

Том 70, Номер 2

ISSN 0016-7525

Февраль 2025



ГЕОХИМИЯ



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



НАУКА

— 1727 —

Российская академия наук

ГЕОХИМИЯ

Том 70 № 2 2025 Февраль

Основан в январе 1956 г. академиком А.П. Виноградовым

Выходит 12 раз в год

ISSN 0016-7525

Журнал издается под руководством Отделения наук о Земле РАН

Главный редактор

Ю.А. Костицын

академик РАН, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Заместитель главного редактора

О.А. Луканин

д-р геол.-минерал. наук,
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Ответственный секретарь

А.И. Буйкин

канд. геол.-минерал. наук,
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Редакционный совет:

Аллегре Клод Ж. – профессор, Институт физики Земли
Парижского университета, Франция, Париж

А. Т. Базилевский – д-р геол.-минерал. наук, профессор,
ГЕОХИ РАН, Москва

Н. С. Бортник – академик РАН, ИГЕМ РАН, Москва

А. Д. Гвишиани – академик РАН, ИФЗ РАН, Москва

Л. Н. Когарко – академик РАН, ГЕОХИ РАН, Москва

М. И. Кузьмин – академик РАН, Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск

А. В. Соболев – академик РАН, Университет Гренобль-Альпы,
Гренобль, Франция

М. А. Федонкин – академик РАН, ГИН РАН, Москва

Хед Джеймс В. – профессор, Университет им. Брауна,
США, г. Провиденс

И. В. Чернышев – академик РАН, ИГЕМ РАН, Москва

Редакционная коллегия:

Д. Д. Бадюков – канд. геол.-минерал. наук, ГЕОХИ РАН,
Москва

А. В. Бобров – д-р геол.-минерал. наук, Московский
государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Д. А. Бушнев – д-р геол.-минерал. наук, ИГ НЦ УРО РАН,
Сыктывкар

Т. А. Велюцкая – канд. геол.-минерал. наук,
ДВГИ ДВО РАН, Владивосток

А. Л. Верещака – чл.-корр. РАН, Институт океанологии РАН,
Москва

А. В. Гирнис – д-р геол.-минерал. наук, Институт геологии
рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии РАН, Москва

М. И. Дину – д-р геол.-минерал. наук, ГЕОХИ РАН, Москва

Е. О. Дубинина – чл.-корр. РАН, Институт геологии рудных
месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Москва

В. В. Ермаков – д-р биол. наук, Институт геохимии
и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

М. А. Иванова – д-р геол.-минерал. наук, ГЕОХИ РАН, Москва

Ф. В. Каминский – чл.-корр. РАН, Институт геохимии
и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

П. Картины – профессор, Парижский университет (VI),
Париж, Франция

В. П. Колотов – чл.-корр. РАН, Институт геохимии
и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

А. Б. Кузнецов – чл.-корр. РАН, Институт геологии
и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург

О. Л. Кусков – чл.-корр. РАН, Институт геохимии
и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

М. А. Левитан – д-р геол.-минерал. наук, Институт геохимии
и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

М. В. Лучицкая – д-р геол.-минерал. наук, ГИН РАН, Москва

Т. М. Минкина – д-р биол. наук, ЮФУ, Ростов-на-Дону

М. В. Мироненко – канд. геол.-минерал. наук,
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Т. И. Моисеенко – чл.-корр. РАН, Институт геохимии
и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

А. Р. Оганов – д-р физ.-мат. наук, профессор, Сколтех, Москва

А. В. Плясунов – канд. хим. наук, ГЕОХИ РАН, Москва

В. Б. Поляков – д-р хим. наук, ГЕОХИ РАН, Москва

В. Н. Реутский – д-р геол.-минерал. наук, ИГМ СО РАН,
Новосибирск

В. С. Севастьянов – д-р техн. наук, Институт геохимии
и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Е. С. Сидкина – канд. геол.-минерал. наук, ГИН РАН, Москва

С. А. Силантьев – д-р геол.-минерал. наук, Институт геохимии
и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Н. В. Сорохтина – канд. хим. наук, ГЕОХИ РАН, Москва

М. Ю. Спасенных – канд. хим. наук, профессор, Сколтех,
Москва

Н. Д. Толстых – д-р геол.-минерал. наук, ИГМ СО РАН,
Новосибирск

Херилунд Джон – профессор, Токийский технологический
институт

А. Ф. Шацкий – д-р геол.-минерал. наук, профессор РАН,
ГЕОХИ РАН, Москва

А. А. Ширяев – д-р хим. наук, профессор РАН, ИФХЭ РАН,
Москва

Зав. редакцией **И.В. Корочанцева**

Адрес редакции: 119991 Москва, ГСП-1, ул. Косыгина, 19, ГЕОХИ РАН,
тел.: (499)137-87-22; факс: (495) 938-20-54, e-mail: geokhimiya@geokhi.ru

Москва

ФГБУ «Издательство «Наука»

СОДЕРЖАНИЕ

Том 70, номер 2, 2025

| | |
|--|-----|
| Экспериментальные данные по образованию нанофазного железа в лунном грунте <i>Е. М. Сорокин, М. В. Герасимов, М. А. Зайцев, В. Д. Щербаков, К. М. Рязанцев, С. П. Крашенинников, О. И. Яковлев, Е. Н. Слюта</i> | 107 |
| Эволюция состава кальцитрита и перовскита в фоскоритах и карбонатитах Гулинского щелочно-ультраосновного комплекса (Полярная Сибирь) <i>Л. Н. Козарко, Н. В. Сорохтина, Н. Н. Кононкова</i> | 126 |
| Особенности морфологии и образования двойников прорастания кубических кристаллов алмаза <i>А. Д. Павлушин</i> | 146 |
| Стандартные термодинамические свойства Ag_3Sn (шосанбецуит), определенные ЭДС-методом <i>М. В. Воронин, Е. Г. Осадчий</i> | 158 |
| Оценка геохимического состава почвенно-грунтового покрова техногенно измененной территории золоторудного месторождения Пионер (Верхнее Приамурье) <i>В. И. Радомская, Л. М. Павлова, Н. В. Моисеенко, М. Ю. Ляпунов, Д. В. Юсупов</i> | 165 |

CONTENTS

Volume 70, No. 2, 2025

| | |
|---|-----|
| Experimental Data on the Formation of Nanophase Iron in Lunar Soil <i>E. M. Sorokin, M. V. Gerasimov, M. A. Zaitsev, V. D. Shcherbakov, K. M. Ryazantsev, S. P. Krashennnikov, O. I. Yakovlev, E. N. Slyuta</i> | 107 |
| Compositional Evolution of Calzirtite and Perovskite in Phoscorites and Carbonatites of the Guli Alkaline-Ultramafic Complex (Polar Siberia) <i>L. N. Kogarko, N. V. Sorokhtina, N. N. Kononkova</i> | 126 |
| Morphological Features and Genesis of the Interpenetration Twins of Cubic Diamond Crystals <i>A. D. Pavlushin</i> | 146 |
| Standard Thermodynamic Properties of Ag ₃ Sn (Shosanbetsuite): EMF Data <i>M. V. Voronin, E. G. Osadchii</i> | 158 |
| Assessment of Soil Cover Geochemical Composition in the Technogenically Altered Territory of the Pioneer Gold Deposit (Upper Amur Region) <i>V. I. Radomskaya, L. M. Pavlova, N. V. Moiseenko, M. Yu. Lyapunov, D. V. Yusupov</i> | 165 |

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ОБРАЗОВАНИЮ НАНОФАЗНОГО ЖЕЛЕЗА В ЛУННОМ ГРУНТЕ

© 2025 г. Е. М. Сорокин^{а, *}, М. В. Герасимов^б, М. А. Зайцев^б, В. Д. Щербаков^с,
К. М. Рязанцев^а, С. П. Крашенинников^а, О. И. Яковлев^а, Е. Н. Слюта^а

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

^бИнститут космических исследований РАН,
ул. Профсоюзная, 84/32, Москва, 117485 Россия

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

*e-mail: egorgeohim@ya.ru

Поступила в редакцию 19.06.2024 г.

После доработки 27.08.2024 г.

Принята к публикации 22.10.2024 г.

Образование нанофазного металлического железа (npFe^0) в лунном реголите, которое наблюдается в конденсатных пленках на поверхности минеральных зерен и в агглютинатных стеклах, является одним из признаков «космического выветривания» на Луне, вызванного солнечным ветром и микрометеоритной бомбардировкой. В статье приводятся результаты лазерных экспериментов, имитирующих «удар» микрометеорита по базальтовым, оливиновым, пироксеновым и некоторым другим типам мишеней. В расплавленных продуктах «удара» были обнаружены многочисленные железные наносферулы, часто структурированные в цепочки и россыпи. Эксперименты показали, что npFe^0 может формироваться без участия в качестве восстановителя имплантированных ионов солнечного ветра (ионов водорода), а также без процесса конденсации железа из ударно-образованного пара. Подобные россыпи нанофазового металлического железа и цепочечные структуры наблюдаются в ударных стеклах реголита Луны и частицах астероидов.

Ключевые слова: Луна, космическое выветривание, микрометеоритная бомбардировка, нанофазное железо, npFe^0 , термическое восстановление, термическая диссоциация

DOI: 10.31857/S0016752525020013, EDN: GPXKGA

ВВЕДЕНИЕ

Космическое выветривание включает в себя несколько процессов, которые могут быть классифицированы как (1) бомбардировка микрометеоритами с образованием микрократеров диаметром от ~ 1 мкм до ~ 1 см (Hartung et al., 1972) и (2) воздействие частиц плазмы солнечного ветра, галактических лучей и электромагнитного излучения (Pieters, Noble, 2016). Время воздействия космического выветривания определяет степень зрелости реголита и влияет на его физико-химические характеристики. Три фактора определяют степень зрелости лунного грунта: (1) образование нанофазного нулевого железа (npFe^0) в частицах реголита (Housley et al., 1973; Napke et al., 1975; Morris, 1976, 1978, 1980); (2) уменьшение размера частиц реголита вследствие непрерывной бомбардировки микрометеоритами (McKay et al., 1991) и (3) образование так называемых агглютинатов –

микробрекчий, сцементированных ударным стеклом (Adams, McCord, 1971). Существует обратная зависимость между средним размером частиц, толщиной реголита и его зрелостью – чем меньше размер частиц, тем больше толщина реголита и тем выше степень его зрелости (Slyuta, 2014). По мере увеличения зрелости реголита увеличивается количество агглютинатов, шлаков и стеклянных шариков. Количество агглютинатов в зрелом реголите в самом древнем материковом регионе Луны может достигать 50–60 % (McKay et al., 1974).

Предполагается, что наибольший вклад энергии среди микрометеоритов вносят удары частиц с массой от 10^{-6} до 10^{-2} г при скорости удара от 4 км/с до 70 км/с и средней скорости около 15–20 км/с (Hartung et al., 1972). Самые высокие скорости обычно имеют частицы из пылевых хвостов комет, длина которых может достигать нескольких миллионов километров. Такие облака пыли движутся по устойчивым эллиптическим

орбитам и периодически пересекают систему Земля–Луна в одни и те же астрономические даты. На сегодняшний день зарегистрировано 40 ежегодных метеорных потоков, сталкивающихся с Землей и, соответственно, с Луной (Jopek, Kanuchova, 2017). Среди них выделяют около 20 основных метеорных потоков, которые связаны с известными кометами (Слюта, Воропаев, 1992). В доставленных образцах лунного реголита обнаружено присутствие металлических частиц железа с содержанием 0.5–1 мас. % Fe^0 , что в 5–10 раз превышает содержание металлического железа в изверженных породах Луны (Nagata et al., 1970; Runcorn et al., 1970; Tsay et al., 1971). Предполагалось, что источником ферромагнитного сигнала и, соответственно, металлического железа является стекло реголита, а размеры ферромагнитных частиц находившихся в этом стекле оценили примерно в 4–170 нм (Nagata et al., 1970; Runcorn et al., 1970; Housley et al., 1970, 1971, 1972; Tsay et al., 1971). При изучении спектров электронного парамагнитного резонанса было замечено, что с увеличением поверхностного возраста реголита (по степени накопления других продуктов космического воздействия, например следов от частиц после солнечных вспышек) увеличивается содержание металлических наносферул железа. Тогда был предложен простой метод определения экспозиционного возраста путем измерения интенсивности парамагнитного резонанса (EPR) по отношению к общему содержанию железа, то есть Is/FeO (Housley et al., 1975; Morris, 1976; Cisowski et al., 1974).

С образованием npFe^0 исследователи связывают изменение спектра отражения от поверхности безатмосферных тел, а именно, уменьшение альbedo, смещение в область ближнего ИК-региона общего отражения и уменьшение характеристических полос поглощения (Harpe et al., 1975). Размеры, а также количество npFe^0 , также влияют на спектр отражения. Было замечено, что маленькие сферулы npFe^0 приводят к «покраснению» спектра (то есть к смещению интенсивности спектра в длинноволновую область), в то время как большие сферулы из агглютинатов приводят к общему «затемнению» (Noble et al., 2007).

Было выдвинуто несколько гипотез, объясняющих происхождение npFe^0 . Первая гипотеза заключается в том, что npFe^0 образуется в результате бомбардировки микрометеоритами верхнего слоя реголита, насыщенного газами солнечного ветра (Виноградов и др., 1972; Housley et al., 1973). При входе микрометеорита в такие частицы внедренный компонент высвобождается, и железо одновременно восстанавливается до металлического состояния в минералах и минеральных агрегатах по реакции $\text{FeO} + 2\text{H} \rightarrow \text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{O}$. В этом случае восстановленное железо может оставаться в виде

изолированных атомов или в виде маленьких атомных кластеров. Последующие ударные события могут способствовать увеличению этих кластеров (слиянию) с образованием довольно крупных (до 100 нм) металлических железных сферул (Housley et al., 1973). В этой гипотезе основным недостатком является то, что вышеуказанная реакция не может происходить в реголите, поскольку водород в солнечном ветре присутствует в форме протона, а не в виде атомарного водорода. Другими словами, протоны солнечного ветра не могут действовать как восстанавливающие агенты для железа, поскольку они не несут электроны, необходимые для процесса восстановления. Вторая гипотеза об образовании npFe^0 утверждает, что восстановление оксида железа происходит во время испарения и последующей конденсации вещества. Как показали эксперименты, во время испарения базальта в парах железо присутствует в атомарной, нульвалентной форме (Маркова и др., 1986). Ударногенерируемый пар конденсируется в виде пленок или кайм на минеральных зернах реголита (Keller, McKay et al., 1997). В этом случае восстановленные атомы железа образуют наносферулы. Возможно, последующий удар микрометеорита способствует слиянию зерен с пленками в агглютинаты, материал пленок попадает в стекло агглютината, а сферулы слипаются в более крупные разновидности путем коалесценции (Harpe et al., 1975, 2001; Pieters, Noble, 2000). Наносферулы железа, обнаруженные в каймах на поверхности зерен, имеют очень малые размеры 1–10 нм (Keller, Clemett, 2001), а в агглютинатах их размеры достигают сотен нанометров (Basu, 2005). Исследования состава кайм показали, что они отличаются от материнского минерала по химическому составу. В каймах четко просматривается обеднение тугоплавкими элементами (Al, Ca, Ti) и обогащение Si, Fe, S и щелочами, а также отмечается зонирование, которое может соответствовать нескольким эпизодам испарения и конденсации на зернах реголита (Keller, McKay, 1993, 1997; Keller, Clemett, 2001). Такие особенности состава пленок соответствуют ряду летучих элементов силикатного расплава, наблюдаемого в испарительных экспериментах: тугоплавкие — Al_2O_3 , CaO, TiO_2 и умеренно и легколетучие — SiO_2 , FeO, Na_2O , K_2O (Яковлев и др., 1972; Маркова и др., 1986; Sorokin et al., 2020), что указывает на их испарительно-конденсатное происхождение. Еще одна гипотеза, тесно примыкающая к предыдущей, об образовании npFe^0 предполагает атомное рассеивание материала лунного реголита частицами солнечного ветра (так называемый процесс спаттеринга) (Harpe et al., 1975, 2001; Christoffersen, 2012). Авторы этой гипотезы считают, что солнечный ветер «выбивает» в окружающее пространство в основном те атомы, которые имеют слабые связи в структуре ми-

нерала, и здесь может образоваться нульвалентное железо. Следует сказать, что на данный момент нет химических критериев, позволяющих различить конденсаты, осажденные из ударнообразованного пара, и «конденсаты», образованные в результате процесса спаттеринга (Keller, McKay, 1995, 1997). Но можно определенно утверждать, что оба процесса принимали участие в формировании пленочных кайм, и при анализе конкретного образования конденсата следует искать совместное участие каждого из этих процессов (Christoffersen et al., 2012).

Таким образом, на данный момент изучения наносферул железа существуют две основные гипотезы его образования (гипотеза конденсации и спаттеринга объединены). Для уточнения конкретного механизма образования $npFe^0$ исследователи проводили различные эксперименты с облучением различных минералов и горных пород высокоэнергетическими ионами H^+ и He (Harpe, 2001; Harpe et al., 1973, 1975; Allen et al., 1993, 1995; Loeffler et al., 2009; Dukes et al., 1999; Lantz et al., 2017; Kuhlman et al., 2015). Для выяснения роли микрометеоритной бомбардировки в космическом выветривании широко используется имитация такого удара лазерным импульсом (Kissel, Kruger, 1987; Gerasimov et al., 1999; Sasaki et al., 2001; Moroz et al., 1996; Brunetto et al., 2006; Loeffler et al., 2008a, b; Loeffler et al., 2016; Kurahashi et al., 2002). В исследовании (Moroz et al., 1996) в качестве мишеней использовались порошки метеоритов и земных минералов, оливина и пироксена. Было показано, что при облучении лазером с длительностью импульса 0.5–1 мс и мощностью около 1.2 кВт общее альbedo уменьшается, характерные полосы поглощения подавляются и общая интенсивность спектра смещается в область ближнего ИК-региона. Сами авторы (Moroz et al., 1996) и другие исследователи (Sasaki et al., 2001; Pieters, 2016) предположили, что при длинном (0.5–1 миллисекундном) импульсе лазера эти изменения в спектре вызваны образованием стекла. Хотя в опытах с наносекундным лазером методами просвечивающей электронной микроскопией и электронного парамагнитного резонанса были обнаружены россыпи $npFe^0$. Следует отметить еще одну особенность, присущую космическому выветриванию. Наличие нанопузырьков было обнаружено в недавно доставленных частицах грунта с астероида Итокава. Пузырьки развиты на поверхности минеральных зерен, что ясно видно на вторичных электронных изображениях (Secondary Electrons) на сканирующем электронном микроскопе (SEM). Их типичный размер составляет приблизительно 20–50 нм (Noguchi et al., 2014). На частицах лунного реголита такие нанопузырьки также отмечены, а в лунных брекчиях имеются пузырьки до сотен нанометров в аморфных каймах на поверхности

зерен (Noble et al., 2005). Предполагается, что эти пузырьки образовались за счет сегрегации ионов солнечного ветра, внедренных в частицы реголита (Davoisne et al., 2008; Noguchi et al., 2014).

Изучение природы образования нанофазного железа не прекращается с момента доставки лунного грунта на Землю. Однако, несмотря на многочисленные публикации о нанофазном железе ($npFe^0$), вопрос о его происхождении остается спорным. Исследование расплавленных продуктов в лазерных экспериментах, имитирующих удар микрометеорита по базальту, перидотиту, оливину и пироксеновым мишеням, показало, что после облучения миллисекундным лазерным импульсом в мишенях формируются цепочки и россыпи $npFe^0$. Таким образом, вероятно, существует иной механизм термического восстановления и образования нанофазного железа в расплавах железосодержащих минералов и пород.

ЛАЗЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ: ОПИСАНИЕ И ПРОБОПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ-МИШЕНЕЙ

Для имитации воздействия микрометеоритов использовался импульсный лазер на неодимовом стекле (Nd:YAG лазер) с плотностью излучения около 10^6 – 10^7 Вт/см² и длительностью импульса 10^{-3} сек. Рассчитанная температура испарения в центральной области «удара» лазера составила примерно 4000–5000 К, что соответствует температуре, возникающей при скоростях удара порядка 10–15 км/с (Sorokin et al., 2020).

Мишень размером 1.5×1.5 см, закрепленная в латунном держателе, помещалась в герметичную камеру формы цилиндра объемом около 500 см³ с оптическим окном из кварцевого стекла (рис. 1). Камера продувалась потоком (около 300–400 мл/мин) высокочистого аргона (99.999 %) при атмосферном давлении в течение 15 минут. Затем поток аргона снижался до 2–3 мл/мин без полного прекращения, чтобы избежать попадания атмосферного воздуха в камеру (Zaitsev et al., 2016).

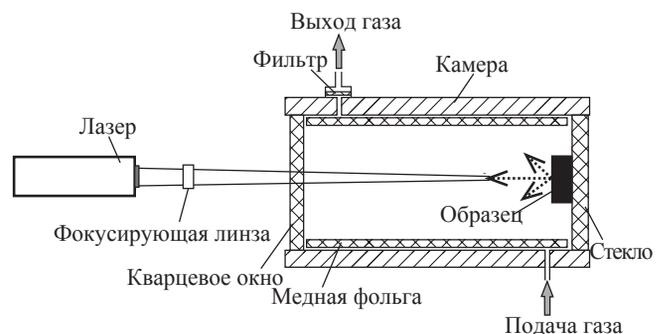


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для лазерного испарения.

Внутренняя поверхность камеры покрывалась медной фольгой и использовалась для сбора продуктов испарения.

Было использовано пять типов мишеней для лазерного испарения: кристаллический базальт мелкозернистый раскристаллизованный базальт (далее – базальт), базальтовое стекло, перидотит, оливины и пироксены. Выбор материала мишени был сделан с целью моделирования вещества, аналогичного свойствам лунного реголита.

Следует отметить, что лазерный эксперимент не в состоянии точно воспроизвести все характерные особенности процессов микрометеоритного воздействия. Например, в наших экспериментах энергия импульса лазера соответствовала энергии удара частиц размером от десятков до сотен микрон и скоростей до десяти км/с. В результате удара таких частиц формируется кратер размером от десятков до сотен микрон, тогда как лазерное «воздействие» оставляет кратер на порядок больше, в нашем случае примерно 6 мм в диаметре и 0.6 мм в глубину (рис. 2). Тем не менее, с учетом выбора параметров взаимодействия лазерного излучения с мишенью можно воспроизвести определенные аспекты микрометеоритного удара как в температурном факторе, так и частично в факторе давления (Kissel, Kruger, 1987; Gerasimov et al., 1999). Процесс испарения и конденсации вещества происходит при температурах и давлениях ниже критической точки, которая для силикатов находится в диапазоне температур около 5000 К и давлений около 10^3 бар (Gerasimov et al., 1999). Идея лазерного моделирования условий ударного испарения состоит в том, чтобы, минуя стадию сжатия в ударной волне, импульсным нагревом перевести вещество в состояние, соответствующее началу испарительного процесса, и обеспечить возможность адиабатического разлета продуктов испарения. Начальная температура разогрева вещества определяется плотностью мощности лазерного импульса, а давление соответствует давлению



Рис. 2. Профиль кратера диаметром около 6 мм и глубиной ~0.6 мм после лазерного «удара» по мишени из базальта. Поглощение высокоэнергетического излучения паром может привести к значительному перегреву паровой фазы. Такое поглощение становится эффективным при плотностях мощности лазера выше 10^8 – 10^9 Вт/см² (Анисимов и др., 1970; Рэди, 1974). Мы использовали лазерные импульсы с плотностью мощности около 10^6 Вт/см². Кроме того, мишень располагалась под углом (примерно 45 градусов) к оптической оси, что направляло испаренное облако в сторону от луча лазера.

нию насыщенных паров при данной температуре. При расширении облака пара идет конденсация и, следовательно, давление и температура «идут» вдоль кривой кипения как и в случае испарительного процесса при высокоскоростном ударе. Высокая температура и плотность в испаренном облаке обеспечивают на начальном этапе быстрое установление термодинамического квазиравновесия (Gerasimov et al., 1999), что фактически обеспечивает одинаковый состав продуктов испарения независимо от того, пришло вещество в это состояние в результате сжатия в ударной волне или было нагрето мощным лазерным импульсом, и не зависит от масштаба события. При падении температуры и давления в процессе расширения облака скорость установления квазиравновесия падает и в некоторый момент времени становится меньше характерного времени расширения облака. Наступает так называемая «закалка», после которой химический состав облака не меняется при дальнейшем его расширении. Температура, при которой наступает «закалка», зависит от скорости изменения параметров облака при его расширении и тем выше, чем меньше масштаб облака. Как было показано (Gerasimov et al., 1999), условие расширения облака вдоль кривой кипения приводит к малой зависимости химического состава продуктов испарения от температуры и, следовательно, получаемые в модельном эксперименте результаты применимы, как минимум качественно, к любым ударным событиям, в которых формируется квазиравновесное облако пара.

Важным условием лазерного моделирования является обеспечение изэнтропического разлета испаренного вещества. Поглощение мощного излучения парами может привести к существенному перегреву паровой фазы. Такое поглощение становится эффективным при плотностях мощности лазерного излучения более 10^8 – 10^9 Вт/см² (Анисимов и др., 1970; Рэди, 1974). Нами использовались лазерные импульсы с плотностями мощности ~ 10^6 Вт/см², а мишень располагалась под углом к оптической оси, что уводило испаренное облако в сторону от излучения.

Для получения мишени из базальта природный мелкозернистый толеитовый базальт был измельчен до фрагментов примерно 1.5×1.5 см, эти фрагменты были залиты эпоксидной смолой. Таким образом получилась мишень пригодная для лазерного эксперимента, так и для анализа на сканирующем электронном микроскопе. Согласно рентгенофлуоресцентному анализу, средний химический состав базальта составлял (мас. %): SiO₂ – 48.71, TiO₂ – 1.05, Al₂O₃ – 14.01, MgO – 6.54, MnO – 0.20, FeO – 11.04, CaO – 11.54, Na₂O – 2.03, K₂O – 0.26, P₂O₅ – 0.12. Потери при прокаливании (ППП) – 2.12 мас. % (Axious Advanced PW 4400/04

рентгеновский спектрометр, ГЕОХИ РАН). Рентгенодифракционный анализ, выполненный на рентгеновском дифрактометре PanAnalytical X'Pert Pro с скоростью сканирования 1 градус в минуту, в конфигурации 2 θ , напряжение – 50 кВ, сила тока – 40 мА, показал следующие фазы в кристаллическом базальте: плагиоклаз (вероятно, лабрадор), пироксен, гематит, ильменит, кварц и некоторые слоистые алюмосиликаты (приблизительный модалльный состав: Pl – 55 %, Px – 39 %, Qrz – 2 %, Hem – 2 %, другие – 1 %).

Для получения мишени из базальтового стекла порошок (истирали в агатовой ступке до менее 80 мкм) толеитового базальта плавил в печи Nabertherm RHTV 1700 (ГЕОХИ РАН) в кварцевом тигле при 1300 °С в течение 30 минут в атмосферных условиях. Полученное стекло закрепляли в эпоксидной смоле, затем шлифовали и полировали поверхность. Мишень из базальтового стекла была исследована на растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 с анализатором EDS X-MAX 80. Средний химический состав стекла соответствовал составу базальта с незначительными вариациями химического состава, то есть с относительно высокой степенью однородности мишени.

Мишень из перидотита представляла собой фрагмент примерно 1.5 × 1.5 см из материала мантийной интрузии (образец получен из ИГЕМ РАН). Состав перидотита изучался методом рентгенофлуоресцентного анализа на рентгеновском спектрометре Axios Advanced PW 4400/04. Средний химический состав был следующим (мас. %): SiO₂ – 50.80, TiO₂ – 0.22, Al₂O₃ – 3.12, MgO – 32.27, MnO – 0.17, FeO – 7.8, CaO – 2.05, Na₂O – 0.21, K₂O – 0.06, P₂O₅ – 0.03, ППП – 0.3.

В экспериментах использовались три мишени из оливина: оливин из железорудного месторождения Ковдор, хризолит из Пакистана и железистый оливин из алливалита Камчатки. Образцы были залиты в эпоксидную смолу и отполированы для дальнейшего исследования. Каждый из образцов был предварительно исследован на растровом электронном микроскопе для определения химического состава, однородности мишени и наличия включений. Учитывая неоднородности особенности образца, лазерный луч был сфокусирован на наиболее однородном участке оливина.

Оливин-хризолит из Ковдорского месторождения по составу относится к Fa13-14 (12.9 % FeO) и содержит микропримеси CaO – 0.71 мас. % MnO – 0.45 мас. %, NiO – 0.27 мас. %. В оливине также содержится большое количество включений в виде ориентированных вытянутых ламелл силикатных минералов (вероятно, диопсид, Fe-монтчеллит) и включений магнетита.

Хризолит из Пакистана представлен прозрачным кристаллом светло-зеленого цвета с содержанием FeO до 9 мас. %. Наблюдаются небольшие участки с более низким содержанием FeO до 4.6–8 мас. %. Хризолит содержит микропримеси NiO – 0.46 мас. %, Mn – 0.4 мас. %. В образце наблюдаются небольшие количества вторичных минералов серпентина и магнетита.

Железистый оливин (~1.5 × 1.5 см) был выбран из алливалитового ксенолита в вулканической породе с Камчатки. Оливин имел состав Fa28 (26 мас. % FeO) и содержал микропримеси: MnO – 0.54 мас. %, CaO – 0.14 мас. %.

Использовались также два типа пироксенов: Cr-диопсид и ортопироксен.

После «удара» лазером в мишени образовывался кратер с диаметром около 6 мм и глубиной 0.6 мм (рис. 3), а продукты испарения из кратера (расплав и пар) оседали на медную фольгу, которая была извлечена из камеры через 20 минут после удара (для обеспечения полноты осаждения конденсата на подложке).

Продукты испарения можно разделить на три типа: конденсационные хлопья (<1 микрон), стеклянные капли различной формы (гетерогенные образования, крупные формы выброса – десятки и сотни микрон) и стеклянные сферулы (однородные расплавные шарики до десятков микрон). Каждый тип продуктов кратера исследовался отдельно. Полученные образцы были залиты эпоксидной смолой для дальнейшего изучения с помощью микрозонда и растрового электронного микроскопа.

Изучение продуктов выброса из кратера (шарики расплава) и самого кратера проводилось с использованием растрового электронного микроскопа (SEM) на кафедре петрологии Московского государственного университета, Jeol JSM-6480LV (Япония) с энергодисперсионным анализатором Oxford X-MaxN и кристалло-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Велико-

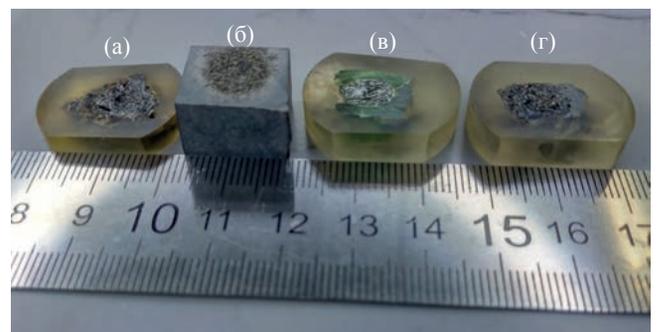


Рис. 3. Образцы минералов и горных пород после лазерного «удара»: (а) – железистый оливин, (б) – кристаллический базальт, (в) – клинопироксен (хромовый диопсид), (г) – ортопироксен.

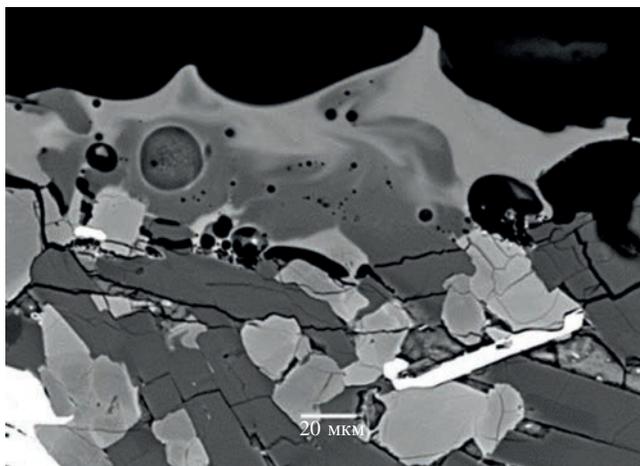


Рис. 4. Фрагмент сечения кратера с зоной плавления в базальтовом образце (SEM, BSE). Кратер имел размеры примерно 6 мм диаметром и 0.6 мм глубиной.



Рис. 5. Поперечное сечение ударного кратера в образце базальтового стекла (SEM). На поверхности кратера есть светлые области с цепочками и россыпями npFe^0 . Диаметр кратера примерно 6 мм, глубина 0.6 мм.

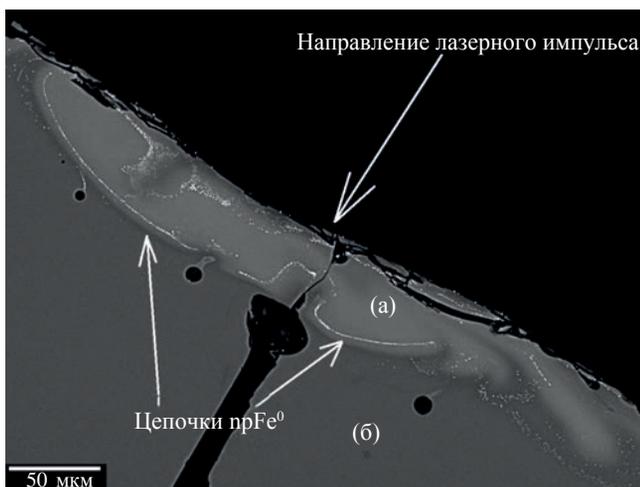


Рис. 6. Сечение кратера в базальтовом стекле с цепочками наножелеза (SEM): (а) — светлая зона, обедненная умеренно и легколетучими компонентами; (б) — зона нетроннутого базальтового стекла.

британия) с спектрометрами и камерой обратного рассеяния электронов Oxford Nordlys Max2, а также с растровым электронным микроскопом TESCAN MIRA 3 с энергодисперсионным спектрометром Oxford X-MaxN в ГЕОХИ РАН. Хлопья и покровы конденсата для данной статьи не исследовались.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Мишени из кристаллического базальта и базальтового стекла

При исследовании кратера, полученного на образце кристаллического базальта, железные наносферы не обнаружены (рис. 4). В исследовании npFe^0 определялись по характерному цвету в BSE (обратно рассеянные электроны), если позволял размер — также по химическому составу с ЭДС, а также подтверждены методами дифракции на просвечивающем электронном микроскопе.

На краю кратера наблюдаются области с расплавом различного химического состава, и далее, вглубь образца, есть зона трещиноватости. Кроме того, в расплаве, ближе к зоне трещиноватости, наблюдается множество пузырьков, по-видимому образованных во время кипения летучих соединений. Это смешивание расплавов, которое отражает скоротечность процесса нагрева и остывания вещества, породило стеклянные шарики различного химического состава, найденные в выбросах из кратера, собранных с медной фольги. Некоторые шарики расплава имели следы испарительной дифференциации (Sorokin et al., 2020).

При изучении поперечного сечения кратера, полученного в эксперименте с образцом базальтового стекла, на краю кратера были обнаружены светлые области в BSE (рис. 5 и 6). Анализ, проведенный с использованием энергодисперсионного анализатора, показал, что яркие области значительно отличаются по химическому составу от окружающего пространства: они заметно обогащены низколетучими оксидами (Al_2O_3 , CaO , TiO_2), обеднены высоколетучими оксидами (Na_2O , K_2O), и особенно умереннолетучим SiO_2 (разница превышает 15 мас. %), что полностью соответствует ряду летучести основных петрогенных оксидов, за исключением FeO (Яковлев и др., 1972; Маркова и др., 1986). Таким образом, состав светлых областей стекла кратера можно объяснить испарением легко и умеренно летучих оксидов и соответствующим накоплением труднолетучих.

В продуктах лазерного воздействия в кратерном стекле были найдены многочисленные глобулы наножелеза, размер которых варьирует от нескольких нанометров до микрометра, что соответствует размеру npFe^0 в лунном реголите. Группы npFe^0 можно разделить на два типа: в некоторых местах они упорядочены в тонкие, вытянутые цепочки, а в других представляют собой непрерывные россыпи.

Первый тип состоит из наночастиц, расположенных на кромке кратера, а также обрамляют светлые зоны, измененного химического состава. Предполагается, что образование крупных частиц размером сотни нанометров происходит в процессе коалесценции в жидкой фазе, когда большие

частицы собираются за счет более мелких (Pieters, Nobel, 2016).

Цепочки железных наноглобул, находящихся внутри объема кратерного стекла, образуют арочные, выпуклые ко дну кратера структуры. Легко заметить определенную связь между железными цепочками и светлыми участками модифицированного стекла, расположенными параллельно (рис. 6). Следует отметить, что образование наножиелеза происходило внутри расплавленного базальтового стекла, в котором, предположительно, не было восстановительных агентов, и расположение самих глобул свидетельствует о том, что их образование не произошло по механизму испарения-конденсации.

Ранее считалось, что образование npFe^0 происходит либо в результате реакции с восстановительным агентом (Housley et al., 1973; Napke, 2001; Pieters, Noble, 2016), либо во время осаждения ударно-образованного пара, содержащего восстановленное железо. В нашем случае образование металлического железа происходит, вероятно, из-за процесса термического восстановления, предсказанного и описанного в работах (Яковлев и др., 2003; Yakovlev et al., 2006; Gerasimov et al., 2004; Арискин и др., 2008). Аналогичные экспериментальные результаты были получены в работе (Li et al., 2016). В этих тезисах даны краткие результаты лазерного эксперимента проведенного только над одним составом (Nuaxi H5 ordinary chondrite), где дается вывод, что металлическое железо может образовываться в расплаве. В работе не приводится детальный механизм образования npFe^0 в расплаве.

Почему наблюдаются npFe^0 во время лазерного «удара» по базальтовому стеклу, но не наблюдаются в эксперименте с кристаллическим базальтом, пока не ясно и требует дополнительных исследований. По нашему мнению, это может быть связано с резко неоднородной термофизической средой в базальте по сравнению с более однородным базальтовым стеклом и мономинеральными образцами (см. ниже). Эта структура приводит к повторному отражению и рассеянию тепловой энергии и предотвращает ее распространение глубоко в вещество и образование достаточных объемов гомогенизированной ударного расплава, так как различные минеральные фазы в базальте характеризуются различными термофизическими свойствами (теплопроводность, теплоемкость, коэффициент теплового расширения и температура плавления). По всей видимости, это обусловлено нехваткой подводимой энергии лазером при коротком импульсе. Значительная разница в объемах и толщине ударного расплава на поверхности кратеров в базальте и в базальтовом стекле явно видна на рис. 4 и 6.

Кроме цепочек npFe^0 в толще стекла, многочисленные россыпи npFe^0 сферул различных форм

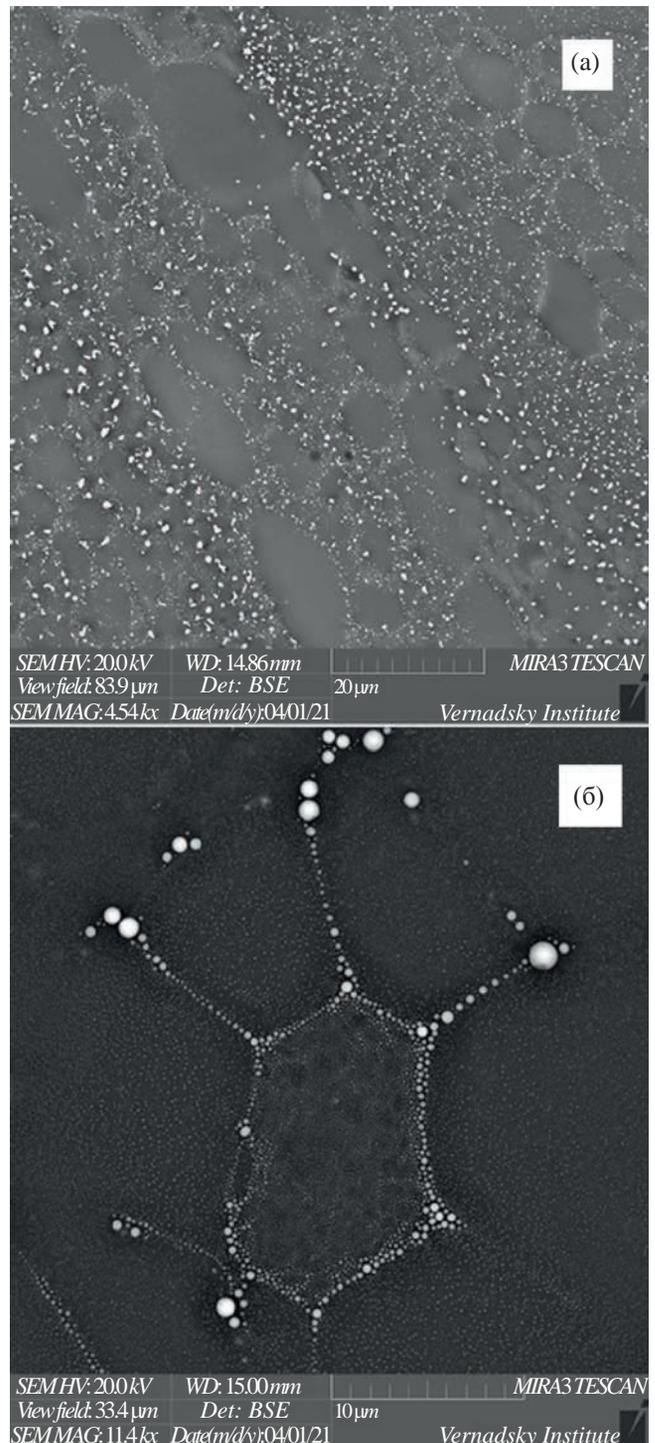


Рис. 7. Текстуры распределения npFe^0 на поверхности кратера в базальтовом стекле в разных местах (а, б).

и текстур были найдены на поверхности кратера (вид сверху, не в разрезе) (рис. 7), которые также имеют «расплавное» происхождение. Размеры npFe^0 находятся в диапазоне от десятков нанометров (то есть от предела разрешения SEM) до микрометров. Интересно отметить особые текстуры, которые формируют цепочки железных наносфе-

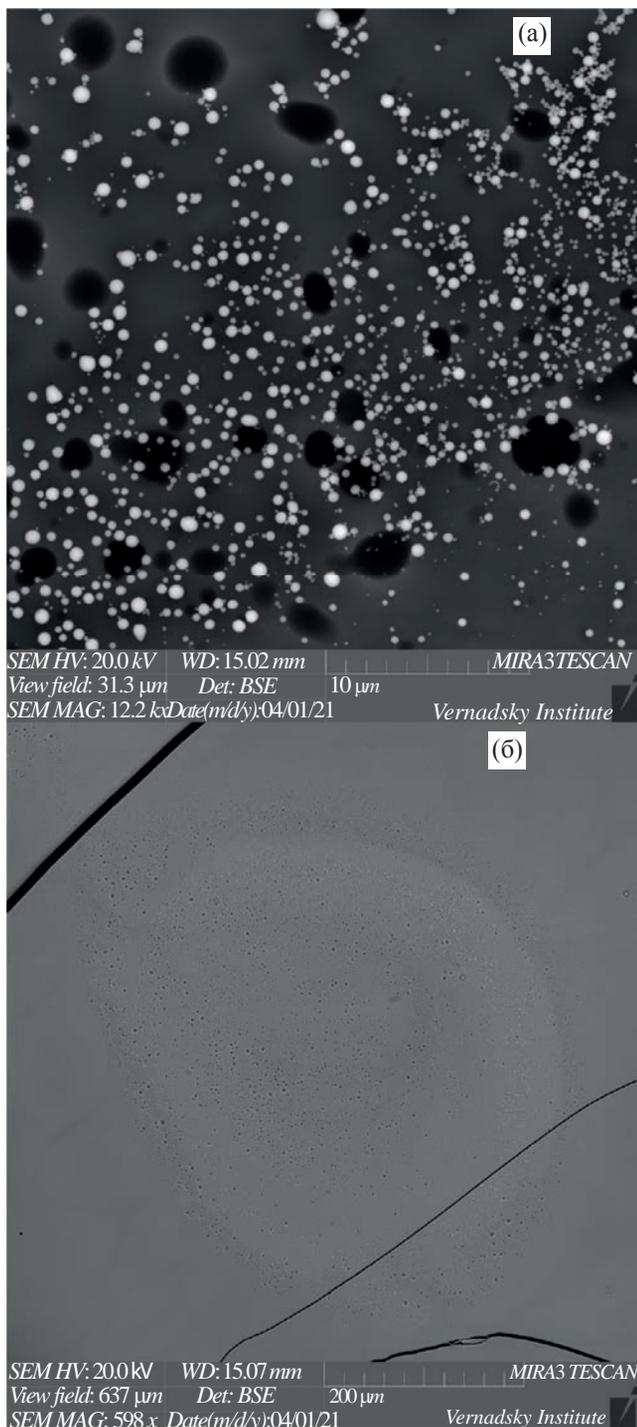


Рис. 8. (а) – сферулы металлического железа (яркие пятна) и газовые пузырьки (темные пятна) на поверхности кратера в базальтовом стекле. (б) – пузырьки на поверхности кратера в базальтовом стекле (текстура “блинчика”).

рул во многих областях кратера. Цепочки образуют шестиугольники, из вершин которых отходят другие цепочки сферул в стороны, заканчивающиеся крупными сферулами до 1 мкм в диаметре (рис. 7б). Еще одной особенностью зон накопления наносферул является образование пятен

(областей), состоящих из железных сферул, создавших текстуры в виде патины. Следует также отметить наличие пор в местах накопления сферул наножелеза (рис. 8). Большое скопление газовых пузырьков иногда сопровождается наличием prFe^0 .

Железные наносферулы также были найдены в каплях затвердевшего расплава (приблизительно несколько микрометров в диаметре) в выбросах из кратера. Наносферулы, диаметр которых достигает сотен нанометров, расположены преимущественно в центре капли. Некоторые большие prFe^0 имеют гетерогенную морфологию, они содержат поры, и их габитус имеет несферическую форму с признаками граней.

Перидотитовые мишени

При исследовании сечения кратера, полученных в образце перидотита, также были обнаружены россыпи и цепочки железных наноглобул, но в значительно меньшем количестве по сравнению с базальтовым стеклом. Некоторые из областей с железными сферулами расположены на границе между рекристаллизованным материалом и расплавом (рис. 9а). Как и в случае с базальтовым стеклом, скопления prFe^0 также сопровождаются скоплениями газовых пузырьков, которые концентрируются в зоне со стороны аморфной фазы (рис. 9б). По сравнению с базальтовым стеклом железные сферулы в перидотитовом стекле, в среднем, меньшего размера.

Эксперимент с оливиновыми мишенями

Ковдорский оливин. Размер кратера составлял примерно то же, что и в других случаях (около 6 мм в диаметре). Структура оливинового кратера существенно отличалась от остальных образцов – присутствовала высокая степень рекристаллизации, то есть доля кристаллического вещества в кратере была намного выше, чем в других экспериментах (рис. 10). При изучении продуктов выбросов кратера часто наблюдались рекристаллизованные капли с диаметром несколько микрометров, имеющие общий состав оливина. Это может указывать на высокую скорость кристаллизации оливина во время полета расплавленной капли.

Кратер плотно покрыт хлопьями конденсата (рис. 10а). Этот материал представлен плотно слипшимися частицами конденсированного материала размером в несколько десятков нанометров. На изображениях, полученных при наблюдении вторичными электронами, они выглядят как светлые образования, а на изображениях от обратно рассеянных электронов, наоборот, выглядят как плохо видимые темные пятна, что позволяет предполагать относительное обогащение этих хлопьев легкими элементами. Этот же критерий помогает

отличать конденсат от npFe^0 , а также морфологические особенности.

В кратере наблюдаются обильные россыпи npFe^0 сферул. В то же время здесь также обнаруживаются большие металлические образования диаметром несколько микрометров (рис. 10в). Следует отметить, что многие железные сферулы расположены в ровные ряды вдоль вытянутых граней оливиновых кристаллов, часто в два ряда, параллельно кристаллическим краям (рис. 10б). Другой особенностью образца является наличие «гнездовидных» образований в кратере (рис. 11а). В центре такого «гнезда» находится капля расплава (рис. 11а), от которой радиально распространяются дендритные образования (кристаллы?), и npFe^0 накапливаются в этих дендритах. Центральные сферулы расплава имеют размер несколько микронов или меньше. Происхождение этих «гнездовидных» стяжений до сих пор неясно. Предполагается, что это могут быть вторичные кратеры, образованные при ударе капли расплава, выброшенной из другой части кратера, с образованием вторичных железных сферул в этих «гнездах» (рис. 11а). Кроме того, в других местах кратера были отмечены целые зоны «гнездовидных» дендритных образований (рис. 11б), которые характеризуются наличием центральной капли расплава. С точки зрения химического состава такая капля может быть как силикатной, так и железной. Значительное отличие этих зон заключается в сильном обогащении дендритных структур железом, вероятно, многие из них состоят из железа (рис. 11б). Отдельные ветви дендритов могут достигать длины до трех или четырех микрометров, при этом многие «гнезда», в которых обнаруживаются россыпи npFe^0 , не превышают одного или двух микрометров в диаметре.

Хризолит из Пакистана. В результате лазерного «воздействия» произошла быстрая рекристаллизация и формирование микрокристаллов оливина с npFe^0 (рис. 12). Следует отметить относительно низкое количество железных наносферул.

Железистый оливин. По сравнению с хризолитом и оливином из Ковдора, в результате лазерного воздействия наблюдается гораздо большее количество железных наносферул, плотные скопления которых покрывают практически все зоны кратера (рис. 13а, б, в). Слияние наносферул и субмикронных сферул приводит к формированию сферул больше 1 мкм, которые могут достигать 10 мкм (рис. 13 г). Здесь также четко выделяется гетерогенная структура сферул. Обильные россыпи железных сферул покрывают как кристаллы оливина, так и стеклянные поверхности, иногда образуя пленки, аналогичные «патине» (рис. 13б, в). Данные образования сформировались, по-видимому, при закалке расплава, когда несмесимость железа и силикатного расплава приводила к локальным флуктуациям

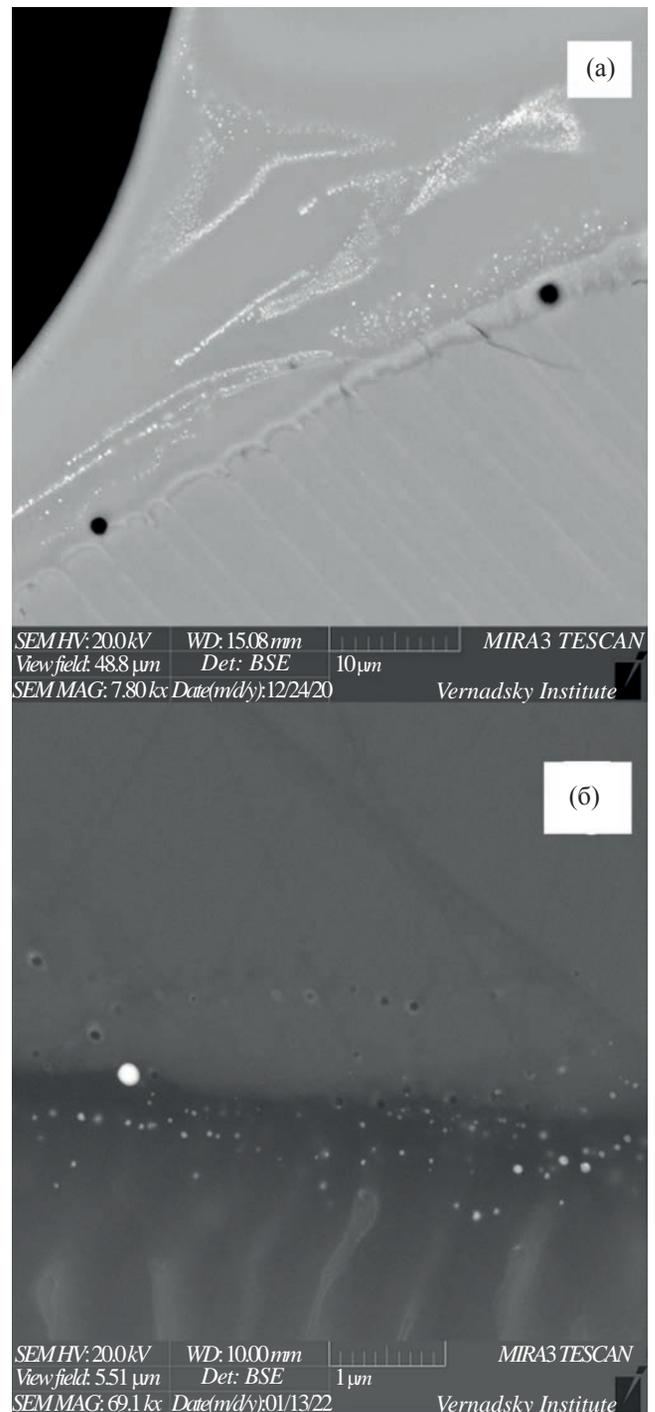


Рис. 9. Нанофазовые глобулы железа (светлые включения) и пузырьки газа (черные точки) в перидотитах (SEM) на снимках с разным увеличением (а, б).

концентрации атомов железа, с последующим формированием глобул железа и структур, описанных выше (см. раздел «Обсуждение» для более подробного объяснения механизма образования).

Также отмечаются вытянутые сферулы, которые, вероятно, формировались во время одновременного роста оливиновых кристаллитов

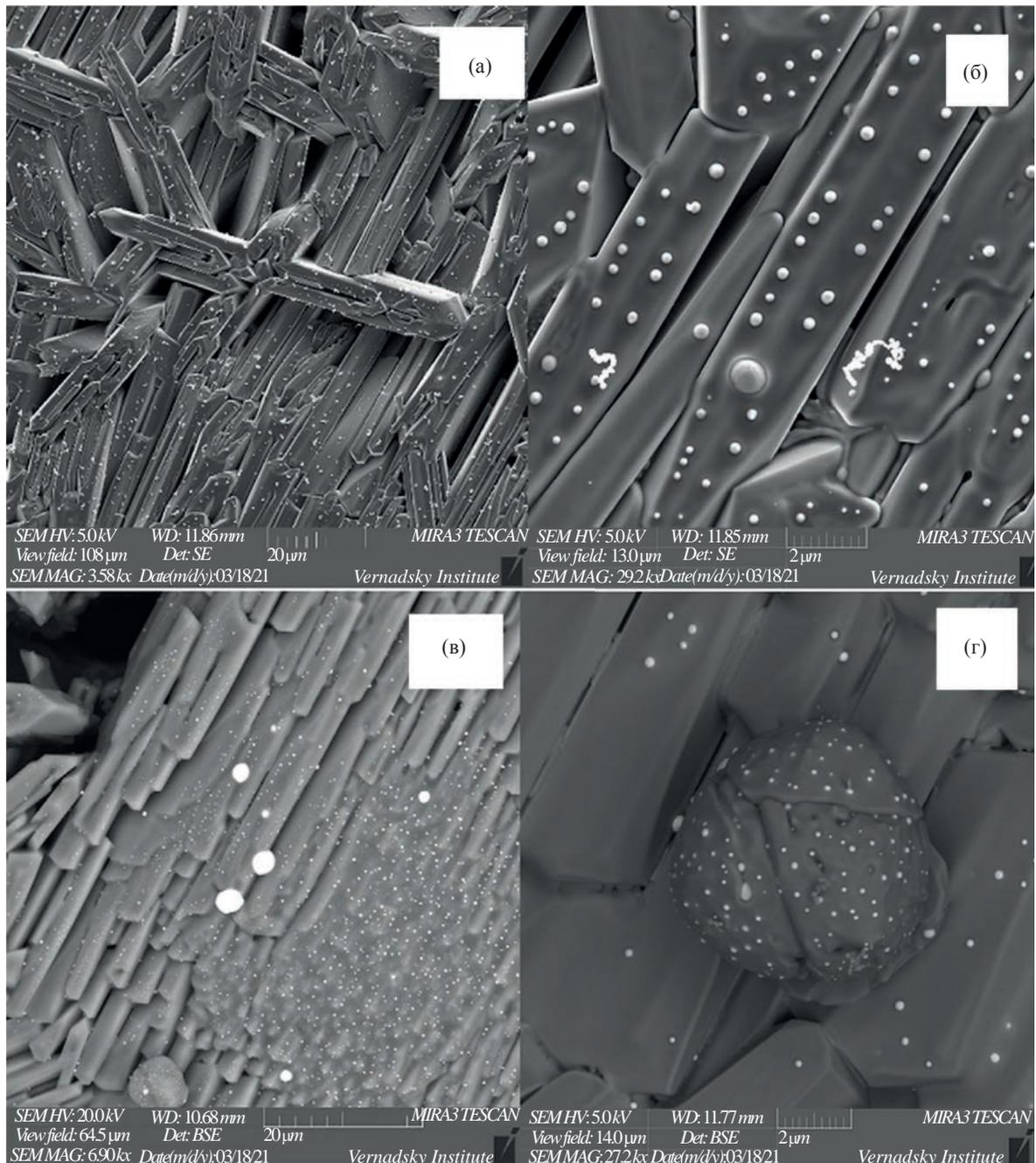


Рис. 10. Зоны кратера оливина (вид в плане, сверху): (а) зона кратера оливина (хризолита) на вторичных электронах, светлые образования – это хлопья конденсата (SEM). Данные образования выделяются как по морфологии, так и по составу – во вторичных электронах они видны как светлые пятна, а на снимке в BSE как плохо различимые темные пятна; (б) металлические железные сферулы, расположенные вдоль граней оливиновых кристаллов (SEM), образованные из расплава; (в) большие (более 1 мкм) металлические образования и россыпи меньших prFe^0 сферул на новообразованных кристаллах оливина на поверхности кратера (BSE, SEM); (г) prFe^0 в шаровидной капле расплава на поверхности кратера в оливине (отраженные электроны, SEM).

и железных капель. Такие вытянутые включения металлического железа ориентированы перпендикулярно граням. Скорее всего, темные пятна-пустоты вокруг prFe^0 сферул – это следы «усадки» в результате сжатия после затвердевания расплава, или это пузырьки летучих компонентов, возможно, кислорода (рис. 14).

Лазерное воздействие на образцы, изготовленные из пироксена

В экспериментах с пироксенами были получены относительно схожие результаты с экспериментами на образцах оливина. Следует отметить, что при одинаковых условиях лазерного облуче-

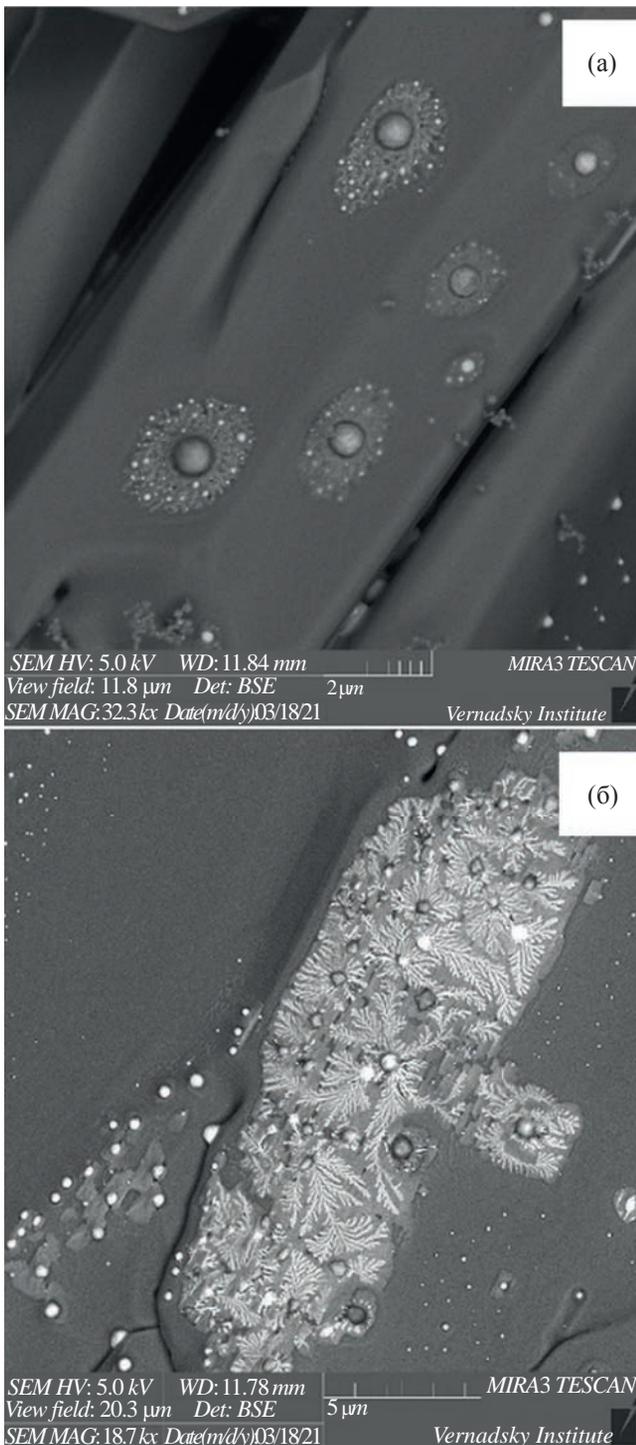


Рис. 11. Гнездообразные образования железных наносферул с капельками расплава (луковицами) в центре на грани кристалла оливина в кратере (а) и дендритные кристаллы с центром из силикатной или железной сферулы (б) (обратно рассеянные электроны, РЭМ).

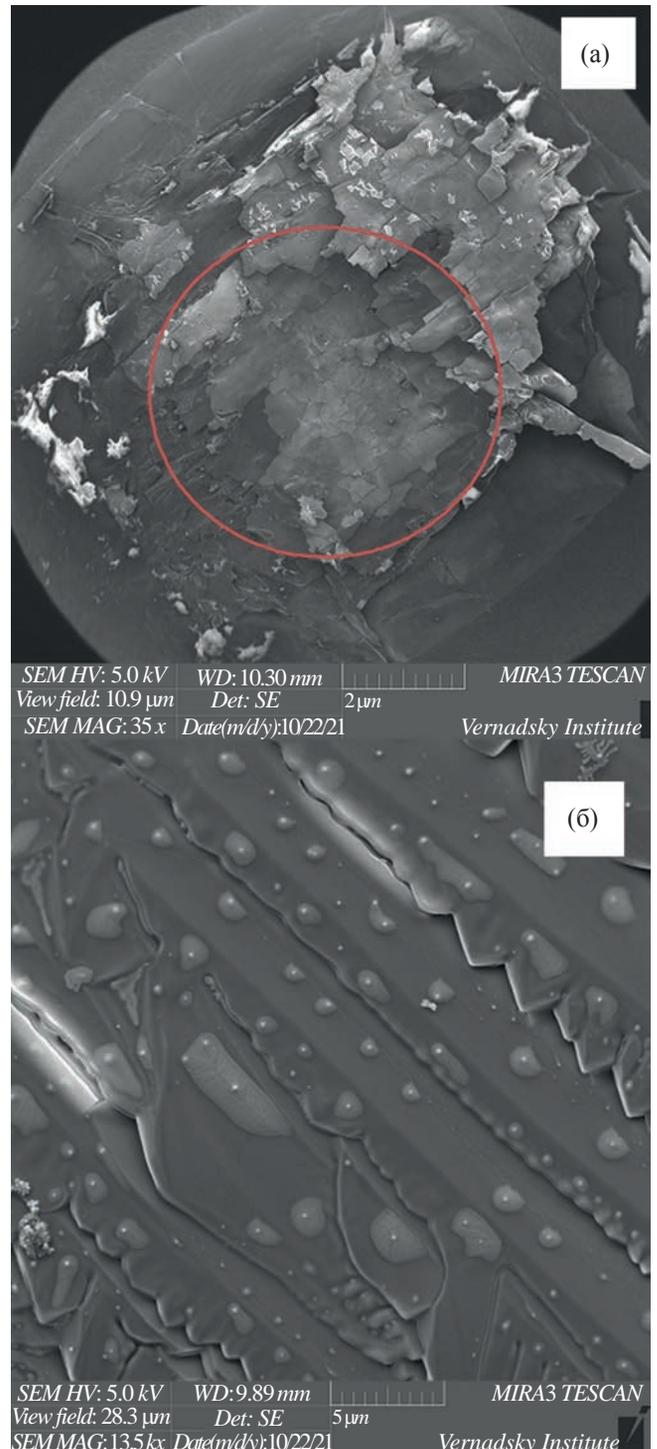


Рис. 12. Продукты лазерного воздействия на поверхности кратера хризолита: (а) – общий вид образца хризолита после эксперимента; красный круг показывает приблизительную границу кратера (вторичные электроны, SEM). (б) $prFe^0$ сферулы в центре (или на вершине) расплавленных гор (кратеров) на гранях оливинных кристаллов (вторичные электроны, SEM).

ния в различных минералах формируются разные количества $prFe^0$ сферул. На поверхности кратеров от образцов пироксена также наблюдаются многочисленные цепи и россыпи наносферул,

которые имеют, несомненно, «расплавное» происхождение. Особенно заметны цепочки $prFe^0$, объединенные в неправильные шестиугольники (полигональные) или другие упорядоченные

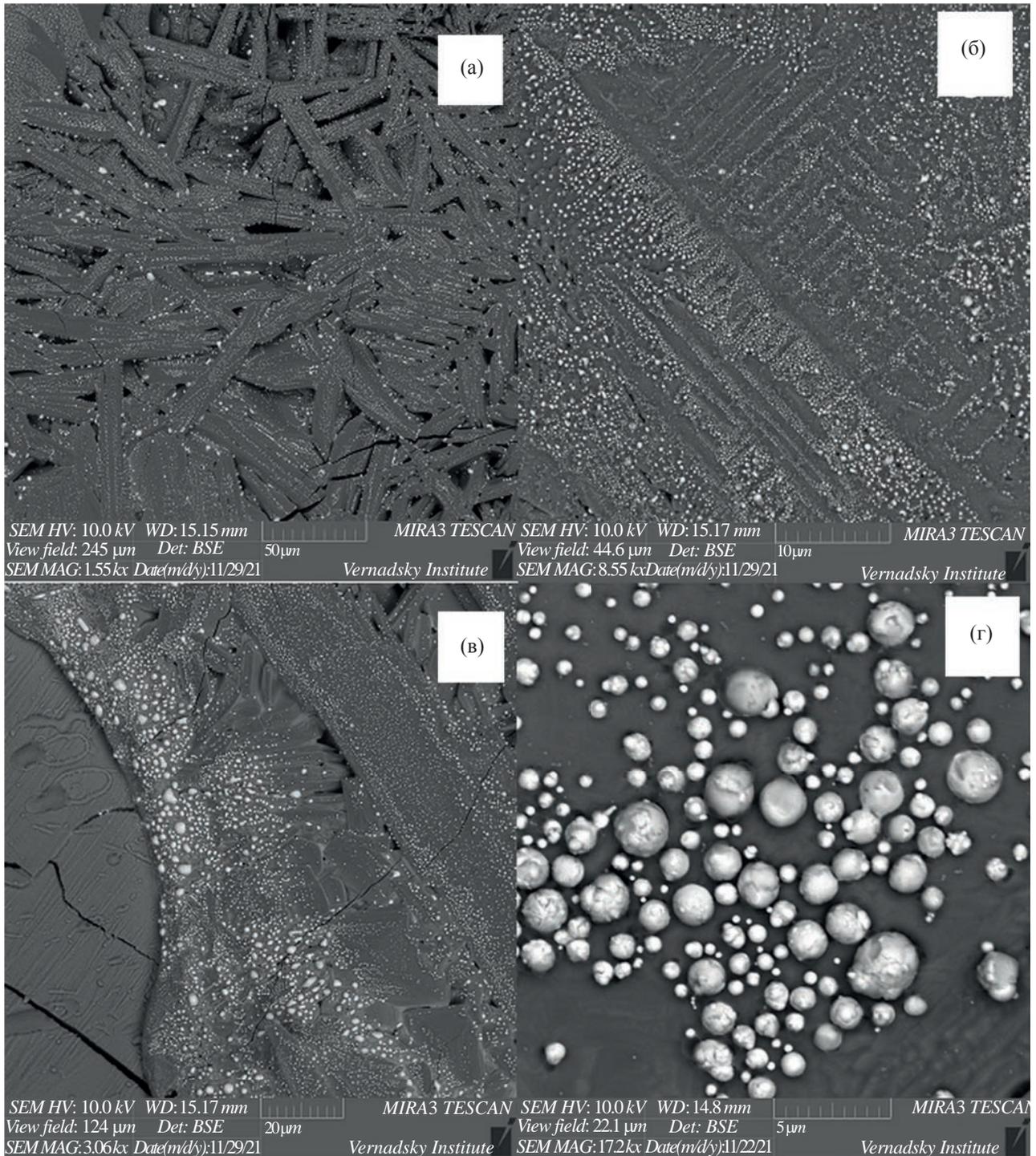


Рис. 13. Россыпи железных сферул различного размера в кратере железистого оливина (отраженные электроны, SEM). (а, б) – железные сферулы на оливиновых кристаллах; (в) – железные сферулы на стекле; (г) – крупные железные сферулы.

структуры в эксперименте с **Cr-диопсидом** (рис. 15).

В эксперименте с ортопироксеном наблюдаются дендритные структуры железа. Возможно, они формировались в условиях быстрого охлаждения расплава и несмесимости, когда новые атомы присоединяются к растущим кристаллам по линиям

максимального градиента температуры и концентрации. Также здесь отмечены отдельные россыпи и цепочки npFe^0 (рис. 16).

ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты с различными минеральными мишенями показали, что при одинаковых ус-

ловиях лазерного облучения образуется разное количество сферул Fe^0 в различных случаях, в зависимости от минерального и химического состава. Например, в базальтовом стекле легко образуются множество наносферул железа по сравнению с кристаллическим базальтом. Мишени с оливином и пироксеном также подвержены высокой степени образования и сегрегации железных наносферул, но в оливине образование prFe^0 идет интенсивнее.

Для мишеней с оливином прямая корреляция наблюдается между содержанием FeO в исходном минерале и количеством образовавшихся prFe^0 после эксперимента. Более того, в этих мишенях эффект образования prFe^0 сферул сопровождается процессом быстрой кристаллизации силикатного расплава, в результате чего возникает интересное явление – формирование цепочек наносферул вдоль вытянутых граней кристалла. Рост кристаллов оливина, вероятно, происходит с одновременным затвердеванием железного расплава, что наблюдается в виде вытянутых железных кристаллов с шаровидной головкой, выходящих на поверхность грани (рис. 15). Такие образования часто встречаются вместе с полостями – порами. Происхождение пор пока не ясно, однако можно предположить, что полость вокруг вытянутой железной наносферулы образуется из-за термического сжатия, когда кристаллический материал занимает меньший объем, чем расплав. Второй

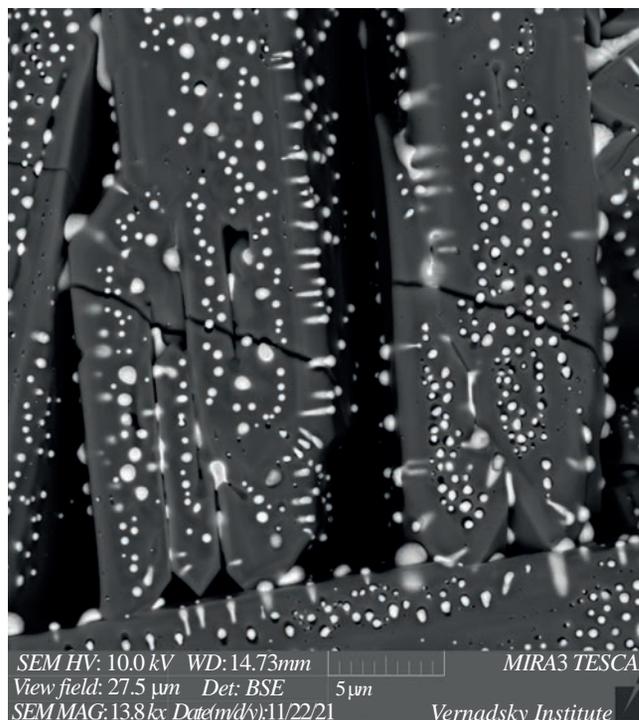


Рис. 14. Кристалл железистого оливина с массовыми россыпями prFe^0 сферул. Наблюдаются вытянутые железные зерна, вероятно образующиеся во время затвердевания расплава железа во время роста кристалла оливина (отраженные электроны, SEM).

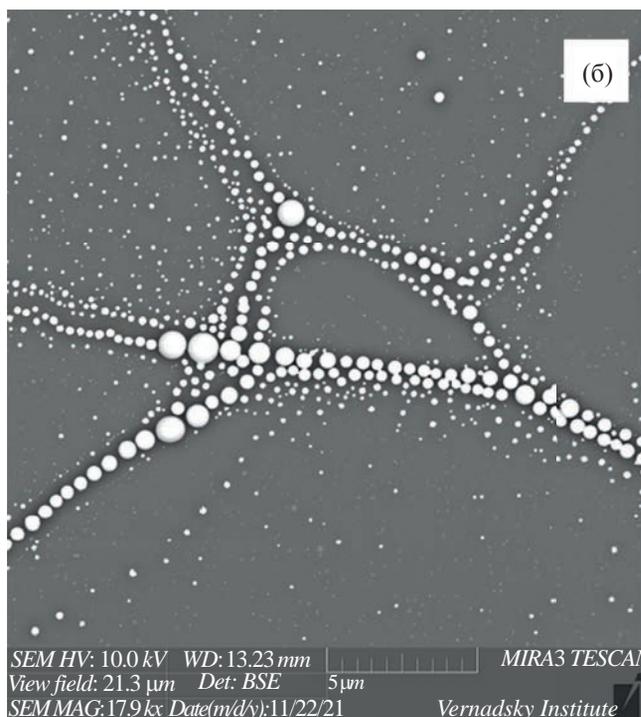
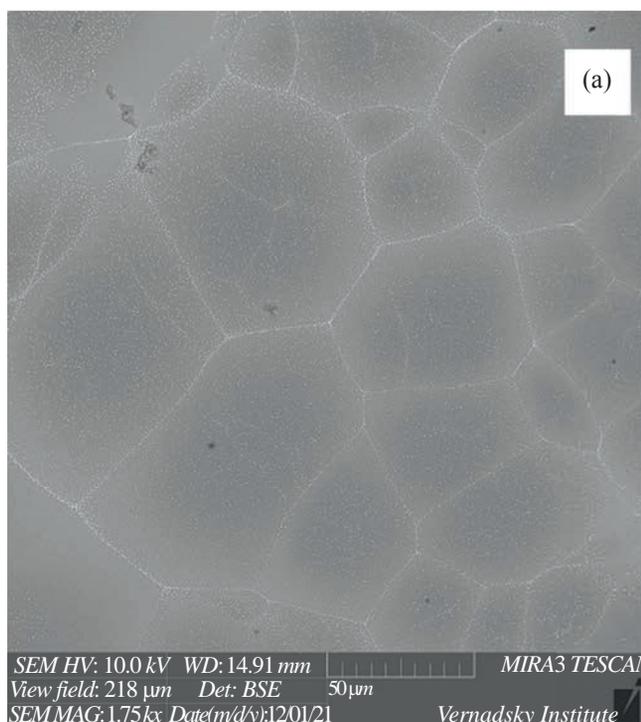


Рис. 15. Текстуры цепочек и россыпи prFe^0 на поверхности кратера в образце Sr-диоксида с различными увеличениями (а, б) (отраженные электроны, SEM).

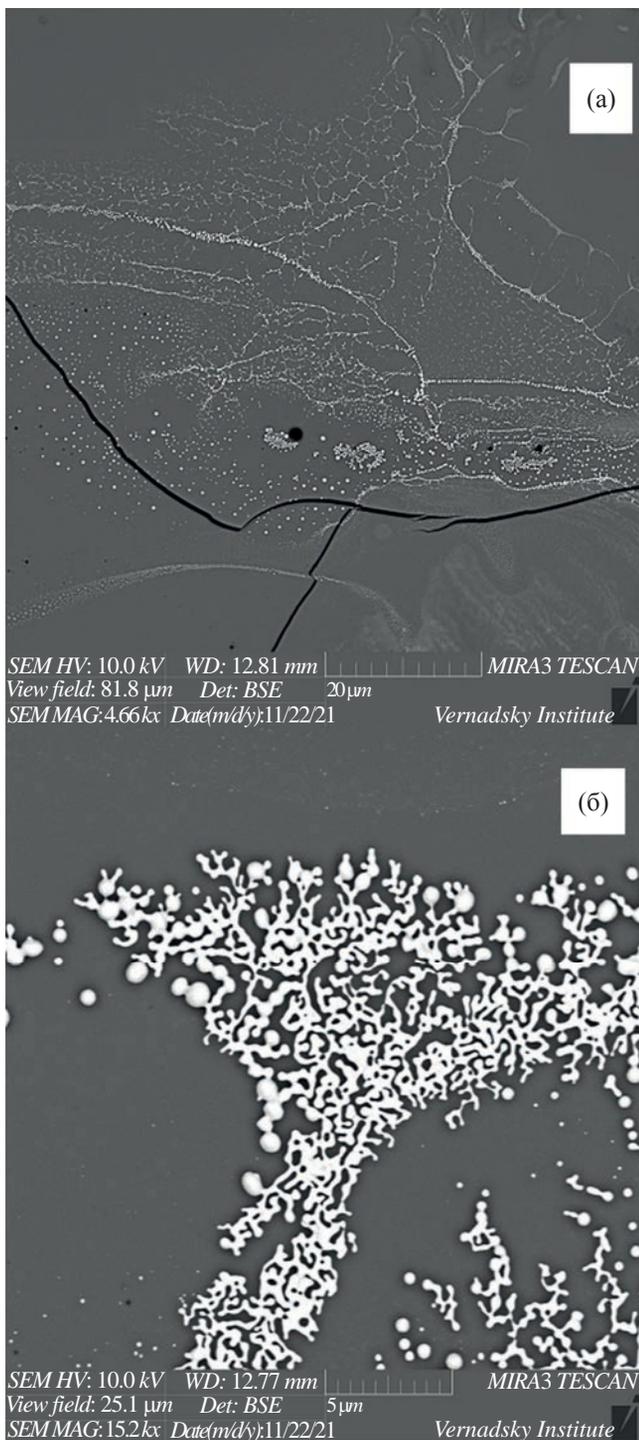


Рис. 16. Восстановленное железо в ортопироксене: (а) — цепочечные текстуры prFe^0 на поверхности кратера (SEM); (б) — дендриты металлического железа на поверхности кратера (обратно рассеянные электроны, SEM).

вариант — это пузыри, которые образуются из-за выделения кислорода во время термического восстановления железа. Стоит отметить, что в образцах оливинов содержание других летучих крайне низко. Следует отметить наличие пузырей в различных частях кратера. Пузыри часто встречаются

вместе с россыпями prFe^0 наносферул (рис. 8). В некоторых областях кратеров по базальтовому стеклу эти пузыри имеют диаметр более микрона и могут быть связаны с выделением летучих компонентов, присутствующих в мишенях при плавлении. С другой стороны, пузыри в областях, богатых железными наносферулами, часто имеют размеры, сравнимые с размерами наносферул. Здесь стоит отметить, что как в частицах реголита Луны, так и в доставленных с астероида Итокава частицах были обнаружены нанопоры рядом с наночастицами железа и сульфида железа. Исследователи связали их появление с процессом восстановления железа при участии водорода солнечного ветра (Noguchi et al., 2014). В нашем эксперименте подобные агенты восстановления отсутствуют.

Как показали эксперименты с базальтовым стеклом, оливинами и пироксенами, prFe^0 формировались в расплаве, где не было продуктов осаждения пара, которые, по мнению (Napke et al., 1975; Pieters et al., 2000), являются одним из главных факторов образования таких сферул. В нашем эксперименте примесь конденсатного материала крайне мала и четко выделяется на поверхности кратера во вторичных электронах. Кроме того, вероятно, не было веществ, действующих как восстановители, такие как водород, в составе мишени и расплаве, что обычно используется для объяснения восстановления железа до объединения восстановленных атомов в домены или наносферулы (Housley et al., 1973; Napke 2001).

Основываясь на полученных экспериментальных данных, мы предполагаем, что образование наносферулы восстановленного железа может происходить также за счет термического восстановления (диссоциации) в расплаве. Подобные соображения высказывались ранее при оценке влияния температуры на степень восстановления железа в обычных хондритах (Яковлев и др., 1987; Арискин и др., 2008). Образование металла по механизму термовосстановления не зависит от окислительно-восстановительных условий. Фактором восстановления является повышение температуры, что приводит к снижению растворимости металла в расплаве и выделения его в виде сферул. В работе Арискин и др., 2008 в модельных составах плавление проводилось выше температуры плавления оливина (1550–2100 °С) при постоянной фугитивности кислорода. В этом случае наблюдалось накопление металлической фазы и истощение FeO в силикатном расплаве, сопровождающееся увеличением содержания магния (Арискин и др., 2008; Yakovlev et al., 2009).

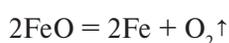
Косвенное подтверждение эффекта термического восстановления было получено в работе (Thompson et al., 2017). Частица лунного грунта (агглютинат) подвергалась термическому воздей-

ствию непосредственно в камере просвечивающего микроскопа. Было проведено две серии экспериментов – ступенчатое нагревание и непрерывное нагревание. Ступенчатое нагревание проводилось с шагом 25 градусов. Очень важно, что появление вновь образовавшихся наносферул и увеличение существующих начинались в диапазоне температур 550–575 °С, что значительно меньше точки плавления железа. Вероятно, здесь может быть вовлечен механизм термовосстановления и диффузии. Диффузия позволяет кислороду и атомам железа разойтись в структуре – атомы железа соединяются в домены и наносферулы, в то время как кислород мигрирует и сливается в пузырьки до размеров микрона. Гипотеза об эффекте диффузии в процессе восстановления оксида железа была выдвинута в работе (Рощин, Рощин, 2020), в которой было показано, что редукция может происходить в объеме оксида, окруженного металлом с кислородными анионами. Для продолжения процесса, вероятно, не требуется подача восстановительного агента в место отделения металлической фазы или удаление реакционных продуктов оттуда, то есть продукты распространяются по механизму диффузии (Рощин, Рощин, 2020).

Вопрос пространственной корреляции цепочек prFe^0 с контурами светлых областей стекла и механизм выстраивания таких частиц в цепочки остается актуальным. Возможно, расположение цепочек частиц prFe^0 указывает на прохождение фронта тепловых волн, конвективных потоков в расплаве или во время образования пузырей в расплаве, на краю которых накапливается металлический расплав. Кроме того, текстуры в виде нерегулярных полигонов, как в эксперименте с базальтовым стеклом (рис. 6), так и с пироксенами (рис. 15), могут свидетельствовать в пользу конвективного потока или выстраивания в цепочки во время коллапса пузырьков на поверхности расплава.

Механизм формирования наблюдаемых сферул можно объяснить на основе термической диссоциации оксида железа в расплаве и последующей закалки, приводящей к выделению глобул металлического железа и дендритных структур новообразований.

При локальном импульсном лазерном нагреве мишеней выше температуры плавления происходит термическая диссоциация оксида железа в силикатном расплаве по реакции:



(тепловой эффект реакции = 530 кДж/моль). Константа равновесия для этой реакции K_{FeO} выражается через парциальное давление кислорода и активности компонентов:

$$K_{\text{FeO}} = (P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Fe}}^2) / a_{\text{FeO}}^2.$$

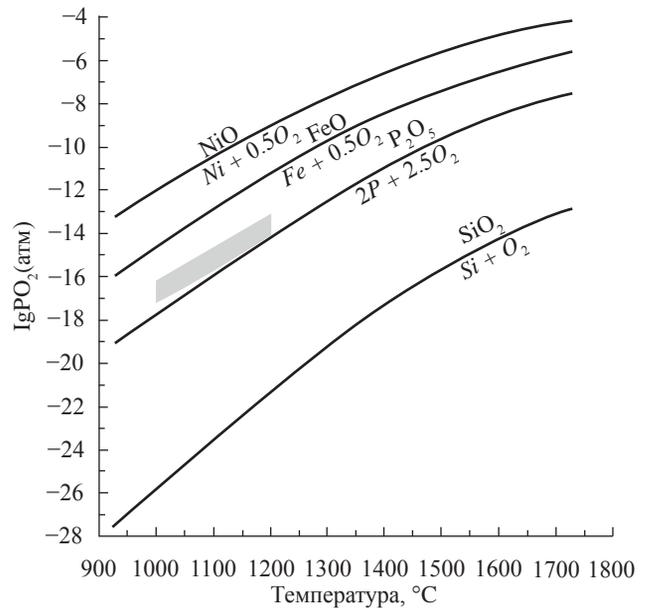


Рис. 17. Диаграмма устойчивости оксидов металлов в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

Направление реакции определяется соотношением равновесного парциального давления кислорода $P_{\text{O}_2}^{\text{равн}}$ и фактического парциального давления кислорода $P_{\text{O}_2}^{\text{факт}}$. Если $P_{\text{O}_2}^{\text{факт}} < P_{\text{O}_2}^{\text{равн}}$, то изменение свободной энергии $\Delta G_{\text{FeO}}^{\circ}$ отрицательно ($\Delta G_{\text{FeO}}^{\circ} < 0$), что способствует диссоциации оксида железа. Этот процесс иллюстрируется на рис. 17, где закрашенной областью выделены значения $P_{\text{O}_2}^{\text{факт}}$, характерные для Луны. Таким образом, при высоких температурах диссоциация оксида железа приводит к образованию глобул металлического железа и выделению кислорода в виде самостоятельной фазы (рис. 17).

Наблюдаемые текстуры (рис. 7б, рис. 11, рис. 15) могут быть результатом закалки. Об этом свидетельствует появление и закономерное распределение глобул железа в образце. В образце с низким содержанием SiO_2 (оливин) максимально деполимеризованный расплав успевал раскристаллизоваться, ввиду его малой вязкости и подвижности его компонентов. В то время как расплав с высоким содержанием кремнекислородных тетраэдров, которые менее подвижны в силу их полимеризации, при быстром охлаждении остается в аморфном состоянии (превращается в стекло). В образцах оливина и пироксена железо формирует дендритные микрокристаллиты, что также указывает на закалку расплава (рис. 11б, 16). Дендриты возникают в условиях быстрого охлаждения ввиду преимущественного развития реберных и вершинных форм кристаллов, находящихся в наиболее благоприятных условиях питания.

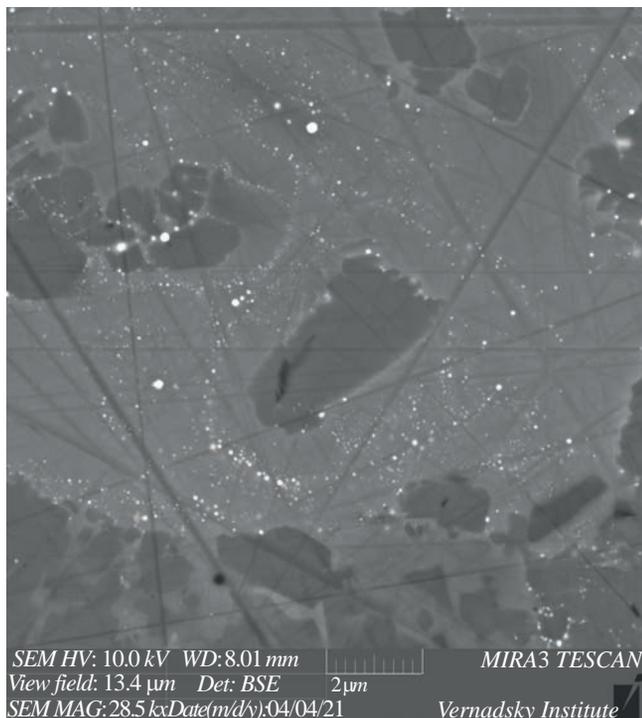


Рис. 18. Зерно лунного агглютината с различными зонами, содержащими россыпи и цепочки prFe^0 . Образец лунного грунта, доставленный космическим аппаратом «Луна-20». Образцы любезно предоставлены С.И. Демидовой из лаборатории метеоритики ГЕОХИ РАН.

После плавления материала и диссоциации оксида железа, механизм формирования сферул prFe^0 при закалке может быть следующим.

При достаточно быстром охлаждении атомы железа не успевают переместиться в области равновесного положения или равномерно распределиться по расплаву. Перед закалкой концентрации атомов могут иметь локальные флуктуации из-за тепловых движений и взаимодействия с другими компонентами расплава. Железо имеет малую растворимость в силикатном расплаве при понижении температуры, что вызывает его стремление к обособлению от расплава. Атомы железа начинают сегрегироваться в отдельные области. Когда температура падает ниже критической для стабильности железных фаз, начинается нуклеация мелких частиц — железных кластеров. Атомы железа, находящиеся вблизи зародышей, легко присоединяются к ним, стремясь к снижению общей энергии системы.

Даже при ограниченной диффузии в условиях быстрого охлаждения атомы железа могут мигрировать к зародышам глобул, увеличивая их размер. Это движение определяется градиентом химического потенциала, при котором атомы железа стремятся переходить в области с более низким потенциалом (зародыш глобулы). Таким образом, система

стремится к минимизации свободной энергии, что стабилизирует глобулы и способствует их росту. При этом, если термодинамические и химические условия позволяют, кластеры железа могут переходить в упорядоченное состояние с металлической связью и ферромагнитными свойствами, формируя нанокристаллы альфа-Fe. Внутри таких глобул атомы железа взаимодействуют более эффективно, образуя более прочные и стабильные связи.

В нашем эксперименте глобулы оказались крупнее, чем в лунном веществе или в других экспериментах с наносекундными лазерами, вероятно, из-за более длительного лазерного импульса (в нашем случае — миллисекунды). Длительное отложение энергии способствует более продолжительному формированию сферул, что позволяет большему количеству атомов присоединиться к растущей сферуле. Размер сферул может также регулироваться механизмом переконденсации (Оствальдовское созревание), когда крупные сферулы растут за счет мелких.

Следует отметить, что результаты были сопоставлены с СЭМ-изображениями агглютината лунного грунта, доставленного космическим аппаратом «Луна-20» (рис. 18). В лунных агглютинатах наблюдаются как россыпи наносферул, так и их цепочки. Размеры сферул колеблются от нескольких десятков нанометров до почти 1 микрона. В этом случае цепочки prFe^0 обозначают некоторые текстуры течения расплава и очерчивают зерна кристаллитов (которые отличаются по составу от стеклянной матрицы) на определенном расстоянии от нее (около 1 мкм). К сожалению, идентификация определенной систематики в текстурах распределения сферул затруднена, поскольку эта частица претерпела множество последовательных изменений на протяжении геологической истории.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное исследование поможет расширить знания о механизмах формирования и характеристиках наносферул металлического железа (prFe^0), повсеместно обнаруженных в реголите Луны, а также, в различных экспериментах по имитации микрометеоритной бомбардировки.

Эксперимент показал, что внутри расплава образуются наносферулы металлического железа, а эффективность образования prFe^0 значительно варьирует в зависимости от типа мишени. Базальтовое стекло, оливин и пироксен обладают разной степенью генерации и сегрегации prFe^0 при одинаковых условиях лазерного облучения. Базальтовое стекло склонно к образованию многочисленных россыпей и цепочек, наносферул железа по сравнению с кристаллическим базальтом, что указывает на чувствительность процесса образования

к структуре мишени и минеральному составу, при одинаковом химическом составе.

В случае оливиновых образцов существует прямая корреляция между начальным содержанием FeO в минерале и количеством образовавшихся prFe^0 после эксперимента. Это говорит о том, что химический состав также играет ключевую роль в степени формирования prFe^0 .

Данные эксперименты предполагают, что формирование prFe^0 происходит внутри расплава, в отсутствие восстанавливающих агентов или продуктов осаждения ударнообразованного пара.

Предлагается термическое восстановление в расплаве в качестве потенциального механизма формирования prFe^0 , обусловленного повышением температуры, приводящим к уменьшению растворимости металла в расплаве. Этот механизм независим от окислительно-восстановительной обстановки (наличия восстанавливающих агентов). Формирование как глобул, цепочек и других структур металлического железа может быть обусловлено закалкой расплава, во время которой происходит укрупнение локальных флуктуаций повышенного содержания атомов железа.

Присутствие россыпей и цепочек prFe^0 в лунных образцах указывает на аналогичные механизмы формирования данных образований в реголите Луны, включающие термовосстановление и процессы диффузии.

Понимание механизмов формирования prFe^0 в экспериментальных условиях может пролить свет на аналогичные процессы, происходящие в лунном реголите. Присутствие prFe^0 в лунных образцах может предоставить ценную информацию об истории поверхностных процессов на Луне, таких как ударные события, а также учесть оптические эффекты космического выветривания.

Авторы благодарны А. Ф. Шацкому и О. А. Луканину за конструктивную критику и ценные советы.

Работа выполнена в рамках госзаданий ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. (1970). Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 272 с.

Арискин А.А., Яковлев О.И., Бычков К.А. (2008) Импульсный нагрев конденсатов газово-пылевой небулы как механизм сопряженного образования силикатных хондр и металла. *Проблемы зарождения и эволюции биосферы* (под ред. Э.М. Галимова). — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 345–364.

Виноградов А.П., Нефедов В.И., Урусов В.С., Жаворонков Н.М. (1972) Рентгеноэлектронное исследование лунного реголита из морей Изобилия и Спокойствия. *ДАН СССР*. **2**, 207.

Маркова О.М., Яковлев О.И., Семенов Г.А., Белов А.Н. (1986). Некоторые общие результаты экспе-

риментов по испарению природных расплавов в камере Кнудсена, *Геохимия*. (11), 1559–1569.

Рощин В.Е., Рощин А.В. (2020) Общая электронная теория восстановления (окисления) металлов. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. **63**(3–4), 271–285.

Рэди Дж. (1974) Действие мощного лазерного излучения. М.: Мир, 468 с.

Слюта Е.Н., Воропаев С.А. (1992) Малые и планетные тела Солнечной системы. Критическая масса ледяных тел. *ДАН*. **325**(4), 692–696.

Яковлев О.И., Диков Ю.П., Герасимов М.В., Влотска Ф., Хут Й. (2003) Экспериментальное изучение факторов, определяющих состав стекол лунного реголита. *Геохимия*. **5**, 467–481.

Яковлев О.И., Косолапов А.И., Кузнецов А.И., Нусинов М.Д. (1972) Результаты исследования фракционного испарения базальтового расплава в вакууме. *ДАН СССР*. **206**, **4**, 970–973.

Яковлев О.И., Маркова О.М., Семенов Г.А., Белов А.Н. (1987) Об образовании металлической формы железа при нагревании хондритов. *Метеоритика*. **46**, 104–118.

Adams J.B., McCord T.B. (1971) Alteration of lunar optical properties: age and composition effects. *Science*. **171**(3971), 567–71.

Allen C.C., Morris R.V., Lauer H.V., Jr. McKay D.S. (1993) Microscopic Iron Metal on Glass and Minerals—A Tool for Studying Regolith Maturity. *Icarus*. **104**, 291–300.

Allen C.C., Morris R.V., McKay D.S. (1995) Experimental space weathering of lunar soils. *Meteoritics*. **30**, 479–607.

Basu A. (2005) Nanophase Fe⁰ in lunar soils. *J. Earth Syst. Sci.* **114**(3), 375–380.

Brunetto R., Romano F., Blanco A., Fonti S., Martino M., Orofino V., Verrienti C. (2006) Space weathering of silicates simulated by nanosecond pulse UV excimer laser. *Icarus*. **180**, 546–554.

Christoffersen R., Rahman Z., Keller L.P. (2012) Solar ion sputter deposition in the lunar regolith: experimental simulation using focused-ion beam techniques. In: *Proceedings of the 43rd Lunar and Planetary Science Conference*, 2614.

Cisowski C.S., Dunn J.R., Fuller M., Rose M.F., Wasilewski P.J. (1974) Impact processes and lunar magnetism. In: *Proceedings of the Fifth Lunar Conference Suppl. 5*, *Geochim. Cosmochim. Acta*. **3**, 2841–2858.

Davoisne C., Leroux H., Frère M., Gimblot J., Gengembre L., Djouadi Z., Ferreiro V., d'Hendecourt L., Jones A. (2008) Chemical and morphological evolution of a silicate surface under low-energy ion irradiation. *A&A*. **482**(2), 541–548.

Dukes C.A., Baragiola R.A. (1999) Surface modification of olivine by H⁺ and He⁺ bombardment. *J. Geophys. Res.* **104**, 1865–1872.

Gerashimov M.V., Ivanov B.A., Yakovlev O.I., Dikov Yu.P. (1999) Physics and Chemistry of Impacts. In: Ehrenfreund, K. Krafft, H. Kochan, V. Pirronello (eds.), *Laboratory Astrophysics and Space Research. Astrophys. Space Sci.* **236**, 279–330

Gerashimov M.V., Dikov Yu.P., Yakovlev O.I. (2004) Reduction of W, Mn, and Fe, during high-temperature va-

- porization. In: *Proceedings of the 35th Lunar Planetary Sci. Conf.*, 1491.
- Hapke B. (1973) Darkening of silicate rock powders by solar wind sputtering. *Moon*, **7**, 342.
- Hapke B. (2001) Space weathering from Mercury to the asteroid belt. *J. Geophys. Res.* **106**, 10039–10073.
- Hapke B., Cassidy W., Wells E. (1975) Effects of vapor-phase deposition processes on the optical, chemical and magnetic properties of the lunar regolith. *Earth, Moon, Planets*, **13**, 339–354.
- Hartung J.B., Horz F., Gault D.E. (1972) Lunar microcraters and interplanetary dust. In: Proc. of the 3rd Lunar Science Conf. Suppl. 3, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **3**, 2733–2753.
- Housley R.M., Grant R.W., Abdel-Gawad M. (1972) Study of excess Fe metal in the lunar fines by magnetic separation, Mossbauer spectroscopy, and microscopic examination. In: Proc. Third Lunar Sci. Conf, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Suppl. 3, **1**, 1065–1076.
- Housley R.M., Blander M., Abdel-Gawad M., Grant R.W., Muir A.H. Jr. (1970) Mossbauer spectroscopy of Apollo 11 samples. In: Proc. Apollo 11 Set Conf, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Suppl. 1, **3**, 2251–2268.
- Housley R.M., Cirlin E.H., Goldberg I.B., Crowe, H. (1975) Ferromagnetic resonance as a method of studying the micrometeorite bombardment history of the lunar surface. In: Proc. 6th Lunar Sci. Conf. 3173–3186.
- Housley R.M., Grant R.W., Muir A.H. Jr. Blander M., and Abdel-Gawad, M. (1971) Mossbauer studies of Apollo 12 Samples. In: Proc. Apollo 11 Lunar Set Conf, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Suppl. 1, **3**, 2125–2136
- Housley R., Grant R., Paton N. (1973) Origin and characteristics of excess Fe metal in lunar glass welded aggregates. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Suppl. **4**, 2737–2749
- Jopek T.J., Kaňuchová Z. (2017) IAU Meteor Data Center—the shower database: A status report. *Planetary and Space Science*. **143**, 3–6.
- Keller L.P., McKay D.S. (1995) The Origin of Amorphous Rims on Lunar Soil Grains – Revisited. *Meteoritics*. **30**(5), 526.
- Keller L.P., McKay D.S. (1993) Discovery of vapor deposits in the lunar regolith. *Science*, **261**, 1305–1307.
- Keller L.P., Clemett S.J. (2001) Formation of nanophase iron in the lunar regolith. In: *Proc. 32nd Lunar and Planetary Science Conference*. 2097.
- Keller L.P., McKay D.S. (1997) The nature and origin of rims on lunar soil grains. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **61**(11), 2331–2341.
- Kissel J., Kruger F.R. (1987). Ion Formation by Impact of Fast Dust Particles and Comparison with Related Techniques. *Appl. Phys.* **A 42**, 69–85.
- Kuhlman K.R., Sridharan K, Kvit A. (2015) Simulation of solar wind space weathering in orthopyroxene. *Planet. Space Science*. **115**, 110–114.
- Kurahashi E., Yamanaka C., Nakamura K., Sasaki S. (2002) Laboratory simulation of space weathering: ESR measurements of nanophase metallic iron in laser-irradiated materials. *Earth Planets Space*. **54**, e5–e7.
- Lantz C., Brunetto R., Barucci M., Fornasier S., Baklouti D., Bourcöois J., Godard M. (2017) Ion irradiation of carbonaceous chondrites: A new view of space weathering on primitive asteroids. *Icarus*. **285**, 43–57.
- Li Y., Li S.J., Xie Z.D., Li X.Y. (2016) Laser irradiated impact experiments show that nanophase iron particles formed by shock-induced melting rather than vapor deposition. *79th Annual Meeting of the Meteoritical Society*, 6338.
- Loeffler M.J., Dukes C.A., Christoffersen R., and Baragiola R.A. (2016). Space weathering of silicates simulated by successive laser irradiation: In situ reflectance measurements of Fe₀, Fe⁹⁹⁺, and SiO₂. *Meteorit. Planet. Science*. **51**, **2**, 261–275 (2016)
- Loeffler M.J., Baragiola A., Murayama M. (2008a) Laboratory simulations of redeposition of impact ejecta on mineral surfaces. *Icarus*. **196**, 285–292.
- Loeffler M.J., Dukes C.A., Baragiola R.A. (2009) Irradiation of olivine by 4 keV He⁺: Simulation of space weathering by the solar wind. *J. Geophys. Res.* **114**, E03003.
- Loeffler M.J., Dukes C.A., Chang W.Y., McFadden L.A., Baragiola R.A. (2008b) Laboratory simulations of sulfur depletion at Eros. *Icarus*. **195**, 622–629.
- McKay D.S., Fruland R.M., Heiken G.H. (1974) Grain size and the evolution of lunar soils. In: Proceedings of the Fifth Lunar Conference, Supplement 5, *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1**, 887–906.
- McKay D.S., Heiken G.H., Basu A., Blanford G., Simon S., Reedy R., French B. M., and Papike J. (1991) The lunar regolith. In: Heiken G. H., Vaniman D. T., French B. M. (eds), *The lunar sourcebook*. Cambridge University Press, New York, 284–356.
- Moroz L.V., Fisenko A.V., Semjonova L.F., Pieters C.M., Korotaeva N.N. (1996) Optical effects of regolith processes on S-asteroids as simulated by laser shots on ordinary chondrite and other mafic materials. *Icarus*. **122**, 366–382.
- Morris R.V. (1976) Surface exposure indices of lunar soils: A comparative FMR study. In: *Proc. 7th Lunar Planetary Sci. Conf.* Pergamon, New York, 315–335.
- Morris R.V. (1978) The surface exposure (maturity) of lunar soils: Some concepts and Is/FeO compilation. In: *Proc. 9th Lunar Planetary Sci. Conf.* Pergamon, New York, 2287–2297.
- Morris R.V. (1980), Origins and size distribution of metallic iron particles in the lunar regolith. In: *Proc. 11th Lunar Planet. Sci. Conf.* 1697–1712.
- Nagata T., Ishikawa Y., Kinoshita H., Kono M., Syono Y., Fisher R.M. (1970) Magnetic properties and natural remanent magnetization of lunar materials. In: Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Suppl. 1, **3**, 2325–2340.
- Noble S.K., Pieters C.M., Keller L.P. (2005) Evidence of space weathering in regolith breccias I: Lunar regolith breccias. *Meteoritics & Planetary Science*. **40**, 397–408.
- Noble S.K., Pieters C.M., Keller L.P. (2007) An experimental approach to understanding the optical effects of space weathering. *Icarus*. **192**(2), 629–642.
- Noguchi T., Kimura M., Hashimoto T., Konno M., Nakamura T., Zolensky M.E., Okazaki R., Tanaka M., Tsuchiyama A., Nakato A., Ogami T., Ishida H., Sagae R., Tsujimoto S., Matsumoto T., Matsuno J., Fujimura A., Abe M., Yada T., Mukai T., Ueno M., Okada T., Shirai K., Ishibashi Y. (2014) Space weathered rims found on the surfaces of the Itokawa dust particles. *Meteoritics & Planetary Science*. **49**(2), 188–214.

- Pieters C.M., Noble S.K. (2016) Space weathering on airless bodies. *J. Geophys. Res. Planets*. **121**, 1865–1884.
- Pieters C.M., Taylor L.A., Noble S.K., Keller L.P., Hapke B., Morris R.V., Allen C.C., McKay D.S., Wentworth S. (2000) Space weathering on airless bodies: Resolving a mystery with lunar samples. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**(5), 1101–1107.
- Runcorn S.K., Collinson D.W., O'Reilly W., Battey M.H., Stephenson A., Jones J.M., Manson A.J., Readman P.W. (1970) Magnetic properties of Apollo 11 lunar samples. In: Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., *Geochim. Cosmochim. Acta. Suppl.* 1, **3**, 2369–2387.
- Sasaki S., Nakamura K., Hamabe Y., Kurahashi E., Hiroi T. (2001) Production of iron nanoparticles by laser irradiation in a simulation of lunar-like space weathering. *Nature*. **410**, 555–557.
- Slyuta E.N., Physical and mechanical properties of the lunar soil (a review), *Sol. Syst. Res.* 2014, **48**(5), 330–353.
- Sorokin E.M., Yakovlev O.I., Slyuta E.N., Gerasimov M.V., Zaitsev M.A., Shcherbakov V.D., Ryazantsev K.M., Krasheninnikov S.P. (2020) Experimental Modeling of a Micrometeorite Impact on the Moon. *Geochem. Int.* **58**(2), 113–127.
- Thompson M.S., Zega T.J., Howe J.Y. (2017) In situ experimental formation and growth of Fe nanoparticles and vesicles in lunar soil. *Meteoritics & Planetary Science*. **52**(3), 413–427.
- Tsay F.D., Chan S.I., Manatt S.L. (1971) Ferromagnetic resonance of lunar samples. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **35**, 865–875.
- Yakovlev O.I., Dikov Yu.P., Gerasimov M.V. (2006) Experimental data on the thermal reduction of phosphorus and iron and their significance for the interpretation of the impact change of matter on the Moon. *Geochem. Int.* **9**, 915–923.
- Yakovlev O.I., Dikov Yu.P., Gerasimov M.V. (2009) Effect of the disproportionation reaction of ferrous iron in impact-evaporation processes. *Geochem. Int.* **47**(2), 134–142.
- Zaitsev M.A., Gerasimov M.V., Safonova E.N., Vasiljeva A.S. (2016) Peculiarities in the formation of complex organic compounds in a nitrogen-methane atmosphere during hypervelocity impacts. *Solar System Research*. **50**(2), 113–129.

EXPERIMENTAL DATA ON THE FORMATION OF NANOPHASE IRON IN THE LUNAR SOIL

© 2025 E. M. Sorokin^{a,*}, M. V. Gerasimov^b, M. A. Zaitsev^b, V. D. Shcherbakov^c, K. M. Ryazantsev^a, S. P. Krasheninnikov^a, O. I. Yakovlev^a, E. N. Slyuta^a

^aVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Kosygina St., 19, Moscow, 119991 Russia

^bInstitute of Space Research, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya str., 84/32, Moscow, 117485 Russia

^cMoscow State University named after M.V. Lomonosov, Faculty of Geology, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: egorgeohim@ya.ru

Received June 19, 2024; revised August 27, 2024; accepted October 22, 2024

The formation of nanophase metallic iron (npFe0) in lunar regoliths, which is observed in the condensate films on the surface of mineral grains and in agglutinate glasses, is one of the signs of “space weathering” on the Moon under the influence of solar wind and micrometeorite bombardment. The paper presents the results of laser experiments simulating micrometeorite “impact” on basalt, olivine, pyroxene and some other types of targets. Numerous iron nanospherules that are often arranged into chains and clusters were found in the molten products of the “impact”. The experiments showed that npFe0 can be formed without the participation of implanted solar wind ions (hydrogen ions) as a reducing agent, as well as without iron condensation from shock-formed vapor. Similar clusters of nanophase metallic iron and chain structures are observed in the impact glasses of the lunar regolith and asteroid particles.

Keywords: Moon, space weathering, micrometeorite bombardment, nanophase iron, npFe0, thermal reduction, thermal dissociation

ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА КАЛЬЦИРТИТА И ПЕРОВСКИТА В ФОСКОРИТАХ И КАРБОНАТИТАХ ГУЛИНСКОГО ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОГО КОМПЛЕКСА (ПОЛЯРНАЯ СИБИРЬ)

© 2025 г. Л. Н. Когарко*, Н. В. Сорохтина**, Н. Н. Кононкова***

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

*e-mail: kogarko@geokhi.ru

** nsorokhtina@gmail.com

*** nnzond@geokhi.ru

Поступила в редакцию 09.07.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 07.10.2024 г.

Исследован состав и фазовая неоднородность кальциртита $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ и перовскита CaTiO_3 – оксидов высокозарядных элементов, кристаллизующихся на ранних стадиях формирования пород карбонатитовой серии Гулинского щелочно-ультраосновного комплекса (Полярная Сибирь). В ходе эволюции карбонатитового расплава от фоскоритов к карбонатитам состав минералов высокозарядных элементов последовательно изменялся от формирования в фоскоритах и ранних кальцитовых карбонатитах обогащенного до 6 мас. % Nb_2O_5 кальциртита и обогащенного до 15 мас. % Nb_2O_5 , 7.7 мас. % ZrO_2 , 6 мас. % LREE_2O_3 перовскита к образованию в поздних кальцитовых карбонатитах низко примесного перовскита в ассоциации с U, Th, Ta-обогащенным фторкальциопирохлором, торианитом, цирконолитом и бадделитом. Эволюция состава перовскита проходит согласно следующим схемам изоморфных замещений: $\text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Zr}^{4+}$; $2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{REE}^{3+}$. Обогащение ранних генераций кальциртита и перовскита высокозарядными элементами объясняется высокими коэффициентами распределения Nb, Zr, LREE в равновесиях карбонатитовый расплав – минерал. В ходе последовательной кристаллизации карбонатитового расплава активность щелочных элементов падает, что подтверждается уменьшением содержания натрия в перовските и сменой состава твердофазных включений. В ранних генерациях перовскита и кальциртита из фоскоритов распространены многочисленные полифазные включения карбонатов Ca, Na, K, Ba и Sr, галоидов, сульфидов щелочных металлов, в поздних генерациях минералов отмечаются кальцит, фторapatит, пирофанит и барит. Показано, что кристаллизация фоскоритов происходила в сухих условиях, в отсутствие воды, что способствовало сохранению щелочных карбонатов в виде твердофазных включений в минералах.

Ключевые слова: фоскориты, карбонатиты, перовскит, кальциртит, Гулинская интрузия, Полярная Сибирь

DOI: 10.31857/S0016752525020029, **EDN:** GPXHCSP

ВВЕДЕНИЕ

Гулинский комплекс щелочно-ультраосновных пород с карбонатитами является одним из крупнейших в мире. Исследования редкометальной минерализации карбонатитов этого комплекса и других в Маймеча-Котуйской провинции проводились в течение длительного времени (Жабин и др., 1962; Гайдукова, Здорик, 1962; Vulakh et al., 1967; Багдасаров, 1969; Самойлов, Конев, 1974; Капустин, 1971; Егоров, 1991; Вильямс, Когарко, 1996; Когарко и др., 2013).

Изучение геохимической эволюции карбонатитового расплава имеет принципиальное значение для понимания концентрирования и рассеивания редких элементов в процессах кристаллизации карбонатитовой магмы и выделения этапов рудообразования. Международный рынок редких металлов и редкоземельных элементов контролируется месторождениями карбонатитов. Фоскориты и карбонатиты, в том числе Гулинские, в значительной степени обогащены редкими литофильными элементами (Woolley, Kempe, 1989; Когарко, 2012; Когарко и др., 2013; Расс и др., 2020;

Сорохтина и др., 2023; Chauka et al., 2023). Содержания ниобия, циркония, редких земель, стронция и бария в этих породах достигают высоких значений, определяя кристаллизацию редкометалльных оксидов и силикатов.

Породы карбонатитовой серии – фоскориты и карбонатиты являются поздними дифференциатами щелочно-ультраосновных магм и формируются в несколько стадий, при этом первыми всегда кристаллизуются фоскориты (Mitchell, 2005; Mitchell, Gittins, 2022; Yaxley et al., 2022). Как и для большинства щелочно-ультраосновных интрузий, для карбонатитов Гулинского комплекса характерно последовательное образование кальцитовых и доломитовых типов (Woolley, Kempe, 1989; Егоров, 1991; Woolley, Kjarsgaard, 2008).

В статье особое внимание уделено кальцириту $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ и перовскиту CaTiO_3 , кристаллизация которых определяет потенциальную рудоносность щелочных пород, поскольку они являются одними из главных минералов-концентраторов высокозарядных элементов (Chakhtouradian, 2006). В породах карбонатитовой серии Гулинского комплекса перовскит и кальцириту кристаллизуются одними из первых вблизи ликвидуса с фторапатитом (Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996). В генетической информации, записанной в составе этих минералов, а также в составе и распределении микровключений содержатся данные о физико-химических условиях среды кристаллизации различных генераций кальцириту и перовскита.

Целью настоящей работы являлось исследование эволюции состава оксидов высокозарядных элементов – перовскита и кальцириту, образующихся на ранних стадиях кристаллизации фоскоритов и карбонатитов. В задачи исследования входило: проведение сопоставлений с ранее опубликованными данными по этим минералам (Гайдукова, Здорик, 1962; Жабин и др., 1962; Самойлов, Конев, 1974; Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996; Wu, Fu-Y. et al., 2010; Когарко и др., 2013; Ghobadi et al., 2018; Reguir et al., 2021); получение новых оригинальных материалов для определения эволюции состава первичных минералов-концентраторов высокозарядных элементов в породах Гулинского комплекса; характеристика эволюции исходного карбонатитового расплава.

Включения в перовските, кальцириту и магнетите из Гулинских фоскоритов были изучены ранее (Kogarko et al., 1991). В данной работе показан минеральный состав твердофазных включений в перовските и кальцириту из кальцитовых карбонатитов первой и второй фаз внедрения. Показана связь минерального состава включений с активностью Na, K, Ba, Sr, REE в расплаве, которая закономерно менялась в ходе эволюции минералообразующей среды карбонатитовой си-

стемы Гулинского комплекса. Проведена оценка влияния щелочности на состав кальцириту и перовскита.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гулинский щелочно-ультраосновной комплекс расположен на севере Сибирского кратона на площади около 500 км², а по геофизическим данным – около 1600 км² (Егоров, 1991). Ультраосновные породы составляют большую часть комплекса, штокоподобные тела ийолитов, фоскоритов и карбонатитов распространены на площади около 35 км² в центральной и северо-восточной частях комплекса – Южный и Северный штоки (рис. 1). Породы формировались в следующей последовательности: дуниты, перидотиты, обогащенные магнетитом пироксениты (косьвиты), мелилитолиты, меланефелиниты и щелочные пикриты, якупирангит-мельтейгиты, ийолиты, щелочно-фельдшпатоидные и нефелиновые сиениты, фоскориты, кальцитовые карбонатиты двух фаз внедрения и доломитовые карбонатиты. Фоскориты – более ранняя фаза внедрения по отношению к карбонатитам, имеют аналогичный с ними минеральный состав, но обогащены фторапатитом (до 50 об. %), магнетитом (до 25 об. %), а в качестве темноцветных содержат минералы группы слюд, форстерит (до 35 об. %), монтчеллит, диопсид, клиногумит. Фоскориты и карбонатиты формируют крутопадающие жилообразные или штокверковые тела, секущие более ранние породы ийолит-карбонатитового комплекса – якупирангиты, метадуниты или рудные пироксениты (Егоров, 1992). Фоскориты также встречаются в виде ксенолитов в кальцитовых карбонатитах, форма фрагментов угловатая до округлой, размером от мелких до 30 см ксенолитов до крупных обломков с поперечным сечением до 5 м. Карбонатиты представлены кальцитовыми и доломитовыми разностями, при этом кальцитовые карбонатиты образуют две фазы внедрения. Минералы высокозарядных элементов в фоскоритах и кальцитовых карбонатитах первой фазы внедрения представлены перовскит-кальцириту-бадделеитовой ассоциацией, в карбонатитах второй фазы внедрения эти минералы ассоциируют с минералами группы пирохлора, торианитом и цирконолитом (Когарко и др., 2013).

При исследовании состава кальцириту и перовскита были проанализированы образцы кальцитовых карбонатитов первой фазы внедрения из Южного карбонатитового штока и второй фазы внедрения из Северного штока. Для сравнения привлечен опубликованный материал по этим же минералам из сосуществующего с карбонатитом первой фазы внедрения флогопит-диопсид-монтчеллитового фоскорита (Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996). Изученный фоскорит

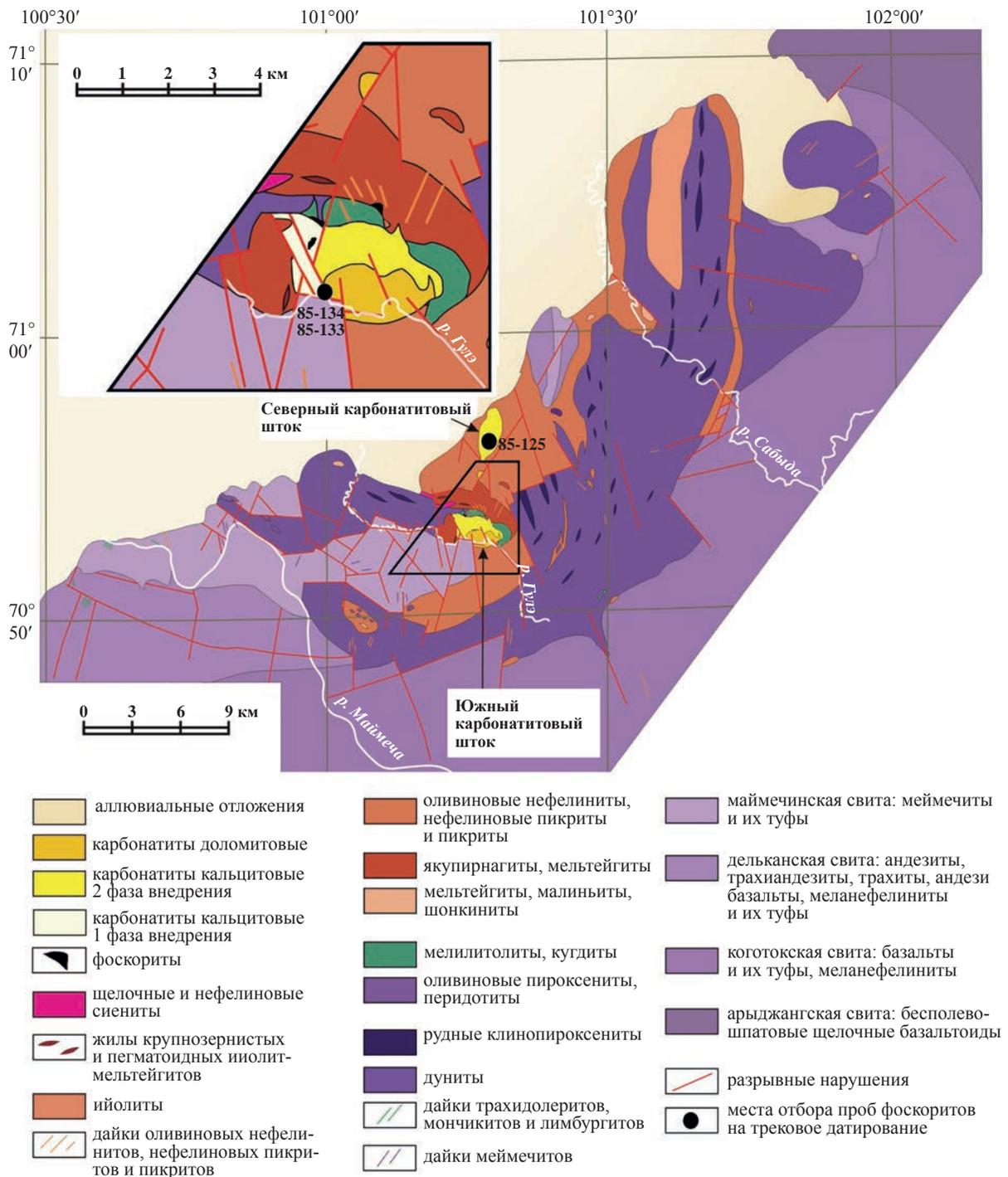


Рис. 1. Геологическая карта (с упрощениями) щелочно-ультраосновного с карбонатитами комплекса Гули, Полярная Сибирь (Егоров, 1991; Мышенкова и др., 2020).

представляет собой лейкократовую разновидность и находится в кальцитовом карбонатите в виде ксенолитов. Содержание в таком фоскорите фторапатита достигает 50 об. %, на флогопит, монтичеллит, магнетит и оливин приходится порядка 30 об. %, интерстициальный кальцит составляет 15 об. %. Дополнительно были рассмотрены литературные данные по составу перовскита из пироксенитов и кальцитовых карбонатитов из ряда скважин Се-

верного и Южного штоков Гулинского комплекса (Гайдукова, Здорик, 1962; Reguir et al., 2021), и для кальцитрита из различных месторождений мира (Жабин и др., 1962; Bulakh et al., 1967; Самойлов, Конев, 1974; Лапин, 1977; Субботин и др., 1985; Sinclair et al., 1986; Bellatreccia et al., 1999; Сорохтина, 2000; Traversa et al., 2001; Chakhmouradian, Williams, 2004; Wu et al., 2010).

Таблица 1. Аналитические параметры проведения микронзондового анализа для редкометалльных минералов многокомпонентного состава

| Элемент | Аналитическая линия | Кристалл-анализатор | Образцы сравнения | Предел обнаружения, мас. % |
|---------|---------------------|---------------------|-------------------------------|----------------------------|
| F | K α | TAP/ 2d = 25.745A | MgF ₂ | 0.05 |
| Na | K α | TAP | жадеит | 0.05 |
| Mg | K α | TAP | авгит NMNH 122142 | 0.02 |
| Al | K α | TAP | “” | 0.02 |
| Si | K α | TAP | “” | 0.02 |
| K | K α | PET/ 2d = 8.750A | ортоклаз | 0.05 |
| Ca | K α | PET | воластонит | 0.02 |
| Ti | K α | PET | TiO ₂ | 0.02 |
| Fe | K α | LIF/ 2d = 4.0267A | авгит NMNH 122142 | 0.02 |
| Mn | K α | LIF | родонит | 0.02 |
| Sr | L α | PET | SrSO ₄ | 0.07 |
| Y | L α | TAP | YPO ₄ NMNH 168499 | 0.1 |
| Zr | L α | PET | циркон NMNH 117288-3 | 0.07 |
| Nb | L α | PET | ниобий металлический | 0.07 |
| Ba | L α | PET | BaSO ₄ | 0.1 |
| La | L α | PET | LaPO ₄ NMNH 168490 | 0.07 |
| Ce | L α | PET | CePO ₄ NMNH 168484 | 0.07 |
| Pr | L α | LIF | PrPO ₄ NMNH 168493 | 0.1 |
| Nd | L α | PET | NdPO ₄ NMNH 168492 | 0.1 |
| Sm | L α | PET | SmPO ₄ NMNH 168494 | 0.2 |
| Hf | L α | LIF | гафний металлический | 0.2 |
| Ta | L α | LIF | тантал металлический | 0.07 |
| Pb | M β | PET | PbS | 0.07 |
| Th | M β | PET | торианит | 0.1 |
| U | M β | PET | UO ₂ | 0.2 |

Все аналитические работы проводились в Аналитическом центре ГЕОХИ РАН (<http://www.geokhi.ru/AnalytCenter>). Состав минералов изучен методом рентгеноспектрального микроанализа на электронном микронзонде Cameca SX-100 (ГЕОХИ РАН) при следующих параметрах: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда варьировался от 20 до 50 нА, в зависимости от физико-химических особенностей исследуемого образца (толщина образца, наличия микровключений, гомогенность состава, физическое состояние поверхности),

аналитические параметры представлены в табл. 1. Стандартные образцы-сравнения, приведенные в таблице, предоставлены Смитсоновским институтом, США (Department of Mineral Sciences, National Museum of Natural History Smithsonian Institution, USA, Washington).

Для обсуждения результатов использовались данные содержания микроэлементов в образцах карбонатитов и фоскоритов из коллекции лаборатории, определенные методом МС-ИСП на квадрупольном масс-спектрометре X-series II (Thermo

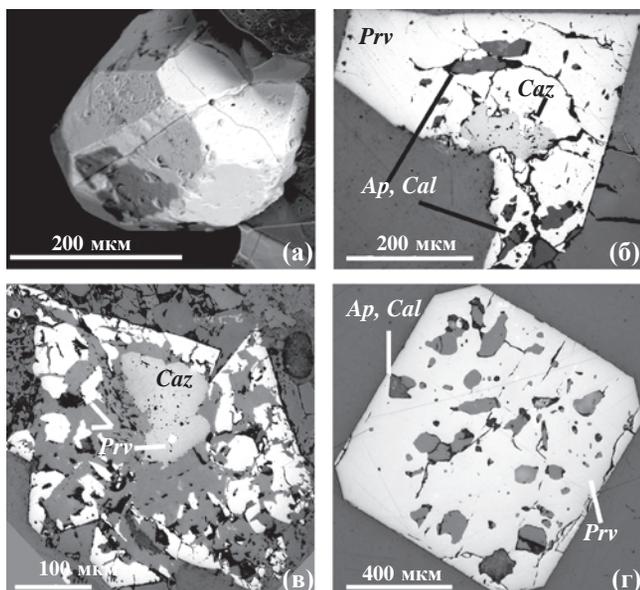


Рис. 2. Морфология и формы выделения кальцитрита (*Caz*) и перовскита (*Prv*) из карбонатов первой фазы внедрения: (а) – двойникованный кристалл кальцитрита, изображение в отраженных электронах; (б) – обрастание кальцитрита перовскитом и (в) – скелетные кристаллы перовскита поздней генерации (кальцитовый карбонатит первой фазы внедрения); (г) – псевдокубический кристалл перовскита (кальцитовый карбонатит второй фазы внедрения); оптическая микроскопия, изображение в отраженном свете. *Cal* – кальцит, *Ap* – фторапатит.

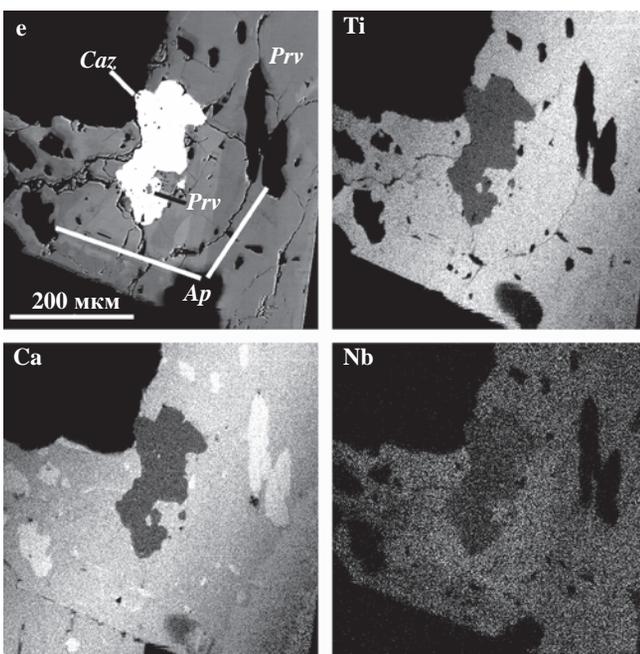


Рис. 3. Включение перовскита (*Prv*) ранней генерации в кальцитрите (*Caz*) и нарастание на нем перовскита следующей генерации, кальцитовый карбонатит первой фазы внедрения. Изображение в отраженных электронах и характеристическом излучении указанных элементов. *Ap* – фторапатит.

Scientific, США). Подготовка проб проводилась по опубликованной методике (Колотов и др., 2020). В качестве внутреннего стандарта использовался раствор In 10 мкг/л. Качество химической пробоподготовки и анализа оценивалось с использованием образца сравнения, аттестованного карбоната CQQ-1 (Канада).

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА КАЛЬЦИРТИТА И ПЕРОВСКИТА

Кальцитрит, перовскит и фторапатит в фоскоритах и карбонатитах являются близиквидусными минералами и кристаллизуются одними из первых.

Кальцитрит в Гулинском комплексе впервые описан в кальцитовых карбонатитах первой фазы внедрения, где он образует крупные кристаллы до 1.5 мм (Жабин и др., 1962). В фоскоритах минерал формируется раньше перовскита, который может частично обрастать поликристаллические агрегаты кальцитрита (Kogarko et al., 1991), в таком кальцитрите выявлены многочисленные твердофазные карбонатные включения (до 30 мкм), представленные кальцитом, шортитом и ньеререйтом. Нами был изучен кальцитрит из кальцитовых карбонатитов первой фазы внедрения, в которых он представлен одиночными удлиненными кристаллами размером около 300 мкм или двойниками округлой формы, такая морфология характерна для щелочных пород и карбонатитов (Булах, Шевалеевский, 1962), также он встречается в виде включений неправильной формы в матрице перовскита (рис. 2, 3). В кальцитрите из карбонатитов установлены мелкие около 30 мкм выделения перовскита, кальцит и фторапатит.

Согласно нашим и литературным данным (Жабин и др., 1962; Самойлов, Конев, 1974; Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996; Wu et al., 2010) состав Гулинского кальцитрита варьирует по отношению к Nb, Ta и Fe (табл. 2). Наибольшее содержание Nb₂O₅ до 6 мас. % установлено в кальцитрите из фоскоритов, что является довольно высокой концентрацией, если учесть, что среднее содержание Nb₂O₅ для минерала из пород карбонатитовой серии мира составляет 2.95 мас. % (Chakhmouradian, 2006). Самое высокое и, по-видимому, предельное содержание Nb₂O₅ – 8.5 мас. %, установлено в кальцитрите из карбонатитов Кайзерштуль, Германия (Sinclair et al., 1986). Кальцитрит из кальцитовых карбонатитов характеризуется составом близким к идеальному, содержание примесей в нем уменьшается (рис. 4), подобная закономерность характерна и для минерала из кальцитовых карбонатитов Кольской щелочной провинции (Сорохтина, 2000).

Для Гулинского кальцитрита, как и для минералов из других карбонатитовых интрузий в целом

Таблица 2. Представительные составы кальциртита из пород карбонатитовой серии Гулинского комплекса, мас. %

| Компонент | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| CaO | 12.16 | 11.92 | 11.59 | 12.07 | 11.92 | 12 | 12.29 | 11.87 | 12.03 | 14.45 |
| BaO | – | – | 0.11 | 0.18 | 0.13 | 0.19 | 0.08 | 0.23 | 0.15 | 0.22 |
| La ₂ O ₃ | – | – | 0.02 | – | – | 0.04 | 0.05 | – | 0.01 | – |
| Ce ₂ O ₃ | – | – | 0.24 | 0.15 | 0.16 | 0.06 | 0.26 | 0.13 | 0.03 | 0.2 |
| ThO ₂ | 0.1 | 0.1 | – | – | – | – | – | – | – | 0.25 |
| UO ₂ | 0.22 | 0.44 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| PbO | 0.22 | 0.19 | 0.14 | 0.08 | – | – | 0.19 | – | – | 0.07 |
| ZrO ₂ | 68.43 | 67.83 | 67.18 | 66.93 | 66.65 | 68.29 | 66.15 | 66.6 | 66.6 | 65.09 |
| HfO ₂ | 0.28 | 0.26 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| TiO ₂ | 14.25 | 12.29 | 14.33 | 13.54 | 12.76 | 13.93 | 13.71 | 12.41 | 13.69 | 16.32 |
| Nb ₂ O ₅ | 3.86 | 5.95 | 4.39 | 4.55 | 4.81 | 3.67 | 3.5 | 5.08 | 3.84 | 2.99 |
| Ta ₂ O ₅ | 0.05 | 0.05 | 0.34 | 0.06 | 0.21 | 0.05 | – | 0.09 | – | 0.08 |
| FeO | 1.00 | 1.17 | 0.98 | 0.68 | 1.30 | 1.04 | 0.97 | 1.23 | 1.05 | 0.97 |
| MgO | 0.1 | 0.13 | 0.13 | 0.12 | 0.14 | 0.1 | 0.1 | 0.12 | 0.08 | 0.09 |
| MnO | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.1 | 0.09 | 0.06 | 0.04 | 0.1 | 0.07 | 0.11 |
| Al ₂ O ₃ | 0.08 | 0.12 | 0.1 | 0.13 | 0.16 | 0.16 | 0.17 | 0.1 | 0.17 | 0.08 |
| SiO ₂ | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.01 | 0.06 | 0.03 | 0.06 | 0.05 |
| Сумма | 100.85 | 100.56 | 99.70 | 98.68 | 98.42 | 99.65 | 97.67 | 98.04 | 97.88 | 101.02 |

Формульные коэффициенты рассчитаны на O = 9

| | | | | | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca | 1.09 | 1.08 | 1.05 | 1.11 | 1.10 | 1.09 | 1.14 | 1.10 | 1.11 | 1.28 |
| Ba | – | – | 0.004 | 0.006 | 0.004 | 0.006 | 0.003 | 0.008 | 0.005 | 0.007 |
| La | – | – | 0.001 | – | – | 0.001 | 0.002 | – | – | – |
| Ce | – | – | 0.007 | 0.005 | 0.005 | 0.002 | 0.008 | 0.004 | 0.001 | 0.006 |
| Th | 0.002 | 0.002 | – | – | – | – | – | – | – | 0.005 |
| U | 0.004 | 0.008 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Pb | 0.005 | 0.004 | 0.003 | 0.002 | – | – | 0.004 | – | – | 0.002 |
| Zr | 2.80 | 2.80 | 2.78 | 2.80 | 2.80 | 2.83 | 2.79 | 2.81 | 2.80 | 2.63 |
| Hf | 0.007 | 0.006 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Ti | 0.90 | 0.78 | 0.91 | 0.87 | 0.83 | 0.89 | 0.89 | 0.81 | 0.89 | 1.02 |
| Nb | 0.146 | 0.228 | 0.168 | 0.176 | 0.187 | 0.141 | 0.137 | 0.199 | 0.150 | 0.112 |
| Ta | 0.005 | 0.005 | 0.008 | 0.001 | 0.005 | – | – | 0.002 | 0.001 | 0.002 |
| Fe | 0.070 | 0.083 | 0.069 | 0.049 | 0.094 | 0.074 | 0.070 | 0.089 | 0.076 | 0.067 |
| Mg | 0.013 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.018 | 0.013 | 0.013 | 0.015 | 0.010 | 0.011 |
| Mn | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.007 | 0.007 | 0.004 | 0.003 | 0.007 | 0.005 | 0.008 |
| Al | 0.008 | 0.012 | 0.010 | 0.013 | 0.016 | 0.016 | 0.017 | 0.010 | 0.017 | 0.008 |
| Si | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.001 | 0.005 | 0.003 | 0.005 | 0.004 |

Примечания. Отдельные кристаллы из: 1, 2 – флогопит-диопсид-монтichelлитового фоскорита, образец 85–134 (Вильямс, Когарко, 1996); 3–10 – кальцитового карбонатита первой фазы внедрения, образец 85–133; 7 – включение во фторapatите; 10 – включение в перовските; прочерк – ниже предела обнаружения элемента.

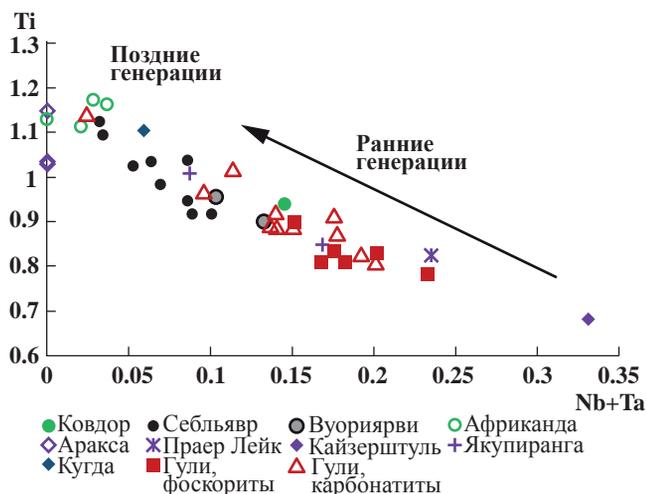


Рис. 4. Эволюция состава кальцитрита (количество атомов в формульных единицах) из пород Гулинского комплекса (показана стрелкой) и вариации состава минерала из пород щелочно-ультраосновных с карбонатитами комплексов мира. Россия: фоскориты и карбонатиты, Гули (оригинальные данные, Жабин и др., 1962; Самойлов, Конев, 1974; Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996; Wu et al., 2010), карбонатит, Кугда (Bulakh et al., 1967), фоскориты и карбонатиты, Себляяр (Сорохтина, 2000; Лапин, 1977; Субботин и др., 1985), карбонатит, Вуориярви (Chakhmouradian, Williams, 2004), силикокарбонатиты, Африканда (Chakhmouradian, Williams 2004; Wu et al., 2010), карбонатит, Ковдор (Иванюк и др., 2002); карбонатит, Кайзерштуль, Германия (Sinclair et al., 1986), Бразилия: метасоматизированная порода, карбонатиты, Якупиранга (Sinclair et al., 1986; Bellatreccia et al., 1999; Traversa et al., 2001), измененный пироксенит, Аракса (Traversa et al., 2001); карбонатит, Праер Лейк, Канада (Wu et al., 2010).

(Bulakh et al., 1967, Лапин, 1977; Субботин и др., 1985; Chakhmouradian, Williams, 2004; Sinclair et al., 1986, Bellatreccia et al., 1999; Traversa et al., 2001; Wu et al., 2010), характерна обратная корреляционная зависимость между титаном и ниобием (рис. 4), которая свидетельствует о наличии широкого изоморфизма между этими компонентами.

Семейство природных и синтетических соединений перовскитовых структурных типов – производных от кубической структуры ABX_3 , объединяет фазы из классов оксидов, гидроксидов, фторидов, хлоридов, арсенидов, интерметаллических соединений и силикатов. Эти соединения, согласно кристаллохимической классификации (Mitchell et al., 2017), образуют супергруппу. Структурные вариации в супергруппе, полученные путем искажения октаэдрической позиции BX_6 , катионного упорядочения в позициях A и B или наличию вакансий в позициях A , B , X , позволяют выделить стехиометричные и нестехиометричные группы соединений. В каждой из групп различают одиночные ABX_3 или двойные $A_2BB'X_6$ структурные типы, в которых конкретные минеральные виды или синтетиче-

ские фазы объединены в подгруппы с одинаковой структурой. Минералы подгруппы перовскита описываются общей кристаллохимической формулой ABX_3 , где в позиции A располагаются Ca^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , REE^{3+} , Pb^{2+} , Th^{2+} и Bi^{2+} , B – Ti^{4+} , Nb^{5+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , X – O^{2-} , и представлены перовскитом $CaTiO_3$, таусонитом $SrTiO_3$, лопаритом $(Na, REE)_2Ti_2O_6$, луешитом $NaNbO_3$, изолуешитом $(Na, La)NbO_3$, лакаргитом $Ca(Zr, Sn, Ti)O_3$, мегавитом $CaSnO_3$, бариоперовскитом $BaTiO_3$ и македонитом $(Pb, Bi)TiO_3$. Эволюция составов минеральных видов подгруппы перовскита демонстрируется трендами на классификационных диаграммах катионного состава (Mitchell, 1996; Mitchell et al., 2017).

В Гулинском комплексе выявлен только перовскит, который распространен в породах якупирангит-мельтейгитовой серии, флогопит-диопсидовых фоскоритах и кальцитовых карбонатитах (Гайдукова, Здорик, 1962; Kogarko et al., 1991; Reguir et al., 2021). В фоскоритах и кальцитовых карбонатитах первой фазы внедрения из минералов высокозарядных элементов с перовскитом ассоциирует кальцитрит, в редкометалльных кальцитовых карбонатитах второй фазы внедрения – бадделеит, минералы подгруппы пироклора, торианит и цирконолит.

Типичная морфология перовскита во всех породах карбонатитовой серии – псевдокубические или кубооктаэдрические кристаллы (Kogarko et al., 1991; Reguir et al., 2021), также встречаются простые двойники прорастания по флюоритовому закону и скелетные кристаллы, матрица которых заполнена кальцитом (рис. 2). Размер кристаллов минерала варьирует от 0.004 мм до первых сантиметров. Гулинский перовскит представлен несколькими генерациями, к ранним можно отнести 10–30 микронные включения в кальцитрите из карбонатитов первой фазы внедрения (рис. 2в) и перовскит фоскоритов. Кристаллы перовскита часто зональные, отчетливо выделяется центральная зона с многочисленными твердофазными включениями, в краевой зоне количество включений уменьшается. Состав включений в перовските меняется в зависимости от типа породы, в которой он кристаллизуется. В минерале из якупирангитов это, как правило, породообразующие – диопсид, флогопит, фторапатит, магнетит, пектолит и Na–K силикат (Reguir et al., 2021). В минерале из пород карбонатитовой серии они более разнообразны. В кристаллах перовскита из фоскоритов, обрастающих кальцитрит, зафиксированы прото- и сингенетические, часто полифазные включения фторапатита, джерфишерита, расвумита, сфалерита, кальцита, доломита, карбонатов Na, K, Sr и Ba, включая ньеререйт, шортит и бенстонит, галоиды, барит (Kogarko et al., 1991). Включения в перовските из карбонатитов первой фазы внедрения

крупные, размером до 300 мкм, и представлены кальцитомифторапатитом, реже встречаются кальцит-пирофанитовые (до 100 мкм) и кальцит-баритовые (до 5 мкм) включения (рис. 3, 5). В перовските из редкометалльных карбонатитов второй фазы внедрения обнаружены включения только кальцита и фторапатита (рис. 2г).

Примеры химического состава перовскита из пород карбонатитовой серии Гулинского комплекса приведены в табл. 3. Для характеристики эволюции состава минералов из разных ассоциаций привлечены литературные данные (см. подписи к рис. 6, 7). По соотношению основных компонентов минерал из всех типов пород принадлежит подгруппе перовскита (Mitchell, 1996; Mitchell et al., 2017). Состав перовскита из якупирангитов, фоскоритов и карбонатитов варьирует по содержанию примесей Na, Nb, Zr, Fe, REE и Ba. На классификационной диаграмме, основанной на соотношении перовскитовой (CaTiO_3), лопаритовой ($\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$) и луешитовой (NaNbO_3) составляющих, ранние генерации представлены Ce–Nb, Nb–Ce и Nb–Ce разновидностями (табл. 3, рис. 6а), а составы минерала из якупирангита и кальцитовых карбонатитов второй фазы внедрения являются наиболее примитивными в отношении примесных элементов и располагаются в поле составов перовскита из кимберлитов (рис. 6б).

Перовскит из фоскоритов и центральные зоны минерала из кальцитовых карбонатитов первой фазы внедрения обогащены Nb, Zr и REE, в меньшей степени Na и Fe (табл. 3). Содержание Nb_2O_5 может достигать 15 мас. %, что близко к выявленному в перовските из кальцитовых карбонатитов Ковдорского комплекса, Кольский п-ов – 14 мас. % Nb_2O_5 (Chakhmouradian, Mitchell, 1997), но выше среднего содержания оксида ниобия в минерале из пород карбонатитовой серии мира – 10.5 мас. % (Chakhmouradian, 2006). Максимальные значения этого компонента – 19 мас. % Nb_2O_5 установлены в перовските из кальцитовых карбонатитов вулcano-плутонического комплекса Кайзерштуль, Германия (Ghobadi et al., 2022). В целом перовскит ранних генераций отличается повышенным содержанием ZrO_2 около 1 мас. % по сравнению со средним значением – 0.6 мас. % ZrO_2 , характерным для минерала из карбонатитовых ассоциаций мира (Chakhmouradian, 2006). При этом в Гулинском перовските из микровключений в кальцитрите, который, вероятно, представляет самую раннюю генерацию, содержание может достигать 7.7 мас. % ZrO_2 , что является максимальным из известных в мире. Повышенные концентрации циркония не характерны для перовскита карбонатитовых парагенезисов (Сорохтина, 2000; Chakhmouradian, Williams, 2004; Chakhmouradian,

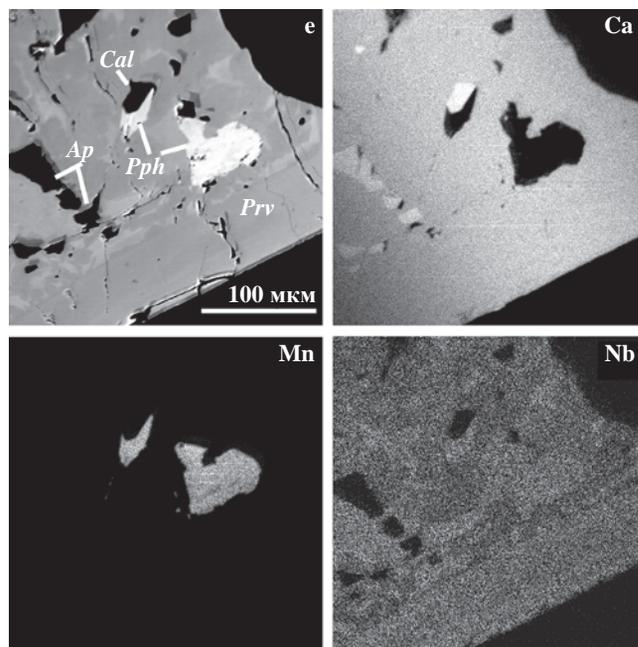


Рис. 5. Кальцит (*Cal*) – пирофанитовые (*Pph*) включения в перовските из кальцитового карбонатита первой фазы внедрения. Изображение в отраженных электронах и характеристическом излучении указанных элементов.

2006), исключение составляет минерал их кальцитовых карбонатитов диатремы Полино, Италия, в котором установлено около 3 мас. % ZrO_2 (Lupini et al., 1992). Одновременное обогащение Гулинского перовскита ниобием и цирконием отличает его от минерала из карбонатитовых ассоциаций мира (Mitchell et al., 2017), подобное сочетание отмечалось в единичных случаях в перовските из карбонатитов щелочного комплекса Магнет Ков, США, где содержится до 1 мас. % ZrO_2 при 11.5 мас. % Nb_2O_5 (Braunger et al., 2020).

Ранние генерации Гулинского перовскита могут обогащаться до 6 мас. % LREE_2O_3 (табл. 3), что подтверждается и данными LA-ISP-MS (Ghobadi et al., 2018). Подобные концентрации редких земель являются типичными для минерала карбонатитовых ассоциаций щелочно-ультраосновных комплексов мира и характерны для обедненных примесями перовскитов из кимберлитов (Chakhmouradian, Williams, 2004; Chakhmouradian et al., 2013; Mitchell et al., 2017; Braunger et al., 2020; Voropaeva et al., 2024).

В краевых участках кристаллов Nb-обогащенного перовскита обнаружены двухфазные включения кальцита и пирофанита, содержащего до 8 мас. % Nb_2O_5 (рис. 3). Известно, что повышенное содержание ниобия достаточно характерно для минералов группы ильменита из карбонатитовых ассоциаций, где в среднем они содержат около 3 мас. % Nb_2O_5 , а максимальные значения могут достигать 8.5 мас. % (Chakhmouradian, 2006).

Таблица 3. Представительные составы перовскита из пород карбонатитовой серии Гулинского комплекса (мас. %)

| Компонент | 1 | 2 | 3C | 3R | 4C | 4R | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10C | 10R | 11C | 11R |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na ₂ O | 1.97 | 1.15 | 1.97 | 0.9 | 2.38 | 1.02 | 2.09 | 2.15 | 0.95 | 0.92 | 0.91 | 0.68 | 0.67 | 0.24 | 0.2 |
| CaO | 32.42 | 34.26 | 32.51 | 34.57 | 31.49 | 34.83 | 29.05 | 30.09 | 34.59 | 33.66 | 34.88 | 36.93 | 37.4 | 39.18 | 38.45 |
| SrO | 0.33 | 0.19 | 0.25 | 0.22 | 0.29 | 0.23 | 0.37 | 0.2 | 0.23 | 0.33 | 0.25 | 0.26 | 0.20 | 0.13 | 0.15 |
| BaO | 0.05 | 0.05 | 0.28 | 0.51 | 0.49 | 0.45 | 0.53 | 0.39 | 0.48 | 0.42 | 0.46 | 0.43 | 0.35 | 0.53 | 0.48 |
| La ₂ O ₃ | 1.17 | 1.12 | 1.2 | 1.2 | 1.06 | 0.99 | 1.56 | 0.98 | 0.99 | 2.27 | 1.06 | 0.59 | 0.74 | 0.35 | 0.45 |
| Ce ₂ O ₃ | 2.36 | 2.74 | 2.74 | 2.84 | 2.5 | 2.74 | 3.26 | 2.39 | 2.64 | 4.64 | 2.84 | 1.39 | 1.61 | 1.14 | 1.65 |
| Pr ₂ O ₃ | 0.21 | 0.26 | 0.4 | 0.38 | 0.35 | 0.48 | 0.4 | 0.18 | 0.2 | 0.38 | 0.34 | 0.21 | 0.27 | 0.18 | 0.24 |
| Nd ₂ O ₃ | 0.68 | 0.81 | 0.56 | 0.65 | 0.3 | 0.57 | 0.51 | 0.29 | 0.37 | 0.81 | 0.63 | - | - | - | 0.26 |
| ΣREE | 3.25 | 3.81 | 3.7 | 3.87 | 3.15 | 3.79 | 4.17 | 2.86 | 3.21 | 5.83 | 3.81 | 1.6 | 1.88 | 1.32 | 2.15 |
| ThO ₂ | - | - | 0.02 | 0.05 | - | - | - | 0.16 | - | - | - | - | 0.05 | 0.15 | 0.04 |
| TiO ₂ | 41.81 | 46.65 | 43.28 | 45.22 | 40.39 | 45.56 | 42.36 | 38.87 | 44.89 | 51.13 | 47.97 | 48.11 | 48.98 | 55.95 | 55.28 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.46 | 3.20 | 3.19 | 3.45 | 3.50 | 3.36 | 1.73 | 3.33 | 4.18 | 2.39 | 3.20 | 3.39 | 3.02 | 0.87 | 1.03 |
| MgO | 0.08 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.09 | 0.01 | 0.01 | - | - | - | - | - |
| Nb ₂ O ₅ | 14.61 | 8.16 | 11.35 | 8.05 | 14.36 | 8.51 | 9.08 | 13.64 | 8.1 | 1.52 | 5.87 | 6.53 | 5.99 | 0.54 | 0.34 |
| Ta ₂ O ₅ | - | - | 0.04 | 0.15 | 0.16 | - | - | 0.02 | 0.19 | 0.15 | 0.37 | - | - | - | 0.3 |
| ZrO ₂ | 0.57 | 0.52 | 0.53 | 0.53 | 1.01 | 0.37 | 7.66 | 6.12 | 0.26 | 0.12 | 0.3 | 0.09 | - | - | 0.05 |
| Al ₂ O ₃ | 0.06 | 0.15 | 0.13 | 0.19 | 0.1 | 0.17 | 0.07 | 0.09 | 0.15 | 0.05 | 0.19 | 0.06 | 0.06 | 0.12 | 0.18 |
| SiO ₂ | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.06 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.02 | 0.04 | 0.04 |
| Сумма | 98.66 | 98.24 | 97.31 | 97.81 | 97.44 | 98.34 | 97.21 | 98.05 | 97.29 | 96.58 | 98.26 | 98.12 | 98.62 | 99.07 | 98.69 |

Таблица 3. Окончание

| Компонент | 1 | 2 | 3С | 3R | 4C | 4R | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10C | 10R | 11C | 11R |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Формульные коэффициенты рассчитаны на O = 3 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | 0.093 | 0.054 | 0.094 | 0.043 | 0.048 | 0.114 | 0.101 | 0.104 | 0.045 | 0.043 | 0.042 | 0.031 | 0.031 | 0.011 | 0.009 |
| Ca | 0.844 | 0.884 | 0.856 | 0.902 | 0.903 | 0.836 | 0.775 | 0.801 | 0.906 | 0.876 | 0.900 | 0.945 | 0.951 | 0.973 | 0.962 |
| Sr | 0.005 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.005 | 0.003 | 0.003 | 0.005 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.002 | 0.002 |
| Ba | - | - | 0.003 | 0.005 | 0.004 | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.005 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.005 | 0.004 |
| La | 0.010 | 0.010 | 0.011 | 0.011 | 0.009 | 0.010 | 0.014 | 0.009 | 0.009 | 0.020 | 0.009 | 0.005 | 0.006 | 0.003 | 0.004 |
| Ce | 0.021 | 0.024 | 0.025 | 0.025 | 0.024 | 0.023 | 0.030 | 0.022 | 0.024 | 0.041 | 0.025 | 0.012 | 0.014 | 0.010 | 0.014 |
| Pr | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 |
| Nd | 0.006 | 0.007 | 0.005 | 0.006 | 0.005 | 0.003 | 0.005 | 0.003 | 0.003 | 0.007 | 0.005 | - | - | - | 0.002 |
| Th | - | - | - | - | - | - | - | 0.001 | - | - | 0.000 | - | - | 0.001 | - |
| Сумма А | 0.970 | 0.974 | 0.989 | 0.987 | 0.992 | 0.987 | 0.925 | 0.938 | 0.987 | 0.980 | 0.983 | 0.998 | 1.004 | 1.002 | 0.996 |
| Ti | 0.764 | 0.844 | 0.800 | 0.828 | 0.829 | 0.752 | 0.794 | 0.726 | 0.825 | 0.934 | 0.868 | 0.864 | 0.874 | 0.975 | 0.971 |
| Fe | 0.063 | 0.058 | 0.059 | 0.063 | 0.061 | 0.065 | 0.033 | 0.062 | 0.077 | 0.044 | 0.058 | 0.061 | 0.054 | 0.015 | 0.018 |
| Mg | 0.003 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | - | 0.003 | 0.001 | 0.003 | - | - | - | - | - | - | - |
| Nb | 0.160 | 0.089 | 0.126 | 0.089 | 0.093 | 0.161 | 0.102 | 0.153 | 0.089 | 0.017 | 0.064 | 0.071 | 0.064 | 0.006 | 0.004 |
| Ta | - | - | - | 0.001 | - | 0.001 | - | - | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.000 | - | - | 0.002 |
| Zr | 0.007 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.004 | 0.012 | 0.093 | 0.074 | 0.003 | 0.001 | 0.004 | 0.001 | - | - | 0.001 |
| Al | 0.002 | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.005 | 0.003 | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.001 | 0.005 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.005 |
| Si | 0.001 | 0.001 | - | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | - | 0.001 | 0.001 |
| Сумма В | 1.001 | 1.006 | 0.997 | 0.996 | 0.994 | 0.999 | 1.027 | 1.023 | 1.002 | 1.000 | 1.003 | 0.999 | 0.994 | 1.000 | 1.001 |

Примечания. Отдельные кристаллы: 1, 2 – из флогопит-диопсид-монтицеллитового фоскорита, образец 85–134 (Вильямс, Когарко, 1996); 3–9 – из кальцитового карбоната 1 фазы внедрения, образец 85–133; 5, 6 – микровключения в кальцитите; 10; 11 – из кальцитового карбоната 2 фазы внедрения, образец 85–125; С – центральные и R – краевые зоны кристаллов; прочерк – ниже предела обнаружения элемента.

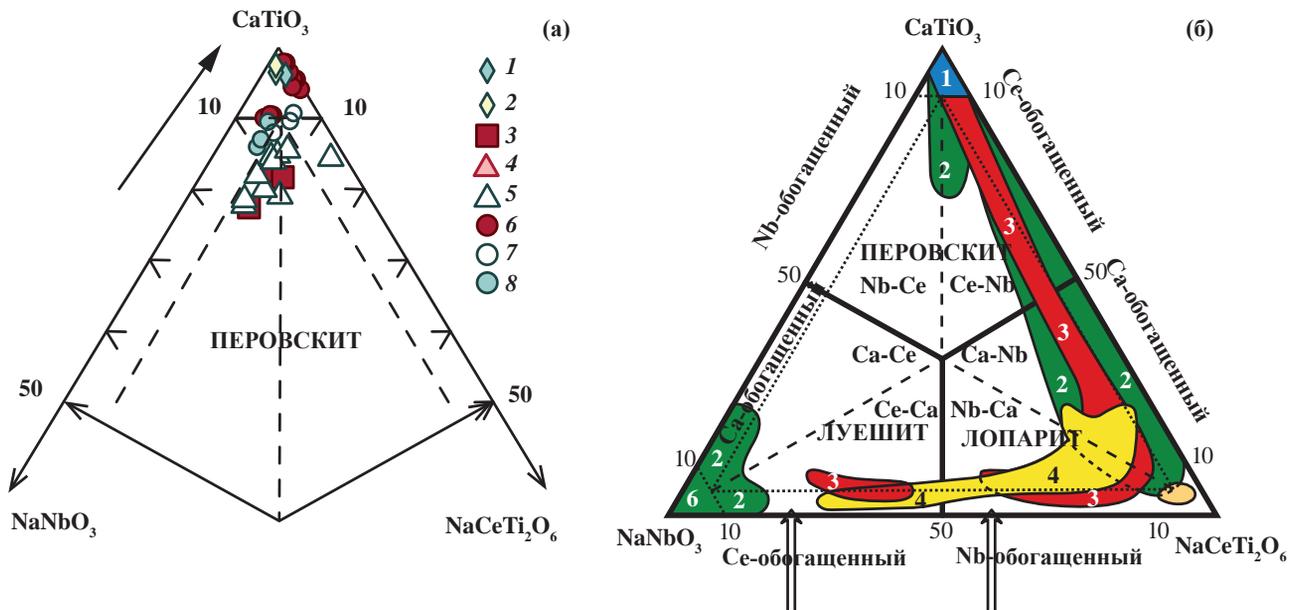


Рис. 6. (а) Эволюция состава перовскита (mol. %) из пород Гулинского комплекса на классификационной диаграмме в системе перовскит – лопарит – луешит (Mitchell, 1996; Mitchell et al., 2017). 1 – пироксениты (Гайдукова, Здорик, 1962); 2 – якупирангиты (Reguir et al., 2021); 3 – фоскориты (Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996); 4, 5 – центральные и краевые части кристаллов минерала из кальцитового карбонатита первой фазы внедрения; 6 – кальцитовый карбонатит второй фазы внедрения (оригинальные данные); 7, 8 – кальцитовые карбонатиты из Северного и Южного штоков (Reguir et al., 2021); стрелкой показана эволюция состава перовскита из пород карбонатитовой серии Гулинского комплекса. (б) Вариации состава минералов группы перовскита (mol. %) из пород щелочно-ультраосновных систем показаны в выделенных полях: 1 – из кимберлитов, 2 – из щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов, 3 – из сиенитов и ийолитов Хибинского и 4 – из сиенитов и уртитов Ловозерского комплексов, 5 – альбититов и эгиринитов Бурпалинского комплекса, (Россия); 6 – карбонатитов комплекса Луеш (Конго) (Mitchell et al., 2017).

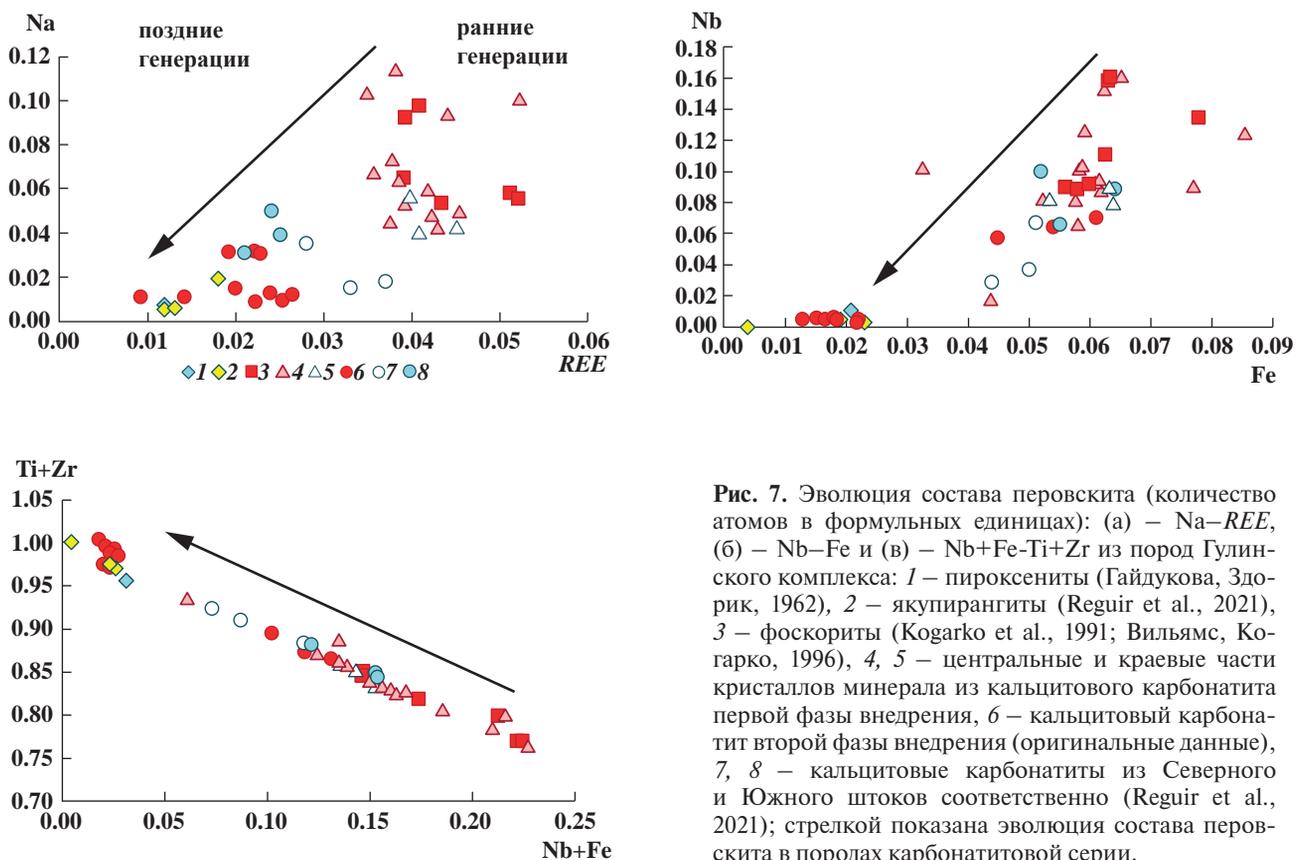


Рис. 7. Эволюция состава перовскита (количество атомов в формульных единицах): (а) – Na–REE, (б) – Nb–Fe и (в) – Nb+Fe–Ti+Zr из пород Гулинского комплекса: 1 – пироксениты (Гайдукова, Здорик, 1962), 2 – якупирангиты (Reguir et al., 2021), 3 – фоскориты (Kogarko et al., 1991; Вильямс, Когарко, 1996), 4, 5 – центральные и краевые части кристаллов минерала из кальцитового карбонатита первой фазы внедрения, 6 – кальцитовый карбонатит второй фазы внедрения (оригинальные данные), 7, 8 – кальцитовые карбонатиты из Северного и Южного штоков соответственно (Reguir et al., 2021); стрелкой показана эволюция состава перовскита в породах карбонатитовой серии.

Согласно среднему составу, формула Гулинского пиррофанита, рассчитанная на 3 формульных единицы кислорода следующая: $(\text{Mn}_{0.66}\text{Fe}_{0.23}\text{Na}_{0.05}\text{Ca}_{0.01}\text{Ba}_{0.01})_{0.96}(\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.1}\text{Si}_{0.01})_{1.02}\text{O}_3$. Такой состав минерала объясняется его реакционным образованием при замещении перовскита. Нестабильность перовскита в условиях повышенной активности CO_2 во флюиде и его замещение вторичными минералами достаточно известный факт (Zajzon et al., 2013), а образование Mn-обогащенного ильменита по перовскиту характерно для щелочно-ультраосновных и кимберлитовых парагенезисов (Chakhmouradian, Mitchell, 2000).

В краевых частях кристаллов зонального перовскита из кальцитовых карбонатитов первой фазы внедрения отмечается постепенное уменьшение содержаний примесных элементов, близким составом характеризуется и перовскит из кальцитовых карбонатитов Северного и Южного штоков (Reguir et al., 2021), перовскит поздних генераций обедняется в отношении примесных элементов еще больше. Основные эволюционные тренды состава минерала показаны на рис. 7а–в.

В целом для Гулинского перовскита из всех ассоциаций установлены положительные корреляции между Na и *LREE*, Nb и Fe, и общая отрицательная корреляция между Nb, Fe с одной стороны, и Ti, Zr с другой (рис. 7). Вариации состава перовскита в отношении этих примесных компонентов объясняются стандартными для минерала изоморфными схемами замещения соответствующих элементов в основных катионных позициях: $\text{Ti}^{4+} + \text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+} + 2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^{+} + \text{REE}^{3+}$. Последняя схема изоморфизма характерна для минерала из кимберлитов (Chakhmouradian et al., 2013).

Выявленные геохимические закономерности для Гулинского перовскита не являются типичными для минералов этой группы из интрузивных карбонатитов и природных систем. Высокие концентрации циркония в перовските реализуются в присутствии достаточного количества олова и описываются тройной системой CaTiO_3 (перовскит) – CaZrO_3 (лакаргииит) – CaSnO_3 (мегавит) (Mitchell et al., 2017), в природных объектах лакаргииит установлен в высокотемпературных скарных карбонатно-силикатных ассоциациях (Galuskin et al., 2008). Изоморфизм между крайними членами CaTiO_3 и CaZrO_3 в природных образцах ограничен.

Обогащение ранних генераций Гулинского перовскита не только цирконием, но и ниобием не является типичным для карбонатитовых щелочно-ультраосновных интрузий и наблюдается в единичных случаях. Обычно такое обогащение происходит для минерала поздних генераций из более дифференцированных по отношению к фоскоритам карбонатитов. Так, для карбонатитов Кольской

щелочной провинции, характерна последовательная кристаллизация минералов группы перовскита от низко примесных с незначительными содержаниями редких металлов к обогащенным Na–REE, Na–Nb краевым членам соответствующих изоморфных рядов: перовскит – лопарит-(Ce) – луешит (рис. 6) (Chakhmouradian & Williams, 2004).

Таким образом, в Гулинском комплексе, в более высокотемпературных фоскоритах и карбонатитах кристаллизуются Nb–Zr и Nb–Ce разновидности перовскита, а на поздних этапах формирования карбонатитов состав перовскита становится близким к идеальному, в то же время в парагенетической с ним редкометальной ассоциации кристаллизуются минералы Nb, Ta, U, Th, Zr, REE – минералы группы пирохлора, бадделеит, торианит и цирконолит (Когарко и др., 2013).

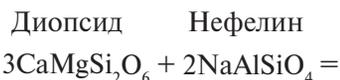
Ранние генерации кальциртита и перовскита из фоскоритов Гулинского комплекса содержат большое число кристаллических включений, которые обогащены щелочами с преобладанием натрия над калием (Kogarko et al., 1991), состав включений в перовските представлен Ca–Na–K–Ba–Sr карбонатами, галоидами, джерфишеритом и фторapatитом (Kogarko et al., 1991). В перовските из кальцитовых карбонатитов первой фазы внедрения во включениях установлены пиррофанит, кальциртит, кальцит, барит и фторapatит, в перовските из кальцитовых карбонатитов второй фазы внедрения фиксируются только кальцит и фторapatит. Вероятно, в ходе последовательной кристаллизации карбонатитовой расплава щелочи покидали систему путем отделения водно-карбонатной флюидной фазы, что может объяснить такую смену состава твердофазных включений. Согласно экспериментальным работам с природными и модельными образцами, карбонатитовые расплавы могут обогащаться Na, K, Sr, Ba, REE, F, Cl, H_2O , CO_2 , SO_3 (Hamilton et al., 1989; Kjarsgaard et al., 1995; Cooper et al., 1975; Walter et al., 2021), что подтверждается составом газовой-жидких и твердофазных включений в таких минералах фоскоритов и карбонатитов, как форстерит, монтичеллит, фторapatит, магнетит, минералы подгрупп перовскита, кальциртит и др., описанных в Ковдоре, Вуориярви, Оке и др. карбонатитовых комплексах (Соколов и др., 1999, Исакова и др., 2015; Chen et al., 2013; Chayka et al., 2023).

ЭВОЛЮЦИЯ РОДОНАЧАЛЬНЫХ МАГМ И МИНЕРАЛОВ ВЫСОКОЗАРЯДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Родоначальные магмы Гулинского комплекса представлены меймечитами, оливиновыми пикритами и оливиновыми меланефелинитами (Kogarko, Ryabchikov, 2000). Первыми кристаллическими фазами этих расплавов являются оливин и шпинель,

которая переходит в титаномагнетит и ильменит. Равновесный расплав эволюционирует в сторону котектического равновесия с клинопироксеном, по составу близкому к диопсиду, а затем к авгиту и эгирину.

Остаточный расплав обогащается щелочами, титаном, редкими высокозарядными элементами – Zr, Hf, Nb, Ta, U, Th, REE, а также Sr и Ba. Так как первичный расплав был недосыщен кремнеземом, в результате реакционных взаимоотношений в расплаве достигается поле кристаллизации нефелина и мелилита, возникают кумулятивные породы мелилититового состава, согласно реакции H. S. Jr. Yoder (1973):



Акерманит Мелилит Форстерит Альбит дальнейшая фракционная дифференциация силикатного многокомпонентного расплава приводит к появлению равновесных ийолитовых силикатных жидкостей, из которых образуются кумулятивные якупирангиты и ургиты, а на самых поздних стадиях – агапитовые нефелиновые сиениты (Kogarko, Zartman, 2007). Мелилитсодержащие породы формируются в Гулинском комплексе в третью интрузивную фазу после дунитов и перидотитов. Наши экспериментальные данные (Brey et al., 1991) показали значительную растворимость CO_2 в ультраосновных щелочных первичных магмах, достигающую 4–8 мас. %. Результаты моделирования процессов кристаллизационной дифференциации первичных магм показывают, что полученные составы остаточных расплавов приближаются к экспериментальным данным для области несмесимости высокощелочных силикатных и карбонатных жидкостей (Kogarko et al., 1991). Впервые обнаруженные в перовските и кальцитите фоскоритов включения ньеререита, шортита, бенстонита и джерфишерита, подтверждают участие процессов несмесимости в эволюции магматической системы Гулинского комплекса. Подобные полифазные включения встречаются и в ранних генерациях пирротина из фоскоритов, где во включениях изучены магнетит, доломит, кальцит, стронцианит, Sr–REE и K–Na–Ca карбонаты, карбоцернаит, сфалерит, минералы гр. слюд (Сорохтина и др., 2019).

Анализ щелочно-карбонатных включений в кальцитите и перовските фоскоритов показал, что состав равновесного щелочно-карбонатного расплава близок к ньеререит-кальцитовой котектике в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$ (Cooper et al., 1975) и к составу лавы вулкана Ольдонио-Ленгай, в формировании которой принимали участие процессы силико-щелочно-карбонатной несмесимости (Dawson, 1962; Kjarsgaard, 1998). Формирование щелочно-карбонатитового расплава свидетельствует

о сухом характере карбонатитовой системы Гулинского комплекса. Присутствие воды приводит к растворению щелочных карбонатов в водном флюиде. Отделение высокощелочного расплава препятствовало накоплению щелочных элементов в процессе эволюции Гулинской карбонатитовой системы, что привело к отклонению от классического тренда – роста щелочности в ходе дифференциации карбонатитовых расплавов (Jago, Gittins, 1993). Накопление натрия в ходе развития карбонатитовых систем, характерное, например, для Кольской щелочной провинции – комплексы Вуориярви, Ковдор, Себлявр, происходит на поздних стадиях. В доломит-кальцитовых, доломит-анкеритовых карбонатитах кристаллизуется большое число натриевых карбонатов, силикатов и оксидов высокозарядных и редкоземельных элементов, такие как шортит, ньеререит, ремондит-Се, кордилит-Се, маккелькеит-Y, минералы гр. бурбанкита, катаплит, эльпидит, франконит, джорджаоит, минералы надгруппы лабунцовита, лоренценит, нескеварит-Fe, тумчаит, ненадкевичит и др. (Субботин, 1998; Сорохтина, 2000; Чуканов и др., 2003; Иванюк и др., 2002). Проведенные нами исследования показали заметный рост содержания кальция в эволюции перовскита (рис. 6, табл. 3) и пироклора из Гулинских карбонатитов (Когарко и др., 2013).

Значительное обогащение редкими высокозарядными элементами пород фоскоритовой серии Гулинского комплекса (табл. 4) связано с тем, что величины коэффициентов распределения REE, Nb, Zr, U, Th в минералах ранних дифференциатов первичного расплава (дуниты, перидотиты, мелилитолиты) чрезвычайно малы. Дуниты Гулинского комплекса занимают огромную площадь – около 1600 км². Фракционирование оливина мало влияет на распределение высокозарядных элементов, но, по данным последних исследований (Sanfilippo et al., 2017), массовая кристаллизация оливина может привести к преобладанию легких редкоземельных элементов над тяжелыми в равновесных расплавах, фракционирование пироксена также вызывает этот эффект. Клинопироксен значительно фракционирует титан (Klemme et al, 1995; Reguir et al., 2012), а в щелочных породах может содержать повышенные концентрации циркония – до 2.5 мас. % ZrO_2 (Когарко, 2016). В Гулинском комплексе развитие щелочных пород серии ийолит-мельтейгит–агапитовый нефелиновый сиенит настолько ограничено что, по-видимому, кристаллизация в них клинопироксенов не ограничивает накопление Zr в остаточном карбонатитовом расплаве. Среднее содержание Zr около 2200 ppm и максимальное до 12382 ppm (табл. 4) в Гулинских фоскоритах на порядки выше по сравнению со средним содержанием элемента в фоскоритах мира – 729 ppm (Chakmouradian, 2006). Фоскориты, несомненно, являются кумулятивными породами,

Таблица 4. Содержание микроэлементов (мкг/г) в породах карбонатитовой серии Гулинского комплекса

| Компонент | фоскориты | | кальцитовые карбонатиты | | доломитовые карбонатиты |
|------------------|-----------|---------|-------------------------|------|-------------------------|
| | n = 7* | ** | n = 17* | ** | n = 9* |
| Rb | 50 | 209 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| Cs | 5.00 | 5.00 | 5.00 | – | – |
| Sr | 6130 | 19181 | 6347 | 3827 | 4663 |
| Ba | 1636 | 6290 | 385 | 394 | 250 |
| Y | 271 | 943 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| La | 1904 | 9533 | 160 | 215 | 10.0 |
| Ce | 4363 | 22476 | 296 | 557 | 93 |
| Pr | 491 | 2590 | 10 | 69 | 10.0 |
| Nd | 1817 | 9683 | 113 | 268 | 10.0 |
| Sm | 253 | 1302.10 | 10.0 | 10.0 | 5.00 |
| Eu | 62 | 310 | 5.00 | 10.0 | 5.00 |
| Gd | 203 | 978 | 10.0 | 10.0 | 5.00 |
| Tb | 10.0 | 83 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| Dy | 80 | 333 | 5.00 | 10.0 | 5.00 |
| Ho | 10.0 | 50 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| Er | 10.0 | 104 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| Tm | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| Yb | 10.0 | 62 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| Lu | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| Zr | 2211 | 12383 | 70 | 179 | 10.0 |
| Hf | 107 | 411 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| Nb | 2448 | 10343 | 108 | 695 | 156 |
| Ta | 87 | 312 | 10.0 | 142 | 5.00 |
| Th | 313 | 478 | 10.0 | 409 | 10.0 |
| U | 10.0 | 124 | 10.0 | 227 | 5.00 |
| Nb/Ta | 112.7 | 33.2 | 31 | 4.9 | 50.1 |
| Nb/Ta*** | – | – | 35 | – | – |
| Zr/Hf | 33.9 | 30.1 | 108.2 | 59.6 | 131 |
| Zr/Hf*** | – | – | 60 | – | – |
| <i>LREE/TREE</i> | 24.2 | 28.3 | 17 | 19.7 | 13.6 |
| Th/U | 12 | 1.5 | 9.2 | 1.8 | 8.7 |

Примечания. n – число проб породы; * – среднее значение; ** – проба с редкометальной минерализацией; *** данные для карбонатитов мира (Chakhmouradian, 2006); прочерк – нет данных.

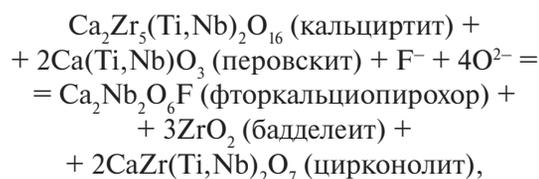
поэтому содержания редких элементов в них не соответствуют концентрации в равновесном расплаве. Учитывая величины коэффициентов распределения Zr в перовскитах (Beyer et al., 2013), рассчитанная концентрация элемента в фоскоритовом расплаве составляет около 2200 ppm, что отвечает величине, определенной для Гулинских фоскоритов. Ранняя кристаллизация шпинели в дунитах приводит к обеднению расплава магнием, железом и алюминием. Дальнейшая кристаллизация титаномагнетита и ильменита вызывает фракционирование титана и по данным (Chakhmouradian, 2006) – ниобия, тантала ($K_d \text{ Nb}$ и $\text{Ta} \geq 1$) и Zr.

В карбонатитовых интрузивных комплексах кальцитрит и перовскит являются наиболее распространенными оксидами высокозарядных элементов – Ti, Nb, Ta, Zr, Hf и кристаллизуются одними из первых (Chakhmouradian & Williams, 2004; Chakhmouradian, 2006). Вариации состава примесных компонентов в катионных позициях этих минералов показывают направление геохимической эволюции среды кристаллизации щелочно-ультраосновного расплава, в т. ч. его поздней карбонатитовой производной. В Гулинском комплексе (Когарко, 2012; Когарко и др., 2013), как и в карбонатитовых комплексах Кольской щелочной провинции (Сорохтина и др., 2023), общее содержание редких элементов увеличивается в ходе дифференциации первичного расплава, а их максимальные концентрации фиксируются в фоскоритах (табл. 4), в которых близиквидусными минералами являются кальцитрит, перовскит, фторапатит и титаномагнетит.

В ходе последовательной кристаллизации карбонатитового расплава Гулинской системы от фоскоритов к доломитовым карбонатитам происходит заметное уменьшение содержаний Ti, Nb, Ta, Zr и Hf (табл. 4), так как эти элементы активно фракционируют в кальцитрите, перовските, минералах группы пирохлора, цирконолите и бадделеите (Linnen, Keppler, 1997; Klemme, Meyer, 2003). Такое поведение элементов отражается и на эволюции состава кумулятивных кальцитрита и перовскита (табл. 2, 3, рис. 4, 6, 7). Ранние генерации кальцитрита существенно обогащены ниобием, а перовскита – ниобием, цирконием и редкими землями, что подтверждает насыщенность карбонатитового расплава в отношении этих элементов уже на ранних стадиях кристаллизации. В более поздних кальцититовых карбонатитах первой фазы внедрения концентрация этих элементов в минералах уменьшается, составы перовскита и кальцитрита приближаются к идеальным. Состав поздних генераций перовскита из карбонатитов подобен составу минерала из кимберлитов, оценка коэффициентов распределения Nb, Zr и Ce в кото-

ром показала их высокие значения: 15.9, 1.4 и 40.3 соответственно (Chakhmouradian et al., 2013).

Согласно экспериментальным данным и фазовым диаграммам в системе $\text{CaO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ для разных температур, кальцитрит является продуктом реакции перовскита и бадделеита (Malmstrom, 2000). Действительно, анализ соотношений минералов в фоскоритах Гулинского комплекса показал, что ассоциация перовскит-кальцитрит широко распространена, в то время как бадделеит и перовскит вместе не встречаются в этих породах. Практически одновременно с кальцитритом и перовскитом выделялся фторапатит, который в фоскоритах является породообразующим минералом. Эволюция состава фторапатита в Гулинской карбонатитовой системе идет аналогично перовскиту и кальцитриту. Фторапатит в более ранних фоскоритах по сравнению с карбонатитами первой и второй фаз внедрения, в значительно большей степени (2–3 раза) обогащен редкими землями (Ghobadi et al., 2018). Такая эволюция состава породообразующего фторапатита является следствием высоких коэффициентов распределения редких земель (Klemme, Dalpé, 2003) в равновесном апатит-карбонатитовом расплаве. В равновесной кристаллизации фторапатита в карбонатном расплаве Kd фтора варьирует по разным оценкам от 0.5 до 1.5 (Klemme, Dalpe, 2003; Webster et al., 2009; Hammouda et al., 2010; Rass et al., 2023), оценочное среднее содержание фтора в Гулинском фоскоритовом расплаве составляет около 1 %. Экспериментальные исследования (Jago, Gittins, 1993) показали, что накопление фтора в карбонатитовом расплаве до 1 % приводит к кристаллизации пирохлора и бадделеита, согласно реакции:



в ходе которой более ранние кальцитрит и перовскит замещаются пирохлором и бадделеитом. Тесная ассоциация бадделеита с пирохлором, по-видимому, является следствием разложения более раннего кальцитрита в процессе эволюции фоскоритовой магмы при росте активности фтора.

Интересно отметить, что в ходе дифференциации карбонатитовой магмы Гулинского массива происходит значительное накопление ниобия, тантала, тория, урана, гафния, что выражается в кристаллизации на более поздних стадиях в карбонатитах пирохлора, обогащенного ураном, танталом и торием, содержащего до 20 мас. % ThO_2 (Когарко и др., 2013) ториянита и бадделеита с концентрацией гафния до 4.8 мас. % HfO_2 (Вильямс, Когарко, 1996). По всей вероятности, процесс

разложения раннего перовскита и циркониевых минералов в результате накопления фтора типичен для многих карбонатитов.

Эти данные хорошо объясняют наблюдаемую нами последовательность смены генераций перовскита в фоскоритах и кальцитовых карбонатитах. Высокотемпературный Zr-обогащенный перовскит из включений в кальциртите представляет первую генерацию, затем совместно с фторапатитом, Nb-обогащенным кальциртитом и бадделеитом образуются Nb-обогащенные и Nb–Ce-обогащенные разновидности перовскита. Третья генерация перовскита из карбонатитов второй фазы внедрения — низкопримесная, кристаллизуется в равновесии с фторкальциопирохлором, цирконолитом, бадделеитом и ториацитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе длительной дифференциации Гулинского ультраосновного щелочно-карбонатитового комплекса в фоскоритах и кальцитовых карбонатитах происходит накопление высокозарядных редких элементов (Zr, Nb, U, Th, REE), а также Sr, Ba, P, так как коэффициенты распределения этих элементов в минералах ранних дифференциатов довольно низкие (оливин, шпинель, клинопироксен, мелилит). Интенсивность накопления элементов зависит от многих параметров, в том числе и от соотношения распространенности отдельных разновидностей пород (дунитов, пироксенитов, мелилитолитов, ийолитов, сиенитов). В поздних дифференциатах карбонатитового расплава увеличивается содержание тантала и падает отношение Nb/Ta, согласно экспериментальным данным, полученным для щелочных сред (Kjarsgaard, Mitchell, 2008).

Содержание высокозарядных редких элементов достигают в фоскоритах насыщения в отношении перовскита, кальциртита и фторапатита. В фоскоритах и карбонатитах первой фазы внедрения эти минералы являются ранними близиквидусными фазами, кристаллизуются практически одновременно и согласно экспериментальным данным фракционируют Zr, Nb, Ti, U, Th и Sr (Beyer et al., 2013; Hammouda et al., 2010). В карбонатитах второй фазы внедрения кальциртит не образуется, в ассоциации появляются U-, Th-, Ta-обогащенный фторкальциопирохлор, ториацит, бадделеит и Ce-обогащенный цирконолит.

Особенностью эволюции кальциртита и перовскита является обогащение их ранних генераций Nb, Zr, REE (цериевая группа), что объясняется высокими Kd этих элементов в равновесиях карбонатитовый расплав — минерал. В ходе этого процесса расплав теряет элементы высоких зарядов и более поздние генерации перовскита и кальциртита обедняются эти элементами.

В ходе последовательной кристаллизации карбонатитового расплава происходит его обеднение натрием и калием и обогащение кальцием. Включения в ранних генерациях кальциртита и перовскита представлены щелочными карбонатами, галоидами и сульфидами, в поздних — кальцитом, фторапатитом, пирофанитом, баритом. Анализ щелочно-карбонатных включений показал, что на раннем этапе состав равновесного щелочно-карбонатного расплава близок к ньерерит-кальцитовой котектике в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$ и к составу лавы вулкана Ольдонио-Ленгаи, а кристаллизация фоскоритов происходила в сухих условиях, в отсутствие воды. В противном случае щелочные карбонаты были бы растворены в водяном паре и не могли бы сохраниться в виде твердых включений в минералах.

В процессе кристаллизации Гулинских фоскоритов и карбонатитов в карбонатитовом расплаве растет концентрация фтора, вследствие чего вместо перовскита и кальциртита начинают кристаллизоваться в качестве близиквидусных фаз минералы подгруппы пирохлора и бадделеит.

На поздней стадии в карбонатитах второй фазы внедрения появляется пирохлор с очень высокими содержаниями радиоактивных элементов и тантала в равновесии с бадделеитом и ториацитом. Можно предполагать, что в условиях высокой активности фтора происходит фракционирование ниобия и тантала, и накопление радиоактивных элементов в остаточном расплаве за счет формирования фторидных комплексов.

Авторы выражают искреннюю благодарность научному редактору доктору геол.-мин. наук А.В. Гирнису, рецензентам докторам геол.-мин. наук И.Т. Расс и В.В. Шарыгину за замечания и обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке госзадания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багдасаров Ю.А. (1969) О распределении редкометальной минерализации в карбонатитах. *Записки ВМО.* **98**(4), 395–406.
- Булах А.Г., Шевалеевский И.Д. (1962) К минералогии и кристаллографии кальциртита из щелочных пород и карбонатитов. *Записки ВМО.* **91**(1), 14–29.
- Вильямс Т., Когарко Л.Н. (1996) Новые данные о редкометальной минерализации карбонатитов Гулинского массива (Полярная Сибирь). *Геохимия.* **6**, 483–491.
- Гайдукова В.С., Здорик Т.Б. (1962) Минералы редких элементов в карбонатитах. *Геология месторождений редких элементов.* **17**, 86–117.
- Егоров Л.С. (1991) Ийолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеч-Котуйского комплекса Полярной Сибири). Л.: Недра, 260 с.
- Егоров Л.С. (1992) Фоскориты Маймеч-Котуйского ийолит-карбонатитового комплекса. *Записки ВМО.* **121**(3), 13–26.

- Жабин А.Г., Пудовкина З.В., Быкова А.В. (1962) Кальциртит из карбонатитов Гулинской интрузии ультраосновных-щелочных пород в Полярной Сибири. *ДАН СССР*. **146**(6), 1399–1400.
- Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. (2002) Ковдор. Апатиты: Минералы Лапландии, 326 с.
- Исакова А.Т., Панина Л.И., Рокосова Е.Ю. (2015) Карбонатитовые расплавы и генезис апатитового оруденения на Гулинском плутоне (север Восточной Сибири). *Геология и геофизика*. **3**, 595–607. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.02.007>
- Капустин Ю.Л. (1971) Минералогия карбонатитов. М.: Наука, 288 с.
- Когарко Л.Н. (2012) Геохимия радиоактивных элементов в породах Гулинского массива (Полярная Сибирь). *Геохимия*. (9), 803–810.
- Kogarko L.N. (2012) Geochemistry of radioactive elements in the rocks of the Guli massif, Polar Siberia. *Geochem. Int.* **50**(9), 719–725. DOI: 10.1134/S0016702912090042
- Когарко Л.Н. (2016) Геохимия процессов разделения когерентных элементов (Zr, Hf) в процессах глубокой дифференциации высокощелочных магматических систем (Ловозерский комплекс). *Геохимия*. (1), 1–7.
- Kogarko L.N. (2016) Geochemistry of fractionation of coherent elements (Zr and Hf) during the profound differentiation of peralkaline magmatic systems: A case study of the Lovozero Complex. *Geochem. Int.* **54**(1), 1–6.
- Когарко Л.Н., Сорохтина Н.В., Кононкова Н.Н., Климович И.В. (2013) Уран и торий в минералах карбонатитов Гулинского массива, Полярная Сибирь. *Геохимия*. (9), 1–11.
- Kogarko L.N., Sorokhtina N.V., Kononkova N.N., Klimovich I.V. (2013) Uranium and thorium in carbonatitic minerals from the Guli massif, Polar Siberia. *Geochem. Int.* **51**(10), 767–776. DOI: 10.1134/S0016702913090036
- Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Догадкина Н.Н., Громая И.Н., Догадкин Д.Н., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А. (2020) Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками. *Журнал аналитической химии*. **75**(5), 394–407.
- Лапин А.В. (1977) Минеральные парагенезисы апатитовых руд и карбонатитов Себлявра. *Геология рудных месторождений*. (4), 21–33.
- Мышенкова М.С., Зайцев В.А., Томсон С., Латышев А.В., Захаров В.С., Багдасарян Т.Э., Веселовский Р.В. (2020) Термальная история Гулинского плутона (Север Сибирской платформы) по результатам трекового датирования апатита и компьютерного моделирования. *Геодинамика и тектонофизика*. **11**(1), 75–87. <https://doi.org/10.5800/GT-2020-11-1-0464>
- Расс И.Т., Петренко Д.Б., Ковальчук Е.В., Якушев А.И. (2020) Фоскориты и карбонатиты: взаимоотношения, возможные петрогенетические процессы и исходная магма (массив Ковдор, Кольский п-ов). *Геохимия*. **65**(7), 627–653.
- Rass I.T., Petrenko D.B., Koval'chuk E.V., Yakushev A.I. (2020) Phoscorites and carbonatites: relations, possible petrogenetic processes, and parental magma, with reference to the Kovdor massif, Kola Peninsula. *Geochem. Int.* **58** (7), 753–778.
- Самойлов В.С., Конев А.А. (1974) Новые данные о тажераните и кальциртите. *Вопросы петрографии и минералогии основных и ультраосновных пород Восточной Сибири*. Иркутск, 98–103.
- Соколов С.В., Векслер И.В., Сенин В.Г. (1999) Щелочи в карбонатитовых магмах: новые данные о составе расплавных включений. *Петрология*. **7**(6), 644–652.
- Сорохтина Н.В. (2000) Минералогия карбонатитов в зонах контакта с ультраосновными, щелочными породами и фенитами Себляврского массива. Дис. кан. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 359.
- Сорохтина Н.В., Когарко Л.Н., Зайцев В.А., Кононкова Н.Н., Асавин А.М. (2019) Сульфидные ассоциации карбонатитов и фоскоритов Гулинского массива (Полярная Сибирь) и их перспективность на благородные металлы. *Геохимия*. **64**(11), 11–32. DOI: 10.31857/S0016-752564111111-1132
- Sorokhtina N.V., Kogarko L.N., Zaitsev V.A., Kononkova N.N., Asavin A.M. (2019) Sulfide mineralization in the carbonatites and phoscorites of the Guli massif, Polar Siberia, and their noble-metal potential. *Geochem. Int.* **57**(11), 1125–1146. DOI: 10.1134/S0016702919110107
- Сорохтина Н.В., Липницкий Т.А., Жилкина А.В., Якушев А.И., Кононкова Н.Н. (2023) Геохимия пород редкометалльного месторождения Нескевара щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви, Кольский полуостров. *Геохимия*. **68**(11), 1133–1160. DOI: 10.31857/S0016752523110109
- Sorokhtina N.V., Lipnitsky T.A., Zhilkina A.V., Yakushev A.I., Kononkova N.N. (2023) Geochemistry of rocks at the Neskevara rare-metal deposit of the Vuoriyarvi alkaline-ultramafic complex, Kola Peninsula. *Geochem. Int.* **61**(11), 1128–1154. DOI: 10.1134/S0016702923110101
- Субботин В.В., Кирнарский Ю.М., Курбатова Г.С., Стрельникова Л.А., Субботина Г.Ф. (1985) Вещественный состав апатитоносных пород Центральной зоны массива Себлявр. *Петрология и минералогия щелочных, щелочно-ультраосновных и карбонатитовых комплексов Кольского полуострова*. Апатиты: КФАН СССР, 61–69.
- Субботин В.В. (1998) Минералогия циркония и ниобия в породах карбонатитовой серии щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. Автореф. дис. кан. геол.-мин. наук. СПб.: СПбГУ, 20.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е., Волошин А.В., Субботин В.В., Сорохтина Н.В., Расцветаева Р.К., Кривовичев С.В. (2003) Минералы группы лабунцовита. М.: Наука, 323.
- Bellatreccia F., Della Ventura G., Williams C.T., Parodi G.C. (1999) Crystal-chemistry of zirconolite and calzirtite from Jacupiranga, Sao Paulo (Brazil). *Miner. Mag.* **63**(5), 649–660.
- Beyer C., Berndt J., Tappe S., Klemme S. (2013) Trace element partitioning between perovskite and kimberlite to carbonatite melt: New experimental constraints. *Chemical Geology*. **353**, 132–139.
- Braunger S., Marks M.A.W., Wenzel T., Chmyz L., Azzone R.G., Markl G. (2020) Do carbonatites and alkaline rocks reflect variable redox conditions in their

- upper mantle source? *Earth Planet. Sci. Lett.* **533**, 116041 doi:10.1016/j.epsl.2019.116041
- Brey G.P., Kogarko L.N., Ryabchikov I.D. (1991) Carbon dioxide in kimberlitic melts. *Neues Jahrb Mineral Monatshefte*, **4**, 159–168.
- Bulakh A.G., Anastasenko G.F., Dakhiya L.M. (1967) Calzirtite from carbonatites of northern Siberia. *Amer. Miner.* **52**(11–12), 1880–1885.
- Chakhmouradian A.R. (2006) High-field-strength elements in carbonatitic rocks: Geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of carbonatites. *Chemical Geology*, **235**, 138–160.
- Chakhmouradian A.R., Mitchell R.H. (1997) Compositional variation of perovskite-group minerals from carbonatite complexes of the Kola alkaline province, Russia. *The Can. Miner.* **35**, 1293–1310.
- Chakhmouradian A.R., Mitchell R.H. (2000) Occurrence, alteration patterns and compositional variation of perovskite in kimberlites. *Can. Mineral.* **38**, 975–994.
- Chakhmouradian A.R., Reguir E.P., Kamenetsky V.S., Sharygin V.V., Golovin A.V. (2013) Trace-element partitioning in perovskite: Implications for the geochemistry of kimberlites and other mantle-derived undersaturated rocks. *Chemical Geology*, **353**, 112–131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.007>
- Chakhmouradian A.R., Williams C.T. (2004) Mineralogy of high-field-strength elements (Ti, Nb, Zr, Ta, Hf) in phoscoritic and carbonatitic rocks of the Kola Peninsula, Russia. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province* (eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: Chapman & Hall. *Mineral. Soc.* **10**, 293–340.
- Chayka I.F., Kamenetsky V.S., Malitch K.N., Vasil'ev Y.R., Zelenski M.E., Abersteiner A.B., Kuzmin I.A. (2023) Behavior of critical metals in cumulates of alkaline ultramafic magmas in the Siberian large igneous province: Insights from melt inclusions in minerals. *Ore Geology Reviews*, **160**, 105577. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105577>
- Chen W., Kamenetsky V.S., Simonetti A. (2013) Evidence for the alkalic nature of parental carbonatite melts at Oka complex in Canada. *Nat. Commun.* **4**:2687. doi: 10.1038/ncomms3687
- Cooper A.F., Gittins J., Tuttle O.F. (1975) The system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis. *Amer. J. Sci.* **275**, 534–560.
- Dawson J.B. (1962) Sodium carbonatite lavas from Oldoinyo Lengai, Tanganyika. *Nature*, **195**, 1075–1076.
- Galuskin E.V., Gazeev V.M., Armbruster Th., Zadov A., Galuskina I.O., Pertsev N.N., Dziercanowski P., Kadiyski M., Gurbanov A., Wrzalik R., Winiarski A. (2008) Lakargiite CaZrO_3 – a new mineral of the perovskite group from the North Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia. *Amer. Miner.* **93**, 1903–1910.
- Ghobadi M., Gerdes A., Kogarko L., Höfer H., Brey G. (2018) In situ LA-ICPMS isotopic and geochronological studies on carbonatites and phoscorites from the Guli massif, Maymecha-Kotuy, Polar Siberia. *Geochem. Int.* **56**(8), 766–783. DOI: 10.1134/S0016702918080049
- Ghobadi M., Brey G.P., Gerdes A., Höfer H.E., Keller J. (2022) Accessories in Kaiserstuhl carbonatites and related rocks as accurate and faithful recorders of whole rock age and isotopic composition. *Int. J. Earth sci. (geol. Rundschau)*, **111**, 573–588. doi:10.1007/s00531-021-02130-9
- Hamilton D.L., Bedson P., Esson J. (1989) The behavior of trace elements in the evolution of carbonatites. *Carbonatites: genesis and evolution* (ed. Bell. K.). London: Unwin Hyman. 405–427.
- Hammouda T., Chantel J., Devidal J.-L. (2010) Apatite solubility in carbonatitic liquids and trace element partitioning between apatite and carbonatite at high pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 7220–7235.
- Jago B., Gittins J. (1993) Pyrochlore crystallization in carbonatites: the role of fluorine // *S. Afr. J. Geol.* **96**, 149–160.
- Kjarsgaard B.A. (1998) Phase relations of a Carbonated High-CaO Nephelinite at 0.2 and 0.5 GPa. *J. Petrol.* **39**(11–12), 2061–2075.
- Kjarsgaard B.A., Hamilton D.L., Peterson T.D. (1995) Peralkaline Nephelinite/Carbonatite Liquid Immiscibility: Comparison of Phase Compositions in Experiments and Natural Lavas from Oldoinyo Lengai. *Carbonatite volcanism. Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites*. (eds. Bell K., Keller J.). Berlin: Springer-Verlag, 163–190. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79182-6>
- Kjarsgaard B.A., Mitchell R.H. (2008) Solubility of Ta in the system $\text{CaCO}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaTaO}_3\text{-NaNbO}_5 \pm \text{F}$ at 0.1 GPa: implications for the crystallization of pyrochlore-group minerals in carbonatites. *The Can. Miner.* **46**, 981–990. DOI: 10.3749/canmin.46.4.981
- Klemme S., van der Laan S.R., Foley S.F., Günther D. (1995) Experimentally determined trace and minor element partitioning between clinopyroxene and carbonatite melt under upper mantle conditions. *Earth Planet. Science Letters*, **133**, 439–448. doi:10.1016/0012-821X(95)00098-W
- Klemme S., Dalpé C. (2003) Trace-element partitioning between apatite and carbonatite melt. *Amer. Miner.* **88**, 639–646.
- Klemme S., Meyer H.-P. (2003) Trace element partitioning between baddeleyite and carbonatite melt at high pressures and high temperatures. *Chemical Geology*, **199**, 233–242.
- Kogarko L.N., Plant D.A., Henderson C.M.B., Kjarsgaard B.A. (1991) Na-rich carbonate inclusions in perovskite and calzirtite from the Guli intrusive Ca-carbonatite, Polar Siberia. *Contr. Miner. Petrol.* **109**, 124–129.
- Kogarko L.N., Ryabchikov I.D. (2000) Geochemical evidence for meimechite magma generation in the subcontinental lithosphere of Polar Siberia. *J. Asian Earth Sciences*, **18**, 195–203.
- Kogarko L.N., Zartman R.E. (2007) A Pb isotope investigation of the Guli massif, Maymecha-Kotuy alkaline-ultramafic complex, Siberian flood basalt province, Polar Siberia. *Miner. Petrol.* **89**, 113–132.
- Linnen R.L., Keppler H. (1997) Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* **128**, 213–227.
- Lupini L., Williams C.T., Woolley A.R. (1992) Zr-rich garnet and Zr- and Th-rich perovskite from the Polino carbonatite, Italy. *Miner. Mag.* **56**, 581–586.

- Malmström J.C. Zirconolite: Experiments on the Stability in Hydrothermal Fluids. (2000) Zürich: Schweizerische Geotechnische Kommission, Physical description. 130 p.
- Mitchell R.H. (1996) Perovskites: A revised classification scheme for an important rare earth element host in alkaline rocks. *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*. London: Chapman & Hall. Mineral. Soc. **6**, 41–76.
- Mitchell R.H. (2005) Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *The Canadian Mineralogist*. **43**, 2049–2068.
- Mitchell R.H., Welch M.D., Chakhmouradian A.R. (2017) Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. *Miner. Mag.* **81**(3), 411–461.
- Mitchell R.H., Gittins J. (2022) Carbonatites and carbothermalites: a revised classification. *Lithos*. **430–431**. doi.org/10.1016/j.lithos.2022.106861
- Rass I.T., Shmulovich K.I., Petrenko D.B. (2023) Distribution of trace elements between phases in the carbonate–phosphate system with fluorine at 500 MPa. *Lithos*. **440–441**, 107053. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2023.107053
- Reguir E.P., Chakhmouradian A.R., Pisiak L., Halden N.M., Yang P., Xu C., Kynický J., Couëslan C.G. (2012) Trace-element composition and zoning in clinopyroxene- and amphibole-group minerals: Implications for element partitioning and evolution of carbonatites. *Lithos*. **128–131**, 27–45.
- Reguir E.P., Salnikova E.B., Yang P., Chakhmouradian A.R., Stifeeva M.V., Rass I.T., Kotov A.B. (2021) U–Pb geochronology of calcite carbonatites and jacupirangite from the Guli alkaline complex, Polar Siberia, Russia. *Miner. Mag.* **85**, 469–483. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.53
- Sanfilippo A., Tribuzio R., Ottolini L., Hamada M. (2017) Water, lithium and trace element compositions of olivine from Lanzo South replacive mantle dunites (Western Alps): New constraints into melt migration processes at cold thermal regimes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **214**, 51–72.
- Sinclair W., Eggleton R.A., McLauhlin G.M. (1986) Structure refinement of calzirtite from Jacupiranga, Brazil. *Amer. Miner.* **71**(5–6), 815–818.
- Traversa G., Gomes C.B., Brotzu P., Buraglini N., Morbidelli L., Principato M.S., Ronca S., Ruberti E. (2001) Petrography and mineral chemistry of carbonatites and mica-rich rock from the Araxa complex (Alto Paranaíba Province, Brazil). *An. Acad. Bras. Ci.*, **73**(1), 71–98. DOI: 10.1590/S0001–37652001000100008
- Voropaeva D., Arzamastsev A.A., Botcharnikov R., Buhre S., Gilbricht S., Götze J., Klemd R., Schulz B., Tichomirowa M. (2024) LREE rich perovskite in antiskarn reactions - REE transfer from pyroxenites to carbonatites? // *Lithos*. **468–469**, 107480. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2023.107480
- Walter B.F., Giebel R.J., Steele-MacInnis M., Marks M.A.W., Kolb J., Markl G. (2021) Fluids associated with carbonatitic magmatism: A critical review and implications for carbonatite magma ascent. *Earth Sci. Rev.* **215**, 103509. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103509
- Webster J.D., Tappen C.M., Mandeville C.W. (2009) Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite–melt–fluid. II: Felsic silicate systems at 200 MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **73**, 559–581.
- Woolley A.R., Kempe D.R.C. (1989) Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distributions. *Carbonatites: genesis and evolution*. (ed. Bell K.) London: Unwin Hyman. 1–14.
- Woolley A. R., Kjarsgaard B.A. (2008) Carbonatite occurrences of the world: map and database. *Geol. Surv. Can.* **5796**, 1–28.
- Wu Fu-Y., Yang Y.-H., Mitchell R.H., Bellatreccia F. (2010) In situ U–Pb and Nd–Hf–(Sr) isotopic investigations of zirconolite and calzirtite. *Chem. Geol.* **277**(1–2), 178–195.
- Yaxley G.M., Anenburg M., Tappe S., Decree S., Guzmics T. (2022) Carbonatites: classification, sources, evolution and emplacement. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **50**, 261–293.
- Yoder H.S.Jr. (1973) Melilite stability and paragenesis. *Fortschr. Mineral.* **50**, 140–173.
- Zajzon N., Va'czi T., Fehe'r B., Taka'cs A., Szaka'il S., Weiszbürg T.G. (2013) Pyrophanite pseudomorphs after perovskite in Perkupa serpentinites (Hungary): a microtextural study and geological implications. *Phys. Chem. Minerals*. **40**, 611–623. DOI 10.1007/s00269-013-0596-2

COMPOSITIONAL EVOLUTION OF CALZIRTITE AND PEROVSKITE IN PHOSCORITES AND CARBONATITES OF THE GULI ALKALINE-ULTRAMAFIC COMPLEX (POLAR SIBERIA)

© 2025 L. N. Kogarko*, N. V. Sorokhtina**, N. N. Kononkova***

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences,
Kosygin str., 19, Moscow, 119911 Russia*

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

***e-mail: nat_sor@rambler.ru*

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

Received July 9, 2024; revised September 6, 2024; accepted October 7, 2024

The paper presents data on the composition and phase heterogeneity of calzirtite $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ and perovskite CaTiO_3 , which are HFSE oxides that crystallized during the early stages of formation of the carbonatite rock series of the Guli alkaline–ultramafic complex in Polar Siberia. The composition of HFSE minerals systematically changed during the evolution of the carbonatite melt from phoscorites to carbonatites. The calzirtite enriched up to 6 wt % Nb_2O_5 , and the perovskite enriched up to 15 wt % Nb_2O_5 , 7.7 wt % ZrO_2 , and 6 wt % LREE_2O_3 in the phoscorites and early calcite carbonatites. Perovskite with low concentrations of admixtures crystallized in the late calcite carbonatites in association with U-, Th-, Ta-rich fluorcalciopyrochlore, thorianite, zirconolite, and baddeleyite. The composition of perovskite-group minerals evolved according to the following of isomorphic exchange schemes: $\text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Zr}^{4+}$ and $2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{REE}^{3+}$. The enrichment of the early calzirtite and perovskite generations in HFSE is explained by the high Nb, Zr, and LREE partition coefficients in carbonatite melt–mineral equilibria. During the crystallization of the carbonatite melt, the activity of alkaline elements decreased, which is confirmed by a decrease in sodium content in the perovskite and a change in the composition of the solid inclusions. The early generations of perovskite and calzirtite from the phoscorites commonly host numerous polyphase inclusions of Ca, Na, K, Ba, and Sr carbonates, halides, and alkali metal sulfides, whereas calcite, fluorapatite, pyrophanite, and barite are found in the late generations of these minerals. It is shown that the crystallization of the phoscorites have crystallized from anhydrous melt that contained no water, and this was favorable for the preservation of alkaline carbonates as solid inclusions in minerals.

Keywords: Phoscorites, carbonatites, perovskite, calzirtite, Guli complex, Polar Siberia

УДК 549.211:548.4

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНИКОВ ПРОРАСТАНИЯ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

© 2025 г. А. Д. Павлушин

*Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН,
пр. Ленина, 39, Якутск, 677000 Россия
e-mail: pavlushin@diamond.ysn.ru*

Поступила в редакцию 08.06.2024 г.

После доработки 09.08.2024 г.

Принята к публикации 11.09.2024 г.

В статье приводится кристалломорфологический анализ двух аналогичных по форме двойников прорастания кубических кристаллов – именного алмаза «Китайский фонарик» (Архангельская алмазоносная провинция) из коллекции компании «АЛРОСА» и бразильского алмаза, подробно описанного академиком А.Е. Ферсманом. Сопоставление результатов изучения этих алмазов, выполненного с использованием оригинальных методик интерпретации морфологических признаков роста и растворения кристаллов, позволило выявить ряд кристалломорфологических особенностей, характерных для закономерных сростков данного типа. Кроме типичных для кубоидов тетрагональных ямок, лентообразной, зубчатой и каплевидной форм скульптуры микрорельефа растворения поверхности, на архангельском алмазе обнаружен новый тип симметричного микрорельефа пилообразной формы, связанного с травлением октаэдрических слоев роста кубоида. По высоте заложения и направлению ступеней рельефного узора определена последовательность появления перечисленных типов микрорельефа по мере увеличения глубины растворения и степени изменения кривизны поверхности тетрагексаэдроид на двойниках кубоидов. Раскрыта природа происхождения характерной для двойников прорастания экваториальной гряды октаэдрических граней, в виде острого гребня, опоясывающего шов двойникования между кубоидами. Показано, что ее появление связано с ранним этапом закономерного срастания волокнистых кубоидов алмаза и является основным условием его возникновения, сначала в виде двойника прорастания плоскогранных октаэдрических кристаллов. Обсуждается сходство кристалломорфологических признаков растворения кривогранных кубоидов из кимберлитов Архангельских трубок и россыпных источников Бразилии и севера Якутской алмазоносной провинции.

Ключевые слова: алмаз «Китайский фонарик», двойник прорастания, кристалломорфология, кубоид, микрорельеф растворения, редкие формы алмаза, тетрагексаэдроид, типоморфизм, шпинелевый закон двойникования

DOI: 10.31857/S0016752525020032, **EDN:** GPUTLD

ВВЕДЕНИЕ

Краткое описание уникального алмаза «Китайский фонарик» (рис. 1а) ранее было опубликовано в научно-популярном журнале (Павлушин и др., 2021). Этот алмаз – один из ярких представителей коллекции кристаллов алмаза редкой и необычной формы, собранной компанией АК «АЛРОСА» (ПАО). Для объяснения происхождения и условий образования этих уникальных минералогических объектов был проведен сравнительный анализ ярко выраженных типоморфных признаков двойниковых сростков природного алмаза и аналогичных находок

кристаллов. Обращает на себя внимание поразительное внешнее сходство архангельского алмаза «Китайский фонарик» с зарисовками двойникового сростка кристаллов весом 25 мг (0.13 кар.), добытого в Бразилии (рис. 1б), подробно рассмотренного в монографии А.Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта (Fersman, Goldschmidt, 1911; Ферсман, 1955). Отмеченная аналогия этим не ограничивается. Типоморфные особенности архангельских алмазов и близость их морфологических характеристик с таковыми для кривогранных кристаллов «бразильского»/«уральского» типа из россыпей Урала, Якутии и Бразилии, источники которых до сих пор неизвестны, позволяют

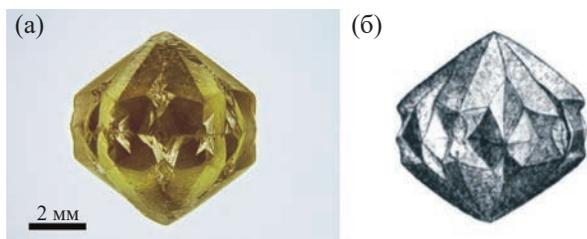


Рис. 1. Двойники прорастания гексаэдрических кристаллов алмаза: (а) архангельский алмаз «Китайский фонарик» из коллекции АК «АЛРОСА» (ПАО); (б) оригинальный рисунок бразильского алмаза из монографии (Fersmann, Goldschmidt, 1911).

предполагать для них единый генетический тип, отражающий специфические особенности формирования коренного месторождения. Алмазы из перечисленных регионов также генетически связывает широкая распространенность среди кристаллов кривогранных тетрагексаэдровидов и подобие их формы растворения (Павлушин и др., 2017). В данной статье представлены результаты детального изучения типоморфных особенностей уникального двойникового сростка кубических кристаллов «Китайский фонарик» из архангельского месторождения, входящего в коллекцию алмазов редких форм компании «АЛРОСА», и его бразильского аналога, изученного А.Е. Ферсманом (рис. 1).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Особый интерес в кристаллографическом исследовании двойников прорастания кубических кристаллов представляет оригинальная методика подробного анализа элементов огранения, морфологии скульптуры граней, фигур травления и интерпретация направления потоков растворения, разработанная В. М. Гольдшмидтом (Goldschmidt, 1904; Goldschmidt, Wright, 1903, 1904) и примененная им совместно с А.Е. Ферсманом в отношении кривогранных кристаллов алмаза (Fersmann, Goldschmidt, 1911). Важным итогом этой работы стал закон роста и растворения кристаллов, сформулированный А.Е. Ферсманом, гласящий, что в отношении элементов огранения кристаллов «тела растворения являются противоположностью тел роста» (Ферсман, 1955).

Изложение результатов исследования морфологии архангельского алмаза ведется параллельно с выдержками из монографического изучения подобных двойниковых сростков (Ферсман, 1955) с необходимыми пояснениями внедренных терминов и методических приемов обнаружения по форме микрорельефа направления кристаллообразующих потоков, отражающих рост и растворение кристаллов.

Минералогическое описание и фотосъемка алмаза «Китайский фонарик» выполнены с помощью бинокулярного микроскопа Leica M205 с высокочувствительной цифровой видеокамерой Leica DFC 495 под управлением лицензионного ПО «Leica Application Suite» (LAS) version 4.1.0 build 1264 (автор фотографий И.В. Глушкова, сотрудник Вилуйской ГРЭ, АК «АЛРОСА»). Ряд фотографий алмаза «Китайский фонарик», по идее автора статьи, специально производился с подбором ракурса, соответствующего положению двойникового сростка кристаллов, изображенных на рисунках А.Е. Ферсмана. Некоторые рисунки алмазов, выполненные А.Е. Ферсманом, ретушированы для публикации автором с помощью лицензионной программы CorelDraw12.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИИ АРХАНГЕЛЬСКОГО АЛМАЗА «КИТАЙСКИЙ ФОНАРИК» И БРАЗИЛЬСКОГО ДВОЙНИКА, ИЗУЧЕННОГО А.Е. ФЕРСМАНОМ

Необычный алмаз «Китайский фонарик» весом 1.95 карат извлечен подразделением компании АК «АЛРОСА» (ПАО) – АО «Севералмаз» в 2019 г. на горно-обогательном комбинате месторождения им. М. В. Ломоносова Золотицкого кимберлитового поля в Архангельской области, где одновременно перерабатывают руду из кимберлитовых трубок Архангельская и Карпинского-1, входящих в комплекс месторождения. По характерным морфологическим особенностям источником найденного алмаза признана трубка Карпинского-1. Алмаз представляет собой хорошо развитый симметричный двойник прорастания глубоко проникающих друг в друга двух кривогранных кубоидов янтарно-желтого цвета, проявляющий яркую желто-зеленую фотолюминесценцию (Павлушин и др., 2021). Данная форма закономерного сростания природного алмаза, известная как «двойник прорастания» и «двойник проникновения» кубических кристаллов, признана редкой и необычной (Spetsius, Taylor, 2008). Довольно часто ее путают с циклическими двойниками, состоящими из 3–5 и более индивидов (Casanova, 1972), но общим для них является лишь закон двойникового по (111). Показавший разницу между ними подобный сросток двойникового прорастания двух кубических кристаллов алмаза из коллекции профессора Ф. Бекке Института минералогии и петрографии Венского университета был изучен А. Е. Ферсманом. Предположительным местом находки алмаза указана Бразилия. В монографии (Ферсман, 1955) образец описан под номером 122 как несколько мутный просвечивающий

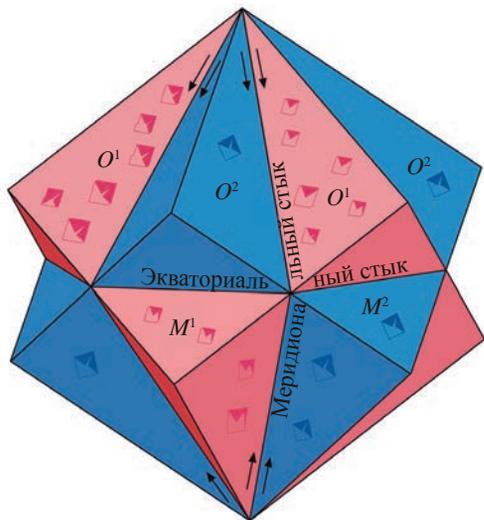


Рис. 2. Схема описания одного из бразильских «гексаэдрических двойников прорастания кристаллов алмаза» с обозначением граней по А.Е. Ферсману (1955): стрелки указывают направления потоков растворения кристалла; на гранях куба отмечены «изящные ямки травления» тетрагональной формы.

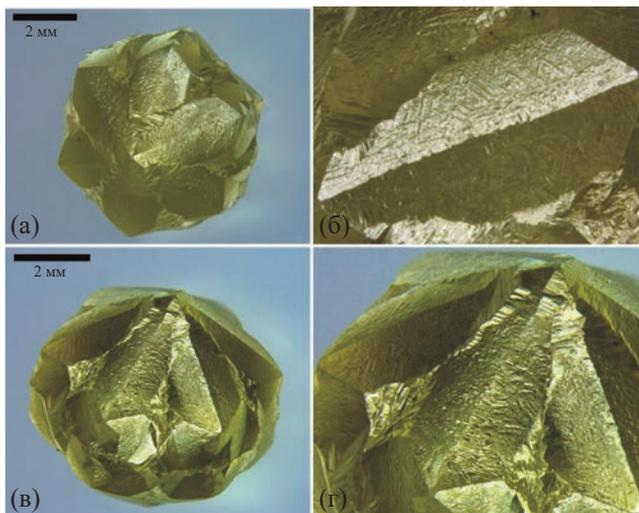


Рис. 3. Морфология двойника прорастания гексаэдрических кристаллов архангельского алмаза «Китайский фонарик»: (а) фото алмаза со стороны общей вершины двойников; (б) смена типа микроскульптуры на выпуклой поверхности тетрагексаэдроидов в направлении граней куба; (в) реликты площадок с лентовидным рельефом, приподнятые над поверхностью тетрагексаэдроидов; (г) увеличенный фрагмент микрорельефа на рис. (в).

алмаз весом 25 мг (0.13 кар). Сам А. Е. Ферсман подчеркивает, что – «истолковать этот маленький кристаллик не так-то легко», однако в итоге изучения алмаза им без сомнений высказано предположение, что на его формирование наложены процессы роста и растворения.

Для облегчения понимания своеобразных терминов описания А. Е. Ферсманом двойниковых

сростков, они приведены на копии его оригинального рисунка (рис. 2).

При поразительном внешнем сходстве формы бразильского алмаза Ферсмана и архангельского алмаза, во многом унаследовавших в своем строении мотив двойникового срастания кристаллов, наиболее интересной представляется возможная связь их внешней морфологии с потоками растворения, обозначенная Ферсманом и Гольдшмидтом (рис. 2). Основными индикаторами потоков растворения являются положение и ориентировка рельефа на поверхности кристаллов, а также кривизна и направление изгиба граней. Доказавший это А. Е. Ферсман часто опирается на узор рисунка и направление элементов микрорельефа, обозначая его как бугорки растворения или пластинки роста, а сама скульптура поверхности весьма выразительно им изображается на многочисленных рисунках. Подчеркивая различие следов деятельности потоков растворения вокруг закономерного сростка кристаллов, он обозначает разные части граней сдвойникованных кубоидов соответствующими символами, разделяя каждую их грань на три части – одну экваториальную M^1 и две полярные O^1 (рис. 2). В случае бразильского двойникового сростка № 122 им отмечено присутствие на его поверхности слабо выраженных остатков бугорков травления. Отмечая общее сходство этого алмаза с другими изученными им двойниками Бразилии, в своих выводах А. Е. Ферсман полагается исключительно на форму световых рефлексов от искривленных граней алмаза, а также сравнивает их с другими, более совершенными по огранке экземплярами.

Рассмотрим особенно ясно прорисованный, выделяющийся своим разнообразным узором, рельеф поверхности архангельского алмаза «Китайский фонарик». На кубоидах двойникового сростка присутствуют сразу несколько типов микрорельефа растворения (рис. 3). Так, на выпуклых гранях тетрагексаэдроидов наблюдается необычный, ранее не описанный, симметричный рельеф в виде чередования смежных параллельно ориентированных треугольных фигур, названный нами «пилообразным» рельефом растворения. Пилообразный узор рельефа образован эшелонами ступенчатых остроугольных уступов, спускающихся в одном направлении – к «меридиональным стыкам» двойникового сростка кубоидов. Как правило, острые углы треугольников обращены к ребрам куба, а резе в прямо противоположную сторону, по-видимому указывая направление фронта растворения. Микроскопически треугольные уступы образованы грядами, состоящими из элементов разновидности черепитчатого рельефа – каплеобразных ступеней травления. Наблюдаются достаточно резкие границы между элементами

черепитчатого и пилообразного рельефа (рис. 3б). Переход между ними представляет собой прямолинейные кулисообразно расположенные эшелонные ступени, спускающихся от ребра кубоида (110). Смена типа микрорельефа от разновидностей черепитчатого рельефа – каплевидного (зубчатого) к пилообразному, и появление треугольных торцов ступеней визуально связано с увеличением кривизны изгиба кривогранной поверхности растворения тетрагексаэдроидов в направлении к реликтам граней куба (рис. 3б). Реликты граней куба покрыты вытянутыми тетрагональными ямками травления, типичными для этой кристаллографической формы алмаза, и своей формой, как и в случае алмаза Ферсмана, указывают на более глубокое растворение со стороны полярных вершин сдвойникованных кубоидов (рис. 3в, г).

Кроме перечисленных типов, на алмазе «Китайский фонарик» отмечен редкий лентовидный тип рельефа. Площадки, несущие лентовидный рельеф, возвышаются над кривогранной поверхностью гексаэдроидов (рис. 3в, г). Их контуры ограничены склонами, покрытыми элементами зубчатого и каплевидного рельефа, и совпадают с ними по направлению на кривогранных поверхностях тетрагексаэдроидов. Судя по кристаллографическому положению, фрагменты площадок являются реликтами поверхности граней (110), присутствовавших на кубоиде до его растворения. Подобная последовательность растворения, как и типичный для него зубчатый микрорельеф поверхности, ранее были отмечены у кубоидов II разновидности, по классификации Ю.Л. Орлова (Орлов, 1984) из россыпей Анабарского алмазоносного района Якутии (Павлушин и др., 2017). Наличие реликтов граней (110) можно объяснить разной устойчивостью к растворению секторов полногранного роста ромбододекаэдра <110>, имеющих массивное строение по сравнению с волокнистым типом строения секторов роста <100> граней куба.

Опираясь на наблюдение направлений эшелонных ступеней микрорельефа архангельского алмаза (рис. 3), можно заключить, что особенно интенсивно растворение происходило вдоль меридиональных границ срастания сегментов двойника и далее распространялось фронтально по выпуклой поверхности граней тетрагексаэдроидов (рис. 4). Наиболее значительные углубления в виде расщелин появились на месте реликтов смежных граней куба сдвойникованных кристаллов, обозначенных скоплением глубоких тетрагональных ямок травления. В субперпендикулярном направлении к ребрам куба растворение запечатлело последовательную смену типов микрорельефа на кривогранной поверхности тетрагексаэдроидов от пилообразного к зубчатому и каплевидному рельефу.

Бразильский двойник прорастания подробно исследован А. Е. Ферсманом с помощью теодолитного гониометра конструкции В. Гольдшмидта. В интерпретации съемки световых рефлексов, отраженных от искривленных поверхностей алмаза, подчеркивается, что от «полюсов» двойника к «экваториальному стыку» срастания направлялись меридиональные растворяющие потоки. В итоге интенсивное растворение вытеснило грани куба (с) и увеличило грани (d). Очевидно, здесь буквами **d1**, **d2** и т. д. А. Е. Ферсман обозначал кривогранные поверхности растворения, принадлежащие тетрагексаэроиду. При этом на реликтовых гранях куба (с) архангельского алмаза (рис. 3в, г; рис. 4в) наблюдаются тетрагональные ямки, диагонально ориентированные относительно контуров ребер куба, вытянутые в одном из направлений его вершин. Такой рисунок рельефа типичен для следов травления (Кухаренко, 1955; Орлов, 1963, 1984; Бартошинский, Квасница, 1991; Афанасьев и др., 2000). На больших гранях тетрагексаэдроидов (d), примыкающих к полярным вершинам сростка **p** и **p** (рис. 4а), А. Е. Ферсманом отмечены «остатки бугорков травления».

На архангельском алмазе в области «экваториального» двойникового шва отмечены смежные зеркально симметричные по его линии срастания фрагменты параллельной штриховки и зеркально гладкие пластинчатые поверхности, принадлежащие граням октаэдра (111) (рис. 3а, в). Примечательно, что А. Е. Ферсман и В. Гольдшмидт интерпретируют подобные формы рельефа на нескольких сдвойникованных бразильских алмазах, включая обсуждаемый нами алмаз 122, как «штриховку роста» в области экваториальной границы двойникового срастания (рис. 5а). Кроме того, они предположили, что одновременно с растворением и размытием полярно ориентированных граней двойника происходил рост граней вблизи экваториальной линии за счет встречи и объединения нескольких «созидающих» потоков, направленных со стороны полюсов двойника и экваториальных уступов в результате переноса вещества с поверхностей растворения к участкам роста. При этом подчеркивается, что их рост происходил даже тогда, когда остальная поверхность отставала в росте или же растворялась. Меридиональные границы двойникового сростка и расположенные вдоль них надпилы однозначно отнесены к последствиям растворения (Ферсман, 1955). Парадоксальный момент сосуществования процессов одновременного роста и растворения он приводит, ссылаясь на пояснения образования подобных гребней на двойниковых сростках кристаллов кальцита (Goldschmidt, Wright, 1903, 1904; Goldschmidt, 1904).

Зафиксированные А. Е. Ферсманом на гониометре яркие рефлексии в виде точек на экватори-

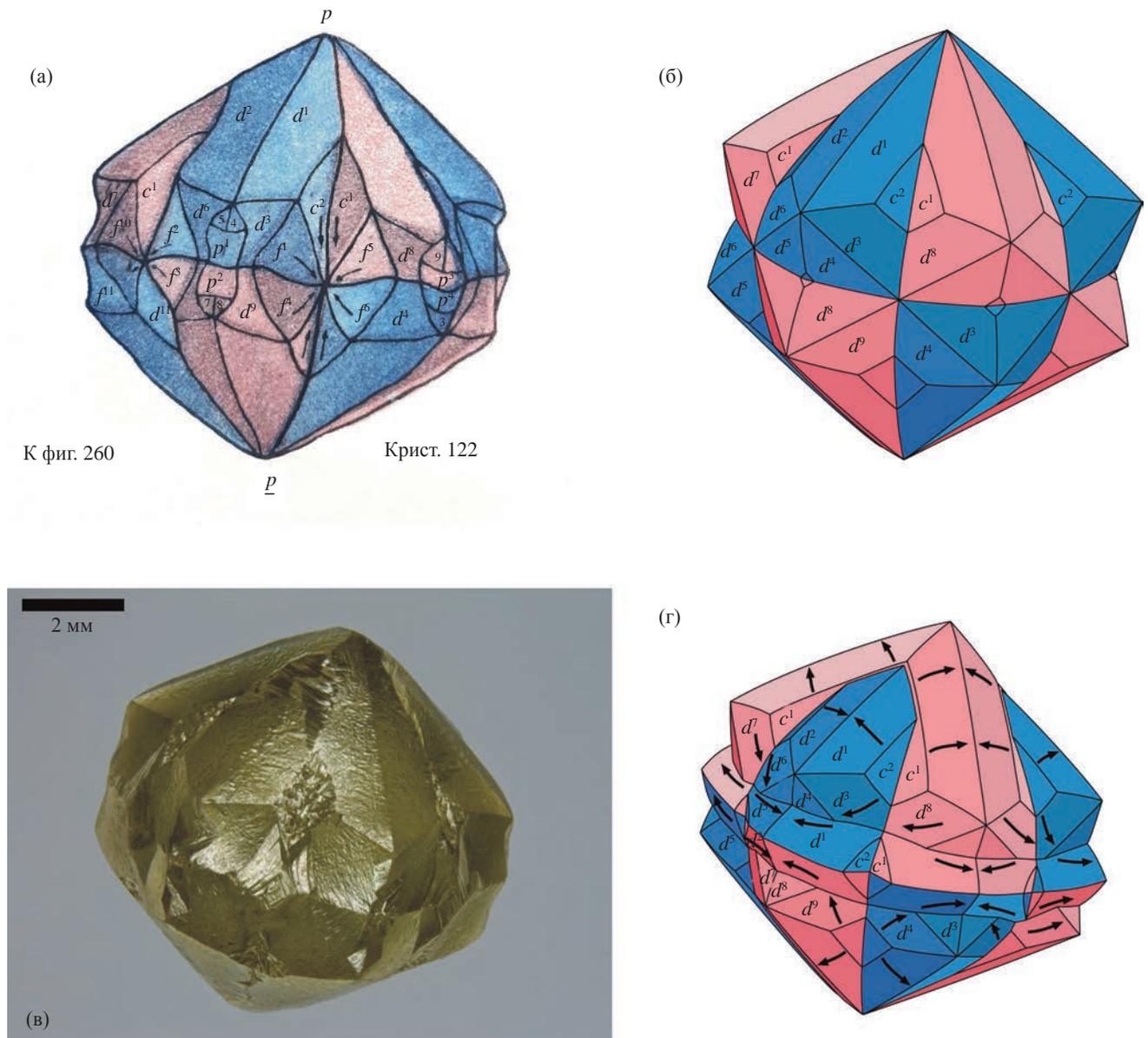


Рис. 4. Морфология бразильского алмаза Ферсмана № 122 и архангельского алмаза: (а) морфология бразильского двойникового сростка и схема направления “растворяющих” и “созидающих” потоков по (Ферсман, 1955); (б) идеализированная модель бразильского алмаза с расшифровкой индексов Ферсмана и положения граней; (в) фото архангельского алмаза “Китайский фонарик”; (г) кристаллография двойникового сростка кубоидов по А.Е. Ферсману и схема направления потоков растворения поверхности алмаза.

альной линии срастания двойника, по его мнению, отвечают участкам роста граней, а резко выраженные полосы соответствуют штриховке роста в области «экватора». На архангельском алмазе «Китайский фонарик» также заметны смежные зеркально симметричные по обе стороны от экваториальной линии плоскости двойника по (111) фрагменты параллельной штриховки и зеркально гладкие поверхности, принадлежащие граням октаэдра (111) (рис. 3в, рис. 4в). По всей видимости, грани действительно имеют ростовую природу, но являются не новообразованными, а реликтовыми гранями октаэдра, расположенными вдоль двойникового шва, что в целом обычно для двойников

кубических кристаллов алмаза, а также сростков октаэдрических кристаллов по шпинелевому закону типа «macle». На последних они также нередко сохраняются при растворении. На границе экваториального стыка образуется симметричный рисунок, обусловленный зеркальной плоскостью отражения (111) вдоль двойниковой границы. Некоторые авторы, например (Lu et al., 2018), именуют их «ромбическими ямками» («rhombic pits»), сложенными гранями с высокими символами, чаще октаэдрическими пластинами, различая также гексагональные и зигзагообразные формы рельефа вдоль границы двойникования. В рельефе архангельского алмаза это еще более выражено,

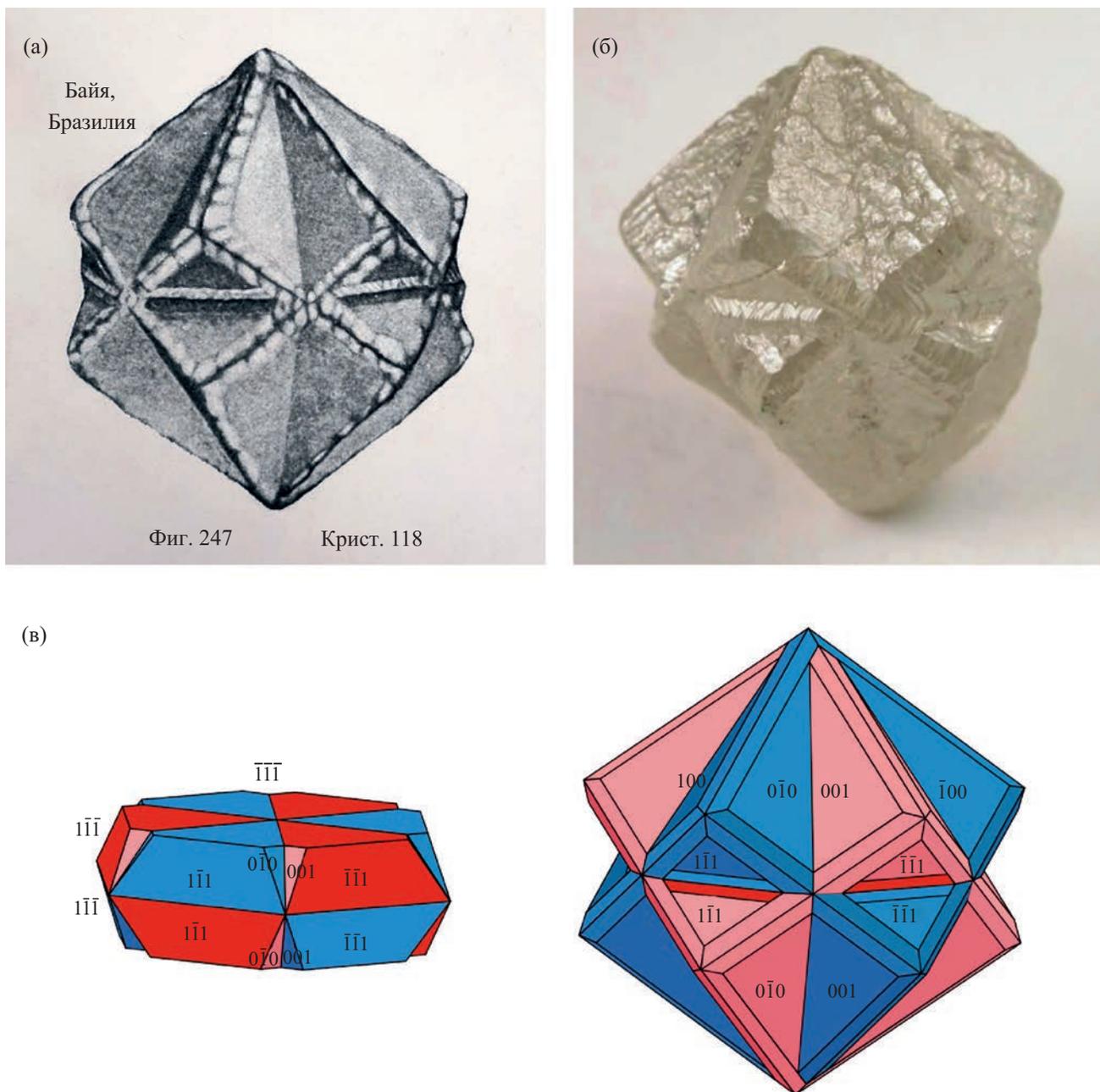


Рис. 5. Морфология двойников проникновения кубических кристаллов алмаза: (а) «острый гребень роста в экваториальном надпиле в красивом двойниковом образовании», бразильский алмаз № 118 (Ферсман, 1955); (б) двойник проникновения кубических кристаллов с «гребнем роста», вес 5.71 карат, кимберлитовая трубка Мбужи-Майи (Миба), ДР Конго (фото из открытого источника johnbetts-fineminerals.com); (в) схема первичной формы роста двойника прорастания и соответствие граней октаэдра на нем и на «гребне роста».

чем на бразильском алмазе Ферсмана. Вдоль его «экваториального стыка» наблюдаются сегменты значительно растворенных граней, означающих, что здесь происходило параллельное срастание сдвойникованных кристаллов (Павлушин и др., 2021). В результате возник описанный А.Е. Ферсманом «острый гребень», опоясывающий двойниковый шов, состоящий из октаэдрических пластин, сегментов реликтовых граней куба и кривогранных поверхностей растворения тетрагекса-

эдроида (рис. 4в, г). На (рис. 4г) грани параллельной ориентации отмечены по Ферсману символами букв с одинаковыми числовыми индексами: $d^1 - d^1$; $d^2 - d^2$; $c^1 - c^1$; $c^2 - c^2$. Подобная морфология строения двойниковой границы не является исключительным случаем. В монографии подобные кристаллы из Байи (Бразилия) отмечены самим Ферсманом (рис. 5а). Известны они и по современным находкам двойников, например в кимберлитах Конго (рис. 5б). Происхождение экваториального

ребня не нашло объяснения у Ферсмана, не обсуждалось оно и позже в современной литературе. Остались не решенными и сформулированные им самим вопросы: «1) почему поверхность гряды покрывается чешуйками граней, а не развивается в виде одной плоской грани?; 2) отчего наложение пластинок происходит предпочтительно в середине?» (Ферсман, 1955). Объяснить эти поставленные в монографии вопросы сами ее авторы пытались переносом материала с растворяющихся полярных областей двойника в его экваториальную область, где одновременно происходило его отложение и рост кристаллических граней. Но с таким парадоксальным утверждением невозможно согласиться. Из морфологии двойника «Китайский фонарик» также следует, что он действительно растворялся преимущественно со стороны полярных друг другу вершин. Октаэдрические поверхности роста, покрывающие экваториальный гребень, являются реликтами, которые могли сохраниться во входящих углах, образованных гранями куба, скрывших их от потоков растворения вдоль экваториальной линии своеобразными козырьками. Так, признаки анизотропных условий растворения в полярных направлениях хорошо заметны, например, на двойниковом сростке алмаза из Конго (рис. 5). Его огранка на ребрах кубоидов со стороны полярных вершин двойника почти полностью утрачена, в то время как экваториальный пояс остается покрытым блестящими плоскими гранями октаэдра. Подобное мы наблюдаем и на кристалле алмаза «Китайский фонарик» (рис. 3, рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бесспорными остаются фактические наблюдения А.Е. Ферсманом экваториального гребня, состоящего из нагромождения пластинчатых граней октаэдра, что подтверждается массой подобных случаев на других известных кристаллах. Очевидно и то, что в контактной области двойника кубических кристаллов алмаз разрастался октаэдрическими слоями. По всей видимости, этот сложный комплекс дополнительных граней был генерирован ускоренным ростом вдоль границы двойникования. Рост сопровождался параллельными симметричными двойниковыми деформациями кристаллической структуры алмаза, что, например, подтверждается наблюдениями характера морфологии двойникования и возникновением дислокаций в области границ закономерных сростков существенно растворенных кристаллов из трубки Аргайл (Lue et al., 2018).

В случае архангельского двойникового сростка «Китайский фонарик», заостренный гребень, расположенный вдоль его «экваториального стыка», является реликтом поверхности роста сдвойнико-

ванных гексаэдров. По сравнению с бразильским алмазом Ферсмана № 122 он имеет более сложное строение, и ранее был интерпретирован как параллельное срастание гексаэдров, генерированное ростом вдоль границы двойникования (Павлушин и др., 2021). При более подробном исследовании морфологии этого алмаза, сравнении результатов с выводами А.Е. Ферсмана и анализе подобных находок кристаллов возникла новая, более глубокая интерпретация происхождения этого образования.

На примере кристаллов флюорита и галенита (Aoki, 1979) показано, что для возникновения двойника прорастания кубических кристаллов по шпинелевому закону, требуется наличие физической плоскости срастания (111) в виде грани октаэдра. Вероятно, что для зарождения двойников прорастания кубических кристаллов алмаза также необходимо подобное условие. Зафиксированная нами последовательность зарождения двойника проникновения в виде гребня граней октаэдра, соединяющих сдвойникованные кубические индивиды вдоль экваториальной границы двойникования, подтверждает это предположение. Соответствие граней двойника прорастания октаэдров и тонких граней, покрывающих «гребень роста» на двойнике прорастания кубоидов, показано на (рис. 5в). Наблюдения такой последовательности кристаллизации уже были сделаны при подробном изучении рентгеновской топографии срезов двойников взаимного проникновения кубоидов (Machado et al., 1998). К сожалению, при обсуждении волокнистого строения и роста этих кристаллов этот факт, как и наличие на изученных бразильских алмазах октаэдрического гребня роста, был проигнорирован. И все же авторами вполне ясно было отмечено, что последующий волокнистый рост кубоидов приводил к деформациям и дезориентации волокон в компонентах двойника, что вызывает сомнения в правомерности сделанных выводов. Действительно, зарождение двойников проникновения на основе контактных двойников тип «macle» выглядит маловероятным (Senchal, 1976), но смена габитусной формы роста с октаэдрической на кубическую, сопровождающая этот процесс, не оставляет сомнений. Очевидно, зарождение двойникового срастания волокнистых кубоидов начиналось с возникновения двойника прорастания плоскогранных октаэдрических кристаллов. Кроме того, следуя общепризнанной кристаллогенетической схеме влияния удельного пересыщения на форму кристаллов (Sunagava, 1984), можно сделать вывод, что смена габитусной формы роста кристалла алмаза обусловлена последовательным изменением условий «тангенциального» (слоевого) роста октаэдра «нормальным» (волокнистым) механизмом роста куба, свидетельствуя о происходившем увеличении пересыщения

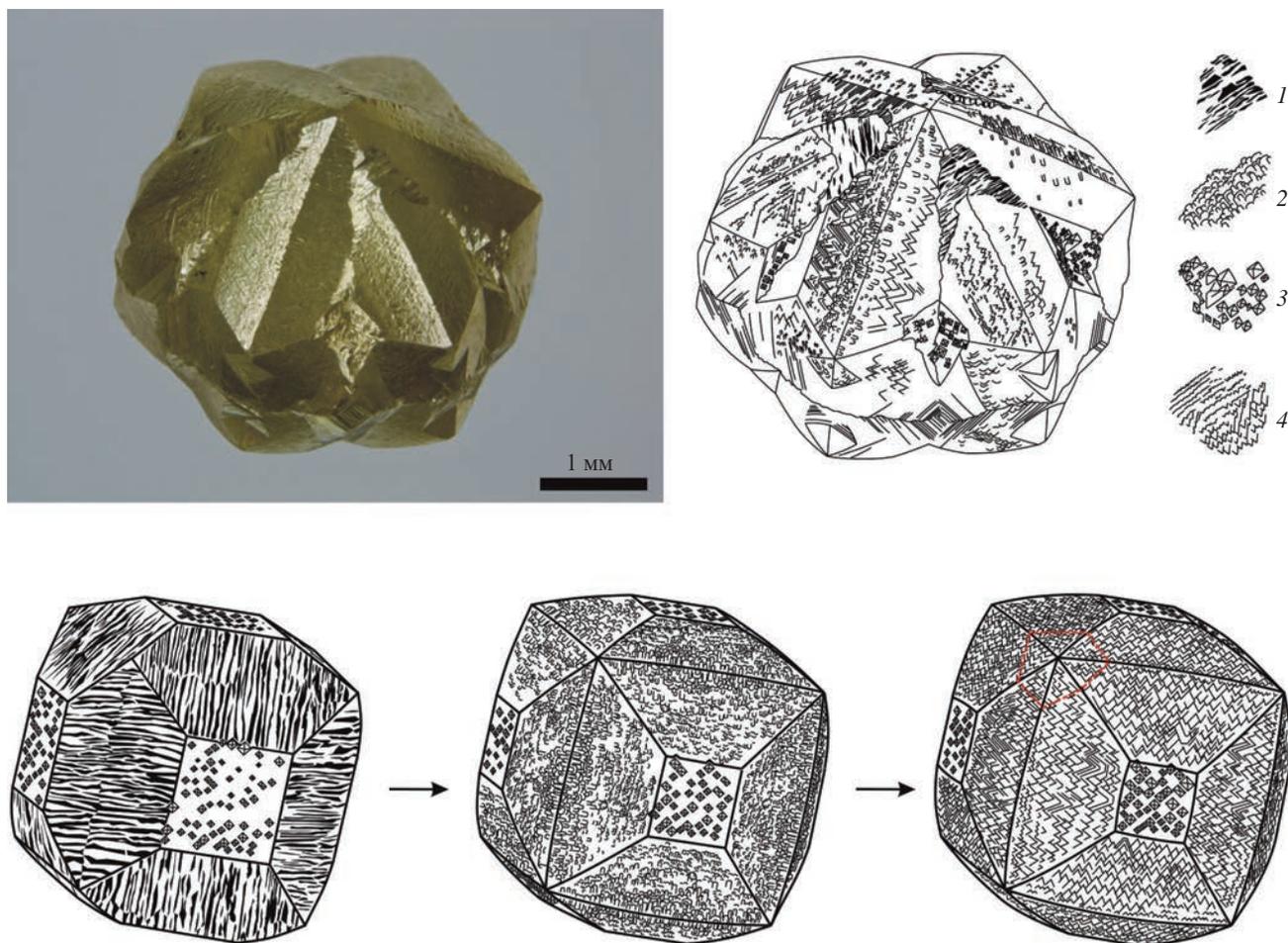


Рис. 6. Типы микрорельефа на поверхности алмаза «Китайский фонарик» и интерпретация последовательности появления микрорельефа по мере увеличения глубины растворения и изменения кривизны граней тетрагексаэдроид. Условные обозначения: 1 – лентообразный рельеф растворения; 2 – зубчатый и каплевидный рельеф растворения на поверхности тетрагексаэдроид; 3 – тетрагональные ямки травления на гранях гексаэдра; 4 – пилообразный рельеф на поверхности тетрагексаэдроид. Пунктирная красная линия – обозначает соответствие рисунка пилообразного рельефа реберной форме октаэдра.

в кристаллообразующей среде и скорости роста кристаллов.

На алмазе «Китайский фонарик» зафиксировано одновременно четыре типа микрорельефа, включая самые распространенные среди кубоидов алмаза с признаками растворения (рис. 6): лентообразный рельеф на поверхности близкой по положению граней ромбододекаэдра; зубчатый, или, иначе называемый, каплевидный рельеф растворения на кривогранных поверхностях тетрагексаэдроид; тетрагональные пирамидальные ямки травления на гранях куба. Кроме того, на поверхностях додекаэдроид обнаружен ранее неизвестный «пилообразный» тип скульптуры, также тесно связанный с растворением его поверхности. Таким образом, нам представился уникальный случай, позволяющий рассмотреть реальную последовательность проявления типов микрорельефа на кубоидах алмаза. Неравное взаимное положение кубоидов в двойнике прорастания создало условия

для сравнительного анализа элементов рельефа на их поверхности и позволило выявить закономерности их возникновения.

Лентообразный тип микрорельефа известен на кубических кристаллах Архангельской алмазоносной провинции и за ее пределами. В одних случаях он трактуется как узкие лентообразные полосы на месте ребер кубоидов, соответствующие округлой поверхности тетрагексаэдроид (Кудрявцева и др., 2005). На кубоидах алмаза из россыпей Анабарского района Якутии рельеф обозначен как симметричный рельеф субперпендикулярный ребрам куба (Павлушин и др., 2017).

Лентообразный рельеф наблюдается у алмаза «Китайский фонарик» лишь на площадках, выступающих над поверхностью кристаллов (рис. 3в, г; рис. 7) и занимает доминирующее по высоте положение, очевидно указывая на его самое раннее происхождение на менее развитом кубоиде, составляющем двойниковый сросток. Местами заметно,

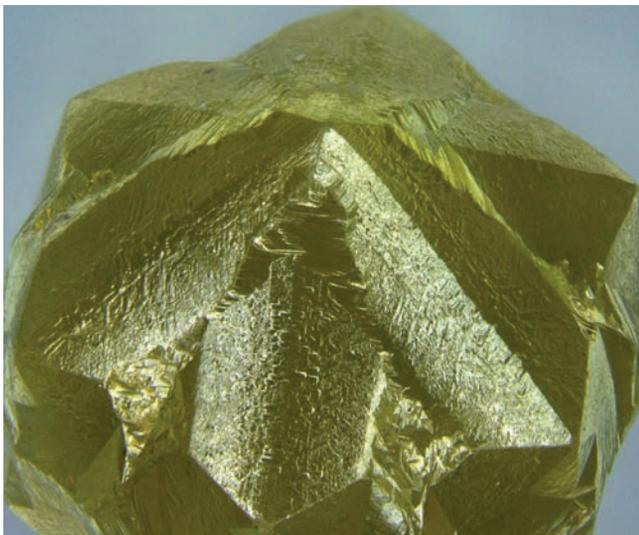


Рис. 7. Элементы зарождения черепитчатого рельефа на поверхности реликтов грани, близкой по положению ромбододекаэдру (рис. 3а).

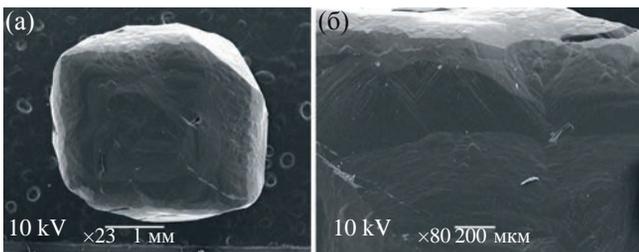


Рис. 8. Пилообразный микрорельеф растворения на кривогранной поверхности тетрагексаэдроида алмаза из россыпи Эбелях (Якутия) (BSE изображение): (а) общий вид кристалла; (б) увеличенный фрагмент поверхности с пилообразным микрорельефом.

что после полного уничтожения растворением ребра тетрагексаэдроида лентообразный рельеф образует поверхность, близкую по положению граням ромбододекаэдра и, вероятно, является его реликтами. В свою очередь на фрагменте поверхности лентообразного рельефа наблюдаются элементы зарождения черепитчатого рельефа (рис. 7), а кроме того, он покрывает примыкающие к нему склоны.

Черепитчато-шестоватый тип скульптуры рельефа, называемый зубчатым или каплевидным типом рельефа тетрагексаэдроидов, хорошо известен также на поверхности кривогранных додекаэдроидов из россыпей Урала (Кухаренко, 1955), северо-востока Сибирской платформы (Афанасьев и др., 2000; Павлушин и др., 2017), впервые был отмечен на кубоидах Бразилии (Ферсман, 1955) и однозначно трактуется как результат растворения. Скульптура его рельефа также близка по своему положению и ориентировке на гранях тетрагексаэдроидов и додекаэдроидов. В свою очередь ребро (110) тетрагексаэдра практически идентично

«гранному шву», расположенному вдоль короткой диагонали искривленной грани ромбододекаэдра. На поверхности тетрагексаэдроидов, образованного растворением, холмики черепитчатого рельефа имеют менее резкую округлую форму. Подобный по форме рельеф той же кристаллографической ориентировки обнаружен и на ранее описанных кубоидах алмаза. В монографии Ю.Л. Орлова (1969 стр. 56) в качестве примера приведен бразильский алмаз с бугорками травления, изображенный в монографии А.Е. Ферсмана (кристалл № 65), а элементы рельефа именуется удлиненными каплевидными холмиками, ориентированными поперек гранного шва тетрагексаэдра. Идентичный отмеченному на кристалле «Китайский фонарик» микрорельеф, описан, без генетической привязки, как «каплевидные бугристые скульптуры по краям куба» II разновидности в монографическом исследовании алмазов Архангельской алмазоносной провинции (Garanin et al., 2021).

Пилообразный тип симметричного микрорельефа на кубических кристаллах алмаза Архангельской кимберлитовой провинции ранее не был описан в известных опубликованных работах (Кудрявцева и др., 2005; Garanin et al., 2021). Масштаб фигур крупных треугольных фрагментов пилообразного узора рельефа относительно размеров самого кристалла, может говорить о том, что такой тип рельефа преимущественно наблюдается лишь на растворенных кубоидах значительных размеров. Возможно, именно по этой причине данный тип рельефа ранее не был отмечен исследователями, обычно имеющими доступ к алмазам более мелких размерно-весовых классов. Однако тщательно рассмотрев данные ранее изученных кубоидов из россыпи Эбелях Анабарского алмазоносного района, расположенной на севере Якутии (Павлушин и др., 2017), удалось найти кристалл с микрорельефом, близким по облику к пилообразному типу (рис. 8). Как и на алмазе «Китайский фонарик», на данном кристалле заметно ограниченное положение микрорельефа на поверхности тетрагексаэдроидов и связь его появления с изменением кривизны граней.

На алмазе «Китайский фонарик» границы раздела различных элементов рельефа на поверхности псевдограней тетрагексаэдроидов также сопряжены с изменением степени их кривизны в направлении границ ребер гексаэдра. Кроме того, ориентировка уступов пилообразного и зубчатого каплевидного рельефа по наблюдениям поверхности архангельского двойникового сростка может меняться в противоположном направлении. Направление зубцов пилообразного и каплевидного рельефа определенно продиктованы процессами растворения кристалла. Смена ориентировки зубцов микрорельефа указывает направление растворяющих потоков, омывавших кристалл. Глубина заложения

рельефа поверхности за счет кривизны определяет смену в этом направлении зубчатого и каплевидного рельефа пилообразными формами скульптуры. Высота уступов и интенсивность расчленения рельефа также увеличивается в сторону наибольшей кривизны грани тетрагексаэдроиды.

Присутствие на поверхности тетрагексаэдроиды пилообразного рельефа и его ориентировка, параллельная реберной форме октаэдра (рис. 6а), а также наличие октаэдрических граней, генерированных экваториальной границей двойникования, подтверждает наблюдение, что и первичной формой роста сдвойникового кубоида являлись октаэдрические слои. Пилообразный тип рельефа имеет самую значительную глубину заложения и, очевидно, представляет заключительную стадию скульптурирования выпуклой поверхности тетрагексаэдроиды в процессе растворения. Наличие резкой и прямой границы вдоль (110), расположенной между элементами черепитчатого и пилообразного рельефа (рис. 3б), предполагает, что она является проекцией внутреннего строения кристалла, и растворением была вскрыта зона, сменяющая октаэдрическую ростовую зональность по октаэдру волокнистыми слоями роста кубоида.

По наблюдениям морфологии алмаза «Китайский фонарик» наиболее подвержены растворению и уязвимы участки поверхности, примыкающие к границам, расположенным между «меридиональными» сегментами двойникового сростка. На одиночных кристаллах растворение обычно происходит со стороны ребер и вершин кристалла. Здесь же мы видим совершенно противоположную картину. Эшелоны ступеней спускаются со стороны ребер смежных граней куба сдвойниковых кристаллов, образующих глубокие ложбины. Судя по положению и ориентировке рисунка микрорельефа на архангельском алмазе, можно убедиться, что, как и предполагал Ферсман, растворение сростка кристаллов происходило со стороны меридиональных стыков двойника в направлении его «гребней», образованных ребрами кубоидов, а сами потоки растворения направлялись в меридиональном направлении со стороны противоположных «полюсов» p и \bar{p} (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдения морфологии уникального алмаза «Китайский фонарик» и сравнение полученных результатов с выводами А.Е. Ферсмана о происхождении тонких особенностей рельефа, форм роста и растворения природных алмазов раскрывает механизм и последовательность образования двойников прорастания кубических кристаллов. Судя по прослеженным аналогиям с подобными двойниковыми сростками, это касается не только уникальных образцов из Бразилии и Архангельского месторождения имени

М.В. Ломоносова, а имеет более значительное распространение.

В результате анализа наблюдений А.Е. Ферсмана и подобных находок двойников с характерным «экваториальным гребнем», состоящим из граней октаэдра, опоясывающих экваториальную границу двойникования, подтверждается ранее высказанная гипотеза (Aoki, 1979; Sunagawa, 1984) о том, что зарождение двойников прорастания кубических кристаллов алмаза происходит в результате разрастания сдвойниковых по шпинелевому закону октаэдров. Изменение кристаллографической формы происходит за счет смены «тангенциального» механизма роста плоскогранных октаэдров «нормальным» механизмом роста волокнистых кубоидов. Это объяснение также устраняет известное противоречие, возникающее при объяснении генезиса подобных двойников за счет роста волокнистых кубических кристаллов.

Изучение уникального архангельского алмаза позволило выяснить последовательность изменения формы микрорельефа кубоидов, связанной с увеличением кривизны граней тетрагексаэдра по мере растворения кристаллов. Ленточный тип микрорельефа, покрывающий плоские додекаэдрические поверхности, сменяется появлением выпуклого изгиба кривогранного тетрагексаэдроиды, покрытого каплевидным или зубчатым типом микрорельефа. Затем с увеличением кривизны граней проявляется впервые выявленный пилообразный тип рельефа, проецирующий глубокие октаэдрические слои тангенциального роста в кубических индивидах. Выявленная особенность характерна для кристаллов из кимберлитов Архангельской кимберлитовой провинции и россыпей северо-востока Сибирской платформы и указывает на возможное генетическое родство мантийных источников и происхождение кривогранной формы изученных кубоидов алмаза, связанное с растворением.

Автор выражает благодарность за неоценимую помощь в работе и предоставленную возможность выполнить исследование необычного кристалла алмаза главному эксперту ЕСО АК «АЛРОСА» (ПАО) Л.А. Демидовой, сотруднику Вилуйской ГРЭ И.В. Глушковой за великолепно выполненные фотографии алмаза, многостороннюю поддержку в работе коллегам д.г.-м.н. Е.А. Васильеву, Д.Д. Павлову, Т.А. Антоновой, Д.В. Коногоровой, А.Н. Липашевой, Е.М. Седых, научному редактору журнала «Геохимия» д.х.н., проф. РАН А.А. Ширяеву.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГАБМ СО РАН (FUG-2024-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Афанасьев В.П., Ефимова Э.С., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. (2000) Атлас морфологии алмазов России. Новосибирск: Изд. СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 298 с.
- Бартошинский З.В., Квасница В.Н. (1991) Кристалломорфология алмаза из кимберлитов. Киев: Изд. Наукова думка, 172 с.
- Кудрявцева Г.П., Посухова Т.В., Вержак В.В., Веричев Е.М., Гаранин В.К., Головин Н.Н., Зуев В.В. (2005) Атлас. Морфогенез алмаза и минералов-спутников в кимберлитах и родственных породах Архангельской кимберлитовой провинции. М.: Изд. Полярный крут, 624 с.
- Кухаренко А.А. (1955) Алмазы Урала. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр, 513 с.
- Орлов Ю.Л. (1963) Морфология алмаза. М.: Изд. АН СССР, 236 с.
- Орлов Ю.Л. (1984) Минералогия алмаза. М.: Изд. Наука, 264 с.
- Павлушин А.Д., Зедгенизов Д.А., Пироговская К.Л. (2017) Кристалломорфологическая эволюция роста и растворения кривогранных кубических кристаллов алмаза из россыпей Анабарского алмазоносного района. *Геохимия*. (12), 1141-1152.
- Pavlushin A.D., Zedgenizov D.A., Pirogovskaya K.L. (2017) Crystal Morphological Evolution of Growth and Dissolution of Curve-Faced Cubic Diamonds from Placers of the Anabar Diamondiferous Region. *Geochem. Int.* **55**(12), 1153–1163.
- Павлушин А.Д., Бардухинов Л.Д., Коногорова Д.В. (2021) Алмазные раритеты: Китайский фонарик. *Наука из первых рук*. **92**(3/4), 44–53.
- Ферсман А.Е. (1955) Кристаллография алмаза. Л.: Изд. АН СССР, 568 с.
- Aoki Y. (1979) Morphology of crystals grown from highly supersaturated solutions. *Mem. Sci., Kyushu Univ., Ser. D.* **24**(2), 75–108.
- Casanova R. (1972) A Repeated Twin in Natural Diamond from Tortiya, Ivory Coast. *American Mineralogist*. **57**, 1871–1873.
- Fersmann A., Goldschmidt V. (1911) Der Diamant. Eine Studie Miteinem Atlas von 43 Tafeln. Heidelberg: Carl Winters Universitätsbuchhandlung, 274 p.
- Garanin V., Garanin K., Kriulina G., Samosorov G. (2021) Diamonds from the Arkhangelsk Province, NW Russia. Springer International Publishing AG, Switzerland, 248 p.
- Goldschmidt V. (1904) Zur Mechanik des Lösungsprozesses. *Zeitschr. Krist.* **38**, 656.
- Goldschmidt V., Wright. (1903) Über Atzfiguren, Lichtfiguren und Lösungskörper. *N. Jahrb. Miner.* **17**, 355.
- Goldschmidt V., Wright. (1904) Über Lösungskörper und Lösungs-Geschwindigkeiten. *N. Jahrb. Miner.* **18**, 335.
- Lu T.J., Ke J., Qiu Z.L. (2018) Surface dissolution features and contact twinning in natural diamonds. *J. Mineral. Geochem.* **195**, 145–153.
- Machado W.G., Moore M., Yacoot A. (1998) Twinning in Natural Diamond. II. Interpenetrant Cubes. *Journal Applied Crystallography*. **31**, 777–782.
- Senechal M.L. (1976) Geometry and Crystal Symmetry. *Neues Jahrbuch Mineralogie. Monatsh.* (11), 518–524.
- Spetsius Z.V., Taylor L.A. (2008) Diamonds of Siberia: Photographic Evidence for their Origin. Tranquility Base Press: Lenoir City, Tennessee, USA, 278 p.
- Sunagawa I. (1984) Growth of Crystals in Nature. In *Materials Science of the Earth's Interior*. Terrapub: Tokyo, Japan, 63–105.

MORPHOLOGICAL FEATURES AND GENESIS OF THE INTERPENETRATION TWINS OF CUBIC DIAMOND CRYSTALS

© 2025 A. D. Pavlushin

*Diamond and Precious Metal Geology Institute, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
Lenin Ave., 39, Yakutsk, 677000 Russia
e-mail: pavlushin@diamond.ysn.ru*

Received June 8, 2024; revised August 9, 2024; accepted September 11, 2024

The paper presents analysis of the crystal morphology of two similarly shaped interpenetration twins of cubic crystals: the Chinese Lantern diamond (Arkhangelsk diamond mining province, provided for this study by courtesy of the ALROSA company) and a diamond crystal from Brazil, which has been studied in much detail by A.E. Fersman. Comparison of data on these diamonds, which were obtained using original methodological techniques for interpreting morphological indications of crystal growth and dissolution, revealed a number of crystal morphological features of crystals characteristic of regular accretions of this type. In addition to tetragonal pits characteristic of the cuboids, ribbon-shaped, jagged, and drop-shaped relief features typical of surface dissolution, a new type of symmetrical sawtooth microrelief associated with etching of octahedral layers of cuboid growth was discovered on the diamond from the Arkhangelsk province. In accordance with the height and direction of the steps of the relief pattern, the development sequence of the aforementioned types of microrelief is determined according to the increase in the depth of dissolution and the degree of change in the curvature of the surface of the tetrahedron on twin cuboids. The genesis of the characteristic equatorial sharp ridge of octahedron faces encircling the twinning plane was revealed. It is demonstrated to have been formed in relation to an early stage of the systematic coalescence of fibrous diamond cuboids and to be a determining condition of its development, first as a interpenetration twin of flat-faced octahedral crystals. Crystal morphological similarities between indications of dissolution on curved tetrahedra from kimberlites of the Arkhangelsk pipes and placer sources in Brazil and the north of the Yakutian diamond-bearing province is discussed.

Keywords: chinese lantern diamond, twin germination, crystallomorphology, cuboid, microrelief of dissolution, rare forms of diamonds, tetrahedroid, typomorphism, spinel twinning law

СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ag_3Sn (ШОСАНБЕЦУИТ), ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ЭДС-МЕТОДОМ

© 2025 г. М. В. Воронин, Е. Г. Осадчий*

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

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

Поступила в редакцию 19.07.2024 г.

После доработки 29.08.2024 г.

Принята к публикации 17.09.2024 г.

В системе Ag-Sn впервые определены термодинамические свойства шосанбецуита (Ag_3Sn) в твердотельной гальванической ячейке: $(-)\text{Pt} | \text{Gr} | \text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5 | \text{Ag}_3\text{Sn}, \text{Sn} | \text{Gr} | \text{Pt} (+)$, в температурном диапазоне 327–427 К в вакууме. В результате анализа полученных данных рассчитаны стандартные (298.15 К, 10^5 Па) $\Delta_f G^0$, $\Delta_f H^0$ и S^0 , которые составили для Ag_3Sn : -21238 Дж·моль $^{-1}$, -18763 Дж·моль $^{-1}$ и 187.5 Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$ соответственно.

Ключевые слова: Ag-Sn , Ag_3Sn , ЭДС-метод, шосанбецуит

DOI: 10.31857/S0016752525020042, **EDN:** GPICEO

ВВЕДЕНИЕ

Станниды серебра (Ag_3Sn (ϵ) и Ag_4Sn (ζ)) исследуются как компонент припоев в системах, не содержащих свинца (Esaka et al., 2005; Kotadia et al., 2014; Cui et al., 2023; Hou et al., 2023), а также в качестве анодов литий-ионных батарей (Wachtler et al., 2002). В последнее десятилетие один из интерметаллидов (Ag_3Sn) в виде золотосодержащей разновидности в ассоциации со станнидами (AuSn_4 , AuSn_2 (румюит) и AuSn (юанцзянит)) и другими интерметаллидами золота (рис. 1) встречен в россыпях рек Ольховая 1-я (п-ов Камчатский Мыс, Восточная Камчатка, Россия) и Баимка (Западная Чукотка, Россия) (Сандмирова и др., 2013; Литвиненко, 2017). Позже был также обнаружен на реке Шосанбецу (г. Хаборо, пров. Румои, преф. Хоккайдо, Япония), в честь которой назван шосанбецуитом (Nishio-Hamane, Saito, 2021). В связи с этим знание фазовых отношений и термодинамической стабильности фаз в системе Ag-Sn необходимо для понимания процессов, протекающих с участием указанных соединений, выбора оптимальных условий применения, а также определения условий образования в природной обстановке.

В бинарной системе Ag-Sn (рис. 2) установлено два интерметаллида – Ag_3Sn (ϵ) и Ag_4Sn (ζ) (Karakaya, Thompson, 1987). Фаза Ag_3Sn кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $Pm\bar{3}n$, параметры ячейки (нм): $a = 0.59682$, $b = 0.47802$, $c = 0.5184$ (Fairhurst, Cohen, 1972)

и имеет стехиометрический состав (Ag_3Sn) со стороны олова. При температуре 221 °С и содержании серебра 3.8 ат. % (Karakaya, Thompson, 1987) в системе происходит эвтектическая кристаллизация ($L = \text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Sn}$).

В литературе присутствует обширная информация об исследовании термодинамических свойств в области расплава электрохимическими и калориметрическими методами (Karakaya, Thompson, 1987, с цитированной литературой), но в твердофазной области информация ограничена определением энтальпии (Kleppa, 1955; Flandorfer et al., 2007; Ipser et al., 2007), измерением высокотемпературной теплоемкости (Wallbrecht et al., 1981), а также данными, полученными из оптимизации термодинамических свойств системы Ag-Sn (Chevalier, 1988; Kattner, Boettinger, 1994; Xie, Qiao, 1996; Franke, Neuschütz, 2002). В литературе отсутствует информация по определению термодинамических свойств Ag_3Sn с использованием ЭДС-метода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и характеристика твердых фаз. Для электрохимических измерений синтезирована смесь фаз $\text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Sn}$ из элементов (92 ат. % Sn). Синтез был осуществлен методом плавления под вакуумом заданной смеси металлов Ag (99.95) и Sn (99.9999) в количестве 3 г в ампуле из кварцевого стекла в пламени кислородной горелки. Образец в виде капли обрабатывался для превращения в диск толщиной примерно 2 мм и диаметром 6 мм (система образца). Рентгенограмма полу-

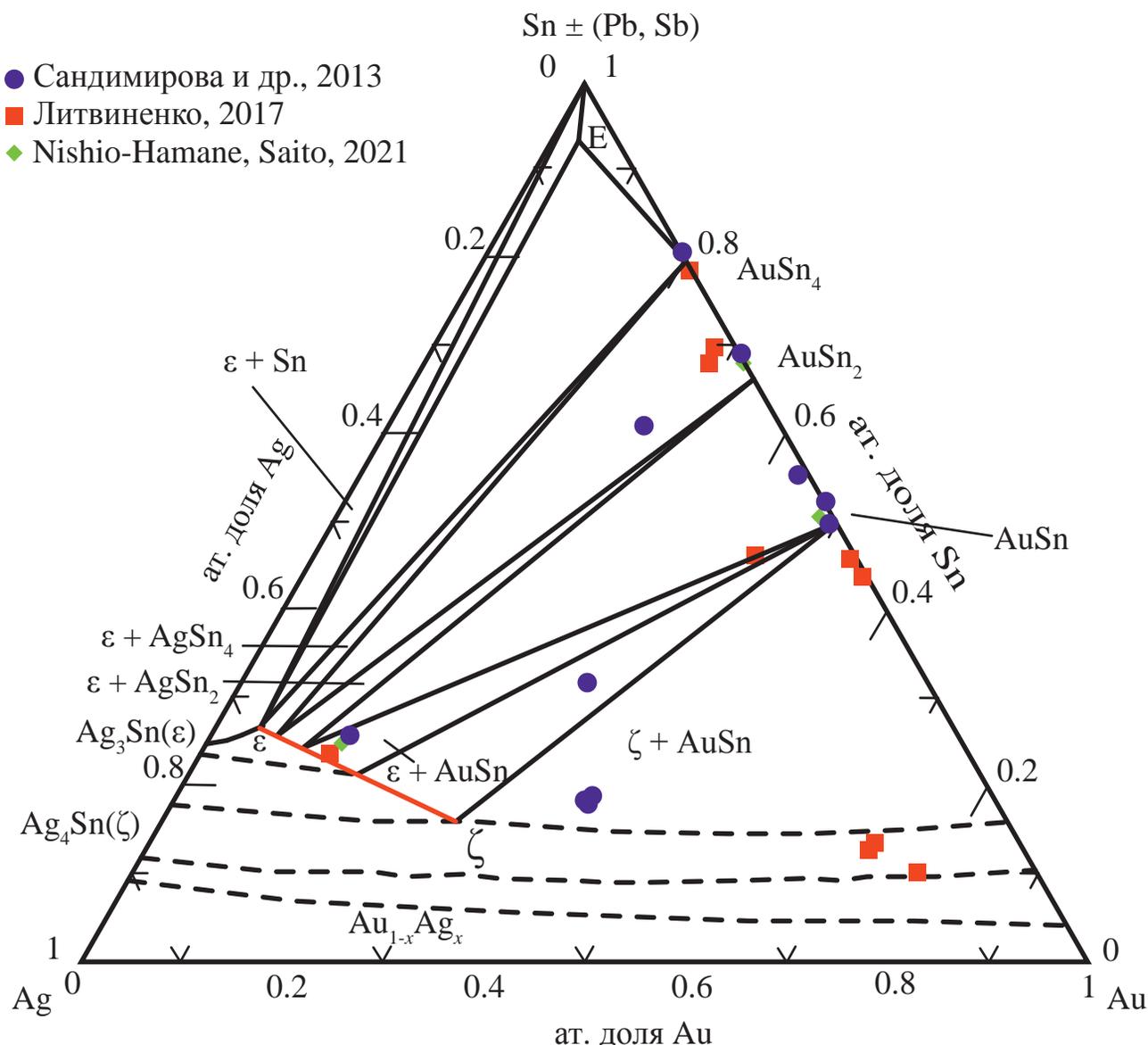


Рис. 1. Природные составы в системе Ag–Au–Sn(±Pb, Sb), в сравнении с экспериментальными данными в системе Ag–Au–Sn при 206 °С (Prince et al., 2006), E – тройная эвтектика.

ченного образца содержит две фазы, которые соответствуют картам PDF: 01-074-9567 для Ag₃Sn и 01-089-4898 для Sn.

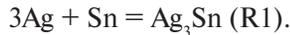
Изготовление электродов ЭДС ячейки. Система сравнения (электрод сравнения) изготавливалась из серебряного прутка и представляла собой таблетку диаметром 6 мм и высотой 2 мм. Процедура изготовления системы образца описана выше. Инертные графитовые электроды изготавливались из стержня прессованного спектрально чистого графита диаметром 6 мм и соединялись с платиновой проволокой диаметром 0.2 мм. В качестве твердого электролита использовался монокристаллический RbAg₄I₅, изготовленный в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (Черноголовка). Все плоские рабочие поверхности (электрические

контакты) электродов полировались до зеркального блеска. Принципиальная схема электрохимической ячейки приведена в работе (Воронин, Осадчий, 2011).

ЭДС измерения. Измерения проводились с помощью универсальной многоканальной компьютерной системы (Жданов и др., 2005). Каналы для измерения ЭДС имеют входное сопротивление не менее 10¹² Ом. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой (тип “К”). Точность измерения ЭДС и температуры составляла ±0.02 мВ и ±0.15 К соответственно. Опыты проводились методом “температурного титрования” (Osadchii, Eshmaeva, 2007), т.е. ожиданием установления постоянного (равновесного) значения ЭДС при заданной температуре. Определение равновесных значений ЭДС проводилось в режиме ступенчато-

го нагрева и охлаждения ячейки по методике, детально описанной в работе (Osadchii, Rappo, 2004).

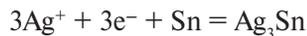
Фазовые реакции и гальванические ячейки. В бинарной системе Ag–Sn, в соответствии с фазовой диаграммой (рис. 2), была изучена виртуальная химическая реакция:



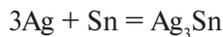
Для реакции образования Ag_3Sn из элементов электрохимический процесс записывается следующим образом:



левый электрод (система сравнения) (–)



правый электрод (система образца) (+)



суммарный потенциалообразующий процесс,

который совпадает с реакцией (R1) и реализован в полностью твердотельной гальванической ячейке:



где RbAg_4I_5 – Ag^+ -проводящий твердый электролит, Gr – графитовый электрод с платиновым (Pt) электрическим контактом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И РАСЧЕТЫ

ЭДС величины. Результаты измерения $E(T)$ зависимости в ячейке (A) представлены в табл. 1 и в виде линейного уравнения (1), при условии, что $\Delta_r C_p$ постоянно и равно нулю (рис. 3):

$$E(A), \text{ мВ} = (64.82 \pm 0.74) + (0.02868 \pm 1.91 \cdot 10^{-3}) \cdot T, \quad (1)$$

$$(327 < T/\text{K} < 427), R^2 = 0.9638, k = 36,$$

где k – количество экспериментальных точек, R^2 – коэффициент детерминации экспериментальных точек. По графику остатков на рис. 3 нет оснований для выбора уравнения более высокого порядка для описания $E(T)$ и соответственно $\Delta_r G(T)$. Здесь и далее стандартные ошибки приведены для 95 % ($t_{0.975; 36-2} = 2.032244$).

Расчет термодинамических величин. Энергия Гиббса, энтропия и энтальпия реакции вычислены с помощью основных уравнений термодинамики

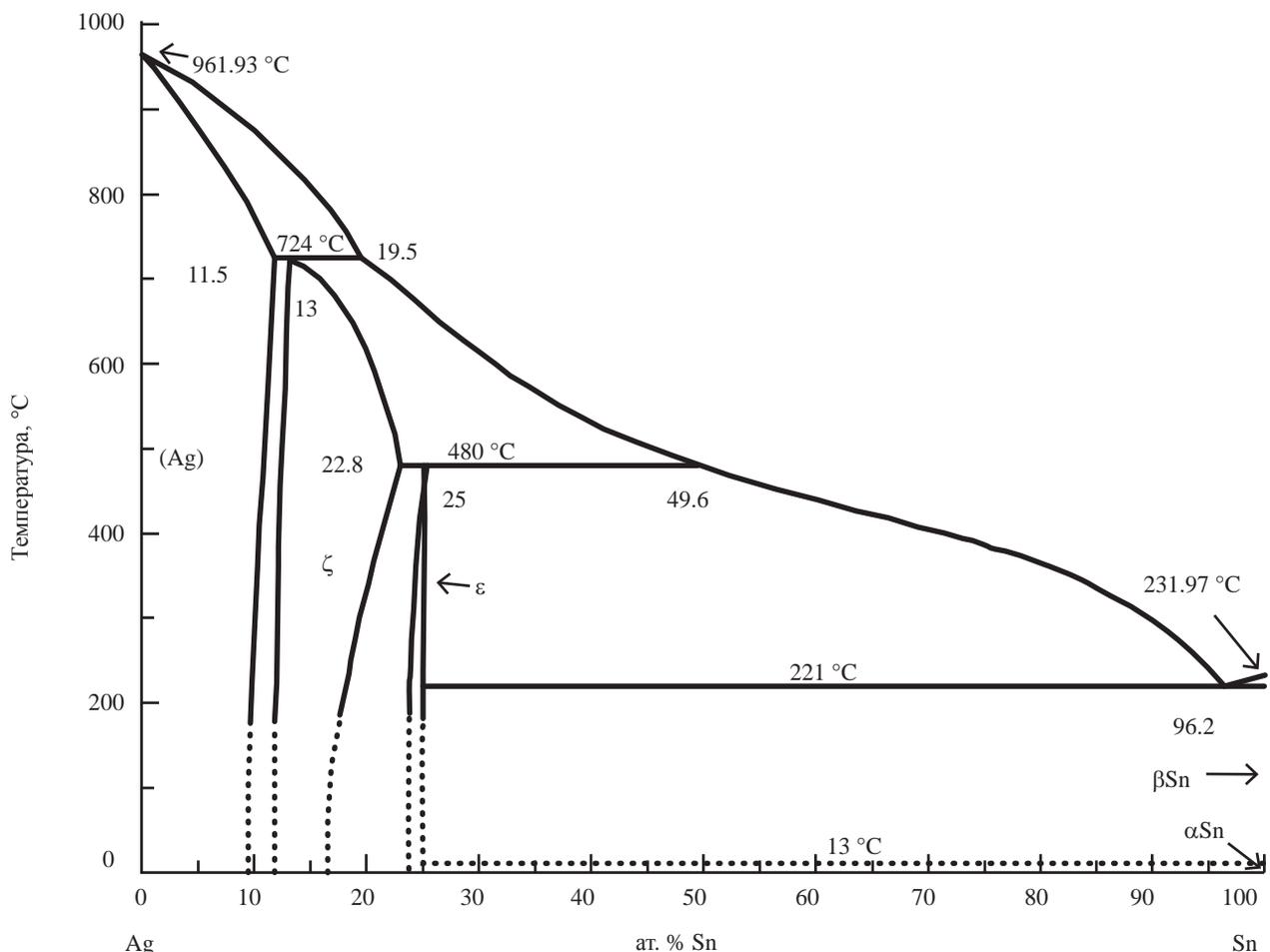


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Ag–Sn по данным (Karakaya, Thompson, 1987).

Таблица 1. Измеренные в ячейке (А) значения $E(T)$, ($\Delta E = E_{\text{изм.}} - E_{\text{расч.}}$)

| T , К | E , мВ | ΔE | T , К | E , мВ | ΔE |
|---------|----------|------------|---------|----------|------------|
| 410.85 | 76.42 | -0.19 | 348.15 | 74.71 | -0.10 |
| 400.18 | 76.32 | 0.01 | 337.68 | 74.61 | 0.10 |
| 389.57 | 76.13 | 0.13 | 327.41 | 74.45 | 0.23 |
| 379.08 | 75.81 | 0.11 | 332.58 | 74.28 | -0.09 |
| 368.75 | 75.50 | 0.09 | 342.80 | 74.40 | -0.26 |
| 373.85 | 75.65 | 0.10 | 353.34 | 74.69 | -0.27 |
| 384.28 | 75.96 | 0.11 | 363.68 | 75.05 | -0.21 |
| 394.79 | 76.31 | 0.16 | 373.89 | 75.41 | -0.14 |
| 405.40 | 76.58 | 0.12 | 384.20 | 75.75 | -0.10 |
| 416.22 | 76.75 | -0.02 | 394.77 | 76.10 | -0.05 |
| 426.93 | 76.84 | -0.24 | 405.47 | 76.46 | 0.00 |
| 421.53 | 76.68 | -0.24 | 416.16 | 76.80 | 0.03 |
| 410.88 | 76.67 | 0.05 | 426.83 | 76.75 | -0.32 |
| 400.14 | 76.32 | 0.01 | 421.49 | 77.05 | 0.13 |
| 389.60 | 76.17 | 0.17 | 410.83 | 76.77 | 0.16 |
| 379.14 | 75.78 | 0.08 | 400.21 | 76.45 | 0.14 |
| 368.70 | 75.37 | -0.03 | 389.53 | 76.12 | 0.12 |
| 358.54 | 74.92 | -0.19 | 379.07 | 75.81 | 0.11 |

из температурных зависимостей ЭДС (E , мВ) гальванической ячейки:

$$\Delta_r G \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{)} = -n\cdot F\cdot 10^{-3} E;$$

$$\Delta_r S \text{ (Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}\text{)} = n\cdot F\cdot 10^{-3}\cdot(dE/dT);$$

$$\Delta_r H \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{)} = -n\cdot F\cdot 10^{-3}\cdot[E - (dE/dT)\cdot T],$$

где $n = 3$ – количество электронов в реакции (R1), E – ЭДС в милливольтгах и $F = 96485.34$ Кл·моль⁻¹ – константа Фарадея.

С использованием вспомогательных данных по энтропиям серебра и олова произведен расчет стандартных термодинамических свойств станнида серебра. Полученные значения, а также вспомогательные и литературные данные приведены в табл. 2.

Средняя квадратичная ошибка уравнения регрессии $\Delta_r G^0(T)$ равна $\hat{\sigma} = 91$ Дж·моль⁻¹. Доверительный интервал $\Delta_r G^0(T)$ при 298.15 К составляет 51 Дж·моль⁻¹. Интервал прогнозирования $\Delta_r G^0(T)$ при 298.15 К равен 105 Дж·моль⁻¹. Таким образом,

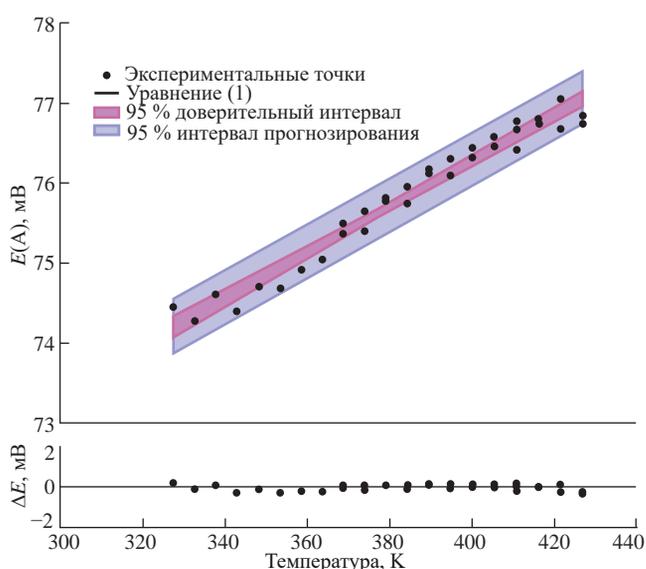


Рис. 3. Экспериментальные значения $E(T)$, полученные в ячейке (А). Внизу приведен график остатков.

Таблица 2. Стандартные (298.15 К, 10⁵ Па) термодинамические свойства Ag₃Sn, Ag и Sn

| Фаза | $\Delta_f G^\circ$ (Дж·моль ⁻¹) | S° (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹) | $\Delta_f H^\circ$ (Дж·моль ⁻¹) | Ссылка |
|------------------------|--|---|--|---------------------------|
| Ag | 0 | 42.677 | 0 | Barin, 1995 |
| Sn | 0 | 51.195 | 0 | «» |
| Ag ₃ Sn (ε) | -18983 | 184.1 | -17528 | Chevalier, 1988 |
| | -15772 | 193.5 | -11508 | Kattner, Boettinger, 1994 |
| | -25201 | 212.1 | -15394 | Xie, Qiao, 1996 |
| | -18544 | 190.1 | -15304 | Franke, Neuschütz, 2002 |
| | - | - | -17154 ± 1673 | Глушко, 1965–1982 |
| | - | - | -16800 ± 4000* | Flandorfer et al., 2007 |
| | - | - | -16720 ± 4000** | Ipser et al., 2007 |
| | -21238 ± 51 | 187.5 ± 0.6 | -18763 ± 214 | данная работа |

* Для состава Ag_{2,96}Sn_{1,04}. ** Для состава Ag_{2,976}Sn_{1,024}.

Таблица 3. Значения энергии Гиббса ($\Delta_f G^0(T)$, Дж·моль⁻¹) для Ag₃Sn в температурном диапазоне 300–500 К по данным разных авторов

| Ссылка | Температура, К | | | | |
|---------------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|
| | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 |
| Chevalier, 1988 | -18992 | -19236 | -19480 | -19724 | -19968 |
| Kattner, Boettinger, 1994 | -15798 | -16514 | -17229 | -17944 | -18659 |
| Xie, Qiao, 1996* | -25262 | -26906 | -28551 | -30196 | -31840 |
| Franke, Neuschütz, 2002 | -18566 | -19109 | -19653 | -20196 | -20740 |
| наши данные | -21253 | -21668 | -22083 | -22498 | -22913 |

* Рассчитано по уравнению $\Delta_f G^0(T)$ (Дж·моль⁻¹) = -15394 - 32.892T.

доверительный интервал предсказанного (экстраполированного) значения $\Delta_f G^0(298.15 \text{ К})$ почти в два раза меньше, чем средняя квадратичная ошибка уравнения регрессии. Электрохимические эксперименты – одни из самых точных способов определения термодинамических свойств простых соединений. Зачастую бóльшую ошибку при расчетах сложных реакций вносит использование вспомогательных величин – термодинамических свойств соединений, участвующих в исследуемой реакции. В этой работе расчет $\Delta_f G^0(T)$ Ag₃Sn не потребовал использования энергии Гиббса других соединений, потому доверительный интервал $\Delta_f G^0(T)$ соответствует доверительному интервалу энергии Гиббса реакции, $\Delta_f G^0(T)$, полученной только из электрохимического эксперимента.

ДИСКУССИЯ

Ранее значения термодинамических свойств для Ag₃Sn были получены косвенно из оптимизации фазовой диаграммы Ag–Sn, на основании многочисленных экспериментальных данных по фазовым отношениям в системе и термодинамическим данным, полученным в области существования расплава (Chevalier, 1988; Kattner, Boettinger, 1994; Xie, Qiao, 1996; Franke, Neuschütz, 2002). Данные для Ag₃Sn, как правило, в этих работах приводятся в виде уравнения температурной зависимости энергии Гиббса. Стоит отметить, что в указанных работах не всегда приводится температурный диапазон применимости уравнения, а также не всегда указывается, для какого стандартного состояния элементов приведены данные для энергии Гиббса, но, вероятно, стандартным состоянием серебра и олова является

кристаллическое при 298.15 К и 10^5 Па. Тогда указанными уравнениями можно пользоваться до температуры плавления олова (504 К).

Сравнение литературных данных с данными, полученными в этой работе, приведено в табл. 3 и на рис. 4. Можно отметить несколько завышенное значение энергии Гиббса, приведенное в работах (Chevalier, 1988; Kattner, Boettinger, 1994; Franke, Neuschütz, 2002) по сравнению с данными настоящей работы. В работе (Xie, Qiao, 1996) вероятнее всего допущена ошибка в приведенном уравнении температурной зависимости энергии Гиббса, т.к. в таком случае ниже 500 К значение становится положительным, а фаза метастабильной (т.е. является высокотемпературной), что находится в противоречии с непосредственными выводами как самой работы, так и данными других авторов. Исходя из вышеизложенного, в уравнении из указанной выше работы был заменен знак при свободном члене уравнения. Несмотря на это, данные (Xie, Qiao, 1996) значительно отличаются как от наших данных, так и от данных других авторов (табл. 3, рис. 4).

Значительные расхождения между значениями $\Delta_f G^0(T)$ для Ag_3Sn , полученными в результате оптимизации системы Ag–Sn, и из прямых ЭДС измерений в данной работе, говорят о необходимости проведения повторной оптимизации термодинамики системы Ag–Sn с учетом вновь полученных результатов.

Тот факт, что шосанбецуит обнаружен только в россыпях, оставляет открытым вопрос о формировании ассоциаций с его участием, т.е. образуется ли он в первичных рудах и гидротермально измененных породах или непосредственно в россыпях (Сандимирова и др., 2013). Вместе с тем новые данные позволяют оценить физико-химические условия, необходимые для образования шосанбецуита в эндогенных процессах.

Авторы благодарят научного редактора статьи О.Л. Кускова и двух анонимных рецензентов за полезные замечания.

Работа выполнена в рамках госзадания ИЭМ РАН (FMUF-2022-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Воронин М.В., Осадчий Е.Г. (2011) Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами. *Электрохимия*. **47**, 446–452.

Глушко В.П. (отв. ред.). (1965–1982) Термические константы веществ: Справочник в 10-и выпусках. М.: ВИНТИ, электронная версия (под руководством Иориш В.С. и Юнгман В.С.): <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>.

Жданов Н.Н., Осадчий Е.Г., Зотов А.В. (2005) Универсальная измерительная система для электрохимических измерений в гидротермальных и конденсированных средах. *Сборник материалов XV Российского*

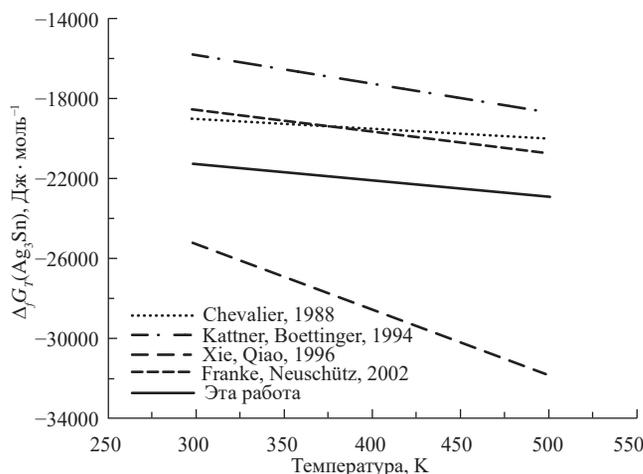


Рис. 4. Температурная зависимость энергии Гиббса Ag_3Sn по данным разных авторов.

Совещания по Экспериментальной Минералогии. Сыктывкар: Изд-во «Геопринт», 166–168.

Литвиненко И.С. (2017) Интерметаллиды золота из россыпи реки Баймка (Западная Чукотка). *Записки Российского минералогического общества*. **146**(5), 31–43.

Сандимирова Е. И., Сидоров Е. Г., Чубаров В. М., Ибрагимов Э. К., Антонов А. В. (2013) Самородные металлы и интерметаллиды в шлиховых ореолах реки Ольховая 1-я (Камчатский мыс, Восточная Камчатка). *Записки Российского минералогического общества*. **142**(6), 78–88.

Barin I. (1995) Thermochemical data of pure substances. Third Edition. Two Volumes: vol. 1 (Ag–Kr) and vol. II (La–Zr). VCH: New York, 1900 p.

Chevalier P.Y. (1988) A thermodynamic evaluation of the Ag–Sn system. *Thermochim. Acta*. **136**, 45–54.

Cui Y., Xian J.W., Zois A., Marquardt K., Yasuda H., Gourelay C.M. (2023) Nucleation and growth of Ag_3Sn in Sn–Ag and Sn–Ag–Cu solder alloys. *Acta Mater.* **249**, 118831.

Esaka H., Shinozuka K., Tamura M. (2005) Evolution of structure unidirectionally solidified Sn– Ag_3Sn eutectic alloy. *Mater. Trans.* **46**(5), 916–921.

Fairhurst C.W., Cohen J.B. (1972) The crystal structures of two compounds found in dental amalgam: Ag_2Hg_3 and Ag_3Sn . *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **28**(2), 371–378.

Flandorfer H., Saeed U., Luef C., Sabbar A., Ipser H. (2007) Interfaces in lead-free solder alloys: Enthalpy of formation of binary Ag–Sn, Cu–Sn and Ni–Sn intermetallic compounds. *Thermochim. Acta*. **459**(1–2), 34–39.

Franke P., Neuschütz D. (eds.). (2002) Ag–Sn (Silver–Tin). *Landolt–Börnstein – Group IV “Physical Chemistry”, Volume 19 “Thermodynamic Properties of Inorganic Materials”, Subvolume 19B1 “Binary Systems. Part I: Elements and Binary Systems from Ag–Al to Au–Tl”*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 4 p.

- Hou N., Xian J.W., Sugiyama A., Yasuda H., Gourlay C.M. (2023) Ag₃Sn morphology transitions during eutectic growth in Sn–Ag alloys. *Metall. Mater. Trans. A*. **54**(3), 909–927.
- Ipser H., Flandorfer H., Luef C., Schmetterer C., Saeed U. (2007) Thermodynamics and phase diagrams of lead-free solder materials. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **18**, 3–17.
- Karakaya I., Thompson W.T. (1987) The Ag–Sn (silver-tin) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. **8**(4), 340–347.
- Kattner U.R., Boettinger W.J. (1994) On the Sn–Bi–Ag ternary phase diagram. *J. Electron. Mater.* **23**, 603–610.
- Kleppa O.J. (1955) A calorimetric investigation of the system silver-tin at 450°C. *Acta Metall.* **3**(3), 255–259.
- Kotadia H.R., Howes P.D., Mannan S.H. (2014) A review: On the development of low melting temperature Pb-free solders. *Microelectron. Reliab.* **54**(6–7), 1253–1273.
- Nishio–Hamane D., Saito K. (2021) Au (Ag)–Sn–Sb–Pb minerals in association with placer gold from Rumoi province of Hokkaido, Japan: a description of two new minerals (rumoiite and shosanbetsuite). *J. Mineral. Petrol. Sci.* **116**(5), 263–271.
- Osadchii E.G., Echmaeva E.A. (2007) The system Ag–Au–Se: Phase relations below 405 K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell technique. *Am. Mineral.* **92**, 640–647.
- Osadchii E.G., Rappo O.A. (2004) Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag–Au–S system by means of a solid-state galvanic cell. *Am. Mineral.* **89**, 1405–1410.
- Prince A., Liang P., Tedenac J.-C., Lakiza S., Dobatkina T. (2006) Ag–Au–Sn (Silver-Gold-Tin). *Landolt-Börnstein – Group IV “Physical Chemistry”, Volume 11 “Ternary Alloy Systems – Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data critically evaluated by MSIT”, Subvolume 11B “Noble Metal Systems. Selected Systems from Ag–Al–Zn to Rh–Ru–Sc”*. Effenberg G., Ilyenko S. (eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 11 p.
- Wachtler M., Winter M., Besenhard J.O. (2002) Anodic materials for rechargeable Li-batteries. *J. Power Sources*. **105**, 151–160.
- Wallbrecht P.C., Blachnik R., Mills K.C. (1981) The heat capacity and enthalpy of some Hume-Rothery phases formed by copper, silver and gold. Part II. Cu+Ge, Cu+Sn, Ag+Sn, Au+Sn, Au+Pb systems. *Thermochim. Acta*. **46**(2), 167–174.
- Xie Y., Qiao Z. (1996) Thermodynamic reoptimization of the Ag–Sn system. *J. Phase Equilib.* **17**, 208–217.

STANDARD THERMODYNAMIC PROPERTIES OF Ag₃Sn (SHOSANBETSUITE): EMF Data

© 2025 M. V. Voronin, E. G. Osadchii*

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences,
Academica Osypynana ul., 4, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russian Federation*

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

Received July 19, 2024; revised August 29, 2024; accepted September 17, 2024

Thermodynamic properties of shosanbetsuite (Ag₃Sn) are first determined in the Ag–Sn system in a galvanic cell (–) Pt | Gr | Ag | RbAg₄I₅ | Ag₃Sn, Sn | Gr | Pt (+) within the temperature range of 327–427 K in vacuum. Analysis of the data makes it possible to calculate the standard (298.15 K, 10⁵ Pa) Δ_fG⁰, Δ_fH⁰, and S⁰ of Ag₃Sn: –21238, –18763 J mol^{–1}, and 187.5 J K^{–1} mol^{–1}, respectively.

Keywords: Ag–Sn, Ag₃Sn, EMF-method, shosanbetsuite

ОЦЕНКА ГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВЕННО-ГРУНТОВОГО ПОКРОВА ТЕХНОГЕННО ИЗМЕНЕННОЙ ТЕРРИТОРИИ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПИОНЕР (ВЕРХНЕЕ ПРИАМУРЬЕ)

© 2025 г. В. И. Радомская^{a, *}, Л. М. Павлова^a, Н. В. Моисеенко^a,
М. Ю. Ляпунов^{b, **}, Д. В. Юсупов^{c, ***}

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

^bФилиал ООО “Атлас Майнинг” в г. Благовещенске,
ул. Ленина, 140/1, Благовещенск, 675000 Россия

^cАмурский государственный университет,
Игнатьевское шоссе, 21, Благовещенск, 675027 Россия

*e-mail: radomskaya@ascnet.ru

**e-mail: mik.8133@gmail.com

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

Поступила в редакцию 11.07.2024 г.

После доработки 11.09.2024 г.

Принята к публикации 30.09.2024 г.

Приведены результаты геохимических исследований состояния почв и техногенных грунтов на территории обрабатываемого крупного золоторудного месторождения Пионер в Амурской области. С помощью коэффициентов обогащения для почвенно-грунтового покрова территории месторождения Пионер определены элементы-загрязнители: As, Sb, Mo, Bi, W, S, Cd, Pb. Методами математической статистики рассчитаны фоновые для антропогенно преобразованной территории содержания As, Sb, Bi, Mo, W, S, Cd, Pb, которые на момент отбора проб составили 63; 8.84; 0.69; 3.54; 4.19; 529; 0.11; 36.5 мг/кг соответственно. Превышение фоновых значений As, Sb, Bi, Mo, W, S обусловлено природными металлогеническими особенностями территории. Установлено, что источниками эмиссии металлов в окружающую среду являются объекты и сооружения горнопромышленного комплекса — карьеры, отвалы, участок кучного выщелачивания, золотоизвлекательная фабрика, хвостохранилища.

Ключевые слова: золотодобыча, почвы, грунты, загрязнение, элементный состав, коэффициент обогащения, индекс геоаккумуляции, геохимический фон

DOI: 10.31857/S0016752525020054, EDN: GPERKY

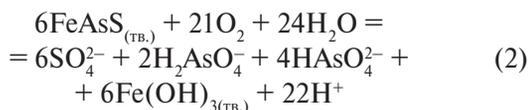
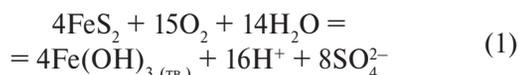
ВВЕДЕНИЕ

Появление тяжелых металлов (ТМ) в почвенном покрове обусловлено двумя основными факторами: геогенным и антропогенным. Геогенные ТМ — это элементы, унаследованные от материнских пород вследствие выветривания и эрозии горных пород и минералов, высвобожденные в результате разложения органического вещества, различных почвенных процессов или выбросов вулканов и процессов дегазации на поверхности земли. Концентрации ТМ в почвенном покрове месторождений могут существенно превышать средние значения для незагрязненных почв из-за аномальных концентраций элементов в подстилающих породах.

Антропогенные ТМ накапливаются в почве в результате производственной деятельности человека, в том числе за счет горнодобывающей промышленности. Разработка месторождений полезных ископаемых сопровождается значительными преобразованиями не только естественной ландшафтной обстановки района добычи (изменение рельефа местности и параметров поверхностного стока, ухудшение мерзлотных условий), но и нарушениями состояния и свойств грунтов, почвенного слоя, что приводит к проникновению химических элементов в растительный покров, поверхностные и подземные водотоки (Радомская и др., 2016; Радомская и др., 2016а; Радомская и др., 2019; Павлова, 2022; Okereafor et al., 2020; Radomskaya et al.,

2021; Pavlova et al., 2022). Согласно современным данным (Куликова, 2013) объем готовой продукции в горнодобывающем производстве составляет не более 10 %, остальное количество минерального вещества складывается в виде отходов, которые содержат элементы, такие как As, Sn, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni и Zn, представляющие опасность не только для экосистем, но и для человека (Chopard et al., 2019; Okerefor et al., 2020).

Освоение золоторудных месторождений, помимо всего прочего, влечет за собой образование кислых сульфатных растворов за счет выветривания ассоциированных с золотом сульфидных минералов (пирит, арсенопирит) в отвальных породах и дренирования их атмосферными осадками. Образующиеся кислые водные потоки увеличивают миграционную способность высвобождающихся токсичных элементов, которые, попадая в поверхностные и подземные водоотки, распространяются далеко за пределы источника их появления (отвалы, хвостохранилища). Токсичные продукты трансформации сульфидов, например, при окислении пирита (реакция 1) и арсенопирита (реакция 2) — сульфаты, арсенаты, арсениты, немедленно попадают в компоненты наземных экосистем (Плюснин, Гунин, 2001), наиболее уязвимой среди которых является почва:



В то же время, как показывает анализ научной литературы, на территориях месторождений всеобъемлющие почвенные геохимические изыскания проводятся преимущественно на предпроектном этапе и периодически — узконаправленные в целях мониторинга воздействия горных работ на окружающую среду (Абатурова и др., 2022; Chopard et al., 2019). Актуальность таких работ в горнопромышленных ландшафтах золоторудных месторождений определяется визуализацией ореолов распределения химических элементов в почвенно-грунтовом покрове, что позволяет оценить степень влияния горных работ, конкретизировать зоны с высоким уровнем загрязнения, рассчитать потенциальные риски для окружающих экосистем, разработать стратегии для минимизации негативных последствий распространения ТМ и восстановления качества почвы.

Золоторудное месторождение Пионер, расположенное в Амурской области, является одним из значимых объектов добычи золота в РФ (Степанов,

2019). Геохимия данного месторождения с целью определения золотосодержащих минералов, их источников, понимания процессов минералообразования, поиска новых залежей золота; структура месторождения и технологии обработки руды — для задач горнопромышленной геологии, достаточно глубоко изучались многими исследователями (Константинов, 2010; Алексеев и др., 2013; Власов, Курник, 2013; Степанов, Мельников, 2016а; Степанов, 2019а; Остапенко, Нерода, 2023), тогда как вопросам экологической геохимии месторождения посвящено не так много работ (Ляпунов, 2014; Зеньков и др., 2022). Важным относительным показателем, позволяющим дифференцировать источники ТМ — природного они происхождения, либо обусловлены антропогенной деятельностью, является определение геохимического фона локальной горнопромышленной территории (Mazurek et al., 2019); а расчет различных геохимических индексов помогает оценить характер и степень воздействия антропогенной составляющей на почвенный покров техногенно преобразованной территории.

Целью данного исследования явилась оценка химического состава почвенно-грунтового покрова на территории горноперерабатывающего предприятия АО «Покровский рудник» (месторождение Пионер, Амурская область) — крупнейшего золотодобывающего предприятия в России, с применением геохимического подхода и статистических методов анализа.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Физико-географическая характеристика района.

Золоторудное месторождение Пионер располагается в Амурской области, на границе Магдагачинского и Зейского районов в бассейне р. Улунги. Территория расположена в пределах Амуро-Зейской возвышенной равнины, имеющей холмисто-увалистый рельеф с выравненными водоразделами, широкими и заболоченными долинами со слабым стоком поверхностных вод (Природа..., 1959). Исследуемая площадь входит в южную область распространения многолетней мерзлоты и характеризуется развитием островной мерзлоты, которая проявляется в пойме р. Улунги и на склонах водоразделов. Верхняя граница многолетней мерзлоты фиксируется на глубине 1–3 м, а на заболоченных участках 0,7–1 м.

Климат территории формируется под воздействием как океанических, так и континентальных факторов. Континентальность проявляется большими годовыми и суточными амплитудами температур воздуха, муссонность — почти исключительно северо-западными ветрами зимой и резким преобладанием летних осадков. Характеристика воздушного бассейна приводится по данным ближайшей метеорологической станции

Тыгда. Циркуляция воздушных масс обусловлена влиянием Азиатского континента и Тихого океана и характеризуется хорошо выраженной периодичностью. В зимний период преобладают западные и северо-западные ветра; летом ветер в основном восточного направления. Температура воздуха характеризуется резко выраженным различием зимних и летних значений; среднегодовые температуры воздуха равны -2.0 °С. Самый холодный месяц – январь. В период с 2015–2023 гг. среднемесячная температура воздуха в январе составила -23.5 °С; абсолютный минимум -48.6 °С наблюдался в 2023 г. Среднемесячная температура июля $+20.5$ °С; максимальная $+35.6$ °С. Положительные среднесуточные температуры воздуха держатся 180 дней. Среднегодовая влажность воздуха – 65 %. В весенние месяцы влажность воздуха падает, достигая 53–57 %, в июле-августе возрастает до 76 %. Распределение осадков по временам года неравномерное, основное их количество выпадает в теплый период; сумма осадков за год – около 400 мм (Зимовец, 1967; Напрасников и др., 1983).

На исследуемой территории под листовечно-березовым лесом распространены зональные буро-таежные почвы или буроземы грубогумусовые по классификации ЕГРПП (Единый..., 2019), Umbrisols – по классификации WRB 2022 г. (IUSS..., 2022), а болотные почвы (торфяные, торфяно-глеевые, торфянисто-глеевые), по классификации ЕГРПП глееземы торфянистые и торфяно-болотные, по классификации WRB 2022 г. – Histic Gleysols, приурочены к долинам рек, водораздельным плато, падам.

Подстилающими породами для этих почв являются современные аллювиальные отложения, делювиальные глины и суглинки. Для буро-таежных почв характерна слабая дифференцированность профиля, невысокая мощность гумусового горизонта при значительном содержании гумуса, кислая среда верхних горизонтов, среднесуглинистый механический состав. Болотные почвы характеризуются наличием значительного торфянистого горизонта, признаками оглеения иллювиального горизонта, имеют кислую реакцию по всему профилю, небольшое содержание фосфора и калия (Терентьев, 1969; Иванов, 1976).

К отработке золоторудного месторождения Пионер горноперерабатывающее предприятие АО “Покровский рудник” приступило в 2004 г. Перед промышленной разработкой месторождения были проведены инженерно-экологические изыскания почвенного покрова (горизонт А и Б), которые показали высокую степень загрязнения по суммарному показателю загрязнения (Zc). Наибольший вклад в Zc внесли As, Bi, P, K, Sb, W, Cd, Mo, R, что свидетельствовало о природной геохимической аномалии территории.

Первоначально добыча и переработка золота велась открытым способом, а с 2008 г. – по схеме: добыча руды – дробление – дезинтеграция – кучное выщелачивание – сорбционное цианирование – регенерация насыщенной смолы – электролиз. К настоящему времени на территории месторождения сформировался техногенный ландшафт, представленный объектами и инфраструктурой горнодобывающего комплекса: эксплуатируемыми и законсервированными карьерами, нерекультивированными и рекультивированными отвалами горных пород, ранними отработками россыпей старательскими артелями, складами балансовой и забалансовой руды, участком кучного выщелачивания, золотоизвлекательной фабрикой, технологическими емкостями хвостохранилищ, прудами-накопителями, вахтовым поселком, полигоном твердых коммунальных отходов, электроподстанцией, котельной, и измененным почвенно-грунтовым покровом. Техногенно преобразованный почвенный покров в основном представлен смесью дресвяно-щебнистого грунта с суглинистым заполнителем, природные почвы присутствуют локально по периферии обрабатываемого месторождения.

Геологическая характеристика. Месторождение Пионер входит в состав Северо-Буреинской металлогенической зоны Приамурской золотоносной провинции Тихоокеанского рудного пояса (Степанов, 2000; Константинов, 2006). Его геологическое строение, минеральный состав горных пород детально описаны ранее (Власов, Курник, 2013; Соколов и др., 2016; Степанов, Мельников, 2016; Радомский, Радомская, 2022), что позволяет ограничиться общими сведениями. Схема геологического строения месторождения Пионер представлена на рис. 1. Месторождение локализовано на контакте гранитоидов раннемелового возраста (Ольгинский массив) и осадочных пород песчано-алевролитового состава позднеюрского возраста (аякская свита).

В пределах территории рудных зон развиты раннемеловые дайки и малые тела андезитов и диорит-порфиритов буриндинского комплекса (Степанов, Мельников, 2016). Месторождение контролируется системой разломов северо-восточного и северо-западного простирания. Рудные зоны представлены главным образом штокверками прожилково-сетчатого окварцевания по всем разновидностям пород с вкрапленной и прожилковой золото-полисульфидной минерализацией. Разведано и выделено девять рудных зон: Бахмут, Промежуточная, Южная, Андреевская, Николаевская, Восточная, Западная, Сосновая и Звездочка. Вмещающие породы обычно преобразованы в серицит-кварцевые и хлорит-серицит-кварцевые метасоматиты.

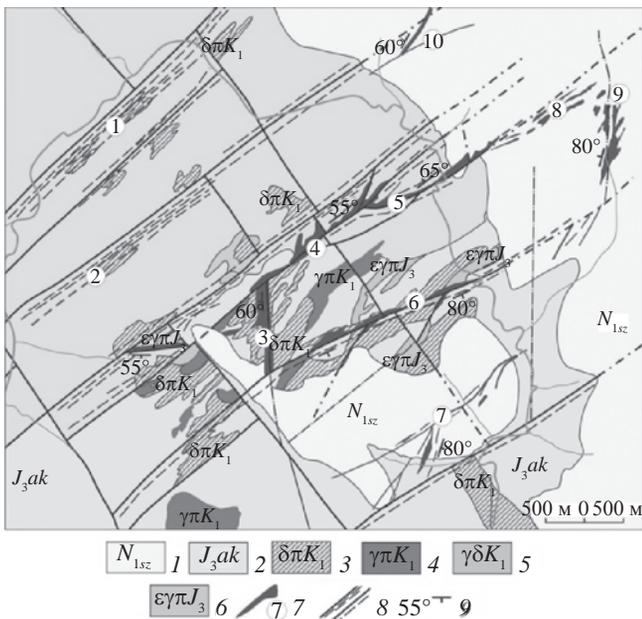


Рис. 1. Схема геологического строения золоторудного месторождения Пионер (по Власов, Курник, 2013). 1 – неогеновые озерно-аллювиальные пески, глины; 2 – верхнеюрские песчаники, алевролиты; 3–5 – раннемеловые породы: 3 – диорит-порфиры, андезиты, 4 – гранит-порфиры, 5 – диориты, гранодиориты; 6 – позднеюрские крупнопорфировые гранит-порфиры; 7 – рудные штокверковые зоны (1 – Звездочка, 2 – Западная, 3 – Южная, 4 – Промежуточная, 5 – Бахмут, 6 – Андреевская, 7 – Николаевская, 8 – Бахмут – Северо-восточная, 9 – Эрозионная, 10 – Отвальная); 8 – разломы и зоны трещиноватости; 9 – элементы залегания рудных зон.

Окисленные породы в рудных зонах развиты широко, их мощность в среднем составляет 10 м на западном фланге и доходит до 220 м на восточном. Руды из зоны окисления представляют собой глинистые образования с сохранившимся кварцем, по которому развиваются окислы и гидроокислы железа. Кроме кварца, лимонита, гематита и гидрогетита в окисленных разностях присутствуют марказит, пиролюзит, халькозин, скородит, ярозит и лепидокрокит, которые замещают сульфиды. Среднее содержание золота составляет 0.4–2.0 г/т, но среди бедных руд встречаются и обогащенные участки с содержанием золота более 4.0 г/т, а в отдельных пробах его величина достигает 1500 г/т и до 1030 г/т серебра (Власов и др., 2012). Подсчитанные запасы золота оцениваются более чем в 100 т.

Методы анализа. Отбор проб. Отбор проб почв и грунтов проводили с фиксацией географических координат GPS-навигатором (рис. 2). Опробование проводили на глубину до 10 см в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-2017. Было отобрано 32 пробы почвы и грунтов массой до 1 кг. Площадки отбо-

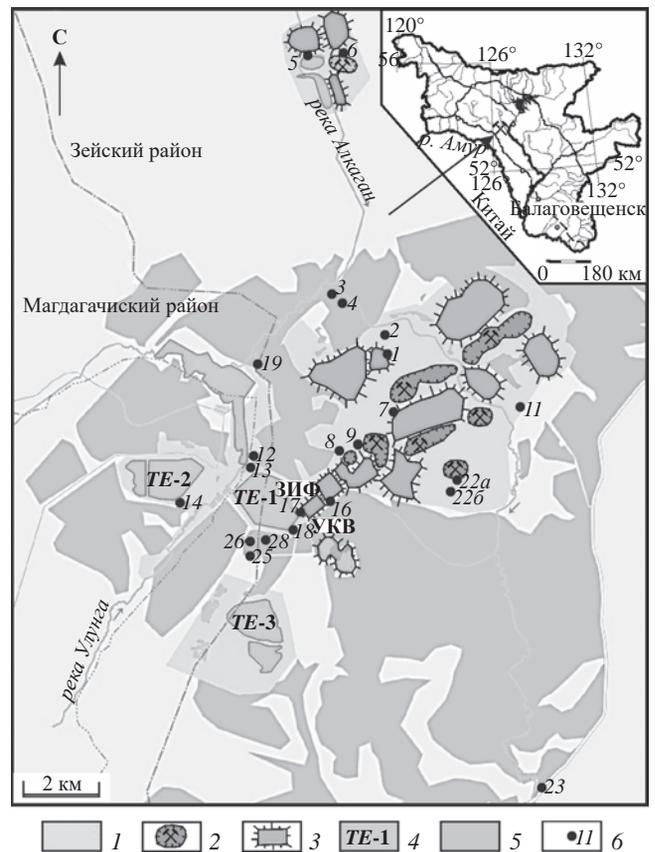


Рис. 2. Картограмма исследуемого района обработки золоторудного месторождения Пионер (1 – промышленные площадки; 2 – карьеры; 3 – рекультивированные отвалы, склады балансовой и забалансовой руды; 4 – технологические емкости хвостохранилищ, пруды накопители; 5 – смешанный лес; 6 – точки отбора проб почвы, грунтов и их номера; ЗИФ – золотоизвлекательная фабрика; УКВ – участок кучного выщелачивания).

ра проб почв и грунтов располагались в местах природного ландшафта (точки 1, 4, 7г, 8, 14, 18, 22а, 23, 24, 25, 26, 28) и на участках влияния потенциальных источников эмиссии химических элементов: в районе отвалов пустой породы (1а, 2, 2а, 7а, 7б); карьеров (5, 6, 6а, 9, 22б, 22в, 22г/1, 22г/2); участка кучного выщелачивания (16, 17); хвостохранилища (12), водохранилища (13), в районе отвалов давней россыпной золотодобычи (3, 11, 19) (рис. 2).

Кроме того, было отобрано 92 пробы осадочных, магматических и метасоматических пород из рудных зон (Южная, Промежуточная, Бахмут, Андреевская и Николаевская) месторождения Пионер. Камеральная обработка проб включала сушку при комнатной температуре, ситование, удаление крупной фракции (+1 мм), истирание фракции –1 мм для последующих анализов.

Химико-аналитические исследования. Определение элементного состава образцов проводили

атомно-эмиссионным (*iCAP-6500, Thermo Scientific, США*) и масс-спектральным (*X-7, Thermo Elemental, США*) методами в ИПТМ РАН (г. Черноголовка).

Определение физико-химических характеристик почв и почвогрунтов, таких как рН водной и солевой вытяжек, содержание неорганического углерода, общей и сульфатной серы, проводили в ЦКП “Амурский центр минералого-геохимических исследований” ИГиП ДВО РАН. Содержание сульфидной серы рассчитывали по разнице между общей серой и сульфатной (Сера, 1986). Содержание неорганического углерода измеряли с помощью анализатора *TOC-ICPN* с модулем *SSM-5000A (Shimadzu, Япония)*.

Определение гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава грунтов проводили по ГОСТ 12536-2014 (ГОСТ 12536-2014, 2015).

Шлиховой анализ образцов горных пород выполняли в ИГиП ДВО РАН. Раздробленные породы отмучивали в воде для отделения легкой фракции и получения шлиха, который делили на три фракции: магнитную, электромагнитную и немагнитную. Определение минералов осуществляли с помощью стереомикроскопа *МБС-10М (ЛЗОС, РФ)*. Глинистые минералы данным методом не определяли.

Определение локального фона статистическим методом. Определение локального геохимического фона для выделенных элементов было проведено с использованием квантиль-квантильных (*Q–Q*) графиков. Эти графики применялись для проверки данных на соответствие нормальному распределению. Образцы с нормальным распределением должны группироваться вдоль диагональной прямой. Часто распределение микроэлементов подчиняется логарифмически нормальному распределению (Reimann, Garrett, 2005; Reimann et al., 2005; Yusupov et al., 2020), но если исходные данные не соответствовали нормальному распределению, то значения концентраций логарифмировали по основанию 10. На *Q–Q*-графиках для логарифмически преобразованных концентраций удалялись выбросы в правом верхнем (высокие значения) и в нижнем левом (низкие значения) углах. Исключение выбросов в крайних точках преобразованных данных проводили до тех пор, пока точки кривой распределения не приблизились максимально близко к прямой линии. Полученные таким образом геохимические данные, отвечающие логнормальному распределению, были сгруппированы в пять классов для определения фона и аномалий, пороги которых были рассчитаны на основе геометрического среднего ($X_{\text{геом}}$) и его отклонения (d) (Miesch, 1967; Papastergios et al., 2011). Отрицательная аномалия ($-C_A$), обусловленная выветриванием пород, соответствует значению $< X_{\text{геом}}/d$. Фоновые значения определя-

ются в интервале $X_{\text{геом}}/d - X_{\text{геом}} \cdot d$. Величина фона равна $X_{\text{геом}}$. Положительная низко контрастная аномалия ($+C_{A1}$) находится в интервале $X_{\text{геом}} \cdot d - X_{\text{геом}} \cdot d^2$. Положительная средне-контрастная аномалия ($+C_{A2}$) находится в интервале $X_{\text{геом}} \cdot d^2 - X_{\text{геом}} \cdot d^3$. Высоко контрастная аномалия ($+C_{A3}$) соответствует показателю $> X_{\text{геом}} \cdot d^3$.

Геохимические индексы. Геохимические индексы, такие как коэффициенты обогащения (EF), индексы геоаккумуляции (Igeo), коэффициент концентрации (K_c), коэффициент токсической опасности загрязнения почвы (K_o), суммарный показатель загрязнения (Zc) применяют для определения концентраций элементов, представляющих экологическую опасность.

Коэффициент обогащения является эффективным инструментом для выделения элементов, которыми были обогащены почва и горная порода. Коэффициент обогащения рассчитывали по формуле:

$$EF = (C_i/C_{Al})_{\text{образец}} / (C_i/C_{Al})_{\text{кора}}, \quad (3)$$

где C_i образец – содержание i элемента в почвенно-грунтовой покрове; C_{Al} образец – содержание Al в почвенно-грунтовой покрове; C_i кора – содержание i элемента в верхней континентальной коре по (Rudnick, Gao, 2014) (далее в тексте и таблицах “кларк”); C_{Al} кора – содержание Al в верхней континентальной коре; содержание элементов в мг/кг.

Коэффициенты EF элементов рассчитываются по отношению к наименее подвижному элементу, который естественным образом присутствует в почвах. К ним относят Al, Sc, Zr и Ti. Наш выбор наиболее стабильного элемента в расчетах EF основывался на коэффициенте вариации (V). Мы использовали Al как элемент, имеющий минимальное значение V. Существует градация по величине показателя коэффициента обогащения природного объекта: значение $EF < 2$ принимают за минимальное обогащение, значение от 2 до 5 – умеренное обогащение; от 5 до 20 – значительное обогащение, от 20 до 40 – очень высокое обогащение, $EF > 40$ считают за чрезвычайно высокое обогащение.

Индекс геоаккумуляции используется для оценки загрязнения почв и рассчитывается по уравнению:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \frac{C_i}{1.5C_{\phi}}, \quad (4)$$

где C_i – концентрация элемента, C_{ϕ} – геохимическое фоновое значение, константа 1.5 – поправочный коэффициент, компенсирующий естественные колебания содержания данного элемента при минимизации антропогенного воздействия (Müller, 1969). Шкала индекса геоаккумуляции состоит из семи классов, заданных следующим

образом: 0 – практически нет загрязнения ($I_{geo} \leq 0$); 1 – почвы от незагрязненных до умеренно загрязненных ($I_{geo} = 0-1$); 2 – умеренное загрязнение ($I_{geo} = 1-2$); 3 – загрязнение от умеренного до сильного ($I_{geo} = 2-3$); 4 – сильное загрязнение ($I_{geo} = 3-4$); 5 – от сильного до крайнего загрязнения ($I_{geo} = 4-5$) и 6 – включает в себя все значения I_{geo} выше значений класса 5.

Рассчитывали коэффициент токсической опасности загрязнения почвы (K_o) согласно формуле:

$$K_o = C_i / \text{ПДК}_i, \quad (5)$$

где C_i – содержание загрязняющего элемента, ПДК_i – ПДК данного загрязняющего элемента. Опасность загрязнения тем выше, чем больше фактическое содержание компонентов загрязнения почвы превышает ПДК, т.е. опасность загрязнения тем выше, чем больше K_o превышает единицу (МУ 2.1.7.730-99, 1999).

Рассчитывали коэффициент концентрации (СанПиН 1.2.3685-21) K_c как отношение содержания определяемого элемента в почве (C_i) в мг/кг к фоновому (C_{fi}). В качестве фоновых содержаний использовали значения локального фона, рассчитанных в данной работе:

$$K_c = C_i / C_{fi}. \quad (6)$$

Оценка уровня химического загрязнения почв как индикатора неблагоприятного воздействия на здоровье населения проводится по суммарному показателю загрязнения (Z_c) (СанПиН 1.2.3685-21). Суммарный показатель загрязнения равен сумме коэффициентов концентрации химических элементов-загрязнителей и выражается формулой:

$$Z_c = \sum(K_{ci} + \dots + K_{cn}) - (n-1), \quad (7)$$

где n – число определяемых суммируемых вещества; K_{ci} – коэффициент концентрации i -го компонента загрязнения.

При величинах $Z_c < 16$ загрязнение почв считается допустимым, при этом содержания элементов 1, 2 и 3 класса опасности не должны превышать ПДК; умеренно опасное загрязнение соотносится с диапазоном значений 16–32; Z_c от 32 до 128 свидетельствует об опасном уровне загрязнения. При этом содержание в почве элементов 1, 2 класса опасности не должно превышать K_{max} (максимальное значение допустимого уровня содержания элемента по одному из четырех показателей вредности). При $Z_c > 128$ загрязнение почв является чрезвычайно опасным и содержание в почве элементов 1, 2 классов опасности при этом больше K_{max} .

Допустимые уровни содержания элементов по показателям вредности приведены в МУ 2.1.7.730-99 (МУ 2.1.7.730-99, 1999). Максимальный уровень показателей вредности для Sb составлял 50 мг/кг

(общесанитарный K4); для As – 15 мг/кг (миграционно-водный K2); для Pb – 260 мг/кг (миграционно-водный K2); для остальных элементов лимитирующие показатели вредности не разработаны.

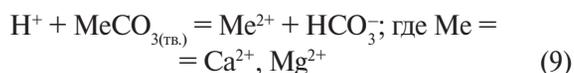
Оценка подвижности потенциально токсичных элементов. Для прогнозной оценки степени подвижности токсичных элементов в почвогрунтах при воздействии сезонных потоков (дождевых и снеготалых вод) (Hageman et al., 2015; Dold, 2017; Radomskaaya et al., 2021) были рассчитаны кислотопродуцирующие (КП) и кислотонейтрализующие (НП) потенциалы почвогрунтов (Еделев, 2009; Алексеев и др., 2011; Еделев, 2013; Paktunc, 1999). КП соответствует величине, которая равна максимальному количеству кислоты, получающейся в результате окисления сульфидов, реакции 1–2 (Sobek et al., 1978). Величину КП определяли по содержанию серы в сульфидах. Единицей измерения КП является количество CaCO_3 (в кг/т), необходимое для нейтрализации кислоты по формуле (Еделев, 2013):

$$\text{КП} = 10 \times \eta(S_{\text{сульфид}}) \times \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(S)} \approx \quad (8)$$

$$\approx 10 \times \eta(S_{\text{сульфид}}) \times \frac{100}{32} = \eta(S_{\text{сульфид}}) \times 31.25,$$

где 10 – коэффициент пересчета кг/т в мас. %; $\eta(S_{\text{сульфид}})$ – содержание сульфидной серы в веществе, мас. %; $M(\text{CaCO}_3)$ и $M(S)$ – молярные массы CaCO_3 (100 г/моль) и S (32 г/моль). Показатель КП часто применяется при экспериментах и исследованиях (Skousen et al., 2002; Гаськова, Бортникова, 2007; Еделев, 2013).

НП используют как оценку способности материала нейтрализовать кислые стоки (Sobek et al., 1978; Skousen et al., 2002) и рассчитывают по уравнению (9):



Основные минералы, нейтрализующие кислоту, – карбонаты, среди которых наиболее эффективным, способным результативно нейтрализовать кислые воды, является кальцит (Соломин, Крайнов, 1994). Потенциал нейтрализации НП (кг CaCO_3 /т) рассчитывали с использованием общего неорганического углерода: НП (кг CaCO_3 /т) = $83.33 \times C_{\text{неорг.}}$ % (Plante et al., 2012). Интерпретацию полученных данных проводили по соотношению потенциалов (нейтрализации и кислотопродуцирующего).

Статистический анализ. Обработку данных осуществляли с использованием программы *Statistica 10*. Количество элементов для статистических

вычислений было сокращено до меньшего числа, до 42, за счет удаления элементов, для которых 50 % значений и больше было ниже предела обнаружения. Редкоземельные элементы от La до Lu представлены в виде их суммы ($\Sigma P3Э$). Если содержание элемента было ниже предела обнаружения, применяли значение, равное половине предела обнаружения (Головин и др., 2002). Вычисляли медианное, среднеарифметическое и среднегеометрическое содержания, стандартное отклонение, коэффициенты эксцесса, асимметрии и вариации; проводили кластерный анализ, строили диаграммы размаха и квантиль–квантильные (Q–Q) графики. Графические построения картосхем выполняли в программе *Surfer* и *CorelDRAW*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный и минеральный состав горных пород золоторудного месторождения Пионер. Данные по содержанию элементов в породах и рудах месторождения, а также в верхней континентальной коре приведены в табл. 1. Анализ полученных результатов показывает, что рудоносные породы незначительно обогащены Li, Cu, Zn, Mo, Cd, Cs, W, Tl, Pb, Rb, Bi, а средние валовые содержания превышают кларковые в 1.5–6 раз. Наблюдается существенное обогащение пород Sb, As и S (по медиане в 88, 16.5 и 16.1 раз соответственно); минимально–максимальные содержания Sb в породах месторождения варьируют от 3.20 мг/кг до 50461 мг/кг, As – от 7.30 мг/кг до 22436 мг/кг.

Сурьма входит в состав сульфосолей свинца, блеклых руд, антимонита, мышьяк – в состав арсенопирита. Минералогический анализ показал (табл. 2), что основными жильными минералами руд являются кварц, полевые шпаты и карбонаты, а рудными – самородное золото, антимонит, арсенопирит, сфалерит, пирит, магнетит, молибденит, а такие минералы, как лейкоксен, гранат, эпидот, ильменит, гематит, мартит, лимонит, оксиды и гидроксиды Fe, сфен, циркон и апатит, встречаются в единичных зернах. Количество сульфидов относительно небольшое: пирит иногда покрыт пленками гидроксидов железа. Полевой шпат и кварц достаточно часто встречаются с включениями магнетита, пирита и частично карбонатизированы. Обломки пород представлены сростками кварца, биотита, серицита, полевого шпата, амфибола и кальцита в разных соотношениях.

Разработка месторождений вызывает изменения в составе почвы как в результате разрушительных процессов, так и от поступления дополнительных элементов. Это может быть связано с выветриванием минералов горных пород, а также с загрязнением от отходов горного производства. Вследствие этого, на основании данных по элементному составу рудоносных

пород месторождения Пионер были выявлены 14 элементов (S, As, Sb, Mo, W, Cd, Pb, Bi, Li, Cu, Zn, Cs, Tl, Rb), уровень загрязнения почв которыми необходимо контролировать, так как существует вероятность антропогенного привноса данных элементов в почвенный покров в результате производственной деятельности.

Элементный состав почв и грунтов территории месторождения. Почвенно-грунтовый покров территории месторождения представлен преимущественно супесчано-суглинистым механическим составом. Содержание физического песка (фракция > 0.01 мм) в техногенных грунтах варьирует в пределах 89–91 %; в образцах почв – 77–89 %. Медианное значение pH солевой вытяжки почв и грунтов составило 4.33 (сильнокислые), изменяясь от сильнокислого (2.54) до щелочного (8.42); при этом часть проб техногенных грунтов (5, 6а, 9, 13, 16) имели солевой pH больше 5.5.

Химический состав исследованных почв и техногенных грунтов представлен в табл. 3. Средний состав исследованных образцов почв и грунтов в сравнении с верхней континентальной корой характеризуется относительным дефицитом многих элементов – Na, Mg, Al, P, Ca, Ti, Fe, Sc, V, Cr, Co, Ni, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, лантаноидов, Hf, Ta, Th, U; наблюдались повышенные уровни концентраций K, Mn, Li, Cu, As, Mo, Sb, Cs, W, Pb, Bi, Cd, Rb, Ba, Tl, для которых превышение кларка составляло от 1.1 до 60 раз.

Химический состав почв и техногенных грунтов не имеет больших вариаций в содержаниях большинства элементов. Существенная пространственная неоднородность выборок характерна для S (236 %), Mn (194 %), Co (118 %), As (103 %), Mo (118 %), Cd (110 %), Sb (123 %), W (117 %), Bi (123 %). Показатели отношения максимальной концентрации к минимальной для S, Mn, Co, As, Mo, Cd, Sb, W, Bi составляют 1424, 203, 84, 48, 80, 20, 92, 62, 94 соответственно. Для большинства элементов, за исключением Al, Ti, Fe, Sc, V, Ga, Th, U и $\Sigma P3Э$, выявлена положительная асимметрия распределения, которая свидетельствует, что для этих элементов имеются некоторые повышенные значения либо из-за естественного природного обогащения, либо из-за деятельности человека.

Анализ распределения элементов (рис. 3) показал отклонение значений медианы в парах и триадах порядковых номеров в таблице Д.И. Менделеева (3–4), (23–24), (40–41–42), (50–51–52) от правила Оддо-Гаркинса, которое гласит, что “распространенность химических элементов с четными порядковыми номерами всегда более высокая, чем распространенность соседних химических элементов с нечетными порядковыми номерами” (Никаноров, 2009). Не подчиняется данному правилу распределение лития, ванадия,

Таблица 1. Элементный состав рудоносных пород месторождения Пионер (с Na₂O по Fe₂O₃ – в %, остальные элементы – в мг/кг, n = 92)

| Компонент | m | X _{геом} | X _{мед} | Min | Max | S | Кларк (Rudnick, Gao, 2014) | m/кларк | X _{мед} /кларк |
|--------------------------------|-------|-------------------|------------------|--------|-------|-------|----------------------------|---------|-------------------------|
| Na ₂ O | 1.56 | 0.72 | 1.40 | 0.020 | 4.30 | 1.33 | 3.27 | 0.5 | 0.4 |
| MgO | 1.62 | 1.02 | 1.25 | 0.053 | 5.90 | 1.38 | 2.48 | 0.7 | 0.5 |
| Al ₂ O ₃ | 11.6 | 10.3 | 12.6 | 1.30 | 18.9 | 4.37 | 15.4 | 0.8 | 0.8 |
| P ₂ O ₅ | 0.11 | 0.08 | 0.11 | 0.0040 | 0.32 | 0.07 | 0.15 | 0.7 | 0.7 |
| S | 1.13 | 0.47 | 1.00 | 0.0015 | 7.20 | 1.05 | 0.062 | 18.3 | 16.1 |
| K ₂ O | 3.79 | 3.32 | 3.90 | 0.27 | 8.70 | 1.53 | 2.8 | 1.4 | 1.4 |
| CaO | 1.56 | 0.49 | 0.36 | 0.036 | 20.20 | 2.93 | 3.59 | 0.4 | 0.1 |
| TiO ₂ | 0.39 | 0.31 | 0.39 | 0.010 | 0.77 | 0.21 | 0.64 | 0.6 | 0.6 |
| MnO | 0.066 | 0.040 | 0.05 | 0.0010 | 0.28 | 0.062 | 0.1 | 0.7 | 0.5 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.63 | 3.07 | 3.40 | 0.24 | 13.4 | 1.97 | 5.6 | 0.6 | 0.6 |
| Li | 63.7 | 54.1 | 54.8 | 11.4 | 177 | 37.5 | 21 | 3.0 | 2.6 |
| Be | 2.24 | 2.02 | 2.15 | 0.58 | 11.8 | 1.26 | 2.1 | 1.1 | 1 |
| Sc | 7.79 | 6.12 | 6.60 | 0.23 | 20.3 | 4.80 | 14 | 0.6 | 0.5 |
| V | 66.0 | 54.6 | 58.5 | 6.00 | 152 | 36.4 | 97 | 0.7 | 0.6 |
| Cr | 83.5 | 59.5 | 53.2 | 10.2 | 309 | 72.5 | 92 | 0.9 | 0.6 |
| Co | 13.6 | 7.75 | 9.15 | 0.40 | 331 | 34.1 | 17.3 | 0.8 | 0.5 |
| Ni | 26.4 | 20.4 | 23.0 | 2.80 | 151 | 22.4 | 47 | 0.6 | 0.5 |
| Cu | 86.1 | 33.5 | 31.4 | 3.20 | 2040 | 261 | 28 | 3.1 | 1.1 |
| Zn | 184.3 | 90.2 | 85.5 | 9.50 | 3481 | 446 | 87 | 2.1 | 1 |
| Ga | 15.0 | 13.3 | 16.3 | 1.50 | 28.3 | 5.96 | 17.5 | 0.9 | 0.9 |
| As | 469 | 89.4 | 79.1 | 7.30 | 22436 | 2396 | 4.8 | 97.6 | 16.5 |
| Rb | 164 | 141 | 165 | 12.7 | 330 | 75.2 | 84 | 2.0 | 2 |
| Sr | 183 | 127 | 164 | 6.50 | 497 | 132 | 320 | 0.6 | 0.5 |
| Y | 12.0 | 8.96 | 10.7 | 0.90 | 40.40 | 8.27 | 21 | 0.6 | 0.5 |
| Zr | 57.1 | 40.8 | 52.6 | 1.10 | 162 | 38.2 | 193 | 0.3 | 0.3 |
| Nb | 6.27 | 4.78 | 5.60 | 0.12 | 17.9 | 3.90 | 12 | 0.5 | 0.5 |
| Mo | 3.21 | 1.77 | 1.75 | 0.24 | 38.4 | 5.45 | 1.1 | 2.9 | 1.6 |
| Cd | 0.71 | 0.19 | 0.16 | 0.03 | 14.30 | 2.06 | 0.09 | 7.9 | 1.8 |
| Sn | 2.91 | 2.25 | 2.35 | 0.23 | 28.20 | 3.09 | 2.1 | 1.4 | 1.1 |
| Sb | 764 | 46.0 | 35.3 | 3.20 | 50461 | 5272 | 0.4 | 1911 | 88.3 |
| Te | 4.29 | 0.83 | 0.64 | 0.035 | 98.3 | 11.8 | – | – | – |

Таблица 1. Окончание

| Компонент | m | X _{геом} | X _{мед} | Min | Max | S | Кларк (Rudnick, Gao, 2014) | m/кларк | X _{мед} /кларк |
|-----------|------|-------------------|------------------|--------|-------|------|----------------------------|---------|-------------------------|
| Cs | 9.06 | 7.39 | 7.20 | 2.10 | 28.20 | 5.85 | 4.9 | 1.8 | 1.5 |
| Ba | 464 | 389 | 488 | 22.7 | 883 | 208 | 624 | 0.7 | 0.8 |
| ΣРЗЭ | 104 | 83.4 | 97.9 | 11.4 | 361 | 64.3 | 148.14 | 0.7 | 0.7 |
| Hf | 1.80 | 1.35 | 1.70 | 0.045 | 4.30 | 1.09 | 5.3 | 0.3 | 0.3 |
| Ta | 0.49 | 0.36 | 0.45 | 0.0050 | 1.71 | 0.33 | 0.9 | 0.5 | 0.5 |
| W | 3.84 | 2.98 | 3.20 | 0.45 | 16.5 | 3.10 | 1.9 | 2.0 | 1.7 |
| Tl | 2.32 | 1.90 | 2.10 | 0.18 | 10.1 | 1.49 | 0.9 | 2.6 | 2.3 |
| Pb | 88.0 | 46.1 | 41.9 | 4.20 | 1115 | 155 | 17 | 5.2 | 2.5 |
| Bi | 0.68 | 0.41 | 0.46 | 0.027 | 5.80 | 0.80 | 0.16 | 4.3 | 2.8 |
| Th | 7.32 | 5.75 | 6.50 | 0.20 | 20.8 | 4.37 | 10.5 | 0.7 | 0.6 |
| U | 2.19 | 1.80 | 2.15 | 0.14 | 6.00 | 1.20 | 2.7 | 0.8 | 0.8 |

Примечания. Прочерк “–” – нет данных; n – количество проб; m – среднее; X_{геом} – среднее геометрическое; X_{мед} – медиана; Min – минимум; Max – максимум; S – стандартное отклонение.

Таблица 2. Минеральный состав пород и руд месторождения Пионер

| Минерал | Проба, состав, % | | | | | | | | |
|---------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | П-1 | П-2 | П-3 | П-4 | П-5 | П-6 | П-7 | П-8 | П-9 |
| Амфибол | ед.зн | ед.зн | ед.зн | 4.1 | ед.зн | ед.зн | зн | – | – |
| Магнетит | – | – | ед.зн | 0.1 | ед.зн | – | ед.зн | – | – |
| Пирит | 1 | 4.1 | – | зн | 0.4 | 3 | 0.5 | 1.2 | 1.3 |
| Арсенопирит | – | – | 13.2 | – | – | – | – | – | – |
| Сидерит | – | – | 0.1 | – | – | – | – | – | – |
| Антимонит | – | – | 9.6 | – | – | – | – | – | – |
| Сфалерит | – | – | 1.6 | – | – | – | – | – | – |
| Кварц | 97.3 | 5 | 75.2 | ед.зн | 65.5 | 2 | 33.5 | 4 | 82.6 |
| Полевой шпат | 0.16 | 78.5 | – | 31.8 | 17 | 11.7 | 2.8 | 52.5 | 16.1 |
| Кальцит | 1.5 | 9.7 | – | зн | 17 | 28.7 | зн | 42.2 | – |
| Слюда | – | 2.6 | – | 0.8 | ед.зн | ед.зн | зн | зн | – |
| Серицит | – | зн | – | 1.2 | зн | – | зн | зн | – |
| Обломки пород | – | – | – | 63.2 | – | 54.5 | 63 | – | – |
| Скрап Fe | зн | зн | 0.3 | зн | зн | зн | – | ед.зн | – |
| Циркон | – | зн | ед.зн | ед.зн | ед.зн | – | зн | ед.зн | ед.зн |
| Au самородное | – | 1 зн | – | – | 7 зн | 1 зн | 5 зн | – | – |

Примечания. Прочерк “–” – не обнаружено; ед.зн – содержание зерен минерала в количестве до 10 знаков; зн – содержание зерен минерала в количестве от 11 до 100 знаков.

Таблица 3. Статистические характеристики и фактор обогащения химического состава почвенно-грунтового покрова территории золоторудного месторождения Пионер (с Na₂O по Fe₂O₃ – в %, остальные элементы – в мг/кг; n = 32)

| Компо- нент | m | X _{геом} | X _{мед} | Min | Max | S | V | A | E | Кларк* | EF по X _{мед} | EF по m |
|--------------------------------|------|-------------------|------------------|------|-------|------|------|-------|-------|--------|------------------------|---------|
| Na ₂ O | 1.61 | 1.28 | 1.60 | 0.16 | 3.10 | 0.87 | 54 | 0.08 | -0.92 | 3.27 | 0.5 | 0.5 |
| MgO | 1.02 | 0.89 | 0.89 | 0.37 | 2.94 | 0.63 | 62 | 1.97 | 3.40 | 2.48 | 0.4 | 0.4 |
| Al ₂ O ₃ | 14.4 | 14.3 | 14.6 | 9.28 | 17.60 | 1.94 | 13 | -0.45 | -0.01 | 15.4 | 1.0 | 1.0 |
| P ₂ O ₅ | 0.13 | 0.10 | 0.10 | 0.02 | 0.29 | 0.07 | 57 | 0.59 | -0.55 | 0.15 | 0.7 | 0.9 |
| S | 0.42 | 0.06 | 0.04 | 0.00 | 4.70 | 0.98 | 236 | 3.78 | 15.93 | 0.062 | 0.6 | 7.2 |
| K ₂ O | 3.29 | 3.10 | 3.15 | 1.30 | 5.80 | 1.11 | 34 | 0.29 | -0.51 | 2.8 | 1.2 | 1.3 |
| CaO | 0.90 | 0.62 | 0.51 | 0.09 | 3.24 | 0.81 | 90 | 1.46 | 1.53 | 3.59 | 0.1 | 0.3 |
| TiO ₂ | 0.52 | 0.49 | 0.54 | 0.14 | 0.83 | 0.13 | 26 | -0.80 | 1.98 | 0.64 | 0.9 | 0.9 |
| MnO | 0.20 | 0.08 | 0.06 | 0.01 | 2.03 | 0.38 | 194 | 3.95 | 17.92 | 0.1 | 0.7 | 2.1 |
| Fe ₂ O ₃ | 4.26 | 4.00 | 4.60 | 1.50 | 7.70 | 1.41 | 33 | -0.13 | 0.04 | 5.6 | 0.8 | 0.7 |
| Li | 34.0 | 30.5 | 30.7 | 11.3 | 69.5 | 16.2 | 48 | 0.81 | 0.07 | 21 | 1.5 | 1.7 |
| Be | 2.05 | 1.99 | 1.90 | 1.30 | 3.10 | 0.51 | 25 | 0.52 | -0.27 | 2.1 | 1.0 | 1.0 |
| Sc | 8.02 | 7.57 | 8.20 | 2.90 | 12.10 | 2.45 | 31 | -0.49 | -0.17 | 14 | 0.6 | 0.6 |
| V | 76.4 | 72.5 | 83.4 | 27.9 | 107 | 21.7 | 28 | -0.89 | 0.04 | 97 | 0.9 | 0.8 |
| Cr | 85.0 | 71.4 | 70.6 | 19.7 | 233 | 51.2 | 60 | 1.08 | 0.80 | 92 | 0.8 | 1.0 |
| Co | 14.8 | 10.9 | 10.9 | 1.20 | 101 | 17.4 | 118 | 4.29 | 20.69 | 17.3 | 0.7 | 0.9 |
| Ni | 26.1 | 23.2 | 24.1 | 8.10 | 60.9 | 12.6 | 49 | 0.99 | 1.03 | 47 | 0.5 | 0.6 |
| Cu | 46.5 | 34.8 | 35.8 | 8.20 | 231 | 43.1 | 93 | 2.83 | 10.38 | 28 | 1.3 | 1.8 |
| Zn | 75.7 | 68.0 | 67.1 | 23.3 | 182 | 35.8 | 47 | 1.01 | 1.09 | 87 | 0.8 | 0.9 |
| Ga | 14.9 | 14.7 | 14.7 | 10.0 | 19.3 | 2.45 | 16 | -0.16 | -0.50 | 17.5 | 0.9 | 0.9 |
| As | 121 | 68.7 | 66.2 | 9.10 | 437 | 124 | 103 | 1.23 | 0.41 | 4.8 | 14.5 | 26.9 |
| Rb | 129 | 123 | 122 | 58.2 | 218 | 41.4 | 32 | 0.58 | -0.36 | 84 | 1.5 | 1.6 |
| Sr | 229 | 208 | 218 | 72.8 | 456 | 103 | 45 | 0.81 | -0.03 | 320 | 0.7 | 0.8 |
| Y | 15.9 | 14.3 | 15.4 | 4.90 | 36.1 | 7.47 | 47 | 1.04 | 1.34 | 21 | 0.8 | 0.8 |
| Zr | 89.6 | 75.0 | 72.0 | 21.2 | 244 | 59.2 | 66 | 1.63 | 2.13 | 193 | 0.4 | 0.5 |
| Nb | 8.31 | 7.74 | 8.10 | 2.20 | 16.5 | 3.07 | 37 | 0.69 | 0.95 | 12 | 0.7 | 0.7 |
| Mo | 7.20 | 3.85 | 4.10 | 0.47 | 37.5 | 8.46 | 118 | 2.21 | 6.05 | 1.1 | 3.9 | 7.0 |
| Cd | 0.18 | 0.10 | 0.08 | 0.03 | 0.61 | 0.20 | 110 | 1.12 | -0.25 | 0.09 | 0.9 | 2.2 |
| Sn | 2.27 | 2.13 | 2.30 | 0.72 | 4.20 | 0.74 | 33 | 0.09 | 1.39 | 2.1 | 1.2 | 1.2 |
| Sb | 23.9 | 10.9 | 11.0 | 1.20 | 111 | 29.3 | 123 | 1.61 | 1.99 | 0.4 | 29.0 | 64.0 |
| Te | 0.56 | 0.28 | 0.46 | 0.04 | 1.80 | 0.54 | 1.00 | -0.08 | 96 | – | – | – |

Таблица 3. Окончание

| Компо- нент | m | $X_{\text{геом}}$ | $X_{\text{мед}}$ | Min | Max | S | V | A | E | Кларк* | EF по $X_{\text{мед}}$ | EF по m |
|----------------|------|-------------------|------------------|------|------|------|-----|-------|-------|--------|------------------------|---------|
| Cs | 8.15 | 6.74 | 7.30 | 1.40 | 39.6 | 7.00 | 86 | 4.02 | 18.55 | 4.9 | 1.6 | 1.8 |
| Ba | 743 | 709 | 675 | 424 | 1464 | 255 | 34 | 1.52 | 2.10 | 624 | 1.1 | 1.3 |
| ΣP3Э | 118 | 113 | 128 | 44.8 | 164 | 31.3 | 26 | -0.60 | -0.38 | 148.14 | 0.9 | 0.9 |
| Hf | 2.08 | 1.97 | 2.10 | 0.73 | 3.80 | 0.64 | 31 | 0.06 | 1.76 | 5.3 | 0.4 | 0.4 |
| Ta | 0.61 | 0.58 | 0.60 | 0.23 | 1.10 | 0.19 | 32 | 0.28 | 0.78 | 0.9 | 0.7 | 0.7 |
| W | 6.51 | 4.34 | 4.70 | 0.62 | 38.3 | 7.64 | 117 | 3.28 | 12.87 | 1.9 | 2.6 | 3.7 |
| Tl | 1.61 | 1.32 | 1.30 | 0.34 | 3.30 | 0.96 | 60 | 0.47 | -1.33 | 0.9 | 1.5 | 1.9 |
| Pb | 43.7 | 37.0 | 39.8 | 12.9 | 149 | 28.2 | 64 | 1.93 | 5.22 | 17 | 2.5 | 2.7 |
| Bi | 0.99 | 0.65 | 0.66 | 0.07 | 6.60 | 1.26 | 127 | 3.91 | 17.45 | 0.16 | 4.3 | 6.6 |
| Th | 8.68 | 8.23 | 9.60 | 2.70 | 12.0 | 2.43 | 28 | -0.97 | 0.47 | 10.5 | 1.0 | 0.9 |
| U | 2.20 | 2.07 | 2.30 | 0.68 | 3.30 | 0.66 | 30 | -0.79 | 0.48 | 2.7 | 0.9 | 0.9 |

Примечания. Прочерк “-” – нет данных; Min – минимум; Max – максимум; m – среднее арифметическое; $X_{\text{геом}}$ – среднее геометрическое; $X_{\text{мед}}$ – медиана; S – стандартное отклонение; A – коэффициент асимметрии; E – коэффициент эксцесса; V – коэффициент вариации; * – по Rudnick, Gao, 2014.

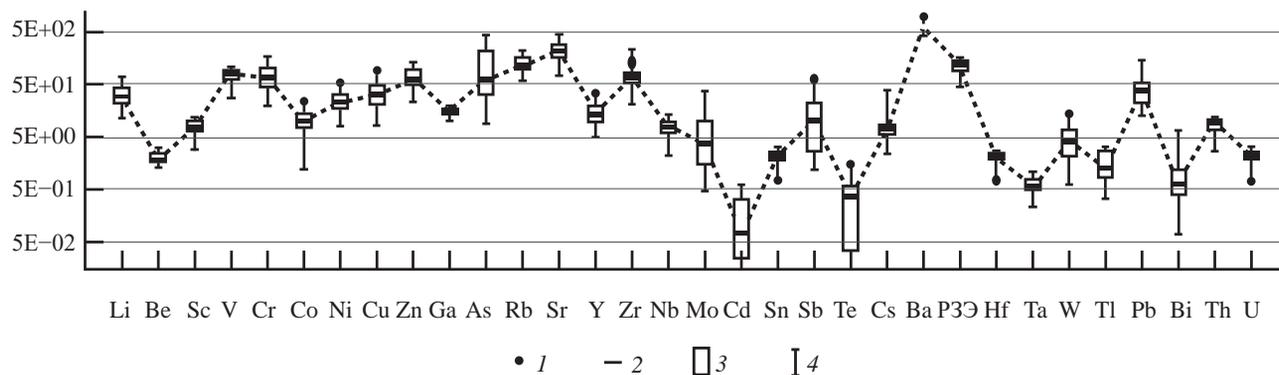


Рис. 3. Диаграмма размаха валового содержания элементов (мг/кг) в почвах и грунтах на территории горнопромышленного комплекса золоторудного месторождения Пионер (1 – выбросы, 2 – медиана, 3 – 25–75 % процентиля, 4 – минимум–максимум).

молибдена и сурьмы. Несоответствие соотношений этих химических элементов правилу может быть вызвано двумя основными причинами. Во-первых, с особым природным аномальным геохимическим полем элементов-индикаторов типа оруденения; во-вторых, с наложенным влиянием антропогенного фактора (горнопромышленного комплекса), усиливающим искажения естественных процессов формирования химического состава почв и грунтов в границах обрабатываемого золоторудного месторождения Пионер.

Взаимосвязи между элементами были проанализированы с помощью кластерного анализа. Кластерное дерево построено по правилу объ-

единения – методу Варда и мере близости – 1-г Пирсона (рис. 4).

Дендрограмма с геохимическим спектром элементов включает два крупных составных кластера. Кластер 1 {Ba–Sr; Bi–As–W–Cr; Te–Sb–Tl–Rb; Pb–Cd–Mo; Zn–Li}. В нем представлены значимые, положительные сильные корреляционные связи между элементами-индикаторами золото-сульфидно-кварцевого оруденения.

В кластер 2 вошли ассоциации элементов {Ta–Nb–Hf–Zr; Cs–U–Th–Sn–P3Э–Y; Cu–V–Ga–Sc; Co–Ni–Be}. Значимая сильная корреляционная связь между ними связана, по-видимому, с влиянием геологического фактора “петрофонда”

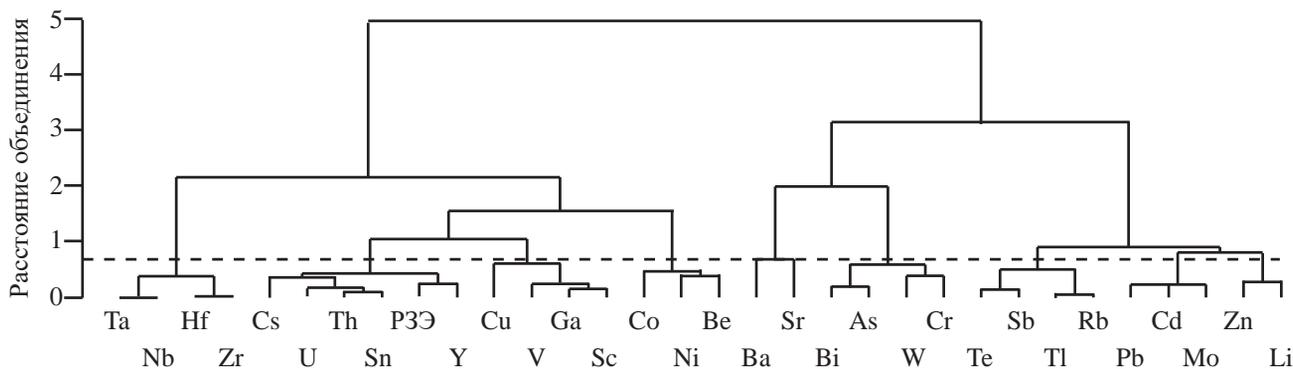


Рис. 4. Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра микроэлементов в почвах и техногенных грунтах на территории горнопромышленного комплекса обрабатываемого месторождения Пионер (пунктирная прямая критического уровня $1-r_{0,05} = 0.65$; $n = 32$).

и акцессорной минерализацией магматических комплексов в пределах месторождения. Сильные связи между Th, U, Sn предполагают их высокое содержание в глинистых минералах, между Zr и Hf – присутствие минерала циркона, что подтверждается данными минералогического анализа; P3Э и Y связаны с глинистыми минералами и цирконом.

Определение антропогенно привнесенных элементов. Для выявления имеющих антропогенное происхождение элементов были вычислены их коэффициенты обогащения. Согласно рассчитанным по медиане коэффициентам обогащения, почвенно-грунтовый покров исследуемой территории характеризуется умеренным обогащением Mo, Bi, Pb, W, значительным – As, очень высоким – Sb и фоновыми концентрациями остальных элементов (табл. 3).

Таким образом, на территории месторождения Пионер представляющими интерес с точки зрения экологии элементами являются Mo, Bi, Sb, As, Pb и W. К ним можно отнести S и Cd, которые имеют EF равные 7.3 и 2.2 соответственно, рассчитанные по среднему. Высокое содержание As и S обусловлено наличием арсенопирита ($FeAsS$) и пирита (FeS_2) в руде. Проявления Bi пространственно приурочены к выходам верхнеамурских гранитоидов и могут быть генетически с ними связаны. Mo и Sb присутствуют как в низкотемпературных метасоматитах, так и в метасоматитах, тяготеющих к медно-порфировому типу оруденения (Ляпунов, 2014). Эти элементы имеют широкий диапазон концентраций в точках отбора образцов на территории месторождения. Содержания Mo, Bi, Sb, As, W и Pb варьировались от 0.47 до 37.5, от 0.07 до 6.6, от 1.2 до 111, от 12.9 до 149, от 0.62 до 38.3 и от 9.1 до 437 мг/кг соответственно при средних концентрациях 7.44, 1.02, 24.9, 135, 6.7 и 47.4 мг/кг. Содержание S достигало 4.7 % при среднем – 0.43 % (табл. 3). Средние значения валового содержания выделенных элементов в исследованных почвах

убывают в следующем порядке: $S > As > Pb > Sb > Mo > W > Bi > Cd$. Медианные концентрации этих элементов меньше их средних значений (табл. 3), а значения асимметрии больше единицы.

Геохимический фон As, Sb, Mo, Bi, W, S, Pb, Cd на антропогенно преобразованной территории. Элементы в почву могут поступать как из подстилающих пород, так и из антропогенных источников. При открытом способе добычи руды на природный фон элементов в почвах наслаивается техногенная компонента, вызванная атмосферным переносом тонкодисперсной породы от буровзрывных работ, ветровой эрозией с поверхности отвалов, хвостохранилища и бортов карьеров (Радомякая и др., 2016а). Показатель геохимического фона позволяет разграничить геогенное и антропогенное обогащение химическими элементами изучаемых почв и грунтов и выделить соотношение природного и антропогенного загрязнения.

Определение локального геохимического фона территории является одной из главных задач при изучении воздействия горнодобывающих предприятий на окружающую среду и, в частности, на параметры почвенного покрова. Определить геохимический фон можно прямым определением показателей на аналогичной по свойствам территории, не имеющей антропогенного загрязнения, либо статистическим методом. При определении фоновых содержаний выбранных элементов статистическим методом применяли квантиль–квантильные графики. На рис. 5 представлены Q–Q–графики для концентраций As, Sb, Mo, Bi.

Наблюдаемые значения были нанесены по оси x, а значения, ожидаемые для нормального распределения, откладывали по оси y. Согласно полученным графикам (рис. 5) исходные данные не соответствовали нормальному распределению, что вызвало необходимость соответствующего преобразования данных для последующего статистического анализа. Значения концентраций

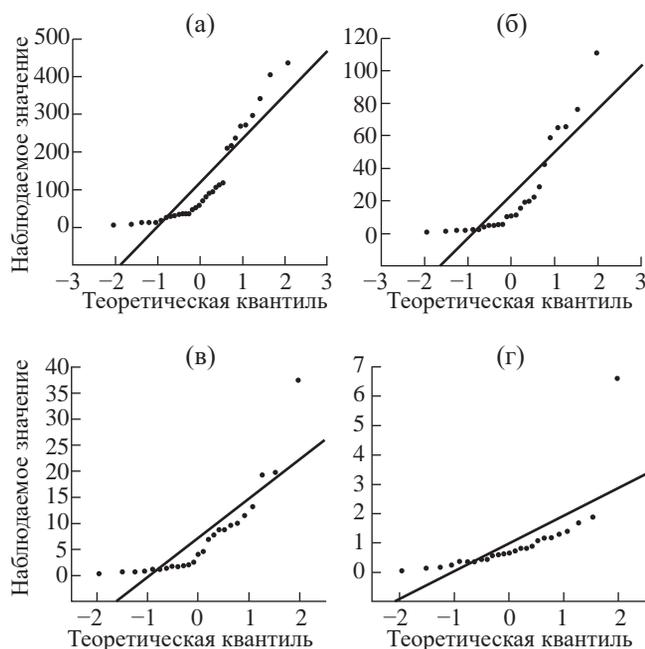


Рис. 5. Графики квантиль–квантиль для исходных концентраций (мг/кг) As (а), Sb (б), Mo (в), Bi (г) в почвах и грунтах на территории обрабатываемого золоторудного месторождения Пионер.

8 элементов были прологарифмированы по основанию 10. Это преобразование для Sb, W, S, Pb и Cd привело к распределению с более низкими значениями асимметрии, которые составили 0.077, 0.21, 0.62, 0.25 и 0.28 соответственно, и изменению значений асимметрии для As, Bi и Mo с положительных значений на отрицательные (–0.016, –0.87 и –0.057 соответственно) (табл. 4).

Распределение логарифмически преобразованных значений более близко приближается

к прямой линии. Исключение выбросов в крайних точках преобразованных данных проводили до тех пор, пока точки кривой распределения не приблизились максимально близко к прямой линии (рис. 6). Выявленные таким образом выбросы отнесены к экстремальным значениям.

В табл. 5 приведены рассчитанные показатели геохимического фона и аномальных значений по As, Sb, Bi, Mo, W, S, Pb и Cd для почвенно-грунтового покрова территории горнопромышленного комплекса АО “Покровский рудник” обрабатываемого месторождения Пионер.

Следует отметить, что золоторудное проявление будущего месторождения Пионер было обнаружено в 1978 г. Умлеканской партией Зейской экспедиции. В результате первоначальных геохимических исследований в почвенном покрове были выявлены ореолы золота, серебра, мышьяка, сурьмы и вольфрама, позволившие оценить перспективы месторождения (Степанов, 2020). Перед началом горных работ на территории золоторудного месторождения Пионер в пределах горного отвода было проведено опробование почвенного покрова на площади 52.7 км² по сети 1 × 1 км (Ляпунов, 2014), которое выявило повышенные концентрации тех же элементов, что выделены нами. Усредненная концентрация As, при колебаниях его содержания от 30 до 400 мг/кг, составила 96 мг/кг; Bi – 0.55 мг/кг при колебаниях от 0.15 до 1.5 мг/кг; Sb – 31 мг/кг при колебаниях от 30 до 40 мг/кг; Mo – 1.7 мг/кг при широком разбросе концентраций от 0.6 до 20 мг/кг, W – 4.0 мг/кг при варьировании от 3 до 6 мг/кг. Средняя концентрация Cd составила 0.7 мг/кг при разбросе от 0.5 до 10 мг/кг. Приведенные данные подтверждают природный источник повышенных концентраций As, Sb, Bi, Mo, W, Cd, обусловлен-

Таблица 4. Статистические параметры логарифмически преобразованных содержаний Sb, As, Bi, Mo, W, S, Pb и Cd для исследованных почв и грунтов территории месторождения Пионер

| Элемент | m | $X_{\text{геом}}$ | $X_{\text{мед}}$ | A | E |
|------------|------|-------------------|------------------|--------|-------|
| As, мг/кг | 1.84 | 1.77 | 1.82 | –0.016 | –1.05 |
| Sb, мг/кг | 0.96 | 0.75 | 1.02 | 0.077 | –1.09 |
| S, мг/кг | 2.80 | 2.68 | 2.56 | 0.62 | –0.62 |
| Pb, мг/кг | 1.57 | 1.55 | 1.60 | 0.25 | –0.31 |
| Bi, мкг/кг | 2.77 | 2.75 | 2.81 | –0.87 | 0.81 |
| Mo, мкг/кг | 3.54 | 3.51 | 3.52 | –0.058 | –1.28 |
| Cd, мкг/кг | 1.98 | 1.92 | 1.89 | 0.28 | –1.43 |
| W, мкг/кг | 3.64 | 3.62 | 3.67 | 0.21 | 0.60 |

Примечания. m – среднее арифметическое; $X_{\text{геом}}$ – среднее геометрическое; $X_{\text{мед}}$ – медиана; A – коэффициент асимметрии; E – коэффициент эксцесса.

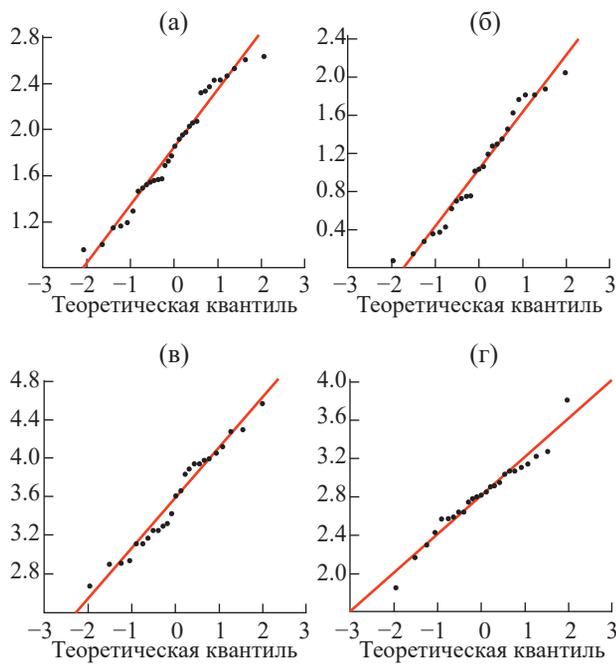


Рис. 6. Квантиль–квантильные графики для логарифмически преобразованных концентраций As (а), Sb (б), Мо (в), Вi (г) после исключения экстремальных (высоких и низких) значений.

ный металлогеническими особенностями горных пород. Таким образом, для территории месторождения Пионер с горнопромышленным комплексом АО “Покровский рудник” на основании среднего геометрического и стандартного отклонения были определены фоновые значения для As, Sb, Вi, Мо, W, S, Pb и Cd, которые на момент отбора проб (2018 г.) составили 63; 8.84; 0.69; 3.54; 4.19; 529; 36.5 и 0.11 мг/кг соответственно.

Анализ полученных значений геохимического фона показал значительное превышение ПДК по As – 63 и 10 мг/кг соответственно, S – 529 и 160 мг/кг соответственно и Sb – 8.84 и 4.5 мг/кг соответственно. Фоновое содержание Pb (36.5 мг/кг) также превышает ПДК для песчаных и супесчаных почв, равное 32. Помимо высокого естественного геохимического содержания As в исследованных почвах и грунтах в 6 точках отбора были выявлены его аномальные содержания с максимальным превышением расчетного фона до 7 раз, что свидетельствует о дополнительном привносе элемента при золотодобыче. Аномальные значения Sb, выявленные в 5 точках отбора, свидетельствуют о вкладе антропогенной составляющей в загрязнение почв и грунтов территории горнопромышленного комплекса. Средний

Таблица 5. Минимально-максимальные, фоновые и аномальные содержания As, Sb, Вi, Мо, S, Pb, W, Cd в мг/кг для почвенно-грунтового покрова территории горнопромышленного комплекса обрабатываемого золоторудного месторождения Пионер (в скобках – номера точек отбора проб)

| Элемент | Min | Max | Фон | Диапазон фоновых значений | Аномалии | | | |
|---------|-------|-------|------|---|---|--|---------------------------------|-------------------------------|
| | | | | | $-C_A$ | $+C_{A1}$ | $+C_{A2}$ | $+C_{A3}$ |
| As | 9.1 | 437 | 63 | 25–158 (1, 1a, 2, 2a, 4-6, 6a, 7б, 7г, 8, 9, 11, 13, 22б, 25, 28) | < 25 (3, 14, 19, 22a, 24, 26) | 158–398 (7a, 16 - 18, 22в, 22г/2, 23) | 398–999 (12, 22г/1) | > 999 |
| Sb | 1.2 | 111 | 8.84 | 3.44–23 (1, 2, 4-6, 6a, 7a, 7б, 7г, 8, 16, 18) | < 3.44 (9, 14, 19, 24) | 23–58 (22г/1) | 58–150 (12, 13, 22в, 22г/2, 23) | > 150 |
| Вi | 0.072 | 6.60 | 0.69 | 0.41–1.16 (1, 4, 5, 7a, 7б, 7г, 8, 12, 14, 16, 17) | < 0.41 (2, 9, 19, 22a, 22б, 23, 24) | 1.16–1.94 (6, 6a, 13, 18, 22г/1, 22г/2) | 1.94–3.25 | > 3.25 (22г) |
| Мо | 0.47 | 375 | 3.54 | 1.07–11.7 (1, 2, 4-6, 6a, 7г, 8, 9, 13, 14, 17, 18, 22в, 22г/1, 22г/2, 24) | < 1.07 (19, 22a, 22б, 23) | 11.7–38.5 (7a, 7б, 12, 16) | 38.5–127 | > 127 |
| S | 33.0 | 47000 | 529 | 241–1165 (7б, 7г, 8, 9, 12, 18, 24) | < 241 (1, 2, 4, 17, 19, 22a, 22б, 22г/2, 23) | 1165–2562 (6) | 2562–5637 (7a, 13, 16) | > 5637 (5, 6a, 22в, 22г/1) |
| Cd | <0.05 | 0.61 | 0.11 | 0.045–0.27 (1, 6, 7б, 8, 9, 13, 17, 18, 22г/2, 24) | < 0.045 (2, 4, 14, 19, 22a, 22б, 22в, 22г/1) | 0.27–0.64 (5, 6a, 7a, 7г, 12, 16, 23) | 0.64–1.57 | > 1.57 |

Таблица 5. Окончание

| Элемент | Min | Max | Фон | Диапазон фоновых значений | Аномалии | | | |
|---------|------|------|------|---|---|----------------------------------|--------------------|----------------|
| | | | | | $-C_A$ | $+C_{A1}$ | $+C_{A2}$ | $+C_{A3}$ |
| W | 0.62 | 38.3 | 4.19 | 2.26–7.75 (1, 2, 4, 5, 6, 6a, 7a, 7e, 13, 17, 14) | < 2.26 (9, 18, 19, 22a, 22б, 23, 24) | 7.75–14.3 (12, 16, 22e/2) | 14.3–26.5 (22в) | > 26.5 (7б) |
| Pb | 12.9 | 149 | 36.5 | 20.7–64.2 (1-6, 7e, 8, 9, 11, 13, 14, 17-19, 22a, 22в, 22e/1, 22e/2, 24) | < 20.7 (22б, 25, 26, 28) | 64.2–113 (6a, 7a, 7б, 12, 16) | 113–199 (23) | > 199 |

Примечания. $-C_A$ – отрицательный минимально-аномальный уровень содержаний; $+C_{A1}$ – положительный низкий диапазон аномальных содержаний; $+C_{A2}$ – положительный средний диапазон аномальных содержаний; $+C_{A3}$ – положительный высокий уровень аномальных содержаний.

и высокий диапазон аномальных содержаний также был зафиксирован для S, W, Bi, Pb.

Для Mo, W и Bi ПДК в РФ не установлены, но, если руководствоваться нормативами других стран (Фомин, Фомин, 2001), значения геохимического фона по Mo (3.54 мг/кг) значительно ниже ПДК, установленных, например, для Нидерландов (40 мг/кг). Даже максимальное содержание Mo (37.5 мг/кг) в почвах и грунтах ниже примененных нами нормативов, что не влечет неблагоприятных экологических последствий.

Оценка степени загрязнения почв и грунтов. Санитарными правилами (СанПиН 1.2.3685-21) регламентируется содержание в объектах окружающей среды некоторых элементов. Согласно ГОСТ Р 70281-2022 выделяются три класса химических элементов по степени их опасности,

среди которых As, Cd, Pb, Zn, Hg относятся к 1 классу опасности и являются наиболее высокотоксичными и канцерогенными для человека. Сурьма обладает сходным с мышьяком, но более слабым общетоксическим действием и относится ко 2 классу опасности. Ко 2 классу опасности относятся также Cu и Ni. К 3 классу опасности (вещества малоопасные) принадлежат V и Mn.

На рис. 7 представлены диаграммы размаха коэффициентов опасности загрязнения почв для As, Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, S, Sb, V и Mn. Так как исследуемые почвы и грунты имеют различный pH солевой вытяжки и отличаются содержанием глинистой фракции, были применены соответствующие значения ПДК, согласно СанПиН 1.2.3685-21. Было установлено, что из нормируемых элементов только содержание V не превышало ПДК.

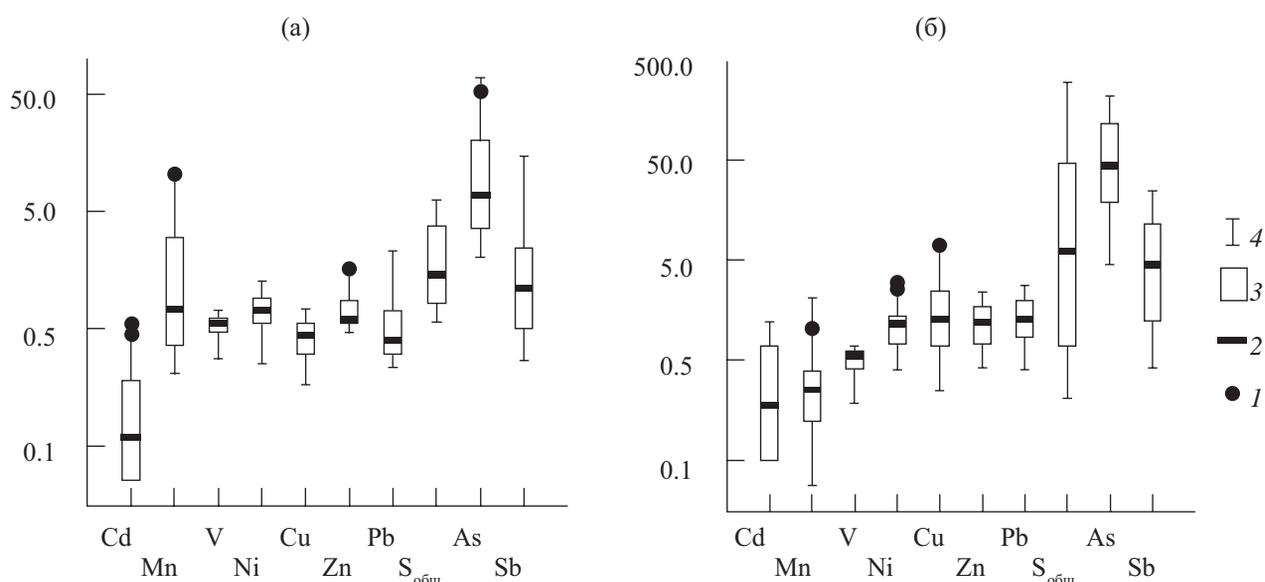


Рис. 7. Диаграммы размаха коэффициентов опасности загрязнения почв (а) и техногенных грунтов (б) для As, Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, S, Ni, V и Mn на территории горнопромышленного комплекса АО “Покровский рудник” (условные обозначения на рис. 3).

Островки природного ландшафта, представленные суглинистыми почвами (точки 1, 4, 7з, 8, 14, 18, 22а, 23, 24, 25, 26, 28) характеризуются высокими содержаниями As, Sb и S, часто превышающими гигиенические нормативы. Для As коэффициент опасности загрязнения варьировал от 2 до 69, медиана 7 единиц; для Sb – от 0.3 до 15, медианное значение – 1.1, для S – от 0.6 до 6, медиана – 1.5. Вероятно, геохимические особенности подстилающих горных пород обусловили превышение ПДК по As, Sb и S; для Pb, Zn, Ni отмечено превышение ПДК в одной точке, для Mn – в 5.

По содержанию As 100 % образцов техногенных грунтов и 81 % – по содержанию Sb характеризовались превышением ПДК; K_0 этих элементов достигал 219 и 25 единиц соответственно. Более половины проб имели превышение ПДК по S; K_0 серы варьировался в широком интервале от 0.2 до 294 единиц. Для Ni, Cu, Zn, Pb K_0 достигал 3, 7, 2.4, 2.8 единиц соответственно.

Таким образом, почвенно-грунтовый покров исследуемой территории характеризуется полиэлементным загрязнением. Согласно МУ 2.1.7.730-99 при полиэлементном загрязнении оценка степени опасности загрязнения почвы рассчитывается по наиболее токсичному элементу с максимальным содержанием в почве. Таким элементом является As – элемент 1 класса опасности. K_0 мышьяка изменялся от 2 до 219 единиц, что соответствует очень сильной степени загрязнения всех проб отбора почв и грунтов. Максимально высоким содержанием As характеризовались техногенно-переработанные горные породы. К ним относятся пробы, отобранные в окрестностях карьеров Николаевский, Александра, кучи выщелачивания, хвостохранилища, водохранилища, грунты отвалов.

Для оценки полиэлементной токсикации почв в настоящее время применяют суммарный показатель загрязнения (Zс). Коэффициенты концентрации (табл. 6), используемые при расчете Zс, были рассчитаны по полученным в ходе исследования локальным фоновым концентрациям As, Sb, Mo, Bi, W, S, Pb, Cd, что позволяет учесть местные литолого-геохимические условия.

Согласно градации коэффициента концентрации значение $K_c < 1$ означает отсутствие загрязнения, $1 < K_c < 2$ – низкое загрязнение, $2 < K_c < 3$ – умеренное, $3 < K_c < 5$ – сильное, $K_c > 5$ очень сильное (Kowalska et al., 2018). Сильное и очень сильное загрязнение ($K_c > 3$) отмечено в 13 точках отбора образцов: около отработанного карьера Александра (точка 5) по S; вблизи действующего карьера Александра (6а) по S и As; в районе законсервированного карьера Николаевский (точки 22в, 22г/1, 22г/2) по S, As, Mo, Cd, Sb, W; в окрестности кучи выщелачивания (точки 16, 17) по S, As, Mo, Cd, Sb; вблизи хвостохранилища (точка 12) по As, Mo, Cd, Sb, W; около водохранилища (13) по S, Sb; на территории отвалов (7а, 7б) по As, Mo, Cd, W; в природных почвах (7з, 18, 23) в разных вариациях по As, Cd, Sb, Pb.

На основании рассчитанных значений суммарного показателя загрязнения Zс установлено, что техногенные грунты (точки 5, 7а, 7б, 12, 13, 16, 22г/2) и образец природной почвы (точка 23) характеризуются умеренно опасной категорией загрязнения; 3 пробы техногенных грунтов (6а, 22в, 22г/1) – карьеры Александра и Николаевский имеют опасный уровень загрязнения. Таким образом, суммарный показатель загрязнения позволяет выделить локальные участки загрязнения. Zс превышает допустимый уровень (16) под влиянием

Таблица 6. Коэффициенты концентрации для почвенно-грунтового покрова территории горнопромышленно-го комплекса обрабатываемого золоторудного месторождения Пионер

| Элемент | m | $X_{\text{геом}}$ | $X_{\text{мед}}$ | Min | Max |
|---------|-----|-------------------|------------------|-----|------|
| S | 7.9 | 1.2 | 0.7 | 0.1 | 88.8 |
| As | 1.9 | 1.1 | 1.1 | 0.1 | 6.9 |
| Mo | 2.0 | 1.1 | 1.2 | 0.1 | 10.6 |
| Cd | 1.7 | 0.9 | 0.7 | 0.2 | 5.5 |
| Sb | 2.7 | 1.2 | 1.2 | 0.1 | 12.4 |
| W | 1.6 | 1.0 | 1.1 | 0.1 | 9.1 |
| Pb | 1.2 | 1.0 | 1.1 | 0.4 | 4.1 |
| Bi | 1.4 | 0.9 | 1.0 | 0.1 | 9.6 |

Примечания. Min – минимум; Max – максимум; m – среднее арифметическое; $X_{\text{геом}}$ – среднее геометрическое; $X_{\text{мед}}$ – медиана.

породы карьеров Александра и Николаевский, отвалов пустой породы, хвостохранилища, грунтов вблизи водохранилища и кучи выщелачивания. Почвы и грунты остальных точек отбора, согласно градации, были отнесены к чистым или имели допустимый уровень загрязнения. Максимальные значения Z_c формировались в пробах, наиболее близких к карьерам, и по мере удаления от них происходит постепенное уменьшение этих значений.

Однако такая разбивка по уровню загрязнения входит в противоречие с регламентируемым содержанием элементов 1–3 класса опасности. Для почв с $Z_c < 16$ содержание элементов 1–3 класса опасности должно быть меньше ПДК. Данное требование не выполняется ни для одной точки отбора по содержанию мышьяка, частично по содержанию серы, сурьмы, а в техногенных грунтах еще и по свинцу. Для техногенных грунтов, имеющих опасный уровень загрязнения по Z_c , содержание As выше K_{max} , а в пробе 22в добавляется также Sb, хотя по требованиям СанПиН 1.2.3685-21, содержание не должно превышать K_{max} , что дает повод отнести локальные территории этих 3 точек к категории имеющих чрезвычайно опасное загрязнение. С другой стороны, так как показатель Z_c разработан для почв населенных мест и сельскохозяйственных угодий, то не вполне корректно применять его к почвогрунтам техногенных территорий. Поэтому, на наш взгляд, этот показатель на таких территориях может быть использован только в качестве справочной информации, и градация по уровню загрязнения в этом случае является достаточно условной.

В дополнение к сказанному выше, согласно приведенной в СанПиН 1.2.3685-21 оценке степени загрязнения почв неорганическими веществами по их содержанию, все отобранные образцы природных почв и техногенных грунтов характеризуются очень сильным загрязнением. Но такая ситуация складывается в результате природной геохимической аномалии месторождения.

Оценка степени загрязнения почвенно-грунтового покрова с использованием индекса геоаккумуляции. Индекс геоаккумуляции характеризует уровень поступления элемента в объекты окружающей среды в результате естественных геологических процессов и антропогенной деятельности. Этот индекс впервые был предложен Г. Мюллером для оценки уровня загрязнения донных отложений. Для расчета индекса геоаккумуляции в качестве геохимического фона были использованы значения локального фона, определенные в данном исследовании.

Индексы геоаккумуляции для рассматриваемых элементов в образцах почв и грунтов в большинстве случаев относятся к 0 или к 1 классу (рис. 8). Величину I_{geo} выше 3 класса, указывающую на сильное загрязнение почв и грунтов, наблюдали

для S в точках 5, 6а (карьеры Александра – недействующий и действующий), в точках 22в, 22г/1 (законсервированный карьер Николаевский): для Sb в точке 22г/2 (законсервированный карьер Николаевский); по As – вблизи хвостохранилища (12), по Mo, W – в районе отвалов вскрышных пород (7б); по Bi – в районе законсервированного карьера Николаевский (22в). Таким образом, значения I_{geo} свидетельствуют о том, что для части точек отбора не отмечено привноса антропогенного характера, тогда как на участках вблизи карьеров, хвостохранилища, отвалов вскрышных пород, т.е. в производственной зоне, деятельность человека способствовала локальному загрязнению почв и грунтов.

Кислотопродуцирующий и кислотонейтрализующий потенциалы почвенно-грунтового покрова. Для определения возможных последствий воздействия дренажных стоков на природные компоненты применяют методы прогнозных оценок степени подвижности токсичных компонентов при взаимодействии атмосферных осадков с веществом отвалов, почв, техногенных грунтов. Прогноз кислотности возможных стоков строится на расчете кислотопродуцирующего и кислотонейтрализующего потенциалов веществ отвальных грунтов.

Анализ полученных результатов показывает, что большинство образцов характеризуются кислотообразующими свойствами, так как показатели кислотопродуцирующего потенциала варьировались от 0.05 до 121 кг $CaCO_3$ /т, в то время как значения кислотонейтрализующего потенциала были низкими, на уровне нуля. Только для точек (7г) и (12) значения кислотонейтрализующего потенциала были равны

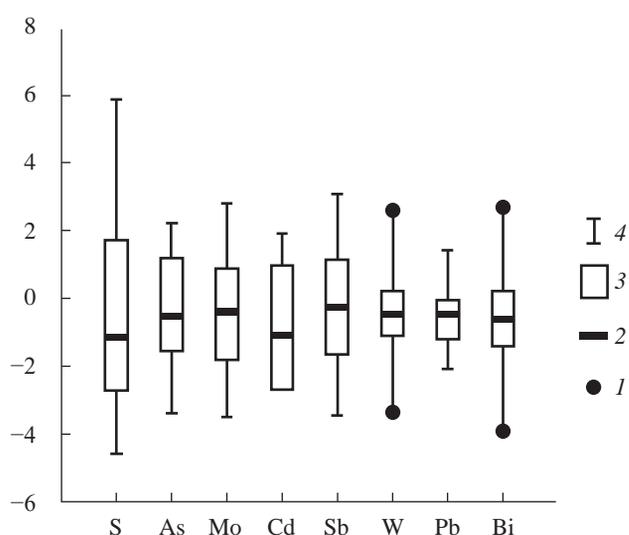


Рис. 8. Диаграммы размаха I_{geo} для некоторых элементов в почвах и грунтах на территории горнопромышленного комплекса АО «Покровский рудник» (условные обозначения на рис. 3).

0.89 и 7.97 кг CaCO₃/т. Это также подтверждается значениями рН водной вытяжки почв и грунтов, которые изменялись от кислого (2.54) до щелочного (8.42). Две пробы имели щелочную реакцию, 37 % проб – нейтральную, остальные – кислую. Низкие значения рН растворов характерны для отвалов с наличием сульфидных минералов в виде пирита или арсенопирита и при отсутствии органического углерода (содержание неорганического углерода в пробах было ниже предела обнаружения). Таким образом, подвижность токсичных элементов будет минимальная только локально (в точках 7_г и 12), и рассеяние элементов поверхностным стоком во время ливневых дождей будет незначительно, что нельзя сказать в отношении остальной территории, где из-за длительного окисления, эрозии и выщелачивания ТМ будут обладать повышенной подвижностью и будут загрязнять прилегающую территорию, грунтовые и поверхностные воды бассейна.

Для выделения аномальных участков в районе исследования построены картосхемы распределения As, Mo, Bi, Sb в почвах и грунтах, представленные на рис. 9.

Изолинии распределения As на этих картосхемах оказались аналогичными распределению Sb. Самые высокие значения As и Sb, значительно превышающие установленные фоновые значения, были характерны для одних и тех же точек: вблизи золотоизвлекательной фабрики и хвостохранилища (технологической емкости 1) – (12), около карьера Николаевской рудной зоны (точка 22a) и в точке (23).

Литохимические аномалии As и Sb около юго-восточного карьера связаны с тем, что руды Николаевской зоны относятся к золото-сульфосольно-антимонитовой ассоциации. Первичные руды Николаевской зоны имеют самые высокие содержания мышьяка и сурьмы из всех рудных ассоциаций на месторождении Пионер. Также превышения фонового диапазона содержаний для As и Sb наблюдались рядом с участком кучного выщелачивания в точке отбора (16).

Согласно конфигурации ореолов, более высокие концентрации As и Sb проявляются с подветренной стороны от хвостохранилищ, что свидетельствует о важной роли механического переноса, миграции элементов под действием ветра (дефляции) (Дорохова и др., 2020). Повышенные концентрации Bi и Mo имеют локальное распространение: Bi – вокруг карьеров и отвалов рудных зон Бахмут, Северо-восточная и Николаевская (точки 11 и 22a) и площадки кучного выщелачивания (точка 18), Mo – в районе отвалов (точка 7) и хвостохранилища (точка 12), вероятно потому, что Mo и Bi характеризуются как малоподвижные и умеренно подвижные элементы, которые трудно высвобождаются из минералов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценка химического состава почвенно-грунтового покрова на территории горнопромышленного комплекса АО «Покровский рудник» в районе обрабатываемого золоторудного месторождения Пионер в Амурской области с использованием геохимического подхода и статистических методов анализа выявила существенное обогащение (в скобках коэффициент обогащения по медиане) As (14.5), Sb (29), Bi (4.3), Mo (3.9), W (2.6), Pb (2.5). Наличие высоких содержаний токсичных элементов в почвенно-грунтовом покрове исследуемой территории обусловлено не только антропогенным привнесением, но и природными металлогеническими особенностями территории. Исследуемый участок размещается в области природной геохимической аномалии. Выявлено значительное обогащение рудоносных пород Sb и As по сравнению с кларком верхней континентальной коры по медиане в 88 и 16 раз соответственно.

Фоновые значения As, Sb, Bi, Mo, S, W, Pb и Cd для почвенно-грунтового покрова техногенно измененной территории золоторудного месторождения Пионер, рассчитанные методами математической статистики, составили соответственно 63; 8.84; 0.69; 3.54; 529; 4.19; 36.5 и 0.11 мг/кг.

Выявлена умеренно опасная и опасная категория суммарного показателя загрязнения почвенно-грунтового покрова ТМ на территории горноперерабатывающего предприятия АО «Покровский рудник» (месторождение Пионер) вблизи карьеров, как законсервированных, так и действующих, по-видимому, в результате взрывных работ, в районе отвалов вскрышных пород, хвостохранилища, кучи выщелачивания.

Анализ кислотопродуцирующего и кислотно-нейтрализующего потенциалов вещества грунтов подтвердил, что участками наибольшего потенциального риска загрязнения являются карьер Николаевской рудной зоны, участок кучного выщелачивания и хвостохранилище.

Авторы выражают благодарность научному редактору статьи и рецензентам за полезные замечания, позволившие улучшить качество публикации.

Работа выполнена по государственному заданию ИГиП ДВО РАН (тема № 122041800128-5).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абатурова И.В., Петрова И.Г., Клокова Ю.В. (2022). Оценка состояния почвенного покрова на территории золото-медно-порфирикового месторождения для проектирования горнопромышленного комплекса. *ГИАБ*. (5–1), 21–34.
DOI: 10.25018/0236_1493_2022_51_0_21.

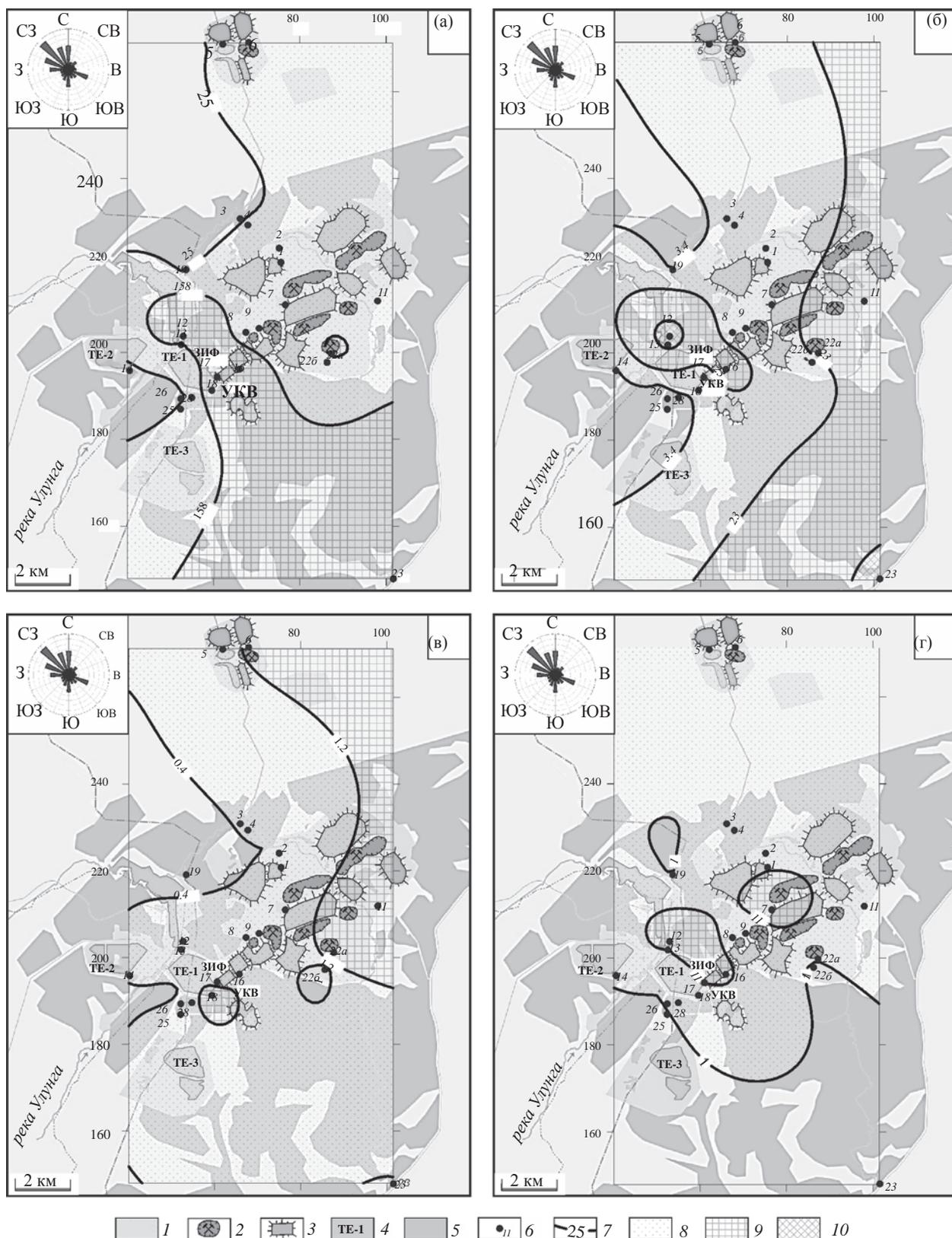


Рис. 9. Распределение As (а), Sb (б), Bi (в), Mo (г) в почвенно-грунтового покрове территории обработки золоторудного месторождения Пионер. Условные обозначения 1–6 представлены на рис. 2; 7 – изолинии концентраций химических элементов (мг/кг); 8 – ореолы надфоновых минимальноаномальных содержаний ($X_{геом}/d - X_{геом} \cdot d$); 9 – ореолы среднего диапазона аномальных содержаний ($X_{геом} \cdot d^2 - X_{геом} \cdot d^2$); 10 – ореолы высоких аномальных содержаний ($X_{геом} \cdot d^2 - X_{геом} \cdot d^3$); изолинии и ореолы изображены в относительных координатах; врезка – годовая роза ветров.

- Алексеев В.А., Кочнова Л.Н., Бычкова Я.В., Кригман Л.В. (2011). Экспериментальное исследование извлечения нормируемых элементов водой из загрязненных пород. *Геохимия*. **49**(12), 1317–1342.
- Alekseyev V.A., Kochnova L.N., Bychkova Y.V., Krigman L.V. (2011). Extraction of hazardous elements by water from contaminated rocks: an experimental study. *Geochem. Int.* **49**(12), 1239–1262.
- Алексеев В.Н., Козырев А.В., Ряховский С.М. (2013). Флотационно-гидрометаллургическая переработка упорных золотосульфидных руд месторождений Маломыр и Пионер. *Разведка и охрана недр*. (11), 76–79.
- Власов Н.Г., Курник Л.П. (2013). Роль субмеридиональных геологических структур в формировании рудных узлов Приамурья. *Разведка и охрана недр*. (11), 7–11.
- Власов Н.Г., Дмитренко В.С., Ожогин Д.О., Орлова Н.И., Соколов С.В., Шувалова Ю.Н. (2012). Геолого-минералогические особенности руд золота месторождения Пионер (Амурская область). *Золото и технологии*. **3**(17), 74.
- Гаськова О.Л., Бортникова С.Б. (2007). К вопросу о количественном определении нейтрализующего потенциала вмещающих пород. *Геохимия*. **45**(4), 461–464.
- Gas'kova O.L., Bortnikova S.B. (2007). On the quantitative evaluation of the neutralizing potential of host rocks. *Geochem. Int.* **45**(4), 409–412.
- Головин А.А., Москаленко Н.Н., Ачкасов А.И., Волочкович К.Л., Гуляева Н.Г., Гусев Г.С., Кулилко В.А., Криночкин Л.А., Морозова И.А., Трефилова Н.Я., Гинзбург Л.Н., Бедер А.Б., Ключев О.С., Колотов Б.А. (2002). *Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1:200000*. М.: ИМГРЭ, 92 с.
- ГОСТ 12536-2014. Межгосударственный стандарт. *Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава*. 2015, 22 с.
- ГОСТ 17.4.3.01-2017. Межгосударственный стандарт. *Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб*. 2017, 5с.
- ГОСТ Р 70281-2022. Национальный стандарт Российской Федерации. *Охрана окружающей среды. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения*. 2022, 5 с.
- Зеньков И.В., Хунг Чинь Ле, Вокин В.Н., Кирюшина Е.В., Латынцев А.А., Кондрашов П.М., Павлова П.Л., Конов В.Н., Лунев А.С., Скорнякова С.Н., Маглинец Ю.А., Раевич К.В. (2022). Исследование экологического состояния горнопромышленных ландшафтов на месторождениях руд цветных металлов в регионах Сибири и Дальнего Востока. *Экология и промышленность России*. **26**(1), 42–47.
- Зимовец Б.А. (1966). *Почвенно-геохимические процессы муссонно-мерзлотных ландшафтов*. М.: Наука, 166 с.
- Дорохова Л.А., Юсупов Д.В., Рихванов Л.П. (2020). Геохимические и минералогические индикаторы ветровой дефляции на урбанизированных территориях с использованием листьев тополя. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. **331**(11), 137–146.
- Еделев А.В. (2009). Использование результатов анализа твердого вещества отходов рудоперерабатывающей промышленности для прогноза химического состава дренажных вод. *Химия в интересах устойчивого развития*. **17**(5), 487–494.
- Еделев А.В. (2013). Прогнозная оценка состава дренажных вод, взаимодействующих с сульфидсодержащим веществом. *Геология и геофизика*. **54**(1), 144–157.
- Единый государственный реестр почвенных ресурсов России. (2019). М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева. <https://egrpr.esoil.ru/index.htm>
- Иванов Г.И. (1976). *Почвообразование на юге Дальнего Востока*. М.: Наука, 200 с.
- Константинов М.М. (2006). *Золоторудные провинции мира*. М.: Научный мир, 358 с.
- Константинов М.М. (2010). *Золоторудные месторождения России*. М.: Акварель, 365 с.
- Куликова М.А. (2013). Обоснование необходимости формирования защитного экрана для отсыпки отвалов при разработке месторождений. *Записки Горного института*. **203**, 185–189.
- Ляпунов М.Ю. (2014). Закономерности распределения химических элементов в почвах золоторудного месторождения “Пионер” Амурской области. *Известия Томского политехнического университета*. **325**(1), 57–68.
- Напрасников А.Т., Богоявленский Б.А., Буфал А.В., Кириченко В.В., Авсеев В.В., Домбровский И.А. (1983). *Гидроклиматические ресурсы Амурской области. Благовещенск: Хабаровское книжное из-во, Амурское отделение*, 70 с.
- Никаноров А.М. (2009). Правило Оддо-Гаркинса и распространенность химических элементов в пресноводных экосистемах. *ДАН*. **426**(1), 110–114.
- МУ 2.1.7.730-99. Методические указания. *Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест*. 1999, 26 с.
- Остапенко Н.С., Нерода О.Н. (2023). Причины и факторы формирования бананцев в рудных телах зоны Бахмут штокверкового золоторудного месторождения Пионер (Приамурье). *Тихоокеанская геология*. **42**(3), 52–71. DOI: 10.30911/0207-4028-2023-42-3-52-71.
- Павлова Л.М. (2022). Влияние разных способов отработки золоторудных месторождений на биогеохимическую подвижность химических элементов (на примере месторождений Приамурья). *Проблемы региональной экологии*. (6), 14–20. DOI: 10.24412/1728-323X-2022-6-14-20.
- Плюснин А.М., Гунин В.И. (2001). *Природные гидрогеологические системы, формирование химического состава и реакция на техногенное воздействие (на примере Забайкалья)*. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 137 с.
- Природа Амурской области* (1959). Под ред. Москаленко А.В. Благовещенск: Амурское книжное из-во, 311 с.
- Радомская В.И., Радомский С.М., Кулик Е.Н., Роголина Л.И., Шумилова Л.П., Павлова Л.М. (2016). Геохимическая специфика редкоземельных элементов в поверхностных и подземных водах поля Албынского золоторудного месторождения (Амурская область). *Водные ресурсы*. **43**(6), 648–660.
- Радомская В.И., Радомский С.М., Кулик Е.Н., Павлова Л.М. (2016). Распределение и миграция элемен-

- тов-токсикантов в системе почва-растение на Албынском золоторудном месторождении (Амурская область). *География и природные ресурсы*. (3), 62–69.
- Радомская В.И., Радомский С.М., Павлова Л.М., Шумилова Л.П. (2019). Гидрогеохимические аспекты разработок Албынского золоторудного месторождения (Приамурье). *Водные ресурсы*. **46**(2), 191–206.
- Радомский С.М., Радомская В.И. (2022). Свойства благородных металлов золоторудного месторождения Пионер. *Науки о Земле и недропользование*. **45**(1), 50–59.
- СанПиН 1.2.3685-21. *Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания*. Docs.cntd.ru [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115#656010> (13.08.2021).
- Сера. Метод III категории. Химические методы. Инструкции № I_X, 2_X, 3_X. (1986). М., 12 с.
- Соколов С.В., Власов Н.Г., Курник Л.П., Юрченко Ю.Ю. (2016). Геохимические поиски месторождений в областях развития площадных кор выветривания и озерно-аллювиальных отложений повышенной мощности (на примере Пионер-Покровского рудного района). *Разведка и охрана недр*. (1), 15–21.
- Соломин Г.А., Крайнов С.Р. (1994). Кислотные составляющие природных и сточных кислых вод. Процессы нейтрализации этих вод кальцитом. *Геохимия*. **32**(12), 1755–1775.
- Степанов В.А., Мельников А.В. (2016). Месторождения золото-сульфидно-кварцевой формации Приамурской провинции. *Региональная геология и металлогения*. (68), 108–116.
- Степанов В.А., Мельников А.В. (2016а). Золоторудные формации Приамурской провинции. *Известия вузов. Геология и разведка*. (4), 42–49.
- Степанов В.А. (2019). Перспективы Приамурья на рудное золото. *Региональная геология и металлогения*. (77), 98–109.
- Степанов В.А. (2019а). Упорные и труднообогатимые руды золоторудных месторождений Дальневосточного Федерального округа. *Разведка и охрана недр*. (2), 55–61.
- Степанов В.А. (2000). *Геология золота, серебра и ртути. Часть 2. Золото и ртуть Приамурской провинции*. Владивосток: Дальнаука, 161 с.
- Степанов В.А. (2020). Золоторудное месторождение “Пионер”: история открытия, геологическое строение и состав руд. *Вестник АмГУ*. 91. 58–63.
- Терентьев А.Т. (1969). *Почвы Амурской области и их сельскохозяйственное использование*. Владивосток: Дальневосточное книжное издательство, 262 с.
- Фомин Г.С., Фомин А.Г. (2001). *Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам*. Справочник. М.: Протектор, 334 с.
- Dold B. (2017). Acid rock drainage prediction: a critical review. *J. Geochem. Explor.* **172**. 120–132.
- Chopard A., Marion P., Mermillod-Blondin R., Plante B., Benzaazoua M. (2019). Environmental impact of mine exploitation: an early predictive methodology based on ore mineralogy and contaminant speciation. *Minerals*. (9), 397. DOI:10.3390/min9070397.
- Hageman P.L., Seal R.R., Diehl S.F., Piatak N.M., Lowers H.A. (2015). Evaluation of selected static methods used to estimate element mobility, acid-generating and acid-neutralizing potentials associated with geologically diverse mining wastes. *Appl. Geochem.* (57), 125–139. DOI:10.1016/j.apgeochem.2014.12.007.
- IUSS Working Group WRB. (2022). *World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps*. 4th edition. International Union of Soil Sciences (IUSS), Vienna, Austria.
- Kowalska J.B., Mazurek R., Gasiorek M., Zaleski T. (2018). Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination. — A review. *Environ. Geochem. Health*. **40**, 2395–2420. DOI:10.1007/s10653-018-0106-z.
- Mazurek R., Kowalska J.B., Gasiorek M., Zadrożny P., Wiczorek J. (2019). Pollution indices as comprehensive tools for evaluation of the accumulation and provenance of potentially toxic elements in soils in Ojców National Park. *J. Geochem. Explor.* **201**, 13–30. DOI:10.1016/j.gexplo.2019.03.001.
- Miesch A.T. (1967). Methods of computation for estimating geochemical abundance. *U.S. Geological Survey Professional Paper*. 574-B, 157. DOI:10.3133/pp574B.
- Müller, G. (1969). Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. *GeoJournal*. (2), 108–118.
- Okerefor U., Makhatha M., Mekuto L., Uche-Okerefor N., Sebola T., Mavumengwana V. (2020). Toxic metal implications on agricultural soils, plants, animals, aquatic life and human health. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. **17**, 2204. DOI:10.3390/ijerph17072204.
- Paktunc A.D. (1999). Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environ. Geol.* **39**(2), 103–112. DOI:10.1007/s002540050440.
- Papastergios G., Fernandez-Turiel J.L., Filippidis A., Gimeno D. (2011). Determination of geochemical background for environmental studies of soils via the use of HNO₃ extraction and Q–Q plots. *Environ. Earth Sci.* (6), 743–751. DOI 10.1007/s12665-010-0894-7.
- Pavlova L.M., Shumilova L.P., Radomskaya V. I., Kezina T. V. (2022). Assessment of Arsenic Content in the Elements of the Man-General Ecosystem of the Gold Deposit. *Rus. J. General. Chem.* **92**(13), 2999–3012.
- Plante B., Bussière B., Benzaazoua M. (2012). Static Tests Response on 5 Canadian Hard Rock Mine Tailings with Low Net Acid-Generating Potentials. *J. Geochem. Explor.* **114**, 57–69.
- Radomskaya V.I., Pavlova L.M., Shumilova L.P., Voropaveva E.N., Osipova N.A. (2021). Predictive assessment of toxicants migration from technogenic gold-mining wastes (case study of the tailings management facility of Tokur mill, Amur region, Russia). *Environ. Earth Sci.* **80**, 771. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-202868/v1>.
- Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G. (2005). Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. *Sci. Total. Environ.* **346**, 1–16.

Reimann, C., Garrett, R. G. (2005). Geochemical background – Concept and reality. *Sci. Total. Environ.* **350**, 12–27.

Rudnick R.L., Gao S. (2014). *Composition of the Continental Crust. Treatise on Geochemistry.* 1–51.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>.

Sobek A.A., Schuller W.A., Freeman J.R., Smith R.M. (1978). Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Mine Soils. U.S. EPA. 600/2-78-054. 203 p.

Skousen J., Simmons J., McDonald L.M., Ziemkiewicz P. (2002). Acid-base accounting to predict post-mining drainage quality on surface mines. *J. Environ. Quality.* **31**(6), 2034–2044.

Yusupov D.V., Baranovskaya N.V., Robertus Y.V., Radomskaya V.I., Pavlova L.M., Sudyko A.F., Rikhvanov L.P. (2020). Rare earth elements in poplar leaves as indicators of geological environment and technogenesis. *Environ. Sci. Pollut. Research.* **27**(2), 27111–27123.

ASSESSMENT OF SOIL COVER GEOCHEMICAL COMPOSITION IN THE TECHNOGENICALLY ALTERED TERRITORY OF THE PIONEER GOLD DEPOSIT (UPPER AMUR REGION)

© 2025 V. I. Radomskaya^{a,*}, L. M. Pavlova^a, N. V. Moiseenko^a,
M. Yu. Lyapunov^{b,**}, D. V. Yusupov^{c,***}

^a*Institute of Geology & Nature Management FEB RAS,
Relochnyy lane, 1, Blagoveshchensk, 675000 Russia*

^b*Branch of Atlas Mining LLC in Blagoveshchensk,
Lenin st., 140/1, Blagoveshchensk, 675000 Russia*

^c*Amur State University,
Ignatievskoe highway, 21, Blagoveshchensk, 675000 Russia*

*e-mail: radomskaya@ascnet.ru

**e-mail: mik.8133@gmail.com

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

Received July 11, 2024; revised September 11, 2024; accepted September 30, 2024

The results of geochemical studies of soils and anthropogenic grounds within the territory of the large Pioneer gold ore deposit developed in the Amur Region are presented. Using the enrichment indices for the soil and ground cover of the Pioneer deposit territory, the following pollutant elements were determined: As, Sb, Mo, Bi, W, S, Cd, and Pb. Using the methods of mathematical statistics, the background contents of As, Sb, Bi, Mo, W, S, Cd, and Pb in the technogenically transformed territory at the sampling time accounted for 63, 8.84, 0.69, 3.54, 4.19, 529, 0.11, and 36.5 mg/kg, respectively. The exceedance of background values for As, Sb, Bi, Mo, W, and S is caused by the natural metallogenic features of the territory. It has been established that the sources of metal emissions into the environment are mining facilities and structures of the mining complex: quarries, waste dumps, heap leaching areas, gold extraction plant, and tailings dumps.

Keywords: gold mining, soils, mine soils, pollution, elemental composition, geoaccumulation index, enrichment index, geochemical background

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
ПИ № ФС77-83947 от 30 сентября 2022 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Подписано к печати 19.05.2025. Дата выхода в свет 02.06.2025. Формат 60 x 88 $\frac{1}{8}$.
Усл. печ. л. 10,3. Уч.-изд. л. 10,3. Тираж 58 экз. Заказ 777. Цена свободная.

Учредители: Российская академия наук,
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-020-2-25 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

- Автоматика и телемеханика
 Агрохимия
 Азия и Африка сегодня
 Акустический журнал
 Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы
 Астрономический журнал
 Биологические мембраны
 Биология внутренних вод
 Биология моря
 Биоорганическая химия
 Биофизика
 Биохимия
 Ботанический журнал
 Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук
 Вестник древней истории
 Вестник Российской академии наук
 Вестник российской сельскохозяйственной науки
 Водные ресурсы
 Вопросы истории естествознания и техники
 Вопросы ихтиологии
 Вопросы языкознания
 Вулканология и сейсмология
 Высокомолекулярные соединения. Серия А
 Высокомолекулярные соединения. Серия Б
 Высокомолекулярные соединения. Серия С
 Генетика
 Геология рудных месторождений
 Геомагнетизм и аэрономия
 Геоморфология и палеогеография
 Геотектоника
 Геохимия
 Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология
 Государство и право
 Дефектоскопия
 Дифференциальные уравнения
 Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления
 Доклады Российской академии наук. Науки о жизни
 Доклады Российской академии наук. Науки о Земле
 Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки
 Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах
 Журнал аналитической химии
 Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова
 Журнал вычислительной математики и математической физики
 Журнал неорганической химии
 Журнал общей биологии
 Журнал общей химии
 Журнал органической химии
 Журнал прикладной химии
 Журнал физической химии
 Журнал эволюционной биохимии и физиологии
 Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Записки Российского минералогического общества
 Зоологический журнал
 Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа
 Известия Российской академии наук. Механика твердого тела
 Известия Российской академии наук. Серия биологическая
 Известия Российской академии наук. Серия географическая
 Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка
 Известия Российской академии наук. Серия физическая
 Известия Российской академии наук. Теория и системы управления
 Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана
 Известия Российской академии наук. Энергетика
 Известия Русского географического общества
 Исследование Земли из космоса
 Кинетика и катализ
 Коллоидный журнал
 Координационная химия
 Космические исследования
 Кристаллография
 Латинская Америка
 Лёд и Снег
 Лесоведение
 Литология и полезные ископаемые
 Мембраны и мембранные технологии
 Металлы
 Микология и фитопатология
 Микробиология
 Микроэлектроника / Russian Microelectronics
 Молекулярная биология
 Нейрохимия
 Неорганические материалы
 Нефтехимия
 Новая и новейшая история
 Общественные науки и современность
 Общество и экономика
 Океанология
 Онтогенез
 Палеонтологический журнал
 Паразитология
 Петрология
 Письма в Астрономический журнал
 Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
 Почвоведение
 Приборы и техника эксперимента
 Прикладная биохимия и микробиология
 Прикладная математика и механика
 Проблемы Дальнего Востока
 Проблемы машиностроения и надежности машин
 Проблемы передачи информации
 Программирование
 Психологический журнал
 Радиационная биология. Радиэкология
 Радиотехника и электроника
 Радиохимия
 Расплавы
 Растительные ресурсы
 Российская археология
 Российская история
 Российская сельскохозяйственная наука
 Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
 Русская литература
 Русская речь
 Сенсорные системы
 Славяноведение
 Современная Европа
 Социологические исследования
 Стратиграфия. Геологическая корреляция
 США & Канада: экономика, политика, культура
 Теоретические основы химической технологии
 Теплофизика высоких температур
 Успехи современной биологии
 Успехи физиологических наук
 Физика Земли
 Физика и химия стекла
 Физика металлов и металловедение
 Физика плазмы
 Физикохимия поверхности и защита материалов
 Физиология растений
 Физиология человека
 Химическая физика
 Химия высоких энергий
 Химия твердого топлива
 Цитология
 Человек
 Экология
 Экономика и математические методы
 Электрохимия
 Энтомологическое обозрение
 Этнографическое обозрение
 Ядерная физика