Cu поступают в природные воды при окислительном растворении сульфидных минералов (пирит, сфалерит, халькопирит), содержащихся в породах рудника. Некоторое увеличение концентраций также отмечено для Pb, U и Th. Кроме вышеперечисленных химических элементов отмечены превышения значений геохимического фона для Al, V, Cr, Co, As, Rb, Sr и Mo. За значения геохимического фона приняты данные по поверхностным водам Северо-Западного федерального округа России, а также сопредельных территорий Финляндии и Норвегии (Государственная..., 2007). Более подробно микроэлементный состав рассмотрим при помощи коэффициентов концентрирования (рис. 6), поскольку абсолютные концентрации микроэлементов достаточно низкие, а при нормировании можно продемонстрировать выявленные закономерности.

Согласно расчетам, большая часть рассматриваемых элементов в изучаемых природных водах относится к группе элементов среднего концентрирования (Ca, Mg, Na, Li, Mn, Zn, As, Sr, Y, W), несколько меньшая часть (Si, V, Co, Ni, Rb, Ba) – к группе элементов слабого концентрирования. Отдельные элементы в разных пробах относятся к разным группам по степени концентрирования.

К элементам, имеющим сильную степень концентрирования, можно отнести только S (за исключением пробы, отобранной с глубины 20 м). Кроме S в профиле пробы 23–64 выделяются Ti и Co, как элементы с наименьшими значениями K_х и W, имеющий наибольшую величину рассматриваемого показателя. Стоит также отметить, что профиль элементов точки 22–03 отличается от других рассматриваемых вод в точках значений Li, Y, Pb, U и Th. Эта проба была отобрана из шахты «Гербертц-II», находящейся на удалении от рудника «Гербертц-I», и вероятно эти различия связаны с отличиями в составах пород, с которыми происходит взаимодействие. Элементный профиль точки 22–03 указывает на отсутствие дренирования либо его незначительное проявление для пород, обогащенных Li, Pb, Th и U, которые являются источниками данных элементов в воде других стволов изучаемых шахт, либо отсутствие подтока подземных вод с таким элементным профилем. Также отмечается более высокая концентрация сульфат-иона в этой точке. Различие в составе дренируемых пород для групп шахт «Гербертц-I» и шахты «Гербертц-II» по совокупности гидрогеохимических показателей подтверждается отличием формы нормированных спектров РЗЭ и контрастностью европиевой аномалии (рис. 7). Форма отдельных нормированных спектров РЗЭ с разных глубин одной и той же шахты практически идентична,

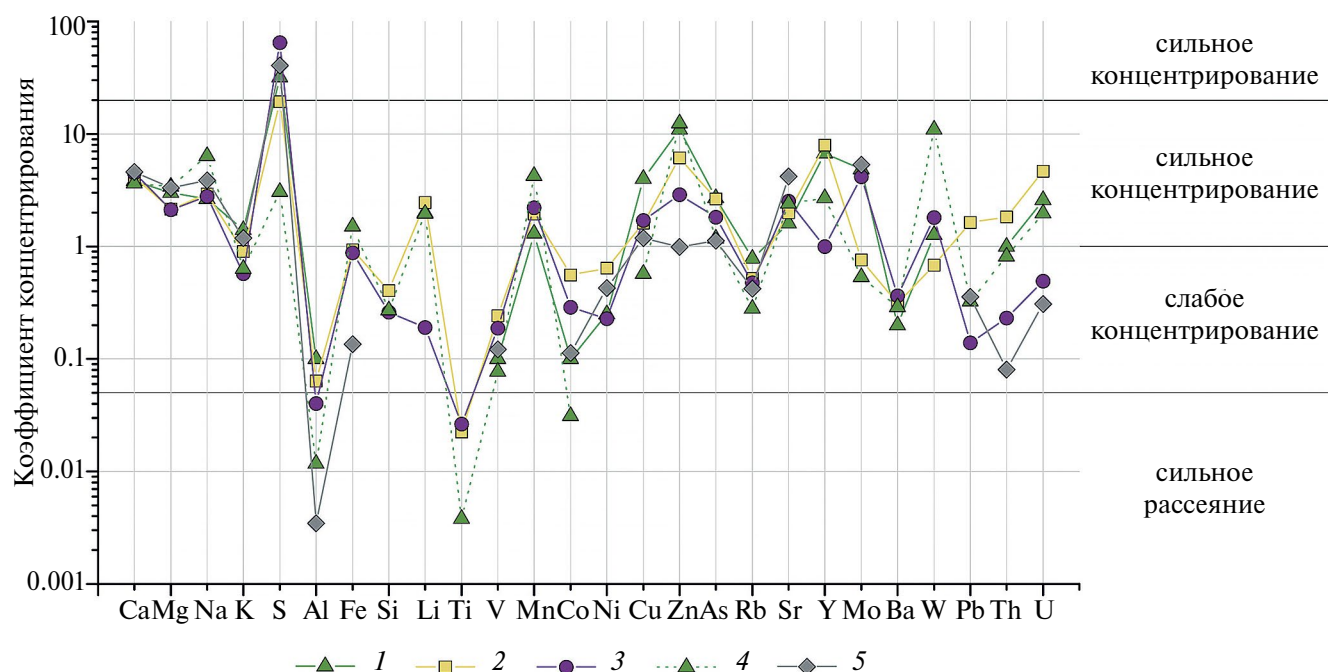


Рис. 6. Коэффициенты концентрирования некоторых элементов в водах исторического рудника «Гербертц». Показаны данные для: 1 – П2, 2 – 22-01, 3 – 22-03, 4 – 23-64, 5 – геохимический фон (Государственная..., 2007).

меняется лишь суммарная концентрация этой группы элементов. Нормированное соотношение La/Lu (наклон спектра) также отличается, изменяясь от 2.6 до 3.8 в пробах, отобранных из группы шахт «Гербертц- I», и составило 7.1 для вод шахты «Гербертц-II».

В рассмотренных на (рис. 7) нормированных на хондрит (McDonough, Sun, 1995) спектрах РЗЭ из отобранных водных проб наблюдается тетрад-эффект W-типа (Irber, 1999). Данный эффект отмечается у водорослей, морской воды и грунтовых вод (Masuda, Ikeuchi, 1979). В виду погрешности метода ICP-MS, рассчитанный по (Irber, 1999) суммарный тетрад-эффект по 1, 3 и 4 тетрадам для W-типа является значимым если $TE_{1,3,4} < 0.9$ (Ясныгина, Рассказов, 2008). Однако, ни одна рассмотренная в данной работе водная проба не попала в эти значения. Поскольку интенсивность проявления данного эффекта в водной среде связана с комплексобразованием (Kawabe, 1992; Kawabe et al., 1999; Kawabe, 1999), а РЗЭ обладают высоким сродством к ОВ (Tang, Johannsson, 2003), тетрад-эффект вероятно будет проявлен сильнее в случае более активного привноса ОВ в воды рудника.

Согласно данным зондирования, электропроводность с глубиной увеличивается, то есть растет величина общей минерализации и достаточно равномерно с ее ростом увеличивается концентрация макро- и микроэлементов. Поэтому коэффициенты концентрирования для проб 2023 года были весьма близки по своим величинам и не приведены на рис. 6.

Величины коэффициентов концентрирования, рассчитанные для фоновых значений (рис. 6), в точках макроэлементов как правило несколько выше величин, рассчитанных для вод рудников, а в точках микроэлементов наоборот ниже. Наиболее хорошо это проявилось для Al, Fe, Zn, U и Th, но также заметно для Co и As. Данное сравнение позволяет подтвердить рудную специализацию изучаемых природных вод. Однако мы не получили

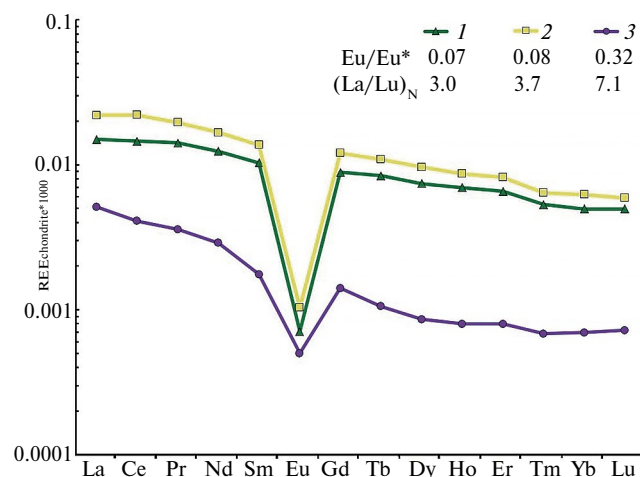


Рис. 7. Распределение РЗЭ в природных водах рудника «Гербертц». Показаны данные для: 1 – Гербертц I восточный (среднее по данным 2021–2023 гг.), 2 – Гербертц I западный (среднее по данным 2022 г.), 3 – Гербертц II (2022 г.).

Таблица 1. Индексы насыщения минералов, рассчитанные для природных вод рудника «Гербертц»

Минерал	Номер пробы								
	22-01	22-02	22-03	П1	П2	23-61	23-62	23-63	23-64
Кальцит	−5.5	−2.5	−2.5	−1.9	−2.3	−0.8	−0.9	−0.6	−0.2
Церуссит	−7.9	−4.3	−6.2	−4.6	−16.0	−4.6	−5.0	−4.8	−4.7
Fe(OH) ₂ (с)	−4.2	−4.7	−4.5	−3.5	−4.7	−1.3	−1.9	−0.8	−0.5
Ферригидрит	−2.7	−6.1	−4.4	−2.5	−2.0	0.4	−0.1	0.9	0.4
Гетит	0.0	−3.0	−1.3	0.7	1.1	3.5	3.0	4.1	3.6
Гематит	2.5	−3.6	−0.3	3.7	4.5	9.4	8.4	10.4	9.5
Лепидокрокит	−0.8	−3.2	−1.6	0.6	0.8	3.4	2.9	4.0	3.5
Маггемит	−5.3	−10.1	−6.9	−2.5	−2.1	3.1	2.1	4.3	3.4
Магнезит	−7.0	−3.6	−3.7	−2.8	−3.4	−1.8	−1.8	−1.5	−1.0
Магнетит	6.3	−1.1	2.5	7.2	7.1	15.2	13.7	16.7	16.1
Родохрозит	−5.2	−2.1	−2.1	−1.3	−2.1	−0.2	−0.3	0.0	0.5
Сидерит	−4.3	−1.2	−1.3	−0.4	−1.6	0.5	0.0	0.8	1.4
Смитсонит	−5.9	−3.1	−3.2	−2.6	−2.4	−0.8	−0.8	−0.5	−0.3
Витерит	−9.0	−5.9	−5.8	−5.5	−5.8	−4.2	−4.2	−4.0	−3.5
Цинкит	−4.5	−6.3	−5.9	−5.4	−5.0	−2.5	−2.4	−2.0	−2.0

такой закономерности для Cu и Ni, что объясняется высокими фоновыми значениями этих элементов, что в свою очередь обусловлено высокими концентрациями этих металлов в природных водах районов комбинатов «Североникель», «Печенганикель», входящих в территорию расчета фона.

Стоит отметить, что накопление химических элементов в природных водах изучаемого объекта является результатом их взаимодействия с породами рудника и контролируется насыщением по отношению к минералам, а также комплексообразования. Эти процессы рассмотрены в разделах ниже.

Индексы насыщения

Среди рассматриваемых минералов наибольший интерес представляют минералы Fe (табл. 1). Гематит и магнетит являются наиболее устойчивыми фазами Fe и рассчитанное для них насыщение обусловлено равновесным подходом, использованным в расчетах. В природе в иных климатических условиях встречаются примеры образования вторичного гематита (Sracek, 2015), очевидно, что в нашем случае вторичными фазами являются гетит, ферригидрит, лепидокрокит. На глубине, где вероятно доля Fe(II) выше, чем на поверхности, вода близка к насыщению с фазой Fe(OH)₂ и насыщена относительно сидерита. Кроме сидерита вода на глубине насыщена относительно родохрозита. В целом стоит отметить, что для карбонатных минералов (кальцит, магнезит, церуссит, смитсонит, витерит) в воде, отобранной с глубины, индексы насыщения выше, чем в поверхностных условиях, что вероятно связано

с более высокими концентрациями металлов и гидрокарбонат-иона на глубине.

Формы нахождения химических элементов в природных водах

Распределение по формам нахождения выбранных химических элементов рассмотрено относительно содержания разных типов органических кислот и типов связей, а также относительно общей концентрации рассматриваемого химического элемента. В модели были рассмотрены два типа связей: фенольная и карбоксильная, а также взаимодействие металлов с гелевой фазой типа Donnan.

Рассматривая формы нахождения отдельных химических элементов, можно выделить несколько групп по формам распределения. К наиболее многочисленной группе относятся химические элементы, доминирующей формой которых является простая ионная форма (85–96 %), а второй по распространенности является органическая форма в фазе Donnan (3–7 %). На другие типы связей с органическим веществом, а также на сульфатные и карбонатные формы приходится около 1 % от общего содержания химического элемента в исследуемых водах. К этой группе относятся Ca, Mg, Mn, Sr, Zn, Ba, Co, Cd (табл. 2). В таблице приведены минимальные и максимальные процентные содержания форм нахождения, рассчитанные относительно концентрации рассматриваемого химического элемента.

Схожее распределение по формам нахождения имеют Ni и Fe(II). Для этих металлов также

Таблица 2. Формы нахождения металлов (в % для каждого элемента) в природных водах рудника «Гербертц»

Ca		Ba		Th	
Ca ²⁺	91–96	Ba ²⁺	91–96	ThFA(phen)	100
CaSO ₄	1–2	BaSO ₄	0–1	U	
CaHCO ₃ ⁺	0–1	BaHCO ₃ ⁺	0–1	UO ₂ HA(phen)	100
CaD	3–7	BaD	3–7	Y	
Mg		Ni		Y ³⁺	16–28
Mg ²⁺	91–96	Ni ²⁺	71–76	YOH ²⁺	0–1
MgCl	0–1	NiSO ₄	0–1	YSO ₄ ⁺	1–5
MgSO ₄	0–1	NiCO ₃	0–1	Y(CO ₃) ₂ [–]	0–2
MgHCO ₃ ⁺	0–1	NiHCO ₃ ⁺	0–3	YCO ₃ ⁺	34–64
MgD	3–7	NiD	4–6	YHCO ₃ ²⁺	2–3
Mn		NiFA(carb)	6–10	YD	16–31
Mn ²⁺	87–94	NiFA(phen)	2–88	Cs	
MnSO ₄	0–1	NiHA(carb)	1–4	Cs ⁺	100
MnHCO ₃ ⁺	1	NiHA(phen)	0–5	Mo	
MnCO ₃	0–1	Fe(II)		MoO ₄ ^{2–}	85–89
MnD	3–7	Fe ²⁺	75–89	MgMoO ₄	5–10
MnFA(carb)	1–3	FeSO ₄	0–2	CaMoO ₄	5–6
Sr		FeHCO ₃ ⁺	0–1	W	
Sr ²⁺	90–93	FeD	3–6	WO ₄ ^{2–}	85–89
SrSO ₄	1–2	FeFA(carb)	7–17	MgWO ₄	5–10
SrHCO ₃	1	FeHA(phen)	0–1	CaWO ₄	5–6
SrD	3–7	Fe(III)		Be	
Co		FeFA(carb)	5–20	Be ²⁺	0–3
Co ²⁺	84–91	FeFA(phen)	1–2	Be(OH) ₂	96–100
CoSO ₄	0–1	FeHA(carb)	1	Ti	
CoHCO ₃ ⁺	2–5	FeHA(phen)	78–94	Ti(OH) ₄	100
CoD	3–7	Pb		Sn	
CoFA(carb)	2–3	Pb ²⁺	0–1	Sn(OH) ₆ ^{2–}	99
CoHA(carb)	0–1	PbFA(carb)	4–8	Al	
Zn		PbFA(phen)	83–93	AlOH ²⁺	1–2
Zn ²⁺	85–93	PbHa(carb)	1–6	Al(OH) ₂ ⁺	2–17
ZnSO ₄	0–2	PbHA(phen)	1–3	Al(OH) ₃	1–18
ZnCO ₃	0–1	Cu		Al(OH) ₄ [–]	2–35
ZnHCO ₃ ⁺	1–2	CuFA(carb)	13–29	Al ₂ (OH) ₂ CO ₃ ²⁺	4–58
ZnD	3–7	CuFA(phen)	49–76	AlFA(phen)	27–48
ZnHA(carb)	0–2	CuHA(carb)	1–6	AlHA(phen)	1–4
ZnHA(phen)	0–2	CuHA(phen)	6–16	As(V)	
Cd		V		HAsO ₄ ^{2–}	20–42
Cd ²⁺	87	VOFA(carb)	0–1	H ₂ AsO ₄ [–]	58–80
CdCl ⁺	1	VOFA(phen)	83–94	As(III)	
CdHCO ₃ ⁺	1	VOHA(carb)	1–4	H ₃ AsO ₃	100
CdD	3	VOHA(phen)	4		
CdFA(carb)	7				

Примечания. D – фаза типа Доннан; показаны комплексы с содержанием > 1 %.

основной формой нахождения является простая ионная (71–76 и 75–89 % для Ni и Fe(II) соответственно), но для них характерны более значительные доли органических комплексов. В фазу Доннан связывается 3–6 % от общего содержания этих металлов. Большее содержание имеет фульватные комплексы с карбоксильным типом связи — в среднем 36 % для Ni и 13 % для Fe.

Для Fe(III) доминирующей формой является гуминовая с фенольным типом связи (78–94 %). Стоит отметить, что оставшаяся часть Fe(III) приходится на другие органические комплексы — фульватные преимущественно с карбоксильным типом связи.

Для Pb, Cu, V, U и Th также характерно нахождение исключительно в органических комплексах. При чем преобладает фенольный, то есть более прочный тип связи. В фульватном комплексе с фенольным типом связи связано до 100 % U, до 76 % Cu, 93 %, Pb, 94 % V и 100 % Th. Другой распространенной формой нахождения для Cu и Pb является также фульватная с карбоксильным (более слабым типом связи).

Для Y характерна карбонатная форма (до 64 %), простая ионная (до 28 %); в фазу Доннан связывается до 31 % Y. Для Cs резко доминирующей является простая ионная форма. Для Be, Al, Ti, Sn преобладающими является гидроксильные формы.

Рассматривая формы нахождения химических элементов относительно содержания органического вещества можно выделить следующие факты. В фазе типа Доннан аккумулируются в основном следующие элементы: Ca (54–66 %) > Mg (23–30 %) > Fe (8–13 %) > Na (1 %) > Mn (1 %). Проценты указаны относительно количества Доннановской фазы.

В структуре распределения фульватных и гуминовых форм с разными типами связей можно выделить следующие ряды: для FA с карбоксильным типом связи Fe > Ca > Mg > Mn > Cd > Al > Cu, для FA с фенольным типом связи Al > V > Cu > Pb > Th > U, для HA с карбоксильным типом Fe > Mg > Ca > Al > Mn > Zn > Cd > Cu, для HA с фенольным типом Al > Fe > Mg > Cu > Zn > Cd > V. Несмотря на высокую степень сродства к органическому веществу Pb, Cu, U, Th, Y, V и Ni, эти микроэлементы связывают лишь незначительную часть доступных активных центров HA и FA.

В базе данных констант устойчивости органических комплексов Visual Minteq отсутствуют данные для Be, Mo, W, Ti и Sn. Эти элементы не отличаются разнообразием форм нахождения: Ti, Sn и Be находятся в форме гидроксидов, а для W и Mo характерна анионная форма.

Фракционирование органических форм элементов в природных водах

Неоднозначность интерпретации данных термодинамических расчетов для прогнозов трансформации геохимических условий среды и степени изменения подвижности широкого спектра элементов-загрязнителей ставит вопрос о дополнении таких данных экспериментальными работами.

Первоначальной идеей авторов был подбор метода фракционирования органического вещества природных вод с максимальной дискриминацией основных функциональных групп гуминовых веществ с разной степенью афинности (сродства) к элементам — карбоксильной и фенольной — для оценки сопоставимости расчетных и экспериментальных данных. Однако учитывая особенности как самой модели NICA-Donnan, так и трудности задачи селективного разделения карбоксильных и фенольных групп, за основу был принят метод фракционирования органического вещества на гидрофобные и гидрофильные подфракции с последующим разделением гидрофильной фракции по заряду. Дополнительно такой же протокол фракционирования проведен в кислой среде (pH 2). Известно, что гуминовая часть природного ОВ способна конформационным изменениям при вариациях кислотности среды и солесодержания. Часть функциональных групп гуминовых макромолекул инактивируется из-за более компактного гидрофобного каркаса и вклад водородных связей растёт. В результате геохимических изменений в результате деструкции поступившего в стволы шахт аллохтонного ОВ может изменяться и кислотный

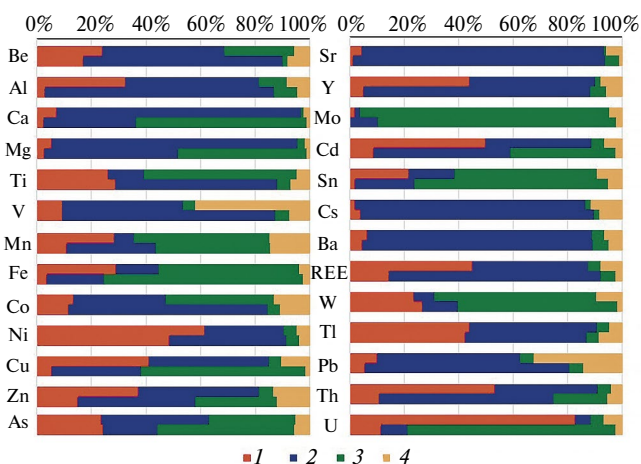


Рис. 8. Распределение форм нахождения в природных водах рудника Гербертц по данным фракционирования. Верхние ряды — распределение при исходном околонейтральном pH, нижние ряды — при pH 2, 1 — связанные с гуминовыми веществами (гидрофобным ОВ), 2 — положительно заряженные формы, 3 — отрицательно заряженные формы, 4 — нейтральные (незаряженные) формы нахождения.

баланс такого типа водных объектов. Закисление бореальных поверхностных вод значительно меняет как природу самого ОВ, так и его биодоступность (Моисеенко, 2017; Aleshina, 2024). Распределение органических форм металлов в кислых условиях можно рассматривать как жесткий консервативный сценарий изменения геохимической обстановки для возможности оценки доли непрочносвязанных с ОВ металлов.

Анализ распределения органических форм нахождения в нейтральных и кислых условиях (рис. 8) позволил разделить изученные элементы на несколько групп. Первая группа — металлы, прочносвязанные с органическими макромолекулами, с отсутствием либо незначительным изменением доли элемента, извлекаемого вместе с гидрофобным ОВ. В порядке убывания доли, связанной с гуминовыми веществами: $Ni > Ti > Tl > As > W > Be > Co$. Вторая условная группа элементов — металлы с резким снижением доли, связанной с гуминовыми веществами, при переходе к pH 2. Как уже было сказано выше, изменение pH приводит к высвобождению слабосвязанных и сорбированных на поверхности органоминеральных частиц металлов в раствор, что позволяет с определенной долей условности разграничить органические прочносвязанные и слабосвязанные формы нахождения. К последним относятся U, Al, Cu, Cd, Y и PЗЭ, а также Th. Предполагается, что эта доля элементов была слабо (электростатически) связана с ОВ, либо была ассоциирована с коллоидами (окси)гидроксидов Fe и Mn, которые при понижении pH растворились и перешли быть удерживающей фазой. Преимущественно ионная форма нахождения характерна для щелочноземельных элементов (Mg, Ca, Sr, Ba) и Cs. Миграция многозарядных элементов определялась преимущественно анионными комплексами — Mo, W, Sn, и в кислой среде дополнительно U.

Отмечается наличие извлекаемой анионообменной смолой доли железа — порядка 45 % при естественном pH изученных вод и до 70 % — при подкислении до pH 2. Это может быть объяснено отсутствием селективности неполярных сорбентов типа DAX-8 к удержанию органоминеральных коллоидов, которые являются значимой фазой для переноса железа в природных водах. Однако данная фаза, вероятно, удерживается анионообменной смолой. При pH 2 этот эффект усиливается. На анионите в кислой среде также задерживается и существенная доля таких элементов как Ca, Mg, Cu и Cd. Высокая доля анионных форм железа фиксировалась в речных водах холодного и влажного климата (Aleshina et al., 2024). В вышеуказанной работе высказано предположение о доминировании в анионных комплексах аллохтонного ОВ, поскольку доля анионных форм положительно коррелировала с ароматичностью выделенных анионных

субфракций. В наших экспериментах среди органических форм нахождения доминировали негуминовая часть ОВ и возможно коллоиды (см. электронное приложение Табл. 2). При подкислении воды доля органических форм урана снижается в 6–8 раз. Наиболее вероятная форма нахождения урана в околонеutralных растворах — это растворенные тройные уранилкарбонатные комплексы с отрицательным зарядом, либо сорбированные на поверхности минеральных коллоидов уранилкарбонаты с внутрисферной координацией с двумя или тремя карбонат-ионами, которое обеспечивает достаточно прочную связь, чтобы противостоять силам отталкивания между поверхностью и анионом (Jo et al., 2018).

Для подкисленных растворов вероятной формой нахождения урана могут быть катионы уранила, гидроксикомплексы уранила и связанные с фульвокислотами комплексы. Поскольку при фракционировании преимущественно ароматическая часть ОВ была удалена, то часть ОВ с преобладанием алифатических компонентов могла остаться в растворе. Часть урана в форме катионов задержалась на катионообменной смоле, и оставшаяся часть распределилась между незаряженными частицами и анионообменнике. Способность анионообменных смол задерживать алифатические компоненты растворенного ОВ и частиц коллоидной и субколлоидной размерности ранее уже обсуждалась в литературе (Wiercik, 2024).

Более детальная интерпретация связи металлов с гидрофильной частью растворенного ОВ — белковыми и углеводными компонентами, низкомолекулярными карбоксикислотами и другими соединениями затруднена ввиду отсутствия достоверного их детектирования в полученных фракциях и невозможности разделения ионной и органической составляющих, удержанных на ионообменных смолах, а также присутствия природных коллоидов. Экспериментальные исследования по фракционированию ОВ природных вод на отдельные составляющие с учетом его химических связей с присутствующими в системе элементами в условиях металлогенической специфики объекта исследования проводятся впервые. Планируется продолжить такие исследования с доработкой методики выделения субфракций природного ОВ. Несмотря на то, что такие работы предъявляют высокие требования к применяемым аналитическим методам, а детальный анализ конкретных характеристик отдельных фракций не позволит в дальнейшем обратно экстраполировать полученные закономерности на всю систему, более представительный набор экспериментальных данных позволит достовернее оценивать поведение опасных с экологической точки зрения элементов в связке вода-минерал-ОВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматривая геохимический облик природных вод рудника «Гербертц», стоит отметить повышенное содержание элементов рудной специализации на фоне низкой величины общей минерализации. Эта тенденция с некоторыми отличиями в концентрациях отдельных химических элементов также была отмечена при изучении других рудников Питкярантского района (Коньшев и др., 2021; Sidkina et al., 2024 и др.), что говорит скорее о региональной закономерности, чем о локальном наблюдении. Геохимическая специализация изучаемых вод обусловлена их взаимодействием с горными породами, для которых характерна рудная минерализация. Минералами-концентраторами рудных элементов данного района преимущественно являются сульфиды (халькопирит, пирит, сфалерит, также по данным (Trüstedt, 1907) галенит). Для всех изученных проб природных вод рудника «Гербертц» характерны повышенные концентрации Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, As и W. При детальном изучении было замечено, что природные воды рудника «Гербертц II», находящегося на удалении от «Гербертц I», отличаются по содержаниям Li, Pb, Th, U (рис. 6), а также по профилю распределения РЗЭ и Y (рис. 7). Эти различия можно объяснить тем, что рудники заложены в разных горизонтах (рис. 2) и вероятно взаимодействие изучаемых вод происходило с породами, несколько отличающимися по составу.

Опробование природных вод восточного шахтного ствола «Гербертц I», проведенное в полевом сезоне 2023 года при помощи батометра с использованием дистанционного зондирования, позволило получить первые данные о химическом составе вод рудника на глубине. Полученные данные свидетельствуют об увеличении содержаний большинства рассматриваемых элементов на глубине (см. электронное приложение Табл. 1) и величины электропроводности (рис. 4б). Вероятно, в нашем случае увеличение концентраций связано с более длительным взаимодействием вода-порода. Мы предполагаем, что источником вод рудника являются атмосферные осадки. То есть в верхних слоях происходит регулярное разбавление свежими порциями атмосферных осадков, а на глубине в условиях застойного режима вода дольше взаимодействует с породами рудника и накапливает более высокие концентрации химических элементов. Кроме этого, результаты зондирования показывают снижение температуры воды на глубине (5 на глубине 4,5 м и ниже). Более высокая растворимость карбонатов при низкой температуре может быть причиной более высокого содержания гидрокарбоната в воде по сравнению с поверхностными слоями.

Для изучаемых природных вод характерно присутствие ОВ, которое образует комплексы

с металлами, аккумулируя их таким образом в растворе. Наиболее ярко это проявляется в поведении Fe. Высокая устойчивость комплексов Fe(III) с ОВ приводит к накоплению Fe в природных водах и препятствует образованию вторичных минералов. При отсутствии ОВ в окислительных условиях Fe осаждается в виде (гидро)окислов и практически не задерживается в растворе (Крайнов и др., 2012).

Несмотря на то, что оценка влияния органического вещества гуминовой природы на поведение химических элементов в природных водах демонстрировалась и обобщалась во многих работах (Vega, Weng, 2013), предлагаемые подходы к фракционированию ОВ и установлению связей металл – природный лиганд недостаточно селективны и не универсальны (Yang et al., 2021). Среди множества таких исследований в первую очередь вызывают интерес экспериментальные работы, где предлагается развивать методы физического и химического фракционирования, исследования механизмов образования комплексов металлов с ОВ, а также установление констант комплексообразования и сорбции. Другое направление – это расчетные исследования, позволяющие моделировать (предсказывать) формы нахождения элементов с использованием специализированных программных пакетов таких как PHREEQC, HCh, WATEQ4F, Visual Minteq, Geocheq, HydroGeo (Merkel et al., 2005; Lepokurova et al., 2022; Липатникова, Гричук, 2011; Gogoi et al., 2016; Колпакова и др., 2018). Реже встречаются работы, в которых данные подходы использованы комплексно для тяжелых металлов (Дину, Шкинев, 2020), щелочноземельных элементов (Cai et al., 2024), редокс-активных элементов (Zhang et al., 2021) и радионуклидов (Торопов и др., 2020).

Как уже говорилось выше, на связывание металлов с гуминовыми веществами существенное влияние оказывают не только ионно-солевой состав вод, а также кислотнo-щелочные и окислительно-восстановительные условия среды, но также природа и состав ОВ. Поэтому эти параметры учитываются как в экспериментальных исследованиях, так и в расчетных методах. Стоит также отметить, что оба подхода имеют свои преимущества и недостатки.

Для количественной оценки распределения форм нахождения металлов, связанных с растворенным ОВ, детально описана на большом экспериментальном материале модель неидеальной конкурентной адсорбции (NICA), дополненная моделью Donnan для учета неспецифических (электростатических) взаимодействий (Kinniburgh et al., 1999). В модели предполагается, что доминирующую роль в комплексообразовании играют кислотные группы, а химическая гетерогенность ОВ может быть описана с помощью ряда специфических констант сродства к протону. Данная модель

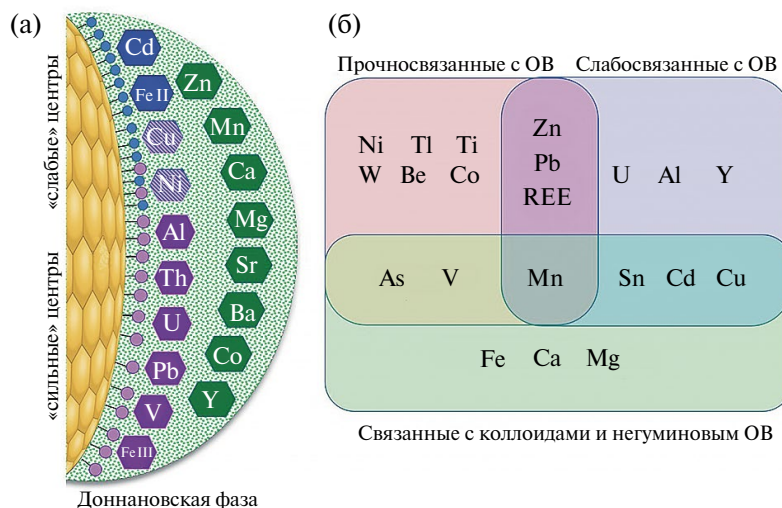


Рис. 9. Общая схема распределения рассмотренных химических элементов по органическим формам (а – по результатам моделирования, б – на основе эксперимента по фракционированию).

предполагает учет суммы бимодального распределения центров связывания, которые условно разделены на типы центров с высоким и низким сродством к протону. Учитывая особенности состава функциональных групп гуминовых веществ, к высокоспецифичным («сильным») центрам относят фенольные группы, а к низкоспецифичным – карбоксильные. Такое обозначение прижилось в литературе несмотря на то, что в бимодальном распределении они перекрываются и фенольные и карбоксильные радикалы могут выступать в качестве и сильных и слабых центров связывания (Koorpal et al., 2005, 2020).

Преимущество модели NICA-Donnan в том, что расчетный аппарат части NICA учитывает влияние pH, ионной силы и конкуренцию ионов, а параметры доннановских неспецифичных взаимодействий не чувствительны к вариабельности размеров и пространственной геометрии гуминовых макромолекул. Практика показала, что модель NICA-Donnan хорошо описывает экспериментальные данные, включая конкуренцию ионов, и что модель может использоваться в сочетании со спектроскопическими измерениями (Fan et al., 2022; Zhang et al., 2021).

Результаты термодинамических расчетов взаимодействия металлов с растворенным ОВ, полученные с помощью модели NICA-Donnan, в разной степени адекватны природным наблюдениям. Чем отдаленнее структурные и размерные характеристики пула органических макромолекул в конкретных образцах от экспериментально испытанных и заложенных в рассматриваемую модель ее авторами (Kinniburgh et al., 1999), тем неопределеннее получаемые расчеты форм нахождения связанных с ОВ элементов. Слабой стороной модели

NICA-Donnan является параметр ион-специфической неидеальности n_{ij} из-за его нечувствительности к стехиометрии комплексов металлов с функциональными группами (Koorpal et al., 2020). Также в модели NICA-Donnan рассматривается лишь мультидентатное связывание металлов либо с несколькими карбоксильными группами, либо с несколькими фенольными. Смешанные комплексы, включающие как карбоксильные, так и фенольные группы, встречающиеся в природе, не рассмотрены в модели. Отсутствуют константы связывания с S- и N-содержащими лигандами гуминовых веществ, которые могут вносить некоторый вклад в комплексобразование. К недостаткам также можно отнести значительные упрощения описания электростатических взаимодействий (в части Donnan), где не учитываются специфическая конкуренция ионов, диффузная компенсация заряда, химическая и электростатическая гетерогенность. Однако перечисленные параметры в совокупности исчерпывающе не описаны и другими моделями по мнению (Brunn, 2010).

Для корректной интерпретации экспериментальных данных по фракционированию органических форм нахождения элементов (рис. 8) необходимо учитывать особенности поведения элементов и растворенного ОВ в процессе выделения индивидуальных фракций как между собой, так и при взаимодействии с поверхностью ионообменных смол и сорбентов. Следует принимать во внимание наличие коллоидной фракции. При природном pH наиболее вероятно наличие в растворе коллоидной фазы (окси)гидроксидов железа, покрытых пленкой гуминовых веществ (Мальковский, Пэк, 2009; Liao et al., 2017). Гуминовые кислоты при нейтральных значениях pH заметно более ионизированы

и собираются в нитевидные структуры, максимально увеличивая площадь взаимодействия (Alvarez-Puebla, Garrido, 2005; Lan et al., 2022). Связь металлов с природным ОВ складывается из суммы механизмов: электростатических взаимодействий, комплексообразованием с функциональными группами НА и FA, ионного обмена и сорбции на органоминеральных коллоидах (поверхностное комплексообразование). При снижении pH до 2 происходят следующие процессы: растворение коллоидов (окси)гидроксидов железа, перестройка гуминовых молекул в более компактные каплевидные или шаровидные структуры (Lan et al., 2022; Yang et al., 2021). Это приводит к увеличению гидрофобности органических макромолекул и росту вклада водородных связей. Также наблюдается укрупнение частиц с выходом среднего гидродинамического диаметра за пределы принятых ИЮПАК границ размеров коллоидов наряду со снижением их заряда (см. электронное приложение Табл. 2). Вклад электростатических взаимодействий резко уменьшается. Слабо связанные с растворенным ОВ металлы из-за протонирования активных центров макромолекул и усиления внутри- и межмолекулярного отталкивания переходят в раствор в ионную форму, либо вторично захватываются неорганическими коллоидами (Cai et al., 2024). Прочные связи с гуминовыми веществами сохраняются. Дзета-потенциал коллоидов изученных вод при подкислении сохранял отрицательный заряд. Соответственно, эти коллоиды могли задерживаться анионообменной смолой.

Схематично результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных по особенностям миграции элементов в органических формах можно обобщить (рис. 9).

Вопрос о сопоставлении данных по моделированию органических форм нахождения элементов и их экспериментальному определению остается в определенной степени философским и восходит к дихотомии подходов изучения свойств самой природы и структуры органического вещества: “моделировать измеряемое” и “измерять моделируемое” (Elliott, 1996; Brunn, 2010). Ни один из экспериментальных методов фракционирования не позволяет получить воспроизводимый, строго определенный, упорядоченный пул природного органического вещества, который можно точно быть описан термодинамической моделью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования выявлено, что вода исторического рудника «Гербертц» является гидрокарбонатной кальциево-магниево-с повышенным содержанием сульфат-иона в некоторых пробах. Одной из основных геохимических особенностей является достаточно высокое содержание микроэлементов, в первую очередь элементов рудной

специализации, на фоне низкой величины общей минерализации, что объясняется взаимодействием со специфичными породами района. На примере восточного ствола рудника «Гербертц I» показано увеличение концентрации химических элементов, как в основном ионном, так и в микроэлементном составе. Для всех изученных проб природных вод рудника «Гербертц» характерны повышенные концентрации Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, As и W. Источниками этих элементов являются породы рудника, содержащие по нашим и литературным данным такие фазы как пирит, халькопирит, сфалерит, шеллит, а также изоморфные примеси в этих фазах (Воробей, 2023).

Изменения горных пород в процессе добычи магнетитовой руды, связанные с вскрышными работами, дроблением, сооружением отвалов и другие вмешательства, привели к увеличению соотношения порода-вода и соответственно более активному накоплению химических элементов в изучаемых природных водах.

Недонасыщенность поверхностных вод стволов шахт рудника по отношению к большинству минералов пород рудника в совокупности с высоким содержанием растворенного ОВ, выступающего в роли комплексообразующего агента для ряда металлов и металлоидов, являются основными факторами формирования химического состава вод. Поступление аллохтонного ОВ будет способствовать накоплению в воде редкоземельных и рудных элементов.

Экспериментальное фракционирование и термодинамическое моделирование форм нахождения химических элементов позволило выявить ряд металлов, в накоплении которых ОВ играет наибольшую роль. Оба метода продемонстрировали в общих чертах высокое сродство к ОВ U и Th, а также Cu и Ni в околонеutralных ультрапресных водах с высоким содержанием органического углерода.

Слабосвязанные с функциональными группами природного ОВ металлы, с преобладанием электростатических связей (фаза Donnan) и более высокой долей неспецифичных сорбционных центров (карбоксильные группы), куда входит и рудная группа элементов, наиболее подвержены трансформации при смене геохимических условий. При смещении водородного показателя в кислую сторону растет роль неорганических коллоидов в переносе Mg, Fe, Ca, Cu и Cd. Показана высокая устойчивость связей с природными органическими лигандами для Ni, Co, Be и Tl.

Экспериментальные работы по предложенному протоколу исследований в дополнение к термодинамическим расчетам форм нахождения позволили существенно расширить понимание миграции широкого спектра элементов, что крайне важно для корректной долгосрочной оценки последствий на

окружающую среду при разработке рудных полезных ископаемых.

Авторы выражают благодарность Громяк И. Н., Догадкину Д. Н., Долгоносову А. А., Колотыгиной В. Н. за аналитические определения химического состава природных вод, Бугаеву И. А. за участие в полевых работах 2023 года, а также рецензентам и научному редактору О. Е. Лепокуровой за ценные замечания.

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда Проект № 22–77–10011. Аналитические работы частично проводились на оборудовании, приобретенном при финансировании Программы развития МГУ имени М. В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Воробей С. С., Конышев А. А., Сидкина Е. С. (2023) Минеральный состав пород с рудной минерализацией из отвалов «Люпикко-1», «Бекк» и «Гербертц-1» (Питкярантского рудного района). *Современные проблемы геохимии – 2023: Материалы конференции молодых ученых, 11–16 сентября 2023 г.* Иркутск: Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, 33–35.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Северо-Карско-Баренцевоморская. Лист R-(35), 36 – Мурманск. Объяснительная записка (2007). – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 281 с.
- Дину М. И. (2018) Геохимические особенности распределения элементов по формам существования в озерах Европейской территории России и Западной Сибири. *Геохимия*. (10), 988–997.
- Dinu M. I. (2018) Geochemical Specifics of the Distribution of Elements between Their Forms in Lakes in the European Part of Russia and Western Siberia. *Geochem. Int.* **56** (10), 1036–1045.
- Дину М. И., Шкинев В. М. (2020) Комплексообразование ионов металлов с органическими веществами гумусовой природы: методы исследования и структурные особенности лигандов, распределение элементов по формам. *Геохимия*. **65** (2), 165–177.
- Dinu M. I., Shkinev V. M. (2020) Complexation of Metal Ions with Organic Substances of Humus Nature: Methods of Study and Structural Features of Ligands, and Distribution of Elements between Species. *Geochem. Int.* **58** (2), 200–211.
- Дину М. И., Баранов Д. Ю. (2022) Роль органических веществ гумусовой природы в формировании равновесных форм элементов в водах озер Кольского полуострова: экспериментальные исследования и расчетные результаты. *Геохимия* **67** (1), 57–68.
- Dinu M. I., Baranov D. Y. (2022) Role of Humic Organic Compounds in Controlling Equilibrium Speciation of Elements in Lakes in the Kola Peninsula: Experimental and Computation Results. *Geochem. Int.* **60** (1), 67–77.
- Духовский А. А., Артамонова Н. А., Иванова Э. И., Никифоров И. О. (1994) Объемная модель Салминского массива гранитов рапакиви и закономерности размещения оруденения. *Отечественная геология*. (4), 24–32.
- Конышев А. А., Сидкина Е. С., Солдатова Е. А., Черкасова Е. В., Бугаев И. А., Торопов А. С., Догадкин Д. Н., Громяк И. Н., Николаева И. Ю. (2021) Химический состав и формы нахождения металлов в водах района шахты «Люпикко-1» (Питкярантский рудный район, Карелия). *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геоэкология*. (6), 55–67.
- Колпакова М. Н., Гаськова О. Л., Наймушина О. С., Кривоногов С. К. (2018) Озеро Эбейты, Россия: Химико-органический и минеральный состав воды и донных отложений. *Известия ТПУ*. **329** (1), 111–123.
- Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швеи В. М. (2012) Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 672 с.
- Ларин А. М. (2011) Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб: Наука, 402 с.
- Лепокурова О. Е., Иванова И. С., Трифонов Н. С., Колубаева Ю. В., Соколов Д. А. (2022) Растворенные формы миграции гумусовых кислот в поверхностных водных объектах Ямало-Ненецкого автономного округа. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. (5), 56–69.
- Липатникова О. А., Гричук Д. В. (2011) Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях на примере Ивановского водохранилища. *Вестник Московского Университета Серия 4. Геология*. (2), 51–59.
- Мальковский В. И., Пэк А. А. (2009) Влияние коллоидов на перенос радионуклидов подземными водами. *Геология рудных месторождений*. (2), 91–106.
- Моисеенко Т. И. (2017) Эволюция биогеохимических циклов в современных условиях антропогенных нагрузок: пределы воздействий. *Геохимия* (10), 841–862.
- Moiseenko T. I. (2017) Evolution of biogeochemical cycles under anthropogenic loads: Limits impacts. *Geochem. Int.* **55** (10), 841–860.
- Моисеенко Т. И., Гашкина Н. А., Дину М. И. (2021) Распределение форм металлов и оценка их биодоступности в водах суши арктического региона (предложения к нормативам качества вод). *Геохимия*. **66** (7), 630–645.
- Moiseenko T. I., Gashkina T. I., Dinu M. I. (2021) Distribution of Metal Species and the Assessment Their Bioavailability in the Surface Waters of the Arctic: Proposals for the Water Quality Standards. *Geochem. Int.* **59** (7), 683–698.
- Селезнев А. А., Торопов А. С., Окунева Т. Г., Киселева Д. В., Ярмошенко И. В., Рянская А. Д. (2023) Миграция естественных радионуклидов в системе «гидрокриогенные компоненты – вода – поровые воды донных осадков» в городских водоемах. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. (5), 189–204.
- Торопов А. С., Солдатова Е. А., Рихванов Л. П. (2020) Формы миграции радионуклидов (U и Th)

- в природных водах в различных геохимических условиях на основе расчетных и экспериментальных данных. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* (12), 7–21.
- Торопов А. С., Есильканов Г. М. (2022) Современные инструменты выявления геохимических зависимостей миграции радионуклидов в природных водах. *Геохимия* **67** (3), 238–252.
- Toropov A. S., Yessilkanov G. M. (2022) Advanced Instruments for Identifying Geochemical Dependences of Radionuclide Migration in Natural Waters. *Geochem. Int.* **60** (3), 266–278.
- Щипцов В. В., Гольденберг М. Л., Луукконен Э., Марин М. (2014) Дорога горных промыслов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 362 с.
- Ясныгина Т. А., Рассказов С. В. (2008) Редкоземельные спектры с тетрад-эффектом: проявление в палеозойских гранитоидах Окинской зоны Восточного Саяна. *Геохимия.* (8), 877–880.
- Yasnygina T. A., Rasskazov S. V. (2008) Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: evidence from the Paleozoic granitoids of the Oka Zone, Eastern Sayan. *Geochem. Int.* **46** (3), 266–278.
- Aleshina A., Rusakova M. A., Drozdova O. Y., Pokrovsky O. S., Lapitskiy S. A. (2024) Dissolved Iron and Organic Matter in Boreal Rivers across a South–North Transect. *Environments.* **11** (65), 1–13.
- Alvarez-Puebla R. A., Garrido J. J. (2005) Effect of pH on the aggregation of a gray humic acid in colloidal and solid states. *Chemosphere* **59** (5), 659–667.
- Amelin Yu. V., Larin A. M., Tucker R. D. (1997) Chronology of multiphase emplacement of the Salmi rapakivi granitanorthosite complex, Baltic Shield: implications for magmatic evolution. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127** (4), 353–368.
- Aykol A., Budakoglu M., Kumral M., Gultekin A. H., Turhan M., Esenli V., Yavuz F., Orgun Y. (2003) Heavy metal pollution and acid drainage from the abandoned Balya Pb–Zn sulfide Mine, NW Anatolia, Turkey. *Environ. Geol.* **45**, 198–208.
- Bruun S., Agren G. I., Christensen B. T., Jensen L. S. (2010) Measuring and modeling continuous quality distributions of soil organic matter. *Biogeosciences.* **7**, 27–41.
- Cai Y.-H., Gopalakrishnan A., Dong Q., Schäfer A. I. (2024) Removal of strontium by nanofiltration: Role of complexation and speciation of strontium with organic matter. *Water Research.* **253**, 121241.
- Elliott E. T., Paustian K., Frey S. D. (1996). Modeling the Measurable or Measuring the Modelable: A Hierarchical Approach to Isolating Meaningful Soil Organic Matter Fractionations. In *Evaluation of Soil Organic Matter Models.* (Eds. Powlson, D.S., Smith, P., Smith, J.U.) NATO ASI Series, vol 38. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Fan T., Yao X., Ren H., Liu L., Deng H., Shao K. (2022) Regional-scale investigation of the molecular weight distribution and metal-binding behavior of dissolved organic matter from a shallow macrophytic lake using multispectral techniques. *J. Hazard. Mater.* **439**, 129532.
- Gogoi A., Chaminda G. G. T., An A. K. J., Snow D. D., Li Y., Kumar M. (2016) Influence of ligands on metal speciation, transport and toxicity in a tropical river during wet (monsoon) period. *Chemosphere.* **163**, 322–333.
- Guggenberger G., Glaser B., Zech W. (1994) Heavy metal binding by hydrophobic and hydrophilic dissolved organic carbon fractions in a Spodosol A and B horizon. *Water Air Soil Pollut.* **72**, 111–127.
- Jo Y., Lee J.-Y., Yun J.-I. (2018) Adsorption of uranyl tricarbonate and calcium uranyl carbonate onto γ -alumina. *Appl. Geochem.* **94**, 28–34.
- Irina S. M., Drozdova O. Y., Lapitskiy S. A., Alekhin Yu. V., Demin V., Zavgorodnyaya Yu. A., Shirokova L. S., Viers J., Pokrovsky O. S. (2014) Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution-bog-river and terminal lake of a boreal watershed. *Org. Geochem.* **66**, 14–24.
- Irber W. (1999) The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **63**(3/4), 489–508.
- Kawabe I. (1992) Lanthanide tetrad effect in the Ln³⁺ ionic radii and refined spin-pairing energy theory. *Geochem. J.* **26**, 309–335
- Kawabe I., Ohta A., Ishii S., Tokumura M., Kazue M. (1999) REE partitioning between Fe–Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions, convex tetrad-effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides and. *Geochem. J.* **33**, 309–335.
- Kawabe I. (1999) Thermochemical parameters for solution of lanthanide (III) ethylsulphate and trichloride hydrate series: tetrad effects and hydration change in aqua Ln³⁺ ion series. *Geochem. J.* **33**, 249–265.
- Koopal L., Tan W., Avena M. (2020) Equilibrium mono- and multicomponent adsorption models: From homogeneous ideal to heterogeneous non-ideal binding. *Adv. Colloid Interface Sci.* **280**, 102138.
- Koopal L. K., Saito T., Pinheiro J. P., Van Riemsdijk W. H. (2005) Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA–Donnan model, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **265** (1–3), 40–54.
- Kinniburgh D. G., Milne C. J., Benedetti M. F., Pinheiro J. P., Filius J., Koopal L. K., Van Riemsdijk W. H. (1996) Metal Ion Binding by Humic Acid: Application of the NICA–Donnan Model. *Environ. Sci. Technol.* **30** (5), 1687–1698.
- Lan T., Wu P., Liu Z., Stroet M., Liao J., Chai Zh., Mark A. E., Liu N., Wang D. (2022) Understanding the Effect of pH on the Solubility and Aggregation Extent of Humic Acid in Solution by Combining Simulation and the Experiment. *Environ. Sci. Technol.* **56** (2), 917–927.
- Liao P., Li W., J. Yi, Wu J., Y. Songhu, Fortner J. D., Giammar D. E. (2017) Formation, Aggregation, and Deposition Dynamics of NOM–Iron Colloids at

- Anoxic–Oxic Interfaces. *Environ. Sci. Technol.* **51** (21), 12235–12245.
- Masuda A., Ikeuchi Y. (1979) Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **13**, 19–22.
- Merkel B.J., Planer-Friedrich B., Nordstrom D. K. (2005). Groundwater geochemistry: A practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems. Springer, 200 p.
- McDonough W.F., Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223–253.
- Milne C.J., Kinniburgh D. G., van Riemsdijk W. H., Tipping E. (2003) Generic NICA–Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **37** (5), 958–971.
- Neymark L. A., Amelin Yu.V., Larin A. M. (1994) Pb–Nd–Sr isotopic and geochemical constraints on the origin of the 1.54–1.56 Ga Salmi rapakivi granite-anorthosite batholith (Karelia, Russia). *Mineral. Petrol.* **50**, 173–193.
- Sidkina E. S., Soldatova E. A., Cherkasova E. V., Konyshv A. A., Toropov A. S., Vorobey S. S., Mironenko M. V. (2024) Predicting potential pollutant release from waste rock at the abandoned Beck mine (Karelia, Russia) by equilibrium kinetic modeling. *Bull. Geol. Soc. Finl.* (in press)
- Sracek O. (2015) Formation of secondary hematite and its role in attenuation of contaminants at mine tailings: review and comparison of sites in Zambia and Namibia. *Front Environ Sci.* **2**, 64.
- Tang J., Johannesson K. H. (2003) Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67** (13), 2321–2339.
- Trüstedt O. (1907) Die Erzlagertstätten von Pitkäranta am Ladoga-See. *Bull. La Comm. Géologique Finl.* 19, 333. (In German)
- Vega F. A., Weng L. (2013) Speciation of heavy metals in River Rhine. *Water Research.* **47**(1), 363–372.
- Wang P., Zehang S., Hu Yu., Cheng H. (2019) Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact. *Sci. Total Environ.* **695**, 133893.
- Wiercik P., Garbowski T., Chrobot P. (2024) The Study of Humic Substances' Impact on Anion Exchangers. *Materials*, **17** (6), 1237.
- Xiong J., Koopal L.K, Tan W. F., Fang L. C., Wang M. X., Zhao W., Liu F., Zhang J., Weng L. P. (2013) Lead Binding to Soil Fulvic and Humic Acids: NICA–Donnan Modeling and XAFS Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **47**(20), 11634–11642.
- Yang K., Zhang Y., Dong Y., Li D., Li W. (2021) Metal binding by dissolved organic matter in hypersaline water: A size fractionation study using different isolation methods. *Limnologica.* 87, 125849.
- Yurkevich N., Olenchenko V., Kartoziia A., Korneeva T., Bortnikova S., Saeva O., Tulisova K., Abrosimova N. (2023) Hydrochemical Anomalies in the Vicinity of the Abandoned Molybdenum Ores Processing Tailings in a Permafrost Region (Shahtama, Transbaikal Region). *Water.* **15**, 1476.
- Zhang F., Li X., Duan L., Zhang H., Gu W., Yang X., Li J., He S., Yu J., Ren M. (2021) Effect of different DOM components on arsenate complexation in natural water. *Environ. Pollut.* **270**, 116221.

SPECIATION OF CHEMICAL ELEMENTS IN WATERS OF THE HISTORICAL HERBERZ MINE (KARELIA, RUSSIA): THERMODYNAMIC CALCULATIONS AND FRACTIONATION

E. S. Sidkina^a, A. S. Toropov^{a, b}, A. A. Konyshev^{a, c}

^a*Institute of Geology of the Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

^b*Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1, Moscow, 119991 Russia*

^c*Institute of Geology, Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Pushkinskaya str., 11, Petrozavodsk, 185910 Russia*

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

***e-mail: torop990@gmail.com*

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

Received June 03, 2024

Revised July 10, 2024

Accepted July 26, 2024

A combined approach, including thermodynamic calculations and experimental fractionation, was applied to investigation of the speciation of chemical elements in water with a focus on the influence of dissolved organic matter. The flooded historic Herberz mine (Pitkyaranta district, Karelia) was chosen as the study object. The selected object is suitable for solving the task because natural waters are characterized by a high degree of humification in combination with unique regional metallogeny of rocks. The eastern shaft of the Herberz mine was sampled to a depth of 20 m, making it possible to track geochemical alterations associated with changing redox conditions. One of the main geochemical features is the high content of trace elements, primarily ore elements, in relation to the low value of salinity. All studied samples of natural waters from the Herberz mine were characterized by elevated concentrations of Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, As and W. Experimental fractionation and thermodynamic calculation of the speciation of chemical elements made it possible to identify a number of metals in the accumulation of which OM plays the greatest role. In general, both methods demonstrated high affinity for U and Th, as well as Cu, Ni, and Y. Cadmium and Fe, weakly bound to the functional groups of natural organic matter, with a predominance of electrostatic bonds and a higher proportion of carboxyl bonds, are most prone to transformation when geochemical conditions change.

Keywords: heavy metals, organic matter, NICA-Donnan model, experimental data, abandoned mine, fulvic acids, humic acids

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СТАНДАРТНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ И АТТЕСТАЦИИ КАНДИДАТОВ В СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

© 2024 г. И. В. Николаева^{а, *}, С. В. Палесский^а, А. С. Шайбалова^{а, b}

^аИнститут геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева,
просп. акад. Коптюга, 3, г. Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, 630090 Россия

*inikol@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.03.2024 г.

После доработки 17.05.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

С использованием разработанной методики анализа, основанной на сплавлении образцов с метабора́том лития и определении элементов по внешней градуировке с внутренним стандартом на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT, установлены содержания 25 элементов в кандидатах в стандартные образцы – черных сланцах СЧС-1А и СЛг-1А и уточнены паспортные характеристики российских стандартов магматических и осадочных пород – СГ-3, СГД-2А, СТ-2А, СИ-2, БИЛ-1 и техногенных веществ – ЗУК-1 и ЗУА-1. Для образцов СИ-2, ЗУА-1 получены новые данные по большинству редкоземельных элементов, отсутствующие при аттестации. На основе анализа стандартов СГ-3, СИ-2 с 2005 по 2024 г подтверждена применимость их в настоящее время. Полученные новые МС-ИСП результаты обеспечивают расширение числа установленных характеристик элементного состава стандартных образцов и уточнение их значений.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), стандартные образцы (СО), редкоземельные элементы (РЗЭ)

DOI: 10.31857/S0016752524110073, **EDN:** IEJVZT

ВВЕДЕНИЕ

Стандартные образцы (СО) занимают ключевое место в химическом анализе любых объектов. Они являются доступным и эффективным средством, применяющимся для контроля точности результатов измерений, градуировки, проверки и калибровки приборов, отработки методик измерений, при оценке квалификации лабораторий и подтверждении измерительных возможностей национальных метрологических институтов (Анчутина, 2014; Васильева, Шабанова, 2016). Как указано в статье (Васильева, Шабанова, 2016), ни один из аналитических методов не может гарантировать правильность результатов без проверки качества по природным стандартам, а не по искусственным смесям, приготовленным из химических реактивов. Интенсивное внедрение в практику новых аналитических методов нуждается в единых природных образцах для градуирования методик и согласования результатов.

Существующее разнообразие СО обусловлено разнообразием объектов химического анализа. Это

связано с тем, что для устранения методических погрешностей анализа, СО должен быть по своим химическим и физическим свойствам как можно ближе к анализируемому объекту (Анчутина, 2014; Васильева, Шабанова, 2017). Именно поэтому при анализе разнообразных геологических объектов в качестве стандартных используются образцы состава естественных горных пород, а разработка новых СО является актуальной аналитической задачей.

Основным этапом разработки стандарта является его аттестация путем межлабораторного исследования кандидата в СО различными методами. Наиболее распространенными методами для определения элементов в геологических образцах долгое время являлись рентгенофлуоресцентный (РФА), инструментальный нейтронно-активационный (ИНАА) и атомно-абсорбционный анализ (ААА). Привлечение новых методов позволяет расширить число аттестованных параметров СО и получить более точные значения ранее установленных величин. В настоящее время метод масс-спектрометрии

с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) за счет возможностей одновременного определения широкого набора элементов с рекордно низкими пределами обнаружения в рамках одного измерения широко используется для аттестации новых СО, а также позволяет уточнить содержания микроэлементов, включая наиболее интересные для геохимических исследований — редкоземельные (РЗЭ) и высокозарядные, в ранее аттестованных СО (Мысовская и др., 2009; Смирнова, Зарубина, 2014; Васильева, Шабанова, 2017).

Применение этого высокочувствительного метода многоэлементного анализа обеспечивает инструментальную возможность определения микроэлементов в растворах на уровне до 10^{-15} г/мл. При этом на стадии пробоподготовки необходимо обеспечить полное переведение в раствор определяемых элементов с использованием специально очищенных реактивов, стабильность раствора и снижение уровня матричных элементов, мешающих МС-ИСП определению (Meisel Th. et al., 2002; Yu Z. et al., 2001). Учитывая тот факт, что большинство геологических образцов содержат трудновскрываемые акцессорные минералы, пробоподготовка является ключевой стадией, определяющей правильность всего МС-ИСП анализа в целом (Бычкова Я. В. и др., 2016; Николаева и др., 2008).

На стадии измерения следует выбирать изотопы определяемых элементов и разрешение таким образом, чтобы максимально снизить спектральные наложения, а также выполнить градуировку, обеспечивающую учет несектрального влияния матрицы для снижения погрешности МС-ИСП анализа и получения корректных аналитических данных (Meisel Th. et al., 2002; Yu Z. et al., 2001).

В работах (Николаева и др., 2008, 2012) подробно описана разработанная методика МС-ИСП анализа геологических образцов с использованием сплавления с метаборатом лития для разложения и определения концентраций широкого набора элементов на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT по внешней градуировке с внутренним стандартом. Применимость методики для определения микроэлементного состава геологических образцов доказана на основе анализа международных СО и используется в течение многих лет в Институте геологии и минералогии СО РАН. На основе этой методики собрана большая экспериментальная база по определению содержания микроэлементов в стандартных геологических образцах, с помощью которой можно не только уточнить содержание микроэлементов, аттестованных ранее с применением других методов анализа, но и подтвердить применимость этих СО в настоящее время.

Целью работы является уточнение содержаний 25 элементов в российских СО разного состава и их определение в кандидатах в СО с использованием разработанной МС-ИСП методики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты анализа

Объектами анализа являются стандарты магматических пород — «трапп» СТ-2А (ГСО № 8671-2005), «габбро-эссекситовое» СГД-2А (ГСО № 8670-2005), «щелочной апагитовый гранит» СГ-3 (ГСО № 3333-85), осадочных пород — «донный ил оз. Байкал» БИЛ-1 (ГСО № 7126-94), метаморфических пород — «доломитизированный известняк» СИ-2 (ГСО-3193-85), техногенных веществ — «зола угля КАТЭКА» ЗУК-1 (ГСО 7125-94), «зола бурого угля Азея» ЗУА-1 (ГСО 7177-95), и кандидаты в стандартные образцы состава «черных сланцев» СЛг-1А — аналог СЛг-1 (ГСО 8550-2004) и СЧС-1А — аналог СЧС-1 (ГСО-8549-2004). Указанные СО созданы в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН (группа Оптического спектрального анализа и стандартных образцов, руководитель группы — д.ф.-м.н. Шабанова Е.В.) и аттестованы по разному количеству элементов (Электронный каталог <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztzy-sostava?Itemid=746>), образцы черных сланцев СЛг-1А и СЧС-1А проходят аттестацию в настоящее время.

Химическая пробоподготовка

В работе использовали специально очищенные реактивы — деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 М Ω ·см, очищенную в системе MilliQ фирмы Millipore, азотную кислоту марки «ос.ч.», перегнанную дважды на установках перегонки без кипения DuoPure фирмы MileStone, фтористоводородную кислоту марки «ос.ч.», дважды перегнанную в аппарате Маттисона. Метаборат лития (LiBO_2) был синтезирован из карбоната лития (Li_2CO_3 , «ос.ч.») и борной кислоты (H_3BO_3 , «ос.ч.») с 20 % избытком карбоната лития спеканием при 500 °С в течение 3 часов в платиновой посуде с последующим растиранием спека.

Для сплавления с метаборатом лития использовали муфельную печь Nabertherm (DDR). Взвешивание производили на аналитических весах Sartorius первого класса точности. Соотношение навески образца (0.06–0.08 г) и метабората лития составляло 1:3.

Сплавление проводили в платиновых тиглях с крышками при 1050 °С. Платиновые тигли с навесками образцов и метаборатом лития помещали в алундовые тигли и ставили в заранее раскаленный муфель. При анализе карбонатного образца СИ-2 тигли ставили в муфель при комнатной температуре с постепенным нагреванием до температуры сплавления во избежание бурного выделения углекислого газа. После 15 минут обработки тигли вынимали из муфеля и в течение нескольких минут платиновые тигли опускали в полипропиленовые

стаканы со смесью 10 мл концентрированной HNO_3 , 0.1 мл 5 % HF и 80 мл деионизованной воды. Стаканы с магнитными якорями помещали на магнитные мешалки без нагрева до полного растворения плава. Полученный раствор количественно переносили в мерные стеклянные колбы объемом 250 мл. Для МС-ИСП измерений растворы из колб разбавляли в 10 раз с добавлением внутреннего стандарта. Для разбавления анализируемых растворов применяли автоматические дозаторы с фиксированным объемом и градуированные одноразовые пробирки.

МС-ИСП измерения

Все измерения выполняли на ИСП масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT фирмы Finnigan Mat (Германия) с распылителем Майнхарда в аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН.

Перед измерениями проводили настройку прибора и оптимизацию инструментальных параметров для получения максимально интенсивного и хорошо воспроизводимого сигнала при низком фоновом уровне шума и минимальном образовании оксидных ионов. Образование в плазме оксидов, вызывающих наложения на РЗЭ, оценивается при данных операционных параметрах от 0.08 % для BaO^+/Ba^+ до 0.5 % для CeO^+/Ce^+ . Вклад наложений оксидов легких РЗЭ на тяжелые ($^{141}\text{PrO}^+/\text{Gd}^+$, $^{143}\text{NdO}^+/\text{Tb}^+$, $^{147}\text{SmO}^+/\text{Dy}^+$, $^{153}\text{EuO}^+/\text{Tm}^+$, $^{156}\text{GdO}^+/\text{Yb}^+$, $^{159}\text{TbO}^+/\text{Lu}^+$) экспериментально определен как незначительный в связи с тем, что образование оксидов составляет менее 0.5 %, а уровни содержания этих элементов в изученных образцах различаются меньше, чем отношения концентраций Ba/Eu . Значения

оптимизированных параметров и используемые изотопы указаны в табл. 1.

Для расчета концентраций использовали внешнюю градуировку по международным стандартным геологическим образцам BHVO-2, BCR-2, G-2, наиболее полно и точно аттестованным по интересующим нас элементам (Jochum et al., 2016). Градуировочные растворы были приготовлены в соответствии с методикой пробоподготовки, используемой для анализируемых образцов (Николаева и др., 2008). Такой подход позволяет снизить матричное влияние на определение аналитов за счет аналогичного кислотно-солевого состава градуировочных и анализируемых растворов. Непосредственно перед измерением во все растворы – градуировочные и анализируемые добавляли внутренний стандарт для отслеживания дрейфа прибора, в качестве внутреннего стандарта был выбран In с концентрацией 1 мкг/л в конечном растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пределы обнаружения

Пределы обнаружения определяемых элементов рассчитаны как $3S$ вариации контрольного опыта при $n = 24$. Выполнение контрольного опыта включало все стадии химической подготовки в отсутствии образца. Достигнутые пределы обнаружения определяются чувствительностью метода, однако существенное значение имеет качество чистоты реактивов и посуды, а также загрязнение приборного тракта за счет эффектов памяти. Полученные пределы обнаружения, представленные в табл. 2 в пересчете на твердый образец с учетом

Таблица 1. Операционные параметры и условия МС-ИСП съемки

Тип распылителя	Концентрический распылитель Майнхарда
Мощность ВЧ генератора	1250 W
Отраженная мощность	≤ 10 W
Пробоподающий газовый поток	0.9–1.2 л/мин
Охлаждающий газовый поток	14 л/мин
Дополнительный газовый поток	0.9 л/мин
Разрешение (М/ΔМ)	300 (низкое)
Диапазон сканирования	интервал масс 85–238 в режиме “peak jumping”
Тип сканирования	электрическое
Количество сканирований массового диапазона	45
Детектирование	аналоговое + цифровое
Изотопы	^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , $^{90,91}\text{Zr}$, ^{93}Nb , ^{133}Cs , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{149}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , $^{177,178}\text{Hf}$, ^{181}Ta , ^{232}Th , ^{238}U

Таблица 2. Пределы обнаружения (ПО) определяемых элементов, мкг/г

Элементы	ПО	Элементы	ПО	Элементы	ПО
Rb	0.06	Ce	0.05	Ho	0.005
Sr	0.15	Pr	0.02	Er	0.01
Y	0.06	Nd	0.02	Tm	0.005
Zr	0.1	Sm	0.015	Yb	0.01
Nb	0.09	Eu	0.005	Lu	0.005
Cs	0.1	Gd	0.015	Hf	0.05
Ba	0.75	Tb	0.005	Ta	0.06
La	0.05	Dy	0.015	Th	0.03
				U	0.03

разбавления и навески, существенно ниже содержания аналитов во всех исследуемых СО.

Результаты МС-ИСП определения содержания микроэлементов в СО

Исследуемые в работе СО разработаны в разное время и аттестованы не на все интересующие нас элементы (Электронный каталог <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztsy-sostava?Itemid=746>), для некоторых РЗЭ отсутствуют данные или приведены ориентировочные значения, которые уточнялись в последующие годы с применением более чувствительных методов, в частности МС-ИСП высокого разрешения (Мысовская и др., 2009). Сравнение экспериментально полученных нами средних значений концентраций аналитов с аттестованными содержаниями выполняли с помощью критерия Стьюдента ($P = 0.95$). Погрешность анализа (S_p , %) оценивали по независимым повторным анализам образцов (независимое разложение, другой аналитик, измерение растворов в разные дни в течение длительного промежутка времени).

Как указано в статье (Васильева и др., 2012), два стандарта магматического (СГ-3) и осадочного (СИ-2) генезиса были разработаны в 1984 г и до настоящего времени пользуются спросом и широко применяются в аналитической практике. В 2021 г на основе данных, полученных в течение многих лет с использованием разных методик и методов, изменения содержания компонентов в этих СО не выявлено, что позволило экспериментально обосновать продление срока годности. В таблице 3 приведены МС-ИСП результаты для СГ-3, полученные нами до 2008 г (Николаева и др., 2008, 2012) и в последние несколько лет в сравнении с аттестованными содержаниями и литературными данными (Мысовская и др., 2009).

Судя по МС-ИСП результатам, полученным в разные временные интервалы для СГ-3, можно судить о применимости этого стандарта в настоящее время. Значимых отличий в полученных значениях не выявлено для всех определяемых элементов при сравнении результатов, полученных

до 2008 г и в настоящее время (табл. 3). Установлены содержания Pr, Gd, Ho, Tm, отсутствующие в паспорте, а также уточнены ориентировочные содержания Dy и Er. Все МС-ИСП результаты для этого стандартного образца подтверждаются в работе (Мысовская и др., 2009), выполненной также методом МС-ИСП с использованием разных методик пробоподготовки. Еще для одного стандарта – БИЛ-1 установлены содержания Pr, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, которые при аттестации были приведены как ориентировочные, эти значения также подтверждаются результатами работы (Мысовская и др., 2009).

Для двух стандартных образцов, выпущенных в 2005 году – СГД-2А и СТ-2А – полученные нами результаты по большинству элементов соответствуют аттестованным значениям в пределах представленного доверительного интервала (табл. 4). Ориентировочное значение для Tm – 0.35 мкг/г в СГД-2А подтверждается методом МС-ИСП – 0.36 ± 0.02 . Нормированное на хондрит (Sun, McDonough, 1989) распределение РЗЭ, представленное на рис. 1, также свидетельствует о хорошем совпадении полученных результатов и аттестованных значений.

Для СТ-2А отмечено одно отличие между полученным МС-ИСП результатом (164 ± 4) и аттестованным значением (227 ± 23) – по содержанию бария. Остальные результаты входят в доверительный интервал аттестованных значений, а для Cs и Ho уточнены имеющиеся ориентировочные значения. Полученные МС-ИСП результаты по РЗЭ обеспечивают более гладкую линию нормированного распределения без отклонений (рис. 1).

В отличие от хорошо изученных силикатных стандартов, данных по содержанию микроэлементов в карбонатном стандарте – СИ-2 существенно меньше, среди РЗЭ и высокозарядных элементов аттестованы только Zr, Nb, Ce, Yb, Lu, поэтому полученные в настоящей работе новые данные существенно повышают характеризацию этого СО (табл. 4).

Для стандартов техногенных веществ с помощью разработанной методики получены новые

Таблица 3. Результаты МС-ИСП определения ($C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$), аттестованные значения ($C_{\text{атт}} \pm \Delta$) содержания элементов в СГ-3 и БИЛ-1 и литературные данные, мкг/г

Элементы	СГ-3				БИЛ-1		
	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n=12)	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (1,2)**	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (3)**	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n=24)	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (3)**
Rb	133 ± 3	127 ± 4	140 ± 10	130 ± 6	88 ± 3	93 ± 5	100 ± 5
Sr	8.5 ± 0.8	8 ± 1	8 ± 2	7.2 ± 0.7	256 ± 9	266 ± 30	262 ± 20
Y	61 ± 3	59 ± 3	60 ± 12	57 ± 2	28 ± 1	30 ± 4	26 ± 2
Zr	504 ± 70	508 ± 71	470 ± 50	516 ± 23	147 ± 6	156 ± 13	139 ± 6
Nb	19 ± 2	20 ± 2	17 ± 2	19 ± 1	11.1 ± 0.4	12 ± 2	11 ± 1
Cs	3.90 ± 0.09	4.1 ± 0.1	4.5 ± 0.5	4.5 ± 0.1	5.5 ± 0.3	6 ± 1	5.7 ± 0.2
Ba	65 ± 5	70 ± 5	90 ± 20	76 ± 5	675 ± 27	710 ± 70	676 ± 38
La	44 ± 2	44 ± 2	45 ± 5	44 ± 2	41 ± 2	45 ± 6	43 ± 1
Ce	92 ± 4	96 ± 4	90 ± 10	93 ± 3	78 ± 4	80 ± 5	81 ± 4
Pr	13 ± 0.9	13.6 ± 0.9	—	12.8 ± 0.4	9.5 ± 0.5	8	9.5 ± 0.4
Nd	53 ± 4.0	55 ± 4	50 ± 10	52 ± 2	35 ± 2	39 ± 5	35 ± 1
Sm	10.7 ± 0.8	11.1 ± 0.8	10 ± 1	10.9 ± 0.3	6.6 ± 0.4	7 ± 1	6.7 ± 0.3
Eu	0.37 ± 0.06	0.38 ± 0.06	0.4 ± 0.1	0.38 ± 0.02	1.30 ± 0.05	1.4 ± 0.2	1.3 ± 0.1
Gd	9.3 ± 0.8	9.3 ± 0.8	—	10.7 ± 0.4	5.76 ± 0.4	5.8	5.6 ± 0.4
Tb	1.53 ± 0.09	1.55 ± 0.09	1.7 ± 0.3	1.6 ± 0.1	0.84 ± 0.05	0.9 ± 0.1	0.83 ± 0.04
Dy	9.6 ± 0.8	9.7 ± 0.8	10*	10.2 ± 0.3	4.7 ± 0.2	4.6	4.4 ± 0.3
Ho	2.1 ± 0.1	2.1 ± 0.1	—	2.2 ± 0.1	0.94 ± 0.06	1	0.95 ± 0.04
Er	6.5 ± 0.4	6.6 ± 0.4	6	6.9 ± 0.3	2.6 ± 0.1	2.6	2.6 ± 0.1
Tm	1.07 ± 0.09	1.09 ± 0.09	—	1.09 ± 0.04	0.37 ± 0.02	0.42	0.39 ± 0.02
Yb	7.63 ± 0.8	7.6 ± 0.8	7 ± 1	7.2 ± 0.3	2.6 ± 0.1	2.9 ± 0.4	2.6 ± 0.1
Lu	1.3 ± 0.2	1.3 ± 0.2	0.9 ± 0.2	1.17 ± 0.06	0.38 ± 0.02	0.40 ± 0.05	0.37 ± 0.02
Hf	12.4 ± 0.4	13.1 ± 0.4	12 ± 2	12 ± 1	3.7 ± 0.3	3.9 ± 0.7	3.9 ± 0.2
Ta	1.16 ± 0.06	1.18 ± 0.06	1.1 ± 0.2	1.4 ± 0.1	0.77 ± 0.05	0.84 ± 0.15	0.9 ± 0.1
Th	7.2 ± 0.6	7.4 ± 0.3	8 ± 1	7.6 ± 0.6	13.7 ± 0.4	12.7 ± 1.3	13 ± 1
U	2.07 ± 0.09	2.2 ± 0.1	1.8 ± 0.3	1.9 ± 0.1	12.6 ± 0.6	12.0 ± 1.1	12 ± 1

* Курсивом во всех таблицах представлены ориентировочные значения.

** 1 — Николаева и др., 2008; 2 — Николаева и др., 2012; 3 — Мысовская и др., 2009.

Таблица 4. Результаты МС–ИСП определения ($C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$) и аттестованные характеристики ($C_{\text{атт}} \pm \Delta$) элементного состава СТ-2А, СГД-2А и СИ-2, мкг/г

Элементы	СТ-2А		СГД-2А		СИ-2	
	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n = 28)	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n = 32)	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n = 14)	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$
Rb	11.6 ± 0.3	11 ± 2	81 ± 2	80 ± 10	14.8 ± 0.4	15 ± 1
Sr	211 ± 1	197 ± 16	2300 ± 52	2240 ± 140	465 ± 84	500 ± 100
Y	31.5 ± 0.3	29 ± 3	31.0 ± 0.7	30 ± 3	8.4 ± 0.1	9.0
Zr	115 ± 2	125 ± 13	218 ± 5	219 ± 16	35 ± 2	26 ± 3
Nb	5.5 ± 0.1	6 ± 1	8.5 ± 0.2	8.4 ± 1.3	1.57 ± 0.05	8.00
Cs	0.44 ± 0.06	0.45	3.2 ± 0.1	3.3 ± 0.5	0.38 ± 0.05	0.70
Ba	164 ± 4	227 ± 23	1540 ± 51	1520 ± 150	50 ± 1	60 ± 10
La	8.4 ± 0.2	8 ± 1	84 ± 3	82 ± 10	7.0 ± 0.1	7.00
Ce	20.6 ± 0.6	22 ± 3	182 ± 6	163 ± 20	13.8 ± 0.6	31 ± 18
Pr	2.9 ± 0.2	2.6 ± 0.4	24 ± 1	20.7 ± 3.7	1.65 ± 0.09	—
Nd	13.9 ± 0.8	13.2 ± 2.1	95 ± 5	89 ± 11	6.4 ± 0.2	—
Sm	4.0 ± 0.3	4.0 ± 0.5	17 ± 0.9	17 ± 2	1.53 ± 0.09	—
Eu	1.44 ± 0.09	1.4 ± 0.2	4.3 ± 0.2	3.9 ± 0.5	0.60 ± 0.02	—
Gd	4.9 ± 0.2	4.5 ± 0.7	13.0 ± 0.5	11.5 ± 2	1.51 ± 0.07	—
Tb	0.86 ± 0.04	0.8 ± 0.1	1.40 ± 0.06	1.5 ± 0.2	0.22 ± 0.01	—
Dy	5.4 ± 0.3	5.1 ± 0.9	6.8 ± 0.3	6.2 ± 1	1.29 ± 0.06	—
Ho	1.17 ± 0.07	1	1.16 ± 0.05	1.1 ± 0.2	0.24 ± 0.01	—
Er	3.3 ± 0.2	2.9 ± 0.5	2.8 ± 0.2	2.8 ± 0.55	0.62 ± 0.02	—
Tm	0.49 ± 0.04	0.44 ± 0.08	0.36 ± 0.02	0.35	0.084 ± 0.008	—
Yb	3.2 ± 0.3	3.3 ± 0.4	2.2 ± 0.2	2.5 ± 0.3	0.52 ± 0.02	1.00
Lu	0.48 ± 0.05	0.44 ± 0.07	0.30 ± 0.02	0.30 ± 0.05	0.077 ± 0.004	0.10
Hf	3.0 ± 0.2	2.7 ± 0.5	5.8 ± 0.2	5.3 ± 0.9	0.76 ± 0.03	—
Ta	0.32 ± 0.02	0.35 ± 0.06	0.49 ± 0.02	0.5 ± 0.1	0.11 ± 0.01	—
Th	1.03 ± 0.07	1.0 ± 0.15	8.0 ± 0.4	8 ± 1	1.55 ± 0.07	2.00
U	0.47 ± 0.05	0.45 ± 0.07	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.3	1.03 ± 0.05	—

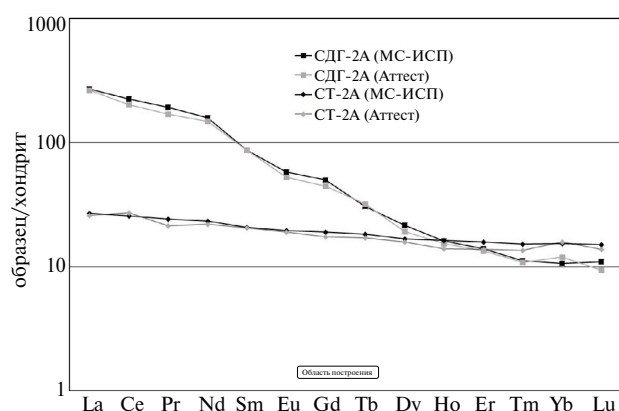


Рис. 1. Нормированное на хондрит распределение РЗЭ в СДГ-2А и СТ-2А.

данные в стандарте зола угля ЗУА-1 – определены содержания Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, уточнены содержания шести элементов – Cs, Sm, Eu, Hf, Th, U, а в золе угля ЗУК-1 – восьми элементов – Cs, Pr, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Та (табл. 5). Для образца ЗУК-1 была выполнена математическая коррекция концентрации Eu, из-за наложения оксида бария на изотопы европия при определении в низком разрешении, т.к. соотношение Ba/Eu в этом стандарте >2000.

Полученные результаты позволяют представить нормированное на хондрит распределение РЗЭ не только в силикатных породах, но и карбонате СИ-2, а также в техногенных образцах ЗУК-1 и ЗУА-1 (рис. 2).

Таблица 5. Результаты МС-ИСП определения ($C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$) и аттестованные характеристики ($C_{\text{атт}} \pm \Delta$) элементного состава СЧС-1А, СЛг-1А, ЗУК-1 и ЗУА-1, мкг/г

Элементы	СЧС-1А (СЧС-1)		СЛг-1А (СЛг-1)		ЗУК-1		ЗУА-1	
	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n=10)	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n=10)	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n=9)	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n=9)	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$
Rb	133 ± 2	140 ± 10	108 ± 2	112 ± 11	14 ± 0.1	15 ± 2	21 ± 1	22 ± 3
Sr	150 ± 3	150 ± 15	136 ± 3	142 ± 15	3103 ± 70	3300 ± 300	390 ± 10	403 ± 33
Y	30.0 ± 0.7	28 ± 5	26 ± 1	26 ± 4	25.4 ± 0.6	29 ± 4	98 ± 7	87 ± 17
Zr	186 ± 3	176 ± 16	188 ± 5	176 ± 16	95 ± 2	119 ± 15	320 ± 10	330 ± 20
Nb	12.3 ± 0.2	11 ± 2	11.5 ± 0.3	12 ± 2	5.2 ± 0.5	8.4 ± 1.5	35 ± 2	34 ± 6
Cs	4.53 ± 0.08	4.4 ± 0.8	4.1 ± 0.1	4.0 ± 0.7	0.60 ± 0.06	<i>1.1</i>	2.67 ± 0.07	<i>3.3</i>
Ba	699 ± 14	720 ± 12	370 ± 9	376 ± 46	2433 ± 59	2250 ± 230	254 ± 12	280 ± 40
La	29.7 ± 0.6	30 ± 5	27.9 ± 0.9	28 ± 5	18.1 ± 0.4	20 ± 3	66 ± 1	70 ± 10
Ce	63 ± 1	58 ± 11	58 ± 1	53 ± 8	36.7 ± 0.7	38 ± 5	139 ± 9	138 ± 25
Pr	7.7 ± 0.2	<i>6.5</i>	7.2 ± 0.2	6.2 ± 1.2	4.53 ± 0.09	<i>4.3</i>	17.9 ± 0.8	–
Nd	29.6 ± 0.7	28 ± 5	28 ± 1	25 ± 4	18.5 ± 0.4	20 ± 3	71 ± 3	–
Sm	6.1 ± 0.1	5.7 ± 0.9	5.7 ± 0.3	5.4 ± 0.8	3.72 ± 0.17	4.1 ± 0.5	16.2 ± 0.5	<i>15</i>
Eu	1.27 ± 0.03	1.2 ± 0.2	1.31 ± 0.07	1.2 ± 0.2	0.76 ± 0.07	0.9 ± 0.1	2.07 ± 0.09	<i>2.6</i>
Gd	5.80 ± 0.09	6.1 ± 1.1	5.3 ± 0.2	4.5 ± 0.8	4.0 ± 0.2	<i>4.2</i>	16.8 ± 0.6	–
Tb	0.89 ± 0.02	0.95 ± 0.15	0.79 ± 0.03	<i>0.74</i>	0.64 ± 0.03	0.68 ± 0.12	2.75 ± 0.06	–
Dy	5.2 ± 0.1	5.6 ± 1.0	4.7 ± 0.2	<i>4.4</i>	3.9 ± 0.1	<i>3.8</i>	17.2 ± 0.6	–
Ho	1.06 ± 0.03	<i>1.1</i>	0.96 ± 0.05	<i>0.92</i>	0.87 ± 0.06	<i>0.87</i>	3.66 ± 0.08	–
Er	3.05 ± 0.06	<i>3.3</i>	2.8 ± 0.1	<i>2.4</i>	2.7 ± 0.2	<i>2.4</i>	11.1 ± 0.4	–
Tm	0.45 ± 0.01	<i>0.5</i>	0.41 ± 0.02	<i>0.33</i>	0.40 ± 0.03	<i>0.38</i>	1.66 ± 0.03	–
Yb	2.92 ± 0.08	2.9 ± 0.5	2.8 ± 0.1	2.7 ± 0.4	2.6 ± 0.2	2.6 ± 0.3	11.3 ± 0.3	7.8 ± 1.3
Lu	0.43 ± 0.01	0.44 ± 0.07	0.41 ± 0.03	0.40 ± 0.07	0.39 ± 0.02	0.40 ± 0.05	1.68 ± 0.03	–
Hf	5.05 ± 0.09	4.1 ± 0.7	5.1 ± 0.1	4.7 ± 0.7	2.7 ± 0.1	2.6 ± 0.4	11.8 ± 0.5	<i>13</i>
Ta	0.82 ± 0.01	0.86 ± 0.16	0.77 ± 0.02	<i>0.7</i>	0.34 ± 0.04	<i>0.53</i>	4.81 ± 0.09	–
Th	8.1 ± 0.1	8.2 ± 1.2	7.4 ± 0.3	7.1 ± 1.1	6.7 ± 0.2	5.8 ± 1.0	49 ± 1	<i>45</i>
U	2.18 ± 0.08	2.1 ± 0.2	1.72 ± 0.06	1.65 ± 0.23	3.6 ± 0.1	3.3 ± 0.4	15.7 ± 0.6	<i>15</i>

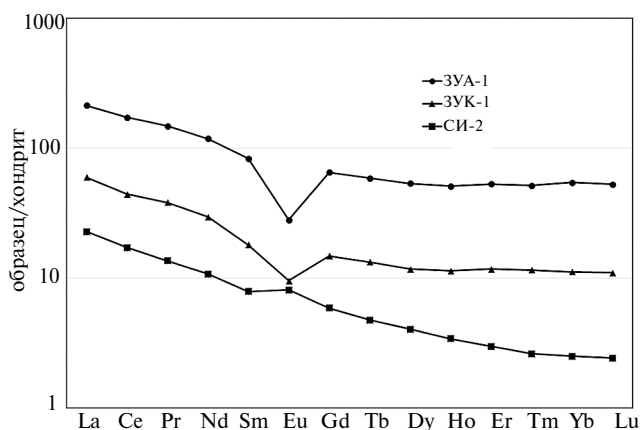


Рис. 2. Нормированное на хондрит распределение РЗЭ в 3УА-1, 3УК-1, СИ-2.

Результаты МС-ИСП определения 25 элементов в кандидатах в стандартные образцы СЛг-1А и СЧС-1А

Разработанная методика была использована для МС-ИСП анализа кандидатов в стандартные образцы СЧС-1А и СЛг-1А, результаты приведены в таблице 5 в сравнении с аттестованными и ориентировочными характеристиками аналогов этих стандартов – СЧС-1 и СЛг-1. Погрешность определения составляет для всех элементов менее 10 %, а для большинства элементов не превышает 5 %. Получены новые результаты для Ho, Er, Tm в обоих образцах, Pr в СЧС-1А, Tb и Dy в СЛг-1А, для этих элементов были приведены ориентировочные значения содержаний в аналогах СО. Представленное на рис. 3 распределение РЗЭ характеризуется плавными линиями с минимумом на Eu для обоих образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, применение разработанной МС-ИСП методики обеспечило получение целого массива новых данных по СО отечественного производства. Установлено содержание 25 микроэлементов в кандидатах в стандартные образцы – СЧС-1А и СЛг-1А с погрешностью в среднем менее 5 %, уточнены содержания этих элементов и получены данные по отсутствующим в аттестованных геологических и техногенных стандартах разного состава – СГ-3, БИЛ-1, СИ-2, СГД-2А, СТ-2А, ЗУК-1, ЗУА-1, а также подтверждена применимость ранее аттестованных образцов в качестве стандартных в настоящее время.

Коллектив авторов выражает глубокую признательность редакции журнала, внимательным

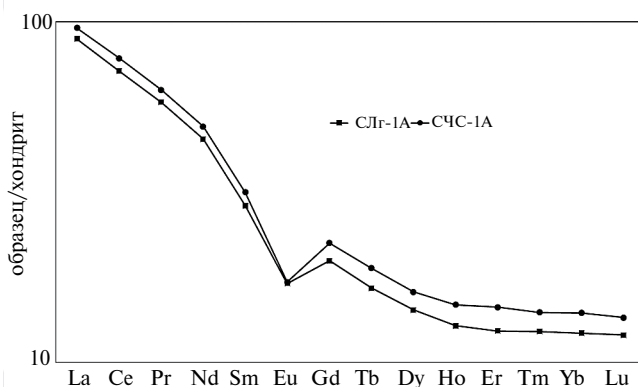


Рис. 3. Нормированное на хондрит распределение РЗЭ в образцах черных сланцев СЛг-1А и СЧС-1А.

рецензентам и научному редактору В. П. Колотову за плодотворное сотрудничество и всестороннюю помощь в работе над статьей.

Работа выполнена в соответствии с научной темой FWZN-2022-0032, номер государственного учета: 122041400171-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анчутина Е. А. (2014) Современные разработки в области стандартных образцов: обзор международных публикаций. *Стандартные образцы*. 1, 27–41.
- Бычкова Я. В., Сеницын М. Ю., Петренко Д. Б., Николаева И. Ю., Бугаев И. А., Бычков А. Ю. (2016) Методические особенности многоэлементного анализа горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. *Вестник Московского Университета. Серия 4. Геология*. 6, 56–63.
- Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Анчутина Е. А., Суслопарова В. Е. (2012) Исследование стабильности материала стандартных образцов состава горных пород СГ-3, ССЛ-1, СИ-2 и СИ-3. *Стандартные образцы*. 2, 13–30.
- Васильева И. Е., Шабанова Е. (2016) Роль и перспективы развития стандартных образцов химического состава природных и техногенных сред в геоанализе. *Стандартные образцы*. 2, 16–31. DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-2-16-35
- Васильева И. Е., Шабанова Е. В. (2017) Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения. *Журнал Аналитической Химии*. 72 (2), 99–118.
- Мысовская И. Н., Смирнова Е. В., Ложкин В. И., Пахомова Н. Н. (2009) Новые данные по определению редких и рассеянных элементов в геологических стандартных образцах методом масс-спектрометрии

с индуктивно-связанной плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. **75** (10), 60–66.

Николаева И. В., Палесский С. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н. (2008) Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). *Геохимия*. (10), 1085–1091.

Nikolaeva I. V., Paleesskii S. V., Koz'menko O. A., Anoshin G. N. (2008) Analysis of geologic reference materials for REE and HFSE by inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS). *Geochem. Int.* **46** (10), 1016–1022.

Николаева И. В., Палесский С. В., Чирко О. С., Черноножкин С. М. (2012) Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после сплавления с LiBO_2 . *Аналитика и контроль*. **16** (2), 134–142.

Смирнова Е. В., Зарубина О. В. (2014) Определение макро и микроэлементов в биологических стандартных образцах растительного и животного происхождения методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. *Стандартные образцы*. **3**, 45–56.

Электронный каталог <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztsy-sostava?Itemid=746>

Jochum K. P., Weis U., Schwager B., Stoll B., Wilson S. A., Haug G. H., Andreae M. O., Enzweiler J. (2016) Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.* **40** (3), 333–350.

Meisel Th., Schoner N., Paliulionyte V., Kahr E. (2002) Determination of Rare Earth Elements, Y, Th, Zr, Hf, Nb and Ta in Geological Reference Materials G-2, G-3, SCo-1 and WGB-1 by Sodium Peroxide Sintering and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards Newsletter*. **26** (1), 53–61.

Sun S. S., McDonough W. F. (1989) Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. *Geol. Soc. Spec. Publ.* **42**, 313–345.

Yu Z., Robinson Ph., McGoldrick P. (2001) An Evaluation of Methods for the Chemical Decomposition of Geological Materials for Trace Element Determination using ICP-MS. *Geostandards Newsletter*. **25** (2–3), 199–217.

APPLICATION OF ICP-MS FOR CLARIFICATION OF GEOLOGICAL REFERENCE MATERIALS ELEMENTAL COMPOSITION AND CERTIFICATION OF REFERENCE MATERIALS CANDIDATES

I. V. Nikolaeva^a, S. V. Palesskiy^a, A. S. Shaibalova^{a, b}

*^aSobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
pr. Koptuga, 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

*^bNovosibirsk State University, Pirogova str., 1, Novosibirsk, 630090 Russia
inikol@igm.nsc.ru*

Received March 29, 2024

Revised May 17, 2024

Accepted July 31, 2024

The contents of 25 elements were established in reference materials candidates — black shales SChS-1A and SLg-1A using a developed analysis technique based on fusing samples with lithium metaborate and determining elements by external calibration with an internal standard on an ELEMENT high-resolution mass spectrometer. The passport characteristics of the Russian reference materials of magmatic and sedimentary rocks — SG-3, SGD-2, ST-2A, SI-2, BIL-1 and technical standards — ZUK-1 and ZUA-1 have been clarified. New data of rare earth elements were obtained for SI-2 and ZUA-1, which were missing during certification. Based on the ICP-MS analysis of standards SG-3, SI-2 from 2005 to 2024, their applicability now has been confirmed. The new ICP-MS results obtained make it possible to expand the number of certified parameters of reference materials, clarify their results, and can be used in analytical practice.

Keywords: inductively coupled mass-spectrometry (ICP-MS), reference materials (RM), rare earth elements (REE)