ISSN 2074-2479



Труды Ферсмановской научной сессии ги кнц ран

2020 № 17

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ТРУДЫ ФЕРСМАНОВСКОЙ НАУЧНОЙ СЕССИИ ГИ КНЦ РАН

№17, 2020

Апатиты 2020 Научный журнал **Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН** № 17, 2020

> Главный редактор д.г.-м.н., профессор Н.Е. Козлов

> > Редакционный совет

д.г.н., профессор В.А. Даувальтер, д.х.н. А.М. Калинкин, д.г.-м.н. Т.В. Каулина, к.г.-м.н. Т.В. Рундквист, к.г.-м.н. А.В. Мокрушин, к.г.-м.н. С.В. Мудрук, к.г.-м.н. Ю.А. Михайлова, к.г.-м.н. С.Б. Николаева, к.г.-м.н. А.Н. Шевцов, к.г.-м.н. А.А. Вашков

ISSN 2074-2479

Адрес редакции: 184209, Ферсмана 14, г. Апатиты, Мурманская область тел. (81555)79646 E-mail: fersman@geoksc.apatity.ru

Электронная версия: http://geoksc.apatity.ru/index.php/fersmanall © Коллектив авторов, 2020 © Геологический институт Кольского научного центра РАН, 2020

Предисловие главного редактора

Уважаемые коллеги!

6-8 апреля 2020 г. в Геологическом институте ФИЦ КНЦ РАН при организационной поддержке Кольского отделения Российского минералогического общества состоялась XVII Всероссийская (с международным участием) Ферсмановская научная сессия, посвященная 90-летию Кольского научного центра РАН и 100-летию первой экспедиции А.Е. Ферсмана в Хибины. Руководствуясь принципами, заложенными в прошлом столетии при создании научного центра, сессия традиционно проводится при тесном сотрудничестве подразделений ФИЦ КНЦ РАН.

В связи с Приказом Минобрнауки России, и решением правительства Мурманской области, связанными с опасностью распространения коронавируса, XVII Ферсмановская научная сессия проходила в дистанционном формате. В программу сессии вошло 11 пленарных и 90 устных и стендовых докладов, которые были распределены по секциям: «Региональная геология, геофизика и полезные ископаемые», «Общая и генетическая минералогия», «Технологическая минералогия» и «Геоэкология». Презентации докладов размещены на официальной странице на сайте ГИ КНЦ РАН. В сессии приняли участие исследователи из Апатитов, Кировска, Мурманска, Петрозаводска, Санкт-Петербурга, Москвы, Черноголовки, Ростова-на-Дону, Иркутска, Южно-Сахалинска, Владивостока, Хабаровска, Новосибирска, Екатеринбурга, Читы, Сыктывкара, а также иностранные коллеги из Белоруссии, Польши и Индии. На сессии были представлены ВУЗы Северо-Западного и Центрального регионов: Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Мурманский государственный университет, Мурманский государственный университет, петрозаводский государственный университет и др.

В предлагаемые Вашему вниманию Труды XVII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии вошли 113 статей. Уверен, что они будут интересны и полезны специалистам широкого профиля, аспирантам и студентам в области наук о Земле.

От имени оргкомитета благодарю всех участников конференции, авторов докладов и статей, представленных в сборнике. Приглашаю всех принять участие в XVIII Ферсмановской научной сессии 2021 г., которая состоится в Геологическом институте КНЦ РАН сразу после Дня геолога.

Козлов Н.Е., д.г.-м.н., профессор директор ГИ КНЦ РАН

Становление Ангариды и палеогеографические условия зарождения на ее территории высших растений

Акулов Н.И., Мащук И.М.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, akulov@crust.irk.ru, samaropsis@yandex.ru

Аннотация. Проведенные исследования показали, что восходящие тектонические движения на Сибирской платформе, начавшиеся в силуре, активно проявились в раннедевонскую эпоху, обусловив регрессию Восточно-Сибирского эпиконтинентального моря. Из-под воды обнажилась обширная суша – Ангарида, на площади которой функционировали пресноводные осадочные бассейны. Уже в конце ранней и начале средней девонских эпох на берегах Рыбинского и Минусинского палеобассейнов появились первые высшие растения. Среди первых высших растений выявлено три вида: *Psilophyton burnotense* (Gilk.) Kr., *P. elegans* Daws. и *P. goldschmidtii* Hall.

Ключевые слова: осадочный бассейн, девонский период, псилофиты, первые растения, Ангарида, Сибирская платформа.

Formation of Angaraland and palogeographic conditions of the higher plants generation in its territory

Akulov N.I., Mashchuk I.M.

Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, akulov@crust.irk.ru, samaropsis@yandex.ru

Abstract. Studies have shown that ascending tectonic movements on the Siberian platform began in the Silurian, passed through the Early Devonian era actively and caused a regression of the East Siberian, Epicontinental Sea. A vast land, Angaraland, was exposed from under the water. There were freshwater sedimentary basins. The first higher plants already appeared on the banks of the Rybinsk and Minusinsk paleobasins at the end of the Early and beginning of the Middle Devonian epochs. Three species of higher plants were identified there: Psilophyton burnotense (Gilk.) Kr., P. elegans Daws. and P. goldschmidtii Hall.

Key words: sedimentary basin, paleobasin, Devonian period, psilophytes, first plants, Angaraland, Siberian platform.

Введение

По данным В.Г. Кушева с коллегами (Кушев и др., 1989) в строении фундамента Сибирской платформы принимают участие следующие гигантские блоки: Тунгусский, Приленский, Вилюйский, Оленекский и многие другие. По мнению О.М. Розена и его соавторов (Розен и др., 2002) около 2 млрд. лет назад вся совокупность этих блоков была совмещена по коллизионным зонам (сутурам) в единый Сибирский кратон.

Сибирский кратон на протяжении всего раннего палеозоя был покрыт мелководным морем. В позднем силуре море постепенно начало отступать в северном направлении. Наиболее объективно, эту регрессию можно объяснить с позиции тектономагматической активизации, происходившей на древнем кратоне (эпиплатформенный орогенез). Впервые результаты проявления среднепалеозойского орогенеза на Сибирской платформе были зафиксированы М.М. Одинцовым, Б.М. Владимировым и В.А. Твердохлебовым (Одинцов и др., 1968). Позднее различные стороны данного вопроса были рассмотрены в работах В.Е. Диброва (1974), В.Л. Масайтиса (1974), В.Г. Домышева (1989) и др.

Среднепалеозойская тектономагматическая активизация началась в конце силурийского периода (Акулов, 2003 а). Восходящие вертикальные тектонические подвижки блоков фундамента платформы привели к регрессии моря и становлению континентальной страны – Ангариды. В течение всего девона и раннего карбона на Ангариде, площадь которой в то время составляла около 4 млн. км², существовали различные ландшафтные обстановки. Основная цель данной работы заключается в попытке наметить пути решения следующих двух вопросов: 1) какими были первые растения на Ангариде и в каких ландшафтных обстановках они впервые появились; 2) откуда они возникли и каков их дальнейший миграционный путь.

Палеогеографические условия на Ангариде

Ангариду, как среднепалеозойский континент северного полушария, со всех сторон окружали моря Панталассического океана (рис. 1): Таймырское, Верхоянское, Даурское и Зайсанобское, воды которых проникали вглубь континента, образуя многочисленные заливы: Минусинский, Рыбинский, Поймо-Бирюсинский, Кемпендяйский, Ыгыаттинский и Кютюнгдинский и другие (Акулов, 2003 б). На северо-востоке Ангариды временами происходила активизация кимберлитового магматизма и формировались кимберлитовые поля. В южной части континента вулканическая активность была приурочена к Минусинскому палеобассейну, а в районе Байкальских горных сооружений активно действовали процессы эрозии и денудации. Проведенные детальные литолого-палеогеографические исследования показали, что в центральной части континента располагались равнины различных типов (холмистые, низменные, возвышенные), болота, озера и реки (Акулов, 2010).



Рис. 1. Траектория колонизации высшими растениями Ангариды.

1 – горы; 2 – холмистые и низменные равнины; 3 – вулканические аппараты; 4 – граница Ангариды; 5 – осадочные бассейны: 1 – Кузнецкий, 2 – Минусинский, 3 – Рыбинский, 4 – Канско-Тасеевский, 5 – Поймо-Бирюсинский, 6 – Прибайкальский, 7 – Ангаро-Тунгусский, 8 – Ичодинский, 9 – Кемпендяйский, 10 – Ыгыаттинский, 11 – Кютюнгдинский; 6 – направление траектории колонизации континента высшими растениями.

Fig. 1. The trajectory of Angaraland colonization by higher plants.

1 – mountains; 2 – hilly and lowland plains; 3 – volcanic apparatus; 4 – Angaraland border; 5 – sedimentary basins: 1 – Kuznetsk, 2 – Minusinsky, 3– Rybinsk, 4 – Kansk-Taseevsky, 5 – Poymo-Biryusinsky, 6 – Pribaikalsky, 7 – Angara-Tungusky, 8 – Ichodinsky, 9 – Kempendyaysky, 10 – Igyattinsky, 11 – Kyutyungdinsky; 6 – direction of the trajectory of the continent colonization by higher plants. Большое влияние на геологическое развитие Ангариды оказали окружающие ее Байкальские, Саянские и Енисейские горные сооружения, которые поставляли все многообразие терригенного и растворенного материала в палеобассейны.

По данным палеомагнитных исследований целого ряда авторов (Кравчинский, 1979; Храмов, 1991; Печерский и Диденко, 1995; Павлов и Галле, 1999) и согласно классическим построениям Ю. Голонка (Golonka, 2000) в среднем палеозое Сибирский континент дрейфовал в субмеридиональном направлении, но при этом он испытывал не только поступательное, но и вращательное движение (рис. 2). В то время он располагался так, что современная южная окраина Сибирской платформы являлась его северной оконечностью. Древние Байкальские и Енисейские горы преграждали продвижение влажных и более холодных воздушных масс на территорию Ангариды с севера.



Рис. 2. Схема расположения континентов в раннедевонскую эпоху (416 млн. лет) (по Ю. Голонка, 2000 с изменениями). Стрелками указан путь миграции самых древних растений. 1 – зона субдукции; 2 – суша; 3 – море; 4 – горы.

Fig. 2. The layout of the continents in the Early Devonian era (416 Ma) (after J. Golonka, 2000, as amended). The arrows indicate the migration trajectory of the most ancient plants. 1 - Subduction Zone; 2 - Landmass; 3 - Sea; 4 - Mountains.

Важно подчеркнуть, что на протяжении всего девонского периода и раннего карбона Сибирский континент располагался в тропическом палеоклиматическом поясе. На его территории господствовал жаркий, аридный климат (Акулов и Кашик, 1999). Водоемы, представлявшие собой осадочные палеобассейны, часто пересыхали, а наиболее крупный из них – Рыбинский, постепенно мелел, пока не прекратил функционировать. На это указывают такие палеоклиматические индикаторы и признаки как первичная красноцветность осадочных слоев, многочисленные пласты ангидритов, гипсов и каменной соли, наличие линз и прослоев фосфоритов, многочисленные трещины усыхания и корочки «закручивания», образующиеся исключительно в аридных условиях при пересыхании водоемов.

По сведениям Р.Г. Матухина (1991) в бассейне р. Курейки обнаружены пласты костных брекчий, состоящие из фрагментов костей бесчелюстных девонских рыб, мощность которых достигает 0.5 м. Костное вещество почти всегда замещено апатитом, количество которого около 25 %. Причина массовой гибели рыб в мелководном палеобассейне, по мнению Р.Г. Матухина, связана с пересыханием древнего бассейна, что привело к гибели всего живого обитавшего в нем.

Тропический аридный климат постепенно сменился на субтропический семиаридный, а в среднекаменноугольную эпоху здесь уже господствовал гумидный климат умеренных широт. Все это весьма сильно осложняло развитие высшей растительности и, тем не менее, она появилась.

Первые высшие растения Восточной Сибири

Первый этап колонизации суши высшими растениями на Земле начался в позднем силуре на Гондване (Соколов, 2010). На территории Западной Сибири высшие растения появились только в раннедевонскую эпоху (Коржнев, 2011). Почти синхронно с ними появились первые псилофиты и в отложениях Рыбинской впадины. Основными факторами, оказавшими существенное влияние на появление наземной растительности на территории современной Восточной Сибири, послужили: 1) наличие осадочных бассейнов, существовавших в пониженных частях Ангариды; 2) смена подземных соленых вод (морских) на пресноводные инфильтрационные, возникшие при активной деятельности метеорных вод, способствующих образованию пресноводных озер; 3) жаркий тропический климат, способствующий частому пересыханию бассейнов седиментации. Аридность климата усиливалась древними горными сооружениями, представляющими орографические поднятия, которые создавали дождевые тени и препятствовали проникновению влажных воздушных масс; 4) органический илистый субстрат в пересыхающих пресноводных водоемах, сформировавшийся из различных видов водорослей и мхов – как естественное природное удобрение для произрастания первых наземных растений; 5) постоянное всеобщее воздымание территории континента и последовавшее за этим присоединение Казахстанского материка.

По мнению С.В. Мейена (1987) все первые силурийские кутикулярные фрагменты и трубки, ранее интерпретировались как части высших растений, но наиболее вероятна их принадлежность водорослям, родственным *Nematothallus* и спонгиофитовым. Вполне вероятно, что древнейшие остатки высших растений являлись не чисто «наземными обитателями», а полуводными формами. В то же время, вопрос о том, в какой среде происходил процесс формирования высших растений, продолжает оставаться открытым. По нашему мнению, преобразование водорослей в наземные растения происходило в их «колыбели» – постепенно или часто пересыхающих палеобассейнах. С.В. Мейен (1987, с. 308) пишет: «нельзя исключать, что процесс формирования высших растений происходил не во время выхода водорослей на сушу, а в водорослевом населении суши». Таким образом, генетически измененные в процессе симбиогенеза водоросли или первые развившееся из них высшие растения («риниофитоиды»), послужили основой всего многообразия современной флоры.

Анализ палеоботанического материала показал, что базальные горизонты Рыбинского палеобассейна содержат самые древние отпечатки растений, произраставшие на платформенной части Ангариды в ранне – среднедевонское время. Основанием для этого послужили находки ископаемых растений – *Psilophyton burhotense, P. elegans, P. goldschmidtii, P. prinseps, Dychophyton latum* и целый ряд других видов, принадлежащих к 17 родам (см. табл.).

Среднедевонские отложения этого палеобассейна содержат представителей флоры, относящихся к 10 родам. К ним относятся *Mosteria zalesskyi, Taeniocrada orientalis, Aphyllopteris sp., Dawsonites arcuatus, Uralia camdjanensis* и другие виды ископаемых растений.

В Поймо-Бирюсинском палеобассейне формирование осадочных комплексов началось лишь в позднем девоне. Обнаруженные в этом палеобассейне окаменевшие отпечатки позднедевонской флоры принадлежат 11 видам, относящимся к следующим семи родам: Archeopteris sp., A. cf. fimbriata, A. sibirica, A. archaeotypus, Lepidodendropsis theodorii, Schuduria ornate, Pseudobornia ursina.

Позднедевонская флора Рыбинского палеобассейна, в отличие от вышеперечисленных форм, несколько угнетенная и малочисленная (рис. 3). Возможно, это связано с редкими находками, что не позволило получить их более качественную характеристику.

Проведенный анализ выявленных девонских флористических остатков в осадочных бассейнах Ангариды, позволил установить, что ее зарождение и развитие началось на западной (согласно современному расположению координат) окраине этой гигантской древней суши, вблизи границы Сибирской платформы с Восточно-Саянской горно-складчатой системой. Восточно-Саянские горные сооружения входили в состав Ангариды. В раннедевонскую эпоху, на территории Восточных Саян, произошло заложение множества межгорных впадин (коллизионных осадочных бассейнов), две из которых: Кузнецкая и Южно-Минусинская – самые крупные. В течение девонского периода в пределах данных коллизионных бассейнов сформировались мощные толщи вулканогенных и вулканогенно-осадочных отложений, вмещающих ископаемую флору. Таблица. Первая ископаемая флора в осадочных бассейнах Ангариды (девонский период).

Table. The first fossil flora in the sedimentary basins of Angaraland (Devonian period).

Видовой состав флоры	D ₁₋₂	D ₂	D ₃
Psilophyton burnotense (Gilk.) Kr.	+		
P. elegans Daws.	+		
P. goldschmidtii Halle	+		
P. princeps Dawson	+	+	+
P. princeps var. ornatum Daw.		+	
Psilophyton sp.	+	+	
Jenisseiphyton rudnevae (Persv.) Anan.	+		
Jenisseiphyton lebedevii Anan.	+		
Protobarinophyton obrutchevii Anan.	+		
Hostimella hostimensis P. et Br.	+	+	+
Barinophyton obrutschevii Halle	+		
Barinophyton richardsonii (Daw.) White			+
Morestetia zalesskyi Stock.		+	
Drepanophycus spireformis Goepp.	+		
Dichophyton latum Kovb. et Petr.	+		
D. typicus Radcz	+		
Dicranophyton sp.	+	+	+
D. niajssiensis Zal.		+	
D. robustus (Daw.) Zal.	+		
Taeniocrada decheniana (Goep.) Kr. et Weyl.	+		
T. orientalis Radcz.	+	+	
Psilodendron sibiricum Lep.	+		
Zosterophyllum myretonianum Penh.	+		
Pseudobornia ursina Nath.			+
Bucheria sp.	+		
Protopteridium sp.	+		
Aphyllopteris sp.		+	
Archaeopteris cf. fimbriata Nath.			+
Ar. sibirica Zal.			+
Archeopteris sp.			+
Ar. archaetypus Schmal.			+
Dawsonites arcuatus Halle	+	+	+
Uralia camdjanensis Petr.	+	+	
Ur. cf. minussinskiensis Petr.	+	+	
Pachytheca sp.	+	+	
Lepidodendropsis theodorii Zal.			+
Schduria ornata Tchirk.		+	+
Barrandeinopsis sp.	+		



Рис. 3. Отпечатки: а – *Barinophyton* sp.; б – *Swalbardia* sp. в ранне-среднедевонских отложениях Рыбинской впадины.

Fig. 3. Imprints: a – *Barinophyton* sp.; b – *Swalbardia* sp. in the Early-Middle Devonian sediments of the Rybinsk depression.

Время заложения Минусинских впадин определено по данным изотопно-геохронометрических исследований и относится к лохковскому и пражскому векам раннего девона (Бабин и др., 2004). Континентальные отложения этих бассейнов вмещают многочисленные отпечатки древних растений, более богатые в видовом и количественном отношении, чем в осадочных бассейнах платформенной части Ангариды. Так, в береговых обнажениях р. Биря (правый приток Красноярского водохранилища, ниже пос. Моисеевка), в отложениях нижней части тубинской свиты присутствует богатый комплекс отпечатков побегов археоптерисовых. Алевролиты верхней части свиты, также содержат уникальное по обилию и разнообразию скопление ископаемой флоры. Присутствуют отпечатки облиственных ветвей до 70 см длиной. Комплекс ископаемых растительных остатков включает в себя Archaeopteris roemeriana (Goepp.) Lesq., A. fimbriata Nath. и другие формы, которые, по мнению Л.А. Юриной (1988) свидетельствуют об их фаменском возрасте. Данное местонахождение уникально по обилию и разнообразию остатков рода Archaeopteris, одного из растений – индикаторов лесных формаций позднего девона. Следует отметить, что богатейшее в мире местонахождение окаменелых стволов и обломков древесины археоптерисовых обнаружено на горе Уайтаг (окрестность пос. Уайтаг), которое А.М. Карпунин и его коллеги (Карпунин и др., 1998) внесли в книгу «Геологические памятники природы России». Большой интерес представляет Игрышинское местонахождение флоры, которое расположено в Северо-Минусинской впадине, на правом берегу р. Чулым (окрестность пос. Игрышинский, ущелье «Сухой Лог»). По данным А.Р. Ананьева и М.И. Грайзера (1957), в плитчатых туффитах обнаружено большое количество флоры прекрасной сохранности Sublepidodendron igrischense Anan., Asterocalamites scrobiculatus (Schloth.) Zeiller, Sphenophyllum subtenerrimum Nath., Rhacophyton incertum (Dn.) Kr. Et W., Aneimites acadica Dn., помимо которой встречается значительное число чешуй рыб Strepsodus siberiacus Chab. А.Р. Ананьев полагает, что обнаруженный палеонтологический материал указывает на то, что формирование вмещающих его туффитов происходило в турнейском веке, при этом флора Sublepidodendron по своему уровню развития может быть сопоставлена в общих чертах с флорой Lepidodendropsis – Rhacopteris – Triphyllopteris Центральной Европы, флорой «Поконо» в Северной Америке и флорой серии Wutung в Китае.

Исследование, проведенное Я.М. Гутак с коллегами (2012) показало, что одним из наиболее пригодных континентов для самого раннего зарождения высших растений на Земле являлась Лавренция, располагавшаяся в те времена вблизи экватора. На данном континенте были обнаружены первые высшие наземные растения, которые приурочены к отложениям венлока-лудлова. По их сведению на Казахстанском континенте подобные растения появились в пржидольскую эпоху, а через 20 млн. лет в отложениях лохковского яруса Кузбасса (Степанов, 1975), а затем в Минусинской впадине и только после этого – на Ангариде. Отслеживая траекторию миграции первых растений в пределах Ангариды (см. рис. 1), можно понять, что на Ангариде произошло запаздывание в распространении первых древних растений, которое связано с ее оторванностью и удаленностью от очага зарождения высших растений. С физико-географической позиции трудность флористической миграции заключалась в том, что древние Енисейские, Саянские и Байкальские горы, окружавшие Ангариду препятствовали ее проникновению на континент.

Проведенный палеоботанический анализ девонских отложений показал, что процесс формирования проптеридофитовой флоры шел крайне неравномерно, а в качестве возможного района ее возникновения можно рассматривать прибрежные районы Ангариды и, в частности, территорию Кузнецкого и Минусинского палеобассейнов.

Выводы

1. Впервые высшие растения появились на Ангариде в раннедевонскую эпоху и были представлены тремя видами *Psilophyton burnotense* (Gilk.) Kr., *P. elegans* Daws. и *P. goldschmidtii* Hall.

2. Колонизация Ангарского континента высшими растениями началась с запада (согласно современной системы координат) на восток и далее на северо-восток.

3. Изолированность Ангариды не способствовала в раннедевонскую эпоху возникновению на ее территории эндемичной флоры, которая начала появляются только в каменноугольном периоде.

Работа выполнена по базовой программе ИЗК СО РАН: проект № 0346-2018-0004 «Новейшая геодинамика, геосферные и биосферные эволюционные и катастрофические природные изменения».

Литература

- 1. Акулов Н.И. Среднепалеозойская тектономагматическая активизация на Сибирской платформе // Литосфера. 2003 а. № 2. С. 121–134.
- Акулов Н.И. Ангарида как среднепалеозойский материк Северного полушария // Докл. РАН. 2003 б. Т. 389. № 3. С. 341–344.
- Акулов Н.И. Осадочные бассейны Ангариды. Новосибирск: Академическое издательство «ГЕО», 2010. 222 с. ISBN 978-5-904682-28-6
- Акулов Н.И., Кашик С.А. Природа окраски девонских пород Сибирской платформы // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1999. Т. 74. Вып. 4. С. 48–53.
- 5. Ананьев А.Р., Грайзер М.И. О флоре пограничных слоев девона и карбона в Минусинской котловине // Докл. АН СССР. 1957. Т. 116. № 6. С. 997-1000.
- 6. Бабин Г.А., Владимиров А.Г., Крук Н.Н., Сергеев С.А., Сенников Н.В., Гибшер А.С., Советов Ю.К. Возраст заложения Минусинских впадин (Южная Сибирь) // Докл. РАН. 2004. Т. 395. № 3. С. 367–370.
- 7. Гутак Я.М., Антонова В.А., Толоконникова З.А. Главные рубежи в колонизации древнего сибирского континента // Вестник Сибирского госуд. индустриального ун-та. 2012. № 2. С. 10–14.
- 8. Дибров В.Е. Тектоника и магматизм юго-западного обрамления Сибирской платформы. М.: Недра, 1974. 197 с.
- 9. Домышев В.Г. Эпоха среднепалеозойской активизации юга Сибирской платформы и прилегающей складчатой области // Проблемы кимберлитового магматизма. Новосибирск: Наука, 1989. С. 43–59.
- 10. Степанов С.А. Фитостратиграфия опорных разрезов девона окраин Кузбасса. Новосибирск: Наука, 1975. 150 с.
- 11. Карпунин А.М., Мамонов С.В., Мироненко О.А., Соколов А.Р. Геологические памятники природы России. М.: Лориен, 1998. 200 с.
- 12. Коржнев В.Н. О смене псилофитовой флоры прапапоротниковой в эмсе в горном Алтае // Вестник Томского государственного ун-та. 2011. Т. 353. С. 205–211.
- 13. Кравчинский А.Я. Палеомагнетизм и палеогеографическая эволюция континентов. Новосибирск: Наука, 1979. 264 с.
- 14. Кушев В.Г., Синицын А.В., Ермолаева Л.А. и др. Структурно-тектоническая положение кимберлитов на древних платформах // Проблемы кимберлитового магматизма. Новосибирск: Наука, 1989. С. 38–42.
- Матухин Р.Г. Девон и нижний карбон Сибирской платформы. Новосибирск: Наука, 1991. 164 с.
 Масайтис В.Л., Михайлов М.В., Селивановская Т.Я. Вулканизм и тектоника Патомско-Вилюйского
- среднепалеозойского авлакогена. М.: Недра, 1975. 181 с.
- 17. Мейен С.В. Основы палеоботаники. М.: Недра, 1987. 403 с.

- 18. Одинцов М.М., Владимиров Б.М., Твердохлебов В.А. Закономерности размещения кимберлитов в земной коре // Вулканизм и тектоника. М.: Наука, 1968. С. 41–47.
- 19. Печерский Д.М., Диденко А.Н. Палеоазиатский океан; петромагнитная и палеомагнитная информация о его литосфере. М.: Изд-во ОИФЗ РАН, 1995. 298 с.
- 20. Розен О.М., Серенко В.П., Специус З.В., Манаков А.В., Зинчук Н.Н. Якутская кимберлитовая провинция: положение в структуре Сибирского кратона, особенности состава верхней и нижней коры // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 1. С. 3–26.
- 21. Соколов Б.С. Древняя жизнь в геологическом прошлом // Эволюция жизни на Земле. Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. С. 5-8.
- Храмов А.Н. Стандартные ряды палеомагнитных полюсов для плит Северной Евразии: связь с проблемами палеогеодинамики территории СССР // Палеомагнетизм и палеогеодинамика территории СССР. Л.: ВНИИГРИ, 1991. С. 135–149.
- 23. Павлов В.Э., Галле И. Реконструкция взаимного положения Сибири и Лаврентии в конце мезопротерозоя по палеомагнитным данным // Геотектоника. 1999. № 6. С. 16–28.
- 24. Юрина А.Л. Флора среднего и позднего девона Северной Евразии. М.: Наука, 1988. 176 с.
- 25. Golonka J. Cambrian-Neogene Plate Tectonic Maps. Kraków: Uniwersytetu Jagiellonskiego, 2000. 125 pp. ISBN83-233-1042-0. (http://www.dinodata.org// Golonka/Golonka.htm).

К вопросу выбора начальных аэродинамических условий в оценке тепловой безопасности объекта хранения тепловыделяющих материалов

Амосов П.В.

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Anamumы, p.amosov@ksc.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования по влиянию начальных аэродинамических условий на прогноз тепловой безопасности подземного объекта долговременного хранения отработавшего ядерного топлива. Доказано соблюдение требований тепловой безопасности функционирования объекта в консервативных условиях проветривания по величине расхода воздуха и значению коэффициента теплопроводности материала встроенной конструкции независимо от выбора начальных аэродинамических условий.

Ключевые слова: тепловыделяющие материалы, отработавшее ядерное топливо, численное моделирование, эффект плавучести, начальные условия, тепловая безопасность.

On a question of choice of initial aerodynamic conditions on the assessment of thermal safety of underground storage facility of heat-producing materials

Amosov P.V.

Institute of the Industrial Ecology Problems of the North KSC RAS, Apatity, p.amosov@ksc.ru

Abstract. The article presents the results of a study on the effect of initial aerodynamic conditions on the prediction of thermal safety of an underground facility for long-term storage of spent fuel. Compliance with the requirements of thermal safety of operation of the facility in conservative conditions of ventilation in air rate value and the value of the coefficient of thermal conductivity of the material of the built-in design regardless of the choice of initial aerodynamic conditions are proved.

Key words: heat-producing materials, spent fuel, numerical modeling, buoyancy effect, initial conditions, thermal safety.

Введение

Результаты исследований теплового режима подземного хранилища отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) представлены в публикациях 2010 г. с использованием либо встроенной железобетонной конструкции (Амосов, Подшивалова, 2010а), либо железобетонных контейнеров (Амосов, Подшивалова, 2010б) и естественных (горная порода) защитных барьеров. В качестве модельного примера рассматривалась разработка специалистов Горного института КНЦ РАН по конструктивно-компоновочной схеме объекта (Мельников и др., 2003). В публикациях (Амосов, Подшивалова, 2010а; 2010б) математическая модель основывалась на уравнениях неразрывности Навье-Стокса для вязкой несжимаемой жидкости и общем уравнении теплопереноса. В компьютерной модели отсутствовал важный член уравнения Навье-Стокса, который отвечает за эффект плавучести, что снизило ценность выполненных исследований. Как отметили авторы работы (Амосов, Подшивалова, 2010б), их попытки включить в уравнения Навье-Стокса силы плавучести в приближении Буссинеска оказались неудачными.

Исправляя указанный момент с учетом накопленного за прошедшие годы опыта численного моделирования аэротермодинамических процессов с учетом сил плавучести, в статье изложены результаты исследования по влиянию выбора начальных аэродинамических условий на аэротермодинамику атмосферы подземного модуля хранения ОЯТ (встроенная конструкция) и результаты прогнозных оценок тепловой безопасности объекта.

Рассмотрено два варианта начальных аэродинамических условий:

- вариант 1 решение стартует практически с нулевых значений компонентов скорости;
- вариант 2 решению предшествует этап расчета стационарного поля скорости, который выполняется в приближении несжимаемой жидкости.

Параметры модели

Геометрические параметры модуля встроенной железобетонной конструкции приведены в работе Амосова П.В. и Подшиваловой А.В. (2010а). Там же указаны используемые начальные и граничные условия, значения теплофизических параметров, динамика мощности остаточных тепловыделений. Режим неизотермического потока моделируется с помощью уравнений неразрывности Навье-Стокса, описывающих связь скорости движения воздуха и давления с учетом температурного фактора, классического уравнения переноса тепла (Егоров, 2006). Используется приближение «несжимаемого идеального газа», т.е. свойства воздуха зависят только от температуры.

С учетом ранее сделанного вывода о безусловном обеспечении тепловой безопасности при высоких значениях эффективного коэффициента теплопроводности области тепловыделений k_w (Амосов, Подшивалова, 2010а) значения этого параметра в численных экспериментах принимали значения 1.0 и 2.0 Вт/(м·К). Для расхода воздуха Q по-прежнему использовались значения 0.06, 0.18 и 0.30 м³/с.

Аэродинамические характеристики потоков

Принципиальное отличие результатов численных экспериментов 2010 г. (Амосов, Подшивалова, 2010 а) и представляемых в статье заключается в структуре воздушных потоков в объекте хранения. Если в модели несжимаемой жидкости структура воздушных потоков при рассмотренных расходах воздуха идентична на всем протяжении решения нестационарной задачи теплопереноса (отличие только в значениях компонентов скорости для разных расходов), то учет влияния тепла на аэродинамику делает проблему по-настоящему нестационарной. В качестве примера на рисунке (а, б) приведены «мгновенные» картинки скоростных полей на момент времени моделирования 5 лет для k_w равном 1.0 Вт/(м·К) при вариации Q (верхний 0.06, средний 0.18 и нижний 0.30 м³/с). Рис. а отвечает варианту 1 и рис. б варианту 2, соответственно (использована опция «нормализованных» стрелок).

Визуальное сравнение «мгновенных» картинок позволяет качественно оценить влияние величины расхода поступающего воздуха. Например, на рис. (а, б) при расходе $0.06 \text{ м}^3/\text{c}$ (верхние картинки) обратный поток воздуха в середине объекта занимает практически половину высоты пространства между поверхностью железобетонной конструкции и кровлей. С ростом расхода воздуха до $0.18 \text{ м}^3/\text{c}$ (средние картинки) область обратного потока вдоль кровли сокращается примерно на треть. А при дальнейшем росте расхода до $0.30 \text{ м}^3/\text{c}$ (нижние картинки) обратный поток на рассматриваемый момент времени практически исчезает на рис. а и размещается лишь вдоль кровли на рис. б. Другими словами, в ситуации максимального расхода воздуха с течением времени с учетом монотонного спада объемной мощности остаточных тепловыделений структура потока будет приближаться к структуре поля скорости для модели несжимаемой жидкости.

Эффект влияния начальных аэродинамических условий на структуру поля скорости удобно проследить на следующих примерах. При минимальном расходе воздуха 0.06 м³/с (верхние картинки) различия на рис. а и б можно обнаружить лишь при детальном рассмотрении. Для расхода воздуха 0.18 м³/с (средние картинки) на рис. а и б отчетливо видно различие в структуре потока в левой верхней области объекта (до конструкции с ОЯТ), а также под кровлей объекта хранения по краям встроенной конструкции. При максимальном расходе воздуха 0.30 м³/с (нижние картинки) заметные различия в структуре поля скорости рис. а и б хорошо видны в верхней части под кровлей объекта (обратный поток в варианте 2, чего нет в варианте 1) и справа ближе к выходу истечения воздуха.

Динамика формирования скоростного поля проанализирована на примере горизонтальной компоненты вектора скорости в трех сечениях модели (отметки 70, 80 и 90 м вдоль горизонтальной оси) для всех параметров варьирования и двух вариантов задания начальных аэродинамических условий. Можно отметить несколько моментов. В первую очередь это существенное различие в конвективном механизме переноса тепла, который является доминирующим в воздушной среде. Если в модели несжимаемой жидкости (Амосов, Подшивалова, 2010а) имеем практически однонаправленный перенос тепла к выходу из объекта хранения, то в модели учета плавучести конвективный перенос тепла варьируется как во времени, так и в пространстве (независимо от выбора варианта на-



Рис. «Мгновенная» картина структуры поля скорости при k_w равном 1.0 Вт/(м:К) при вариации Q (верхний 0.06, средний 0.18 и нижний 0.30 м³/с): а) вариант 1 и б) вариант 2.

Fig. "Instantaneous" picture of velocity field structure at k_w equal to 1.0 W/(mK) with variation Q (up 0.06, middle 0.18 and down 0.30 m³/sec): a) variant 1 and 6) variant 2.

чальных аэродинамических условий). Во-вторых, выбор начальных аэродинамических условий вносит свой вклад, хотя и менее значительный в конечный результат теплового состояния материалов.

Тепловая безопасность объекта хранения

Для ответа на вопрос об условиях выполнения критериальных значений температуры проанализированы пространственно-временные распределения температуры для указанных выше параметров варьирования. В первую очередь интерес представляют критериальные значения температуры (Сорокин и др., 1989): в области скального массива (не выше 100 ° C) и на поверхности железобетонной конструкции (не выше 85 ° C).

Анализ распределений температуры выполнен в указанных выше сечениях модели (отметки 70, 80 и 90 м) для всех параметров варьирования.

Самый важный момент – тепловая безопасность объекта хранения неперерабатываемых типов ОЯТ подтверждается. Однако, если в модели несжимаемой жидкости прогрев скального массива прогнозировался до уровня 40°С, а поверхности инженерной конструкции до 50°С (Амосов, Подшивалова, 2010а), то в модели, учитывающей эффект плавучести (независимо от выбора начальных аэродинамических условий), прогнозные значения температуры иные.

Отметим несколько общих закономерностей поведения проанализированных графических температурных зависимостей:

- координаты точек с максимальными значениями температуры изменяются не только во времени, что естественно для нестационарной задачи, но и при вариации значений k_w и Q;
- уменьшение *Q* приводит к прогревам (в разной степени) всех без исключения областей модели;
- увеличение k_w снижает прогнозные значения температуры скального массива вблизи подошвы и области тепловыделений, но увеличивает температуру поверхности инженерной конструкции, воздуха исходящей струи и скального массива кровли.

В таблице представлены максимальные температуры в различных областях модели при вариации k_w и Q для обоих вариантов начальных аэродинамических условий.

Таблица. Значения максимальных температур в различных областях модели при вариации k_w и Q (числитель – вариант 1, знаменатель – вариант 2), °С.

Table. Values of maximum temperatures in different regions of the model with variation k_{w} and						
	(numerator – variant 1, denominator – variant 2), °C.					
	Контролируемые области модели					

<i>k</i> _w , Вт/(м [.] К)	<i>Q</i> , м ³ /с	Контролируемые области модели								
		Тепловыделения	Поверхность	Гранит_1*	Гранит_2*	Воздух				
	0.06	90.2 /90.3	32.4 / 32.6	90.1 / 90.2	33.4 /33.7	33.4 / 33.7				
1.0	0.18	82.7 / 83.5	22.5 / 25.0	82.6 / 83.4	22.3 / 24.4	22.3 / 24.4				
	0.30	82.3 / 83.4	21.8 / 24.9	82.2 / 83.3	19.0 / 19.5	19.0 / 19.5				
2.0	0.06	64.2 / 64.7	33.5 / 33.7	64.2 / 64.6	35.2 / 35.1	35.2 / 35.1				
	0.18	56.4 / 56.4	24.9 / 25.2	56.4 / 56.4	22.8 / 22.8	22.8 / 22.8				
	0.30	55.0 / 55.0	22.3 / 22.4	55.0 / 55.0	19.3 / 19.2	19.3 / 19.2				

Примечание. Гранит_1 – подошва и Гранит_2 – кровля выработки.

Максимальный разогрев имеет место при минимальных значениях расхода воздуха и эффективного коэффициента теплопроводности области тепловыделений. На расчетное время 5 лет прогнозное значение температуры скального массива достигает 90°С, что близко к критериальному. Но следует обратить внимание, что к этому моменту времени скорость разогрева заметно снижается. А с учетом спада мощности остаточных тепловыделений можно гарантированно утверждать, что превышения порогового значения не произойдет. Кроме того, в реальных условиях отток тепла будет происходить в больших объемах скальной породы, что дополнительно снизит значение прогнозируемой температуры.

Анализ распределений температуры и расчетных данных таблицы свидетельствует, что эффект выбора начальных аэродинамических условий присутствует. Например, все графики температуры варианта 2 располагаются немного выше соответствующих графиков варианта 1. Количественные показатели эффекта иллюстрируются данными таблицы. При k_w равном 1.0 Bt/(мK) выбор начальных аэродинамических условий в наименьшей степени отражается на максимальных температурах для области тепловыделений и скального массива вблизи подошвы. Для варианта 2 прогнозируемый рост температуры в сравнении с вариантом 1 составляет не более 1 %. Тогда как увеличение максимальной температуры поверхности конструкции для варианта 2 по сравнению с вариантом 1 достигает почти 14 %. При k_w равном 2.0 Bt/(мK) эффект начальных аэродинамических условий практически исчезает.

Заключение

На основании проведённого исследования можно сформулировать следующие выводы:

- построены компьютерные модели аэротермодинамики подземного объекта долговременного хранения ОЯТ в варианте встроенной железобетонной конструкции в двухмерной постановке для двух вариантов начальных аэродинамических условий. Учет эффекта плавучести реализован в приближении «несжимаемого идеального газа»;
- рассмотрено два варианта начальных аэродинамических условий: в варианте 1 совместное решение системы уравнений начинается практически с нулевых значений компонентов скорости, в варианте 2 есть предварительный этап расчета стационарного поля скорости, который выполняется в приближении несжимаемой жидкости.
- выполнен сравнительный анализ расчетных аэротермодинамических параметров в приближении «несжимаемого идеального газа» с результатами численных экспериментов в модели несжимаемой жидкости для обоих вариантов начальных аэродинамических условий;
- продемонстрированы принципиальные отличия в структурах скоростных полей, прогнозируемых в объекте хранения на базе двух моделей несжимаемой жидкости и «несжимаемого идеального газа» и для двух вариантов начальных аэродинамических условий, при вариации расхода поступающего воздуха и эффективного коэффициента теплопроводности встроенной конструкции;
- доказана тепловая безопасность функционирования объекта для режима вынужденной конвекции воздуха для обоих вариантов начальных аэродинамических условий: разогревы поверхности встроенной конструкции и вмещающего скального массива не превышают установленных критериальных значений;
- выполнен анализ максимальных значений температуры в различных областях моделей для обоих вариантов начальных аэродинамических условий при вариации параметров моделей.

Литература

- 1. Амосов П.В., Подшивалова А.В. Моделирование теплового режима подземного объекта хранения тепловыделяющих радиационно опасных материалов // Вестник МГТУ. 2010 а. Т. 13. № 3. С. 562–566.
- Амосов П.В., Подшивалова А.В. Особенности теплового режима подземного объекта изоляции тепловыделяющих материалов (контейнерный вариант) // Известия вузов Ядерная энергетика. 2010 б. № 3. С. 133–140.
- 3. Егоров В.И. Применение ЭВМ для решения задач теплопроводности. Учебное пособие. СПб.: СПб ГУ ИТМО, 2006. 77 с.
- 4. Мельников Н.Н., Конухин В.П., Наумов В.А., Амосов П.В., Гусак С.А., Наумов А.В., Катков Ю.Р. Отработавшее ядерное топливо судовых энергетических установок на европейском Севере России. Ч.ІІ. Апатиты: КНЦ РАН, 2003. 209 с.
- 5. Сорокин В.Т., Козлов А.Е., Пучкова О.К. Теплотехнические аспекты захоронения отвержденных радиоактивных отходов в геологических формациях: препринт: препринт инв. № 89-05353. Л.: ВНИПИ-ЭТ, 1989. 42 с.

Оптимизация условий получения нитратной формы квинтинита: $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Антонов А.А¹, Половецкая В.А.²

¹ ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, a.antonov@ksc.ru ² МГТУ, Мурманск, marikaluky@gmail.com

Аннотация. Материалы на основе слоистых двойных гидроксидов находят широкое применение в различных отраслях химии, медицины, материаловедения. Невысокая стоимость, разнообразие составов, а также возможность изменения свойств и введения различных компонентов в межслоевое пространство делают слоистые двойные гидроксиды востребованными и перспективными материалами во многих отраслях, в том числе, в роли носителей катализаторов и самих катализаторов. В статье приведена разработанная авторами схема, позволяющая получать нитратную форму квинтинита, обладающую выраженными анионообменными свойствами, без постоянного контроля pH, необходимость которого является основным недостатком наиболее перспективных и применяемых до настоящего времени методов осаждения слоистых двойных гидроксидов.

The optimization of synthesis conditions of quintinite nitrate form: $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Antonov A.A.¹, Polovetskaya V.A.²

¹ FRC KSC RAS, Apatity, a.antonov@ksc.ru ² MSTU, Murmansk, marikaluky@gmail.com

Abstract. Materials developed on basis of layered double hydroxides are of interest in different branches of chemistry, medicine and material science. Low value of price, the diversity of their compositions, abilities of their properties to change and intercalations of different components into the interlayer space make layered double hydroxides popular and promising materials in many industries, also as catalyst carriers and catalysts themselves. The paper presents the original technique developed by authors, which allows obtaining the quintinite nitrate form, which is of interest due to pronounced anion exchange ability, without permanent control of pH value, which is the main disadvantage of the most promising and currently used methods of precipitation of layered double hydroxides.

Введение

Нитратная форма слоистого двойного гидроксида состава $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ примечательна своей способностью обменивать входящие в её состав анионы NO_3^- на широкий спектр ионов и нейтральных молекул, обладающих свойствами кислот Льюиса. Получение этого соединения в монофазном виде является непростой задачей, поскольку сродство NO_3^- к матрице СДГ имеет наименьшее значение в ряду анионов [1]:

$$NO_{3}^{-} < Br^{-} < Cl^{-} < F^{-} < OH^{-} < MoO_{4}^{2-} < SO_{4}^{2-} < CrO_{4}^{2-} < HAsO_{4}^{2-} < HPO_{4}^{2-} < CO_{3}^{2-} < HO_{4}^{2-} < CO_{4}^{2-} < CO_$$

что вместе с тем и обуславливает потенциал его применения как анионита и носителя лекарственных препаратов. Всё сказанное выше делает соединение $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ интересным с точки зрения химической технологии, а получение его в монофазном виде – актуальной задачей.

Целью данной работы является разработка оптимального метода получения слоистого двойного гидроксида с молекулярной формулой Mg₄Al₂(OH)₁₂(NO₃)₂·nH₂O и выявление перспектив его применения в качестве сорбента органических оснований

Реализация цели потребовала решения следующих задач:

- 1. Нахождение стандартных значений энтропии и изменения одного из термодинамических потенциалов реакции образования Mg₄Al₂(OH)₁₂(NO₃)₂·nH₂O из простых веществ;
- 2. Анализ термодинамической возможности образования Mg₄Al₂(OH)₁₂(NO₃)₂ nH₂O;
- 3. Определение оптимальных условий синтеза.

Материалы и методы

В основу экспериментальной работы легли расчёты оптимальных значений параметров состояния, которые впоследствии были использованы для получения нитратной формы квинтинита.

Расчет параметров состояния проводился для реакции:

$$4Mg^{2+} + 2Al^{3+} + 12OH^{-} + 2NO_{3}^{-} + 6H_{2}O \rightarrow Mg_{4}Al_{2}(OH)_{12}(NO_{3})_{2} \cdot 6H_{2}O$$
(1)

условно протекающей с изменением pH и с изменением концентрации нитрат-иона.

Вычисления выполнялись при фиксированном значении t = 90 °C, которая найдена по кривой растворимости CO₂ в воде [2] (рис. 1); в качестве побочных процессов рассматривались реакции образования метагидроксида алюминия (диаспора) AlO(OH), гидроксида магния (брусита) Mg(OH)₂ и аналога квинтинита-3T с формулой Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃·3H₂O, так как именно эти соединения (их смесь) образовались из исходной композиции, состав которой полностью соответствовал уравнению (1).

Значения абсолютной энтропии и термодинамических потенциалов реакций образования диаспора, квинтинита-3T и его нитратной формы предварительно рассчитывались с использованием разработанного нами подхода, основанного на гармоническом анализе колебательных спектров [3]. Необходимые для выполнения расчётов значения функций состояния гидратированных ионов взяты из [4].



Рис. 1. Растворимость CO_2 в воде (дана в мольных долях) как функция температуры. Fig. 1. Water solubility of CO_2 (given in mole fractions) as a temperature function.

A>0 – необходимое условие самопроизвольного протекания химической реакции, A=0 в состоянии истинного равновесия, где $A = f(T, P, \xi)$ – химическое сродство, ξ – степень протекания реакции.

$$d\xi = \frac{dn_i}{v_i} \tag{2}$$

$$A = -\sum_{i} v_{i} \mu_{i} \tag{3}$$

При достаточном разбавлении исходных растворов можно принять:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \tag{4}$$

Аналитическое выражение для химического потенциала чистого вещества как функции от температуры получим из уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) = -\frac{\tilde{H}}{T^2} \tag{5}$$

Химический потенциал чистого вещества в конденсированной фазе можно считать функцией только от Т; это позволяет разделить переменные:

$$d\left(\frac{\mu(T)}{T}\right) = -\frac{\widetilde{H}(T)}{T^2}dT$$

В первом приближении можно считать $\tilde{H} = const$:

$$\int_{T_0}^T d\left(\frac{\mu(T)}{T}\right) = -\widetilde{H} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

как будет показано далее, сильное нагревание не требуется.

$$\frac{\mu(T)}{T} \begin{vmatrix} T \\ T_0 \end{vmatrix} = -\frac{\tilde{H}}{T} \begin{vmatrix} T \\ T_0 \end{vmatrix}$$
$$\mu_i^0(T) = \frac{T}{T_0} \mu_{i,T=T0}^0 + \widetilde{H}_i \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \tag{6}$$

Подставив (4) в (6), получим выражение для химического потенциала вещества в смеси при произвольной температуре (в пределе при бесконечном разбавлении, когда $\tilde{H} \approx const$):

$$\mu_{i} = \frac{T}{T_{0}} \mu_{i,T=T0}^{0} + \widetilde{H}_{i} \left(1 - \frac{T}{T_{0}} \right) + RT \ln x_{i}$$
⁽⁷⁾

Из (1) выразим мольную долю:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_{0i} + \nu_i \xi}{\sum_i (n_{0i} + \nu_i \xi)}$$
(8)

Окончательно получим выражение для химического сродства из (3), (7) и (8):

$$A = -\sum_{i} \left\{ \nu_{i} \left(\frac{T}{T_{0}} \mu_{i,T=T0}^{0} + \widetilde{H}_{i} \left(1 - \frac{T}{T_{0}} \right) + RT \ln \frac{n_{0i} + \nu_{i}\xi}{\sum_{i} (n_{0i} + \nu_{i}\xi)} \right) \right\}$$
(9)

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены результаты расчётов энтропии и термодинамических потенциалов реакции образования Mg₄Al₂(OH)₁₂(NO₃)₂·nH₂O и побочных продуктов из простых веществ по спектрам комбинационного рассеяния [5]; параметры элементарной ячейки заимствованы из [6].

Таблица 1. Стандартные значения термодинамических потенциалов реакций образования и абсолютных энтропий нитратной формы квинтинита и продуктов побочных реакций.

Table 1. Standard	l values of thermodynamics	mic potentials of for	mation reactions and	absolute
entropies	s of the quintinite nitrat	te form and products	of adverse reactions.	

Вещество	$\Delta_{ m f} { m H}^{0}_{298}$, кДж/моль	$\Delta_{\rm f} {\rm G}^{0}_{\ 298}$, кДж/моль	Ѕ ⁰ _{298,} Дж/(моль∙К)
$Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	-7836	-6752	72
$Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$	-8224	-7291	85
AlO(OH)	-891	-822	66

По этим данным найдено химическое сродство соответствующих реакций образования как функция состава исходной композиции, включая pH (рис. 2).





Fig. 2. Dependence of calculated values of the chemical affinity of formation reactions of quintinite-3T and its nitrate form on the pH mother solution.

В окрестности рассчитанных значений параметров состояния найдены следующие условия, при которых образуется монофазная нитратная форма $Mg_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: температура 90 (создаётся до смешения компонентов и поддерживается до завершения процессов оляции-оксоляции), синтез выполняется в буферном растворе глицин-NaOH с pH=10, стехиометрия остальных прекурсоров соответствует уравнению (1).

Разработанная схема получения монофазной нитратной формы СДГ включает следующие этапы:

- 1. Приготовление раствора NaNO₃, содержащего $n(NO_3^-)=2n(Mg^{2+}+Al^{3+})$ в буферном растворе H₂N-CH₃-COOH NaOH (pH≈10) Раствор 1;
- 2. Растворение смеси нитратов магния и алюминия в полученном растворе Раствор 2;
- 3. Приготовление раствора NaOH в буферном растворе H₂N-CH₃-COOH NaOH (pH≈10), при этом количество вещества гидроксида натрия соответствует стехиометрии, описываемой уравнением (1) - Раствор 3;
- 4. Нагревание полученных растворов до t>80°C для удаления растворённого углекислого газа;
- 5. Осаждение нитратной формы СДГ из горячего Раствора 2 Раствором 3;
- 6. Состаривание полученного осадка при 90 °С в течение 24 часов;
- Фильтрование и промывка полученного осадка (горячей водой для предотвращения процесса анионного обмена NO₃⁻ на CO₃²⁻);
- 8. Сушка полученного продукта при 60 °С.
- 9. Для идентификации продуктов синтеза использовался рентгенофазовый анализ, отсутствие органического остатка контролировалось по ИК-спектрам.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90028 и ФИЦ КНЦ РАН, проект № 0186-2019-0011.

Литература

- 1. Miyata S. Anion exchange properties of hydrotalcite-like compounds. Clays Clay Miner. V. 31. 1983 P. 305–311.
- 2. Волков, Жарский. Большой хиимческий справочник. М.: Современная школа. 2005. 608 с.
- Антонов А.А. Гармонический анализ колебательных спектров твёрдых тел и его применение при расчёте функций состояния минералов // Тр. Ферсм. науч. сессии ГИ КНЦ РАН. Апатиты, 2019. С. 643–647.
- 4. Lide D. R. (ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th ed. CRC Press, 2010. 2760 p.
- 5. RRUFF. Database of Raman spectroscopy [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://rruff.info. Загл. с экрана.
- 6. American Mineralogist Crystal Structure Database [Электронный ресурс]. Режим доступа:http://rruff.geo. arizona.edu/AMS/amcsd.php. Загл. с экрана.

Сравнение базитовых вулканитов сумия Карелии с базитами расслоенных интрузий и друзитами Беломорья

Арестова Н.А., Чекулаев В.П., Кучеровский Г.А.

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, narestova2009@rambler.ru, vpchekulaev@mail.ru

Аннотация. Проведено сравнение базитовых вулканитов сумийских структур Карельской провинции с коматиитовыми базальтами Ветреного пояса, базитами расслоенных интрузий и друзитами Беломорской провинции. Показано, что все эти комплексы образованы в узкий интервал времени 2.4-2.5 млрд. лет назад. Все базиты этого времени близки по химическому составу: MgO = 15.5-5 %, mg# = 0.65-0.49, TiO₂ > 0.5 %, отношения Ti/Zr = 50-80, Zr/Y = 3-6. Они обогащены ЛРЗЭ с $(La/Yb)_N = 5-10, (La/Sm)_N = 2.5-3.5, (Gd/Yb)_N = 1.2-2.0, Nb/La<1. Для них характерно низкое отношение ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd = 0.10-0.14 и значение <math>\varepsilon_{Nd}(2.45)$ от 0.2 до -2.5. Сходные геохимические и изотопные характеристики различных типов базитов и близкий возраст свидетельствуют о сходном или едином процессе образования их расплавов и последующей контаминации древней корой на 2-15 %. Незначительные различия обусловлены локализацией расплавов в доменах с различной коровой предысторией. Геодинамическую обстановку формирования сумийских базитов Карелии расслоенных интрузий и друзитов Беломорья следует рассматривать как внутриконтинентальный рифтинг.

Ключевые слова: Ранний протерозой, Карельская провинция, базитовые вулканиты сумия.

The comparison of the Karelian Sumian basite volcanites with basites of layered intrusions and the White Sea drusites

Arestova N.A., Chekulaev V.P., Kucherovsky G.A.

Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, St.-Petersburg, narestova2009@rambler.ru, vpchekulaev@mail.ru

Abstract. The comparison of basite volcanites of Sumian structures from the Karelia province with komatiite basalts of the Vetreny Belt, basites of layred intrusions and druzites of the White Sea province is carried out. It is shown that all these complexes were formed in a narrow time interval of 2.4-2.5 Ga. All basites of this time have a similar chemical composition: MgO = 15.5-5 %, mg# = 0.65-0.49, TiO₂ > 0.5 %, Ti/Zr = 50-80, Zr/Y = 3-6. They are enriched with LREE with (La/Yb)_N = 5-10, (La/Sm)_N = 2.5-3.5, (Gd/Yb)_N = 1.2-2.0, Nb/La<1. They are characterized by a low ratio of ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd = 0.10-0.14 and a value of ε_{Nd} (2.45) from 0.2 to -2.5. Similar geochemical and isotopic characteristics of different types of basites and their close age indicate a similar or uniform process of formation of their melts and subsequent contamination by the ancient crust by 2-15 %. Minor differences occurred due to the localization of melts in domains with different crust histories. The geodynamic situation of the formation of the Karelian Sumian basites of of layered intrusions and drusites of the White Sea region should be considered as an intra-continental rifting.

Key words: Paleoproterozoic, Karelia province, basite volcanites of the Sumian structures.

Супракрустальные образования раннего (доятулийского) протерозоя, т.е. располагающиеся в стратиграфической шкале докембрия между лопием и ятулием, присутствуют в Карельской и Кольско-Норвежской провинциях Балтийского щита. На территории Карельской провинции они известны в 24 структурах различного размера. Сумийские базитовые вулканиты варьируют по составу от коматиитовых базальтов до андезито-базальтов, и объединены термином «базальты». В настоящее время в Карельской провинции выполнено около 20 определений возраста базитовых вулканитов и одновозрастных с ними кислых вулканитов как классическим U-Pb методом по циркону, так и по единичным зернам циркона на ионном микрозонде SHRIMP II и Sm-Nd методом (Буйко и др., 1995, Злобин и др., 2010, Левченков и др., 1994, Мыскова и др., 2013 и др.). Все полученные значения возраста находятся в узком интервале времени 2407-2445 млн. лет. Такой же возраст имеют коматиитовые базальты Ветреного пояса (Puchtel et al., 1997, 2016), базиты крупных расслоенных интрузий, к которым в Карельской провинции относятся Бураковская интрузия, интрузии Олангской гуппы (Amelin et al., 1995, Семенов и др 1995, Шарков др., 1995, Николаев,1995) и интрузии группы Койлисма в Финляндии (Alapieti, 1982), а также друзиты Беломорской провинции (Bogdanova, Bibikova, 1993; Aleksejev et al., 2000; Кудряшов, 1999 и др.). Таким образом, базиты с возрастом 2.4-2.5 млрд. лет развиты на значительной территории архейской части щита. Нашей основной задачей явилось изучение базальтов и андезитобазальтов сумийских структур, сопоставление их с одновозрастными коматиитовыми базальтами Ветреного пояса и базитами расслоенных интрузий Карельской провинции, для выявления на основе сходств и различий их исходных составов, сходств и различий в условиях образования и преобразования их первичных расплавов. Предполагается также выявить сходства и различия в геодинамической обстановке образования и локализации базальтов и интрузивных базитов сумийского возраста Карельской и Беломорской провинций.

Все базальты и интрузивные базиты возраста 2.4-2.5 мдрд. лет отличает повышенное на 2-4 % содержание SiO₂ по сравнению с коматиитами и базальтами мезо- и неоархея (Lobach-Zhuchenko et al., 1998; Арестова, Глебовицкий, 2005; Чекулаев Арестова, 2018). В раннепротерозойских базитах MgO = 16-5 %, mg# = 0.63-0.49, концентрации TiO₂ в большинстве образцов превышают 0.5 % (табл. 1), тогда как в мезо- и неоархейских MgO = 31.5-5 %, mg# = 0.81-0.49. Все базиты возраста 2.4-2.5 мдрд. лет обогащены Zr и ЛРЗЭ, имеют низкие отношения Ti/Zr (50-80) и высокие Zr/Y (3-6). Они характеризуются (La/Yb)_N = 5-10, (La/Sm)_N = 2.5-3.5, (Gd/Yb)_N = 1.2-2.0, отрицательными аномалиями Nb (Nb/La < 1), Р и положительными аномалими Pb (табл.1).

В большей части базитовых вулканитов и в их интрузивных аналогах установлено разделение исходных расплавов на магнезиальную и железистую серии. В сумийских вулканитах этот процесс фиксируется наличием вариолитов с более магнезиальнии вариолями в более железистой матрице, в друзитах и расслоенных базитовых интрузиях – присутствием прослоев железистых габбро в магнезиальных (табл. 1). Распределение РЗЭ, Ті и Zr в магнезиальной и железистой частях базитов соответствует таковому в породах, образованных при жидкостной дифференциацеи их исходных расплавов (Watson, 1976; Lobach-Zhuchenko et al., 1998; Арестова, Глебовицкий, 2005). Процесс жид-



Рис. 1. Диаграмма MgO – TiO₂ (вес. %) с трендами составов пород магнезиальной и железистой серий базитовых вулканитов ряда сумийских структур в сравнении с трендами расслоенных интрузий Карельской провинции и друзитами Беломорья. Тренды составов базитов построены по данным авторов, указанных в примечаниях к таблице 1.

Fig. 1. $\text{TiO}_2 - \text{MgO}$ (wt. %) diagram for the Sumian basite volcanics, layred intrusions of the Karelian province and drusites of the White Sea province. Trends of the basite compositions are based on the authors' data indicated in the notes to Table 1.



Рис. 2. Распределение РЗЭ нормализованных на С1 в базальтовых вулканитах сумия (неопубликованные данные авторов) Ветреного пояса Карелии (Puchtel et al., 1997, 2016) расслоенной интрузии Портиваара гр. Койлисма (Alapieti, 1982) и друзитах Беломорья (Lobach-Zhuchenko et al., 1998; Арестова, Глебовицкий, 2005).

Fig. 2. Chondrite-normalized REE abundances in the Sumian basalts volcanics (the authors' unpublished data) of the Karelian Vetreny belt (Puchtel et al., 1997, 2016), layered intrusions of the Portivaara block, the Kojlisma massive (Alapieti, 1982) and the White Sea drusites (Lobach-Zhuchenko et al., 1998; Arestova, Glebovitsky, 2005).

костной дифференциации единого исходного расплава подтверждается также результатами математического моделирования образования расслоенности в интрузиях (Котов, 1998). Сравнение составов сумийских вулканитов и вулканитов Ветреного пояса с интрузивными аналогами на диаграммах Харкера показало, что на диаграмме MgO – TiO₂ составы всех пород располагаются в поле коматиитовой и реже толеитовой серии (рис. 1). Тренды составов базальтов сумийских структур совпадают или продолжают тренды вулканитов Ветреного пояса, друзитов магнезиальной серии и магнезиальных базитов интрузий. Тренды составов вулканитов Семченской, Каменнозерской, и Кумсинской структур, которые принадлежат толеитовой серии, сопоставимы с трендами составов железистой серии друзитов и железистых прослоев в Бураковской интрузии.

Распределения РЗЭ сумийских вулканитов аналогичны таковым базальтов и коматиитовых базальтов Ветреного пояса. Концентрации РЗЭ в базальтах Лехтинской структуры аналогичны таковым вулканитов Ветреного пояса, тогда как в базальтах остальных структур сумма РЗЭ выше. Вариации содержаний РЗЭ в породах друзитового комплекса как магнезиальной, так и железистой серии (Lobach-Zhuchenko et al., 1998; рис. 8) полностью соответствуют таковым в базальтах сумийских структур. Базиты расслоенных интрузий имеют близкое к вулканитам и друзитам отношение La/Yb (4-8), но в большинстве интузивных пород установлены более низкие концентрации РЗЭ. Распределение редких и РЗ элементов на спайдер-диаграммах демонстрирует идентичность базальтов сумийских структур с базальтами Ветреного пояса, габбро расслоенных интрузий и друзитами Беломорского блока (рис. 2).

Для всех базитов Балтийского шита с возрастом 2.5-2.4 млрд. лет характерно низкое отношение ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd = 0.10-0.14, у вулканитов Ветреного пояса это отношение наиболее выдержанное. Более существенные колебания наблюдаются в вулканитах Каменнозерской структуры, где ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd = 0.10-0.15. Все базиты данного этапа имеют преимущественно отрицательные значения $\varepsilon_{Nd}(2.45)$ от 0.2 до -2.5.

Таблица 1. Средние составы базитовых вулканитов ряда сумийских структур, базитов расслоенных интрузий Карельской провинции и друзитов Беломорья.

Table 1. The average composition of basic volcanic rocks of the Sumian structures, basic rocks of layered intrusions of the Karelia province, and the White Sea drusites.

	Вулканиты									виты	Рассло интр	енные узии
Объекты	Каменні	ые озёра	Ку	имса	Лехта		Суна- Семчь	Ветре- ный пояс	Белом	Беломорье		Бура- ковка
Порода	Вариоли базальт	Матрица андези- базальт.	Базальт	Андези- базальт	Базальт	Андези- базальт	Андези- базальт	Комат. базальт	Mg - серия	Fe- серия		
SiO ₂	51.31	55.07	52.26	54.46	48.31	57.11	55.90	49.68	50.98	52.74	46.78	50.94
TiO ₂	0.81	1.04	1.23	1.23	0.70	0.83	1.05	0.58	0.57	1.34	0.30	0.64
Al ₂ O ₃	10.21	13.29	10.81	12.81	13.93	15.91	13.77	10.80	11.30	12.73	17.26	11.64
FeO	10.91	10.69	13.28	11.38	13.51	9.60	10.87	12.09	9.83	13.96	7.37	9.59
MnO	0.15	0.16	0.19	0.16	0.21	0.14	0.17	0.18	0.16	0.15	0.13	0.14
MgO	9.91	6.75	7.96	5.05	9.67	6.72	5.71	15.85	14.49	5.06	12.35	16.26
CaO	8.73	8.44	7.66	7.31	9.48	5.68	6.32	8.50	7.86	8.29	7.76	8.04
Na ₂ O	2.71	1.96	3.62	4.36	3.16	3.02	3.89	1.88	1.97	2.74	2.35	2.33
K ₂ O	1.59	1.17	0.68	0.85	0.93	0.89	1.53	0.36	0.81	1.22	0.75	0.38
P_2O_5	0.14	0.15	0.15	0.18	0.09	0.13	0.14	0.08	0.07	0.06		0.03
mg	0.56	0.52	0.52	0.44	0.55	0.55	0.48	0.68	0.70	0.40	0.68	0.75
Rb ppm	43.3	18.3	13.9	16.2	15.0	25.5	34.5	8.6	22	29		
Sr	243	327	154	313	180	170	251	149	191	244	221	
Ba	373	369	135	268	248	197	272	258	227	316		
Y	14.7	16.0	16.7	22.7	11.4	14.16	14.9	13.3	13	20		
Zr	115	131	106	116	75	113	121	54	61	99		
Hf	3.11	3.22	3.34	3.07	1.47	2.29	3.32	1.54	н.о	н.о		
Nb	6.05	8.04	6.52	10.21	3.01	4.30	7.69	1.93	5	7		
Та	1.91	1.33	1.06	1.05	0.84	0.85	0.56	0.15	н.о	н.о		
Pb	7.5	8.7	9.5	9.25			7.67	3.80	12	12		
Th	3.66	4.44	5.08	3.32	1.77	2.85	3.32	2.06				
U	0.91	н.о	0.53	0.83	0.45	0.81	0.78	0.44				
Ti	5381	5730	6087	6231	4132	4358	6095	3376	3420	6220	3000	3800
Cr	611	393	379	41	479	71	45	1279	1383	123	1540	2000
Ni	230	178	154	62			113	381	480	49	780	1000
Со	70	53	45	34	32	106	47	70	61	56	111	
V	223	184	187	204	149	122.72	163	196	170	552	100	
La	19.3	16.0	10.0	27.3	6.35	10.37	17.4	8.53	8.2	17.5	5	
Ce	46.0	41.5	31.5	61.6	17.89	20.73	39.2	18.93	19.2	44.3	13	
Pr							5.05					
Nd	23.2	24.2	17.0	31.7	9.65	9.86	20.6	9.87	9.7	17.3	6.5	
Sm	4.98	4.85	3.29	6.67	1.92	2.01	3.87	2.18	2.5	4.6	1.4	
Eu	1.35	1.16	0.84	2.81	0.61	0.52	1.18	0.63	0.67	0.31	0.52	
Gd	4.47	4.09	3.69	6.48	2.04	1.89	3.95	2.19	1.85	4.25		
Tb	0.73	0.53	0.52	0.88	0.27	0.3	0.55		0.3	0.69	0.23	
Dy	3.55	3.26	3.21	5.2	1.79	1.89	3.12	2.20				
Yb	1.33	1.44	1.45	1.73	1.04	0.8	1.34	1.24	1.09	2.29	0.65	
Lu	0.36	0.2	0.26	0.31	0.17	0.12	0.20				0.16	
n1/n2	2/2	3/3	2/2	4	4/4	5/5	10/10	8/8	45/11	29/3	18/6	16/-

Примечание. Для вычисления средних составов вулканитов Кумсинской, Каменноозерской, Семченской и Лехтенской структур использованы неопубликованные данные авторов, для вулканитов Ветреного пояса (Puchtel et al., 1997, 2016), для друзитов (Lobach-Zhuchenko et al., 1998, Арестова, Глебовицкий, 2005) Средние составы интрузий группы рассчитаны Койлисма по данным (Alapieti, 1982) Бураковской (Николаев и др., 1995, Семёнов и др., 1995). Количество анализов главных (n1), РЭ и РЗЭ (n2).

Сопоставление базитов этапа 2.5-2.40 млрд. лет и анализ их распространённости показывает, что в это время на площади щита распространены породы со сходными геохимическими и изотопными характеристиками, локализованные в виде крупных расслоенных интрузий Карелии, роёв даек, мелких многочисленных интрузий друзитов Беломорья и сумийских коматиитов и базальтов. Подобное сходство составов подразумевает единые или, по крайней мере, сходные условия генерации исходных расплавов. Обогащённость всех мафитов этого временного этапа лёгкими РЗЭ, высокие концентрации Ni свидетельствуют скорее о плюмовой природе их исходных расплавов (Campbel and Griffiths, 1992). Присутствие среди вулканитов этого времени коматиитов Ветреного пояса с концентрациями MgO, достигающими 20 % и соответственно с температурой ликвидуса 1400 °С, показывает что температура источника плавления превышала 1600 °С. Следовательно температура плавления источника для коматиитов Ветреного пояса была примерно на 100 °С выше температуры раннепротерозойской мантии, и для образования подобных расплавов был необходим дополнительный приток тепла, который мог быть обеспечен подъемом плюмовых расплавов веществом коры, которое составляло для разных базитов от 2 до 15 % (Puchtel et al., 1997; Lobach-Zhuchenko et al., 1998 и др.)

Вопрос о геодинамической обстановке образования расплавов сумийских вулканитов является дискуссионным. Изучение коматиитов Ветреного пояса, относимых к тому же стратиграфическому уровню позволило И.С. Пухтелю с коллегами (Puchtel et al., 1997, 2016) рассматривать эти раннепротерозойские вулканиты как продукт плюмового магматизма, исходные расплавы которого контаминированы на ~ 2 % древними (3.24 млрд. лет) тоналитами Водлозерского домена. Исследователи раннепротерозойских базитовых инрузий Балтийского щита (Amelin et al., 1995, Семенов и др 1995, Шарков и др., 1995 Bayanova et al., 2009 и др.) связывают их образование с плюмовым магматизмом, который достигал наибольшей активности 2500-2400 млн. лет назад, образуя обширную изверженную провинцию (LIP) площадью около 200000 км². Наши более ранние исследования друзитов Беломорья (Lobach-Zhuchenko et al., 1998) также привели нас к выводу о плюмовой природе их исходных расплавов и последующей контаминации гранитами коры или смешении с расплавами деплетированной литосферной мантии (Lobach-Zhuchenko et al., 1998; Арестова, Глебовицкий, 2005). Для базальтов ряда сумийских структур Центральной Карелии высказано предположение об их образовании в субдукционной обстановке в условиях активной континентальной окраины (Голубев и др., 2002; Светов и др., 2003, и др.). Однако, рядом исследователей ставится под сомнение возможность одновременного существования плюма и островодужных обстановок (Bedard, 2013).

Некоторые различия в составе, которые наблюдаются в базитах с возрастом 2.4-2.5 млрд. лет, объясняются условиями локализации исходных расплавов в доменах Балтийского щита с различной коровой предысторией и, как следствие, различными условиями их последующего преобразования и кристаллизации. Раннепротерозойский плюм привел к образованию крупных расслоенных интрузий и преимущественно линейных вулканических структур, возникших в результате растяжения коры над поднимающимся плюмом. Геодинамическую обстановку формирования палеопротерозойских базитов, как интрузий так и вулканитов Балтийского щита следует рассматривать как внутриконтинентальный рифтинг.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГГД РАН 0153-2019000 1. Авторы благодарят рецензента за внимательное прочтение рукописи и сделанные замечания.

Литература

- 1. Арестова Н.А., Глебовицкий В.А. Магматизм этапа 2.46-2.40 млн. лет // Ранний докембрий Балтийского щита. (Ред. Глебовицкий В.А). С.-Пб.: Наука. 2005. С. 229–243.
- 2. Буйко А.К., Левченков О.А., Турченко С.И., Друбецкой Е.Р. Геология и изотопное датирование Раннепротерозойского сумийско-сариолийского комплекса Северной Карелии (Паанаярви-Ципрингская структура) // Стратиграфия. Геол. Корреляция. 1995. Т. 3. № 4. С. 16–30.
- 3. Голубев А.И., Светов С.А., Светова А.И. Сумийские (2.55-2.40 млрд. лет) андезибазальтовые ассоциации центральной Карелии. Электронный Журнал. Исследовано в России. 2002. 081. С. 903–910.
- 4. Злобин В.Л., Богина М.М., Минц М.В., Бережная Н.Г., Пресняков С.Л., Падерин И.П., Дорофеев Р.О. Граница архей-палеопротерозой на Карельском кратоне: первые U-Pb данные по цирконам из мафитовых вулканитов, полученные на ионном зонде SHRIMP-II // Докл. РАН. 2010. Т. 435. № 1. С. 64–68.
- 5. Котов С.Р. Струтура контрастной расслоенности «критических» зон базит-гипербазитовых интрузий Кивакка и Бушвельд: свойства, происхождения. Автореферат кадидатской диссертации. С.-Пб. 1998. 21 с.
- Кудряшов Н.М., Балаганский В.В. Возраст друзитового массива Жемчужный. Беломорский регион России: U-Pb изотопные данные и геологические следствия / Рифтогенез, магматизм, металлогения докембрия. Корреляция геологических комплексов Фенноскандии // Матер. Междун. конференции. Петрозаводск. 1999. С. 78–79.
- 7. Левченков О.А., Николаев А.А., Богомолов Е.С., Яковлева С.З. Уран-свинцовый возраст кислых магматитов сумия Северной Карелии // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 1994. Т. 2. № 1. С. 3–9.
- 8. Мыскова Т.А., Иванов Н.М., Корсакова М.А., Милькевич Р.И., Бережная Н.Г., Пресняков С.Л. Геология, геохимия и возраст вулканитов тунгудской свиты: к вопросу о границе архей-протерозой в Северной Карелии // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2013. Т. 21. № 4. С. 3–25.
- Николаев Г.С., Копев-Дворников Е.В., Ганин М.Ф., Гриневич Н.Г. Структуры Бураковско-Аганозерской расслоенной интрузии и распределения в них главных элементов //Отечественная геология. 1995. Т. 10. С. 56–64.
- Светов С.И., Светова А.И., Назарова Т.Н. Корреляционные реперные уровни в верхнеархейском Хаутаваара-Койкарском стратотипе // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск. 2003. Вып. 6. С. 3–12.
- Семенов В.С., Копев-Дворников Е.В., Берковский А.Н., Киреев Б.С., Пчелинцева Н.Ф., Васильева М.О. Расслоенный троктолит–габбро-норитовый интрузив Ципринга: геологическое строение, петрологические выводы // Петрология. 1995. Т. 3. № 6. С. 645–668.
- 12. Чекулаев В.П., Арестова Н.А. Гетерогенность строения Карельской провинции Фенноскандинавского щита как отражение условий корообразования от палео- до неоархея // Эволюция вещественного и изотопного состава докембрийской литосферы. (Ред. В.А. Глебовицкий и Ш.К. Балтыбаев). С.Пб.: Издательско-полиграфическая ассоциация высших учебных заведений. 2018. С. 35–61.
- Шарков Е.В., БогатиковО.А., Пчелинцева Н.Ф., Копев-Дворников Е.В., Семенов В.С., Гроховская Т.Л., Николаев Г.С., Чистяков А.В. Песпективы платиноносности раннепротерозойского Бураковского расслоенного интрузива в Южной Карелии // Платина России. Т. 2. М. Геоинформ. 1995. С. 10–19.
- 14. Alapieti T.The Koillismaa layred igneous cjmplex, Finland its structure, mineralogy and geochemisty with emphasis on the distribution of chromium // Bull. Geol. Surv. Finl. 1982. N. 319. 116 pp.
- Alexejev N.L., Zinger T.F., Belyatsky B.V., Balagansky V.V. Age of the crystallization metamorphism of the Pezhostrov gabbro-anorthosites, northen Karelia, Russia // Abstracts of SVEKALAPKO. EUROROBE project. Lammi. Finland. 2000. P. 3.
- Amelin Yu. V., Heaman L.M., Semenov V.S. U-Pb geochronology of layered mafic intrusions in the eastern Baltic Shield: implications for the timing and duration of Paleoproterozoiccontinental rifting // Precambrian Res. 1995. V. 75. P. 31–46.
- Bayanova T., Ludden J., Mitrofanov F. Timing and duration of Paleoproerozoic events producing ore-bearing layred intrusions of the Baltic Shield: metallogenic, petrological and geodynamic implications // Geol. Soc. London. S.P. 2009. V. 323. P. 165–198.
- 18. Bedard J.H. How many arcs can dance on the head of a plume // Precambrian Res. 2013. S.I. V. 229 P. 189–198.
- 19. Bogdanova S.V., Bibikova E.V. The «saamian» of the Belomorian Mobile Belt: new geochronological constraints // Precambrian Res. 1993. V. 64. №. 1/4. P. 131–152.
- 20. Campbell T.H., Griffiths R.W. The changing nature of mantle hotspots through tine: implication for the chemical evolution of the mantle // J. Geol. 1992. V. 100. P. 497–523.
- Lobach-Zhuchenko S.B., Arestova N.A., Chekulaev V.P., Levsky L.K., Bogomolov E.S., Krylov I.N. Geochemistry and petrology of 2.40-2.45 Ga magmatic rocks in the north-western Belomorian Belt, Fennoscandian Shield, Russia // Precamb. Res. 1998. V. 92. N. 3. P. 223–250.

- 22. Puchtel I.S., Haase K.N., Hofmann A.W., Chanvel C., Kulikov V.S., Garbe-Schonberg C.-D., Nemchin A.A. Petrology and geochemistry of crustally contaminated komatiitic basalts from the Vetreny Belt, southeastern Baltic Shield: evidence for an early Proterozoic mantle plume beneath rifted Archean continental lithosphere // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 1205–1222.
- Puchtel I.S., Toubol M, Blichert-Toft J. Walker R.J., Brandon A.D., Nicklas R.W., Kulikov V.S., Samsonov A.V. Lithophile end siderophile element systematic of Eartth's mantle at the Archean-Proterozoic boundary: evidence from 2/4 Ga komatiites // Geochim. Cosmochim. Acta. 2016. V. 180. P. 227–253.
- 24. Watson E.B. Two-liquid partition coefficients experimental data and geochemical implications // Contrib. Mineral. Petrol. 1976. V. 56. P. 119–134.

Редкоэлементный состав расплавных включений в минералах из пород мелилитолитовой серии Гулинского плутона

Асавин А.М.¹, Буйкин А.И.¹, Серова Л.Д.², Аносова М.О.¹, Сенин В.Г.¹

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, aalex086@inbox.ru ² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, serova-larisa@mail.ru

Аннотация. Исследованы составы расплавных включений в главных минералах щелочных пород Гулинского плутона – оливиновый нефеленит, мелилитолит, ункомпагрит, якупирангит. Методом LA-ICP-MS получены данные по редкоэлементному составу расплавов в них. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о относительной бедности редкими элементами мелилититовых расплавов по сравнению с нефелинитовыми. Предложена гипотеза, объясняющая подобный рост концентрации редких элементов в нефелинитовых магмах за счет реакции растворения мелилита. Уровень обогащения, получившегося в результате этой реакции, нефелинитового расплава будет определяться уровнем концентрации редкоземельных элементов, Sr, Ba, и других редких элементов в мелилите.

Ключевые слова: мелилитовые породы, дифференциация щелочных расплавов, редкоземельные элементы.

The concentration of trace elements in melt inclusions in rocks of the melilitolite sequence of the Gulinsky pluton

Asavin A.M.¹, Buikin A.I.¹, Serova L.D.², Anosova M.O.¹, Senin V.G.¹

¹ Vernadksy Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, makhatadzeg36@gmail.com ² Lomonosov Moscow State University, Moscow, serova-larisa@mail.ru

Abstract. We studied the compositions of melt inclusions in the main minerals of alkaline rocks of the Gulinsky pluton, i.e., olivine nephelenite, melilitolite, uncompagrite, and yakupirangite. Using the LA-ICP-MS method, we estimated the content of rare elements in homogenized melts. Our analysis of these data shows a significant difference of the abundance trace element in melilitolite and nephelenite melts. The nephelenite melt is richer than the melilitolite melt. We offer a new hypothetic model of the case of this difference. The reason of this we see in the reaction of melting melilite with olivine with crystallization n pyroxene and nepheline. The result of this reaction limited the level of the concentration of the trace elements in the nephelenitic melts, because the primary stored in melilities crystals rare earth elements, Sr, Ba, and other will be added into the nephelenite liquid as result of the melilite melting reaction.

Key words: melilitolite rocks, differentiation of alkaline melts, rare earth elements, Gulinsky pluton.

Введение

Мелилитолитовая магматическая субфаза в Гулинском полифазном плутоне занимает второе место непосредственно после ультраосновной - оливинит-перидотитовой ультраосновной субфазы. Она представлена широкой серией пород мелилит-пироксенового состава. Для мелилитолитовых пород существует ряд исследований по оценке макро состава исходных магм, которые послужили источником всего разнообразия этой серии пород. Однако, распределения редких элементов в первичных расплавах для высоко кальциевых щелочных серий изучены значительно хуже. Получение новых данных по составу подобных магм представляют значительный интерес.

Материалы и методы

Нами были исследованы магматические расплавные включения в первично магматических минералах: пироксенов, шпинелей, мелилитов; из образцов мелилитолитов (обр. ГХЗ, ГХ44) и пикрита (обр. 9769). Включения частично раскристаллизованные, однако состав расплавов в них можно оценить с помощью анализа расфокусированным лучом на микрозонде. Кроме того, предварительная гомогенизация включений за счет нагрева до высокой температуры минеральных монофракций минералов проводилась в платиновых ампулах при контролируемой температуре на установке цилиндр-поршень. Нагрев монофракций пироксена проводился до 1200°С при давлении

0.2 ГПа. Эксперименты выполнены в ИЭМ РАН г. Черноголовка. Аналитические исследования были выполнены в ГЕОХИ РАН г. Москва на микрозонде и с помощью метода лазерной абляции (LA-ICP-MS).

Результаты

Полученные стекла во включениях могут быть с некоторыми допущениями интерпретированы как захваченное вещество первичного расплава, существовавшего при формировании этих пород. Состав включений приводится в таблице 1. В таблице приводятся составы стекловатых включений из пироксенов в мелилитите (обр. ГХЗ) и в пироксене из якупирангита (обр. 9774) Гулинского плутона. Кроме того изучены составы включений в оливине из пикрита (обр. 9769).

Таблица 1. Составы включений по данным микрозондового анализа (вес%).

№ анализа	№ обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Дополнительно	Сумма
ГХ3		39.18	3.739	3.834	8.536	8.949	32.022	2.396	0.291	Валовый состав породы	56.122
ГХ3-Liq	TX3	36.7	0.01		12.34	18.39	33.96	0.04	0.01	Включ. в Mell	102.31
ГХ3-Liq		51.33	0.22	0.77	0.22	0.09	33.47	8.13	0.04	Включ. в Mell	94.38
18		45.02	3.52	5.92	6.02	16.28	16.7	1.53	1.02		96.13
22		41.11	3.88	7.74	6.47	16.92	15.03	2.23	1.04		94.49
21		40.08	6.21	9	7.57	19.45	11.57	2.22	2.29		98.39
20	0760	39.51	3.78	10.65	4.31	20.01	9.24	3.16	2.2		92.86
19	9709	39.45	7.37	10.79	4.12	22.15	7.78	3.21	2.74	БКЛЮЧ. В ОГ	97.61
17		55.64	0.42	1.07	4.17	21.79	6.87	5.72	1.89		97.66
15		56.23	0.32	0.7	3.45	22.32	6.79	5.73	1.95		97.56
16		55.37	0.42	1.02	3.89	21.95	6.79	5.8	1.78		97.02
2		48.9	0.2	5.07	2.79	25.55	4.53	3.71	7.28		98.08
5		48.97	0.22	5.57	2.61	25.09	3.8	3.98	6.64		96.89
6	9774	53.14	0.18	2.94	2.32	24.15	4.95	5.07	4.06		96.82
7		29.61	39.49	0.19	0.91	0.01	24.75	0.09			95.11
14		29.81	38.42	0.2	0.7	0.02	23.51	0.1	0.06		92.89
26		26.86	0.12	0.7	10.1	22.55	32.71	0.05		Стекло	93.2
27		28.43	0.13	0.68	8.68	20.44	37.5	0.03		Гомогениз.* в Срх	96.02
28		29.15	0.15	0.73	7.48	19.17	40.86	0.03			97.78
9	ГХ44	57.63	2.5	2.13	5.97	11.35	16.82	0.66	1.21		99.19
8		67.77	2.34	4.42	4.18	3.13	6.78	0.95	2.63		92.71
10		65.76	3.08	4.31	1.45	5.92	11.63	0.79	2.07		95.23
11		64.8	3.2	4.48	2.01	6.31	12.19	0.43	1.63		95.33
14a		60.93	3.18	3.24	6.89	5.57	10.34	0.65	2.1	Включ. в Ol Liq	93.1
45	9774	30.01	0.08	5.88	31.54	24.78	0.89	0.05	0.05	Многофаз. вкл.	93.87
25		54.35	5.85	4.14	8.05	3.81	12.33	0.42	1.2	Включ. в Spl	90.18

Table 1. Composition of the inclusions after the microprobe analysis (wt.%).

* Гомогенизация при 0.2 Гпа 980°С. * Homogenized melts inclusions under 0.2 Gpa, 980°С.

Как видно из таблицы, составы сильно различаются даже в пределах одной породы. С одной стороны это можно объяснить длительным ходом эволюции первичного расплава, а с другой - захватом при анализе вещества минерала-хозяина.

На рисунке 1 представлены тренды изменения состава включений и положения точек составов пород мелилитолитовой субфазы Гулинского плутона и других массивов Маймеча-Котуйской





1 – включения в оливине из пикрита 9769; 2 – состав окаитов; 3, 4 – гомогенизированные расплавы в якупирангите в Срх; 5 – гомогенизированные расплавы в мелилитолите в Срх; 6 – составы якупирангитов; 7 – составы кугдитов; 8 – гомогенизированные расплавы включений в Срх из ункомпагрита; 9 – гомогенизированные расплавы включений в Срх из ункомпагрита; 9 – гомогенизированные расплавы в Меll из ункомпагрита; 10 – гомогенизированные расплавы включений в Срх из мелилитолита; 11 – валовый состав мелилитолита ГХЗ; 12 – составы турьятов; 13 – составы мелилитолитов. Линия на рисунке разделяет поля ларнит нормативных и нефелинитовых пород.

Fig. 1. Compositions of melilitolite rocks and melt inclusions in minerals.

1 – inclusions in olivine from picrite 9769; 2 – composition of okaites; 3, 4 – homogenized melt in Cpx of jacupirangite; 5 – homogenized melts in Cpx of melilitolite; 6 – compositions of jacupirangites; 7 – compositions of kugdite; 8 – homogenized melts inclusions in Cpx of uncompany prize; 9 – homogenized melts in Mell of uncompany free; 10 – homogenized melts of inclusions in Cpx from melilitolite; 11 – bulk composition of melilitolite GX3; 12 – compositions of turjaite; 13 – compositions of melilitolites. A line in the triangle divides fields of the larnite normative rocks and the nephelenite rocks.

провинции (Егоров, 1991). Поля этих пород формируют локальную область и располагаются вблизи угла CaO треугольника, там же, где располагается точка состава образца мелилитолита ГХЗ (черная звездочка). В этом же районе располагаются желтые точки состава гомогенизированных расплавных включений из мелилититовых пород. Составы включений из якупирангитов и пикрита располагаются значительно ниже и формируют тренды (зеленые треугольники и синие крестики) субпараллельные стороне MgO-CaO треугольника.

Обсуждение результатов

Тренд состава включений в якупирангите и пикрите отличаются тем, что первый идет с небольшим накоплением кремнезема и, вследствие этого, не попадает в область ларнит нормативных составов, а второй тренд расположен субпараллельно стороне MgO-CaO треугольника и попадает в область составов мелилитолитовых пород. Составы турьяитов (синие квадраты) и включений в оливиновом нефелините (зеленые треугольники) перекрываются (рис. 1). Тренд точек составов включений из мелилитовых пород располагается еще ближе к стороне MgO-CaO треугольника.

На треугольнике (рис. 1) тонкой прямой линией мы нанесли границу двух областей расплавов, эволюция которых дает ларнитнормативные или нефелинитовые составы. Линия начинается от

точки ларнита (Ca₂SiO₄) на стороне треугольника SiO₂-CaO и заканчивается на стороне MgO-SiO₂ на точке состава $Mg_2Si_3O_8$, что в общем составе тетраэдра Al, Fe, по-видимому, отвечает составу без-кальциевого граната (Fe,Mg)₂Si₃O₁₂. Тренды составов расплавных включений из якупирангита приводят к полям мельтейгитов и оливиновых мельтейгитов. Эти породы являются низко магнезиальными (около 10 вес. % и менее MgO) и сходны с составами включений из пироксенов, ийолитов Гулей, проанализированными в работе (Исакова и др., 2015). Как известно, в ларнитнормативной системе существует барьер, обусловленный инконгруэнтным плавлением мелилита (Onuma & Yagi, 1977) согласно реакции:

$$(Ca_2MgSi_2O_7 + CaNaAlSi_2O_7)_{Mel} + Mg_2SiO_{4Ol} + (NaAiSi_3O_8)_{Liq} = 3CaMgSi_2O_6 + 2NaAlSiO_4$$

В результате этой реакции дифференциация ларнитнормативных и нефелинитовых расплавов идет по различным направлениям, и конечные точки псевдоэвтектики у этих расплавов разные. Поэтому важно оценить, какие концентрации редких элементов будут в ларнитнормативных первичных расплавах, поскольку именно от этого будет зависеть степень их рудоносности.



Рис. 2. Составы расплавных включений в пикрите 9769 по данным LA-ICP-MS. (а) – нормализовано к примитивной мантии, (b) – нормализовано к хондриту (Sun & McDonough, 1989). № анализов: 1 (Ol пикрит) – 02_01, 02_01; 2 (Spl пикрит) – 01_04; 3 (Срх якупирангит) – 06_15; 4 – 04_08, 04_09; 5 (пикрит основная масса) – 1-от, 2-от.

Fig. 2. The compositions of the melt inclusions in picrite 9769 by LA-ICP-MS analysis.
(a) normalized to primitive mantle, (b) normalized to chondrite (Sun & McDonough, 1989).
№ analyzes: 1-02_01,02_02; 2-01_4; 3-06_15; 4-04_08, 04_09; 5-1-om, 2-om.

К сожалению, нам не удалось получить данные по содержанию редких элементов в расплавных включениях из якупирангит-мельтейгитовой фазы из-за их мелкого размера. В литературе таких данных тоже нет. Хотя достаточно хорошо охарактеризовано распределение редких элементов в вулканических сериях нефелинитов и мелилитовых нефелинитов – вулканических аналогов рассматриваемых расплавов. В целом, больших различий в составах не обнаружено. Характерные отрицательные пики для Ва, Р и положительные для Nb, Zr в нефелинитовых вулканитах наблюдаются и в мелилитовых нефелинитах. Отсутствие значительной разницы в содержании редких элементов в мелилитовых и нефелинитовых вулканических сериях отмечено и в работах более ранних исследователей (Frey et al., 1978; Sun & McDonough, 1989). Вторая группа данных относится непосредственно к интрузивным фазам. Ближе к проанализированным нами расплавам, являются модельные составы первичных магм Хибинского массива, которые были использованы в работе (Arzamastsev et al., 2002). По этим данным исходные расплавы пироксен-нефелиновой субфазы почти на 1-2 порядка богаче редкоземельными и литофильными элементами чем мелилититовые. На графиках распределения редких элеменов в мельтейгит-якупирангитах выделяются отрицательные пики для Pb, Sr, Zr, Ba. Напротив, в мелилититовых расплавах пики Ba, Pb, Sr, Zr положительные. Модель, развиваемая Арзамасцевым с соавторами, предполагает, что за счет эволюции единого расплава при кристаллизационной дифференциации можно получить всю серию интрузивных пород в щелочных плутонах. Однако, большая разница (на порядки величин) в содержаниях редких элементов не может быть объяснена простым накоплением редких элементов при фракционировании главных минералов. Возникает вопрос: в результате какого процесса можно получить наблюдаемую разницу в уровне концентраций нефелинитовых и мелилититовых расплавов? И чем обусловлены характерные отрицательные аномалии Pb, Ba, P, Sr на графиках распределения редких элементов?

В качестве гипотезы, объясняющей наблюдаемое распределение, можно предложить следуюший механизм. На этапе инконгруэнтного плавления мелилита температура и состав расплава стабилизируется, а фракционирование клинопироксена отсутствует. За счет плавления мелилита изоморфные его структуре компоненты – TR, Sr, Ba, с высокими коэффициентами распределения перераспределяются в расплав, резко обогащая его. Процесс обогащения усиливается и на этапе более позднего фракционирования пироксена. Такими процессами мы можем объяснить относительное обогащение нефелинитовых расплавов редкоземельными элементами Sr, Ba. Мелилит при этом выступает как источник редких элементов, обогащающий расплав. Участие в реакции мелилита может объяснить появление положительных аномалий Sr, Ва в мелилититовых расплавах. Мелилит является в этом отношении уникальной породообразующей фазой – хранилищем редких элементов. В зависимости от степени протекания реакции плавления он будет либо обогащать нефелинитовый расплав накопленными редкими компонентами, либо обеднять остаточный расплав ими же за счет физической отсадки мелилита. Причем, следует подчеркнуть, что если рассматривать мелилититы и ункомпагриты как продукт кумулятивной отсадки мелилита и пироксена, то за содержание в этих породах редких элементов будет отвечать именно мелилит, а содержание в нем редкоземельных элементов определит та стадия, на которой он кристаллизовался. На ранней стадии в ассоциации оливин+мелилит концентрация редких элементов скорее всего будет максимальной, а на более поздних стадиях, с началом реакции плавления, будет минимальна.

Выводы

Мы интерпретируем наличие широкого интервала составов стёкол в микровключениях как результат протекания реакции инконгруэнтного плавления мелилита согласно реакции (Onuma & Yagi, 1977) с растворением оливина и кристаллизацией клинопироксена. В результате формируется 2 тренда. Первый отвечает ларнитнормативным расплавам и попадает в область составов интрузивных пород мелилитолитовой фазы Гулинского плутона. Второй тренд характеризуется накоплением кремнезема и отвечает эволюции нефелинитовой магмы.

Распределение редких элементов в высококальциевых расплавных включениях, несмотря на широкий интервал концентраций, однотипно. Спектры характеризуются преобладанием легких редкоземельных элементов над тяжелыми, наличием отрицательной аномалии Ва, Р, Рb, Sr. Нефелинитовые расплавы характеризуются более высоким уровнем содержания редких и редкоземельных элементов по сравнению с мелилититовой. В спектре также отмечены отрицательные аномалии Ва, Р, Рb. Кроме того, заметна отрицательная аномалия Zr.

Причиной обогащения нефелинитового расплава редкими элементами относительно ларнитнормативных расплавов может быть выделение в результате плавления мелилита накопленных в нем ранее TR, Sr и других редких элементов, в которых величина коэффициента распределения мелилит-расплава больше 1.

Работа поддержана из средств грантов РФФИ No.19-05-00681.

Литература

- 1. Егоров Л.С. Ийолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеча-Котуйского комплекса Полярной Сибири) // Проект МПГК 314. Л.: Недра. 1991. 260 с.
- 2. Исакова А.Т., Панина Л.И., Рокосова Е.Ю. Карбонатитовые расплавы и генезис апатитового оруденения на. Гулинском плутоне // Геология и геофизика. 2015. Т. 56 (3). С. 595–607.

- Arzamastsev A.A., F. Bea, L.V. Arzamastseva, P. Montero. Rare earth elements in rocks and minerals from alkaline plutons of the Kola Peninsula, NW Russia, as indicators of alkaline magma evolution //Russian Journal of Earth Sciences. 2002. V. 4. N. 3. P. 187–209.
- Frey F.A., Green D.H. & Roy S. 1978. Integrated models of basalt petrogenesis: a study of quartz tholeiites to olivine melilites from southeastern Australia utilizing geochemical and experimental petrologic data. J PETROL 19. P. 463–513.
- Onuma K., & Yagi, K. Differentiation of melilite nephelinitic rocks in light of experimental study of the system Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ // Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University. Series 4, Geology and mineralogy. 1977. V. 17(3). P. 437–449.
- 6. Sun S.S., & McDonough W.S. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Geological Society, London, Special Publications. 1989. V. 42 (1). P. 313–345.

Спелеотемы пещеры Лунная (Средняя Азия)

Базарова Е.П.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, bazarova@crust.irk.ru

Аннотация. Приводятся первые сведения о вторичных минеральных образования пещеры Лунная, расположенной в юго-западной части Гиссарского хребта (Средняя Азия). Спелеотемы данной пещеры представлены агрегатами от гравитационных до кораллитовых кор. Широко распространен пещерный жемчуг, что указывает на существование обильных водотоков в пещере. Это, в свою очередь, указывает на более влажные климатические условия в данном районе в прошлом.

Ключевые слова: пещеры, спелеотемы, Средняя Азия

Speleothems of the Lunnaya Cave (Central Asia)

Bazarova E.P.

Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, bazarova@crust.irk.ru

Abstract. The article provides the first data on the secondary mineral formations of the Lunnaya Cave. This cave is located in the southwestern part of the Gissar Ridge (Central Asia). The speleothems of this cave are represented by aggregates from gravitational to corallite crusts. The widespread distribution of cave pearls indicates the increased water content in the cave in the past. This fact, in turn, indicates more humid climatic conditions in this region in the past.

Key words: caves, speleothems, Central Asia.

Введение

Пещеры Средней Азии активно исследуются экспедициями Екатеринбургского городского клуба спелеологов (СГС), начиная с 80-х годов XX века. Высокогорный карстовый район, расположенный в пределах юго-западных отрогов Гиссарского хребта – хребтов Байсунтау и Сурхан-



Рис. 1. Расположение п. Лунная и вид привходовой части.

а – каньон, вскрывающий вход в п. Лунная (расположение входа показано стрелкой), б – характерное сечение хода (вид изнутри пещеры).

Fig. 1. The location of the Lunnaya Cave and the view of the entrance part.

a -the canyon opening the entrance to the Lunnaya Cave (the location of the entrance is shown by an arrow), b - a characteristic section of the cave passage (view from the cave).



Рис. 2. Водные хемогенные образования пещеры Лунной: сталактиты, драпировки, натечные коры, мелкие кораллиты.



тау – является перспективным для открытия новых глубоких пещер по причине большого перепада высот (около 2 км) между входами в карстовые системы и источниками, в которых происходит разгрузка воды.

Несмотря на достаточно длительную историю исследования (Tsurichin et al., 2013), геологии и вторичной минералогии данных пещер уделялось мало внимания. Целью данной работы является краткая характеристика вторичных минеральных образований пещеры Лунная.

Общие сведения о пещере

Пещера Лунная находится на хребте Сурхантау. Вход расположен в вертикальной стене широкого каньона (рис. 1 а). Карстовая полость заложена в известняках верхней юры и представляет собой узкий высокий ход шириной 0.2-1 м с двумя небольшими гротами (рис. 1 б). Общая протяженность пещеры на сегодняшний день составляет 547 м при глубине 120 м по данным Екатеринбургского городского клуба спелеологов (СГС).

В пещере можно отметить пять типов вторичных образований в соответствии с генетическими типами по классификации Д.С. Соколова и Г.А. Максимовича (Максимович, 1963): остаточные (элювиальная или пещерная глина), обвальные (обломочные продукты обрушения сводов пещеры), водные механические осадки (отложения пещерных ручьев), водные хемогенные отложения (рис. 2) и органогенные (растительные остатки, множество гуано птиц и костей грызунов в привходовой части).

Материалы и методы

Отбор проб осуществлялся автором работы в ходе междугородной исследовательской экспедиции 2019 г (руководитель экспедиции Логинов В.Л.). Были взяты образцы водных хемогенных отложений, сломавшиеся естественным путем. Определение минерального состава образцов проводили в Геологическом институте СО РАН в г. Улан-Удэ на электронном сканирующем микроскопе "LEO-1430VP" (Carl Zeiss International) с энергодисперсионным спектрометром "INCAEnergy 350" (OxfordInstruments Analytical Ltd.) аналитиком Е.А. Хромовой.
Результаты и обсуждение

В соответствии с классификацией, основанной на способе подачи активного раствора (Степанов, 1971; Мальцев, 1993), водные хемогенные образования в п. Лунной относятся к классам гравитационных (сталактиты, сталагмиты, драпировки), субаквальных (инкрустации дна водоемов) и кораллитовых кор (кораллиты) (рис. 2). К переходным формам между гравитационными и субаквальными корами следует относить гуры и пещерный жемчуг (пизолиты), распространенные в небольших гротах. Встречаются также геликтиты и мондмильх. Все перечисленные спелеотемы сложены кальцитом.

Наибольший интерес среди водных хемогенных образований в п. Лунной представляют такие редкие пещерные образования, как пещерный жемчуг. Пещерные жемчужины, в большом количестве (десятки в каждом гроте) находящиеся в гуровых ванночках размером 10-20 см и более при глубине до 3 см, имеют вытянутую уплощенную или сферическую форму, размеры их изменяются от 0.5 до 4 см. Отмечаются как гладкие пизолиты, так и ежевидные (покрытые кристаллами кальцита до 1 мм), а также образования с гладкой верхней и ежевидной нижней поверхностью. Затравки сложены мелкими частицами ильменита, мусковита, рутила, эпидота и многочисленными зернами кварца, сцементированными кальцитом, вышележащие слои сложены чистым кальцитом (рис. 3). Различий в химическом составе центральных (кроме затравки) и краевых участков жемчужин не наблюдается.

Судя по обилию натечных образований, в том числе гуров, в истории пещеры был период достаточно сильной обводненности, когда по стенам и полу пещеры шли потоки воды. Когда потоки сменились капелью, в мелких водоемах началось формирование пизолитов (Hill, Forti, 1997).

Однородный состав слоев жемчужин указывает на постоянный состав питающего раствора. Присутствие поблизости друг от друга жемчужин с гладкой и ежевидной поверхностью, повидимому, говорит об изменениях водопритока: при более активной капели формировались гладкие пизолиты, а в спокойных условиях на поверхности пизолитов формировались мелкие кристаллы кальцита.



Рис. 3. Внутреннее строение пещерной жемчужины.

а – общий вид затравки и концентрических слоев кальцита вокруг, б – минеральные частицы, слагающие затравку. Ilm – ильменит, Ms – мусковит, Ep – эпидот, Rt – рутил, Qz – кварц, Cal – кальцит.

Fig. 3. The internal structure of the cave pearl.

a - general view of the core and concentric layers of calcite around, b - mineral particles composing the core. Ilm - ilmenite, Ms - muscovite, Ep - epidote, Rt - rutile, Qz - quartz, Cal - calcite.

В настоящее время активные водотоки в пещере отсутствуют, наблюдаются только небольшие лужи на полу. В будущем планируются изотопные исследования и датирование слоев кальцита в пещерных жемчужинах, которые могут дать информацию об источнике воды и времени повышенной обводненности пещеры. Эти сведения, в свою очередь, несут информацию о палеоклимате на данной территории Средней Азии.

- 1. Максимович Г. А. Основы карстоведения. Т. 1. Пермь. 1963. 445 с.
- 2. Мальцев В.А. Минералы системы карстовых пещер Кап-Кутан (юго-восток Туркменистана) // Мир Камня (World of Stones). 1993. № 2. http://geo.web.ru/maltsev/liter_ws_r.html.
- 3. Степанов В.И. Периодичность процессов кристаллизации в карстовых пещерах / Труды минералогического музея им. Ферсмана. Вып. 20. Москва. 1971. С. 161–171.
- 4. Hill C.A., Forti P. Cave minerals of the world, 2nd ed. Huntsville. AL: National Speleological Society. 1997. 463 p.
- Tsurikhin E., Loginov V., Sauro S., Breitenbach S. Exploration of high altitude caves in the Baisun-Tau mountain range, Uzbekistan // Proceedings of the 16th International Congress of Speleology, July 21-28, Brno. V. 2. Edited by Filippi M, Bosak P. Czech Speleological Society. Praha. P. 147–152.

Соотношение эссенциальных элементов в волосах у детей, проживающих на разных территориях Кольского Севера

Белишева Н.К.¹, Козлова С.В.², Терещенко П.С.¹

¹ НИЦ МБП КНЦ РАН, Anamumы, natalybelisheva@mail.ru ² ФИЦ КН РАН, Anamumы, 89113342641@yandex.ru

Аннотация. Представлен анализ соотношения эссенциальных элементов в волосах у детей дошкольного возраста на Кольском Севере, проживающих на территориях с различным характером контаминации среды и преобладающей заболеваемостью: в п. Ловозеро, в г. Апатитах и в пгт. Умбе. Определение содержания элементов проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Для оценки территориальных различий в соотношении элементов в пробах волос использовали коэффициенты: Са/Р, Са/К, Na/K, Na/Mg, Fe/Cu, Fe/Co. Выявлены территориальные особенности минерального обмена у детей. На основании значений коэффициента Fe/Cu предполагается, что свободно-радикальные процессы в организме детей наиболее выражены в Ловозерском районе, наибольшие отклонения от оптимальных значений коэффициентов выявлены в волосах у детей из с. Ловозеро и из г. Апатитов, а наибольшее отклонение от оптимума Fe/Co обнаружено в пробах волос детей из пгт. Умбы. Предполагается, что отклонения в соотношении элементов в организме детей, возможно, обусловленные внешними факторами, могли бы вносить вклад в территориальную детскую заболеваемость.

Ключевые слова: соотношение элементов, пробы волос, дошкольники, Кольский Север.

The ratio of the essential elements in the hair in children living in different territories of the Kola North

Belisheva N.K.¹, Kozlova S.V.², Tereshchenko P.S.¹

¹ RCHAA KSC RAS, Apatity, natalybelisheva@mail.ru ² FRC KSC RAS, Apatity, 89113342641@yandex.ru

Abstract. The analysis of the essential element ratio in the hair of preschool children in the Kola North, living in territories with different nature of environmental contamination and prevailing incidence, i.e., in the village of Lovozero, in the town of Apatity and in the urban settlement of Umba, is presented. The content of elements was analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The following coefficients were used: Ca / P, Ca / K, Na / K, Na / Mg, Fe / Cu, Fe / Co for assessment of the territorial differences in the element ratio in hair samples. The territorial features of mineral metabolism in children are revealed. It is assumed that free radical processes, where Fe/Cu is an indicator, are most pronounced in the body of children in the Lovozero district. The largest deviations from the optimal values of the coefficients are found in the hair in children from v. Lovozero and from Apatity; the greatest deviation from the Fe/Co optimum was found in hair samples of children from Umba. It is assumed that deviations in the element ratio in the children's bodies possible due to exposition to external factors, could contribute to the territorial, incidence of children.

Key words: ratio of elements, hair samples, preschoolers, Kola North.

Введение

Исследования, выполненные с использованием многоэлементного анализа волос (Ибрагимова и др., 2011; Суханов, Горбачев, 2017) показали, что заболеваемость различными группами болезней напрямую зависит от изменения концентрации в волосах химических элементов. Причем, как токсичных, так и эссенциальных (Скальный и др., 2012; Детков, 2017).

Экспериментальными и клиническими исследованиями подтверждено, что дефицит одних и избыток других микроэлементов способствует росту частоты злокачественных новообразований, лимфопролиферативных заболеваний, инфекционной патологии, аутоиммунных и дегенеративных заболеваний, врожденных аномалий (Наумова, Ребезов, 2012). Особое значение отводится эссенциальным микроэлементам (Авцын, Жаворонков, 1986; Скальный, Рудаков, 2004).

Работы, выполненные по оценке территориальной заболеваемости детей на Кольском Севере, показали, что особенности территориальной контаминации среды отражаются в структуре преобладающих заболеваний (Белишева, Мартынова, 2019; Belisheva, 2020) и в элементном содержании в волосах у детей (Belisheva, 2020).

Целью данного исследования являлся сравнительный анализ соотношения эссенциальных элементов в волосах у детей, проживающих на территориях, различающихся характером контаминации окружающей среды и преобладающими заболеваниями, на примере п. Ловозеро, г. Апатиты и пгт Умба, что позволяет расширить знание о роли соотношения элементов в патогенных процессах у детей.

Материалы и методы

Для оценки территориальных различий в метаболической активности химических элементов у детей дошкольного возраста, были использованы наиболее информативные коэффициенты соотношений эссенциальных макро- и микро- элементов: Ca/P, Ca/K, Na/K, Na/Mg, Fe/Cu, Fe/Co (Горбачев и др. 2003; Цирихова и др., 2016), содержащихся в пробах волос у детей на территориях сравнения. Образцы волос были собраны у дошкольников, проживающих в п. Ловозеро, г. Апатитах и пгт. Умбе (по 37 образцов на каждую группу сравнения). Методика отбора проб волос и их предварительная подготовка соответствовали рекомендациям МАГАТЭ (Report of IAEA, 1993). Количественное определение содержания химических элементов в волосах у детей проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) (Belisheva, 2020). Статистическая обработка данных проводилась с применением пакета программ STATISTICA 10, значимость различий (р < 0.05) выявлялась на основе непараметрических критериев Манна-Уитни и Колмогорова-Смирнова.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены результаты анализа проб волос у детей дошкольного возраста из с. Ловозеро, г. Апатитов, п.г.т. Умбы для оценки содержания эссенциальных микро- и макроэлементов и сравнения концентрации элементов с референсными значениями.

Таблица 1. Сравнение содержания элементов в пробах волос у детей из с. Ловозеро (Lovozero (1)), г. Апатитов (Apatity (2)), пгт Умбы (UMBA (3)) с референсными значениями (Referance (Ref)).

Table 1. Comparison of the elemental content in hair samples of children from v. Lovozero (Lovoz	zero
(1)), from the town of Apatity (Apatity (2)), from the urban settlement of Umba (UMBÅ (3))	
with reference values (Referance (Ref)).	

Элементы _{мкг/г}	Referance (Ref)	LOVOZRO (1)	Ref/1	APATITY(2)	Ref/2	UMBA(3)	Ref/3
Cu	5.7-15.0	9.8±2.5 ²	Ν	12.8±3.5 ¹	Ν	13.0±8.0	Ν
Fe	10.0-50.0	35.2±12.2 ³	Ν	35.6±13.3 ³	Ν	26.0±12.4 ^{1.2}	Ν
Mg	15.0-30.0	25.3±7.8 ³	Ν	55.3±86.2 ³	>1.8	49.9±72.6 ^{1.2}	>1.7
Na	200.0-1000.0	1572±1390 ³	>1,6	1425±1188 ³	>1.4	475±552 ^{1.2}	Ν
К	200.0-1600.0	1612±1589 ³	>N	1553±1262 ³	Ν	484±354 ^{1.2}	Ν
Р	50.00-200.0	160.8±30.0 ^{1.3}	Ν	174.23±26.3 ³	Ν	150.0±18.0 ^{1.2}	Ν
Ca	250.00-500.0	359.2±170.8 ³	N	593.0±837.8 ³	>1.2	257.9±164.1 1.2 1.2	N
Со	0.050-0.50	0.05±0.08 ²	<n< td=""><td>0.05±0.03^{1.3}</td><td><n< td=""><td>0.02±0.02²</td><td><2.5</td></n<></td></n<>	0.05±0.03 ^{1.3}	<n< td=""><td>0.02±0.02²</td><td><2.5</td></n<>	0.02±0.02 ²	<2.5

Примечание. Содержание элементов, значимо (р < 0.05) различающихся, маркировано жирным курсивом. В верхнем регистре указаны номера населенных пунктов, для которых выявлены значимые различия: 1 – с. Ловозеро; 2 – г. Апатиты; 3 – пгт. Умба; N – норма; < N – меньше и > N – больше нормы.

Note. The content of elements that are significantly (p < 0.05) differing is marked in bold italics. In the upper register, there are numbers of settlements, are indicated for which significant differences are revealed: 1 - p. Lovozero; 2 - the town of Apatity; 3 - town. Umba; N - is the norm; < N - less and > N - more than normal.

В таблице 1 можно видеть, что содержание эссенциальных элементов в пробах волос у дошкольников, в основном, на всех территориях сравнения соответствует референсным значениям (N). Однако содержание Na в волосах у детей из п. Ловозеро и г. Апатиты превышает возрастные нормы, также, как и содержание магния (Mg) в волосах у детей в г. Апатитах и в пгт. Умбе. Наиболее выраженные территориальные различия состоят в содержании Na и K в волосах у детей из п. Ловозеро и г. Апатиты, которые почти в 3 раза превышают содержание этих элементов в волосах у детей п.г.т. Умбы.

Наряду с оценкой содержания эссенциальных элементов в волосах, важно также принимать во внимание коэффициенты соотношений эссенциальных макро- и микро-элементов (МЭ): Са/Р, Ca/K, Na/K, Na/Mg, Fe/Cu, Fe/Co (Горбачев и др., 2003; Цирихова и др., 2016), которые могут свидетельствовать о возможных механизмах возникновения территориальной специфики в заболеваемости детей.

Коэффициент Са/Р

Коэффициент Са/Р отражает, с одной стороны, обмен кальция в организме, с другой – роль фосфора как носителя энергии для реализации энергетического обмена (Гресь и др., 2009). Кальций и фосфор взаимно дополняют друг друга в минерализации новообразуемой костной ткани (Гапонова и др., 2014). Избыток кальция в сочетании с относительной недостаточностью фосфора в рационе питания детей, как известно, приводит к образованию нерастворимого и неусваиваемого фосфорно-кальциевого комплекса (Гресь и др., 2009). В таблице 2 приведены коэффициенты соотношения эссенциальных макро- и микро-элементов в пробах волос у детей, проживающих на территориях сравнения. Можно видеть, что коэффииенты Са/Р на всех территориях превышают оптимальные значения. Причем, наибольшее отклонение от оптимальных значений характерно для детей из г. Апатиты, а наименьшее – из пгт. Умбы.

Таблица 2. Сравнение коэффициентов соотношения (Ratio) эссенциальных элементов в пробах волос у детей из с. Ловозеро (Lovozero (1)), г. Апатитов (Apatity (2)), п.г.т. Умбы (UMBA (3)) с оптимальными (optimum (OP)) значениями.

Ratio	Optimum (OP)	LOVOZERO(1) (Μ±δ)	OP/1	APATITY (2) (Μ±δ)	OP/2	UMBA (3) (Μ±δ)	OP/3
Na/K	2.4	1.1±0.6	<2.2	1.0±0.4	<2.4	0.8±0.4	<2.9
Ca/K	2.0-5.0	0.3±0.2 ³	<5.9	0.7±1.3 ³	<2.9	0.7±0.7 ^{1.2}	<2.8
Na/Mg	4	60.1±46.1 ³	>15.0	50.2±41.3 ³	>12.6	17.7±23.8 ^{1.2}	>4.4
Fe/Cu *	0.9	3.7±1.5 ³	>4.2	2.8±1.0 ^{1.3}	>3.2	2.3±1.0 ^{1.2}	>2.6
Fe/Co	440	1185±471 1.2	>2.7	889±529 ^{1.3}	>2.0	1280±657 ²	>2.9
Ca/P	1.0-1.5	2.3±1.0	>1.5	3.3±4.4	>2.2	1.7±1.1 ¹	>1.2
Ca/Mg	2	14.0±5.1	>7.0	12.9±4.0	>6.4	8.2±5.3 ^{1.2}	>4.1

Table 2. Comparison of coefficient ratios (Ratio) of essential elements in hair samples of children from the v. Lovozero (Lovozero (1)), from the town of Apatity (Apatity (2)), from the urban settlement Umba (UMBA (3)) with optimal (OP) values.

Примечание. Коэффициенты значимо (p < 0.05) различающихся между группами детей маркированы жирным курсивом. В верхнем регистре указаны номера населенных пунктов, для которых выявлены значимые различия: 1 – с. Ловозеро; 2 – г. Апатиты; 3 – пгт. Умба. **Fe/Cu** * – различия значимы в соответствии с критерием Манна-Уитни между с. Ловозеро и г. Апатиты.

Note. Coefficients of significant (p < 0.05) differences between groups of children are marked in bold italics. In the upper register, there are numbers of settlements, are indicated for which significant differences are revealed: 1 - v. Lovozero; 2 - the town of Apatity; 3 - s. Umba. Fe/Cu * – the differences are significant in accordance with the Mann-Whitney criterion between v. Lovozero and the town of Apatity after the Mann-Whitney criterion.

Поскольку избыток кальция в сочетании с относительной недостаточностью фосфора приводит к образованию нерастворимого и не усваиваемого фосфорно-кальциевого комплекса, возможно, заболевания детей болезнями костно-мышечной системы, особенно в г. Апатиты, в какой-то мере, могут быть обусловлены высоким содержанием кальция, при пониженном содержании фосфора.

Коэффициент Са/К

Известно, что калий является важнейшим внутриклеточным макроэлементом и относится к «биоэлементам остеотропного действия», роль которого заключается в опосредованном участии в процессах метаболизма костной ткани, главным образом, в обмене кальция (Гресь и др., 2009; Гапонова и др., 2014). В таблице 2 можно видеть, что на всех территориях в пробах волос у детей коэффииенты Ca/K ниже оптимальных значений, причем самые низкие значения выявлены в пробах волос у детей из п. Ловозеро.

Коэффициент Na/К

По данным авторов (Цирихова и др., 2016), гомеостаз натрия и калия в организме связан с работой коры надпочечников. Оптимальное значение коэффициента Na/K соответствует 2.4. В таблице 2 видно, что у детей из с. Ловозеро, г. Апатиты, п. Умба коэффициенты Na/K существенно снижены относительно оптимальных значений в 2.2, 2.4, 2.9 раз, соответственно. Поскольку снижение этого показателя свидетельствует об угнетении функции коры надпочечников и увеличении активности катаболических процессов в организме, то можно заключить, что у детей на территориях сравнения возможны нарушения, связанные с усиленным выведением Na.

Коэффициент Na/Mg

В таблице 2 видно, что коэффициенты Na/Mg у детей из с. Ловозеро, г. Апатиты, пгт. Умба превышают оптимальные соотношения в 15, 12.6 и 4.4 раз, соответственно. Предполагается, что чрезмерно высокий уровень Na нарушает оптимальное соотношение его с калием и магнием (Цирихова и др., 2016). Такие высокие значения коэффициента соотношения могут свидетельствовать о возможном риске развития остеопороза (Цирихова и др., 2016; Горн, Хейтц, 1999).

Коэффициент Fe/Cu

Известно, что многие физиологические и метаболические процессы, протекающие в организме как детей, так и взрослых, связаны со свободнорадикальным окислением липидов, белков, углеводов, где железу отводится существенная роль. Предполагается (Гресь и др., 2006), что соотношения Fe/Cu, превышающие оптимальное значение (0.9), свидетельствуют об увеличении свободных радикалов в организме человека. В соответствии с этим критерием, в организме детей из с. Ловозеро, г. Апатиты, а также в из пгт. Умбы предполагается значительный уровень свободных радикалов, поскольку соотношение Fe/Cu превышает оптимальные значения у дошкольников в 4.2, 3.2, 2.6 раз, соответственно. Следуя указанному критерию нормы, можно заключить, что свободно радикальные процессы в организме детей наиболее выражены в с. Ловозеро, далее – в г. Апатиты и на третьем месте в пгт. Умба.

Коэффициент Fe/Co

Низкие значения коэффициента Fe/Co (< 440), как известно, свидетельствуют о предрасположенности к нарушению функции щитовидной железы. При снижении содержании железа преобладает влияние кобальта на метаболизм гормонов щитовидной железы, что может привести к нарушению обмена йода и к возникновению диффузного зоба (Гресь и др., 2006). У детей из с. Ловозеро, г. Апатиты и из пгт. Умба коэффициент Fe/Co превышает оптимальные значения в 2.7, 2.0 и 2.0 раз, соответственно. Более высокие значения коэффициента Fe/Co, чем оптимальные может свидетельствовать о выраженном нарушении функции щитовидной железы. Высокое содержание железа в организме детей на фоне превышения допустимых значений кобальта не обеспечивает должного функционирования щитовидной железы. Однако в данных исследованиях выявлено пониженное содержание кобальта в биопробах волос у детей на всех территориях сравнения. Значит превышение коэффициента Fe/Co обусловлено низким содержанием кобальта. А поскольку кобальт входит в состав витамина B_{12} , то его дефицит может влиять на различные системы организма, включая нервную систему, костную ткань, слизистую оболочку желудка, печень.

Выяснение вклада нарушения оптимальных соотношений эссенциальных элементов в территориальную заболеваемость представляет собой нетривиальную фундаментальную проблему, решение которой предполагает расширение научно-исследовательской базы с привлечением физикохимических и молекулярных методов исследования. Таким образом, проведенное исследование по сравнительному анализу соотношения эссенциальных элементов в пробах волос у детей на территориях сравнения, позволило выявить территориальные особенности минерального обмена у детей дошкольного возраста, проживающих в с. Ловозеро, г. Апатитах и пгт. Умбе. Эти особенности показывают, что свободно-радикальные процессы в организме детей наиболее выражены в Ловозерском районе, наибольшие отклонения в оптимальном соотношении элементов характерны для Ловозерского района и для г. Апатитов, а наибольшее отклонение от оптимального соотношения эссенциальных элементов Fe/Co выявлено в пробах волос у детей из пгт Умбы. Можно полагать, что изменение оптимальных соотношений между элементами, могли бы вносить вклад в заболеваемость детского населения болезнями, ассоциированными с патогенным минеральным обменом, возможно, обусловленным природным и техногенным воздействием.

Работа выполнена по теме 0226-2016-0007, № гос. Регистрации АААА-А17-117020110070-6.

- 1. Авцын А.П. Микроэлементозы Севера // Вопросы медицинской географии Севера. Мурманск: Кн. издво. 1986. С. 9–17.
- Белишева Н.К., Мартынова А.А. Комплексный подход для выявления причинзаболеваемости детского населения Кольского Севера. Вестник уральской медицинской академической науки. 2019. Т. 16. № 2. С. 78–85. DOI: 10.22138/2500-0918-2019-16-2-78-85.
- 3. Гапонова Н.И., Абдрахманов В.Р., Кадышев В.А., Соколов А.Ю. Нарушения калий-магниевого гомеостаза в клинической практике: коррекция сбалансированным раствором калия и магния аспарагината // Лечащий врач. 2014. № 2. С. 27–30.
- 4. Горбачев А.Л. и др. Особенности элементного статуса жителей различных природно-географических территорий Магаданского региона // Экология человека. 2003. № 6. С. 12–16.
- 5. Горн М.М., Хейтц У.И. Водно-электролитный и кислотно-основной баланс (краткое руководство). Пер. с англ. СПб.: Невский Диалект; М.: БИНОМ. 1999. 320 с.
- Гресь Н.А. Микроэлементные маркеры патологических клинических синдромов у жителей г. Минска // Биоэлементы: материалы II Междунар. науч.-практ. конф. Оренбург. Изд-во: ИПК ГОУ «ОГУ». 2006. С. 49–57.
- 7. Гресь Н.А., Тарасюк И.В., Руденко Е.В. и др. Микроэлементозы человека: влияние возрастно-половых факторов на баланс остеотропных биоэлементов // Медицина. 2009. № 2. С. 83–87.
- 8. Детков В.Ю. Микроэлементозы и металлотоксикозы у детского населения Санкт-Петербурга и пути их снижения. Диссертация на соискание ученой степени доктора медицинских наук. Оренбург. 2017.
- 9. Ибрагимова М.Я., Сабирова Л.Я., Березкина Е.С., Скальная М.Г., Жданов З.И, Скальный А.В. Взаимосвязь дисбаланса макро- и микроэлементов и здоровье населения (обзор литературы) // Казанский медицинский журнал. 2011. Т. 92. № 4. С. 606–609.
- 10. Наумова Н.Л., Ребезов М.Б. Микроэлементный статус челябинцев как обоснование развития производства обогащенных продуктов питания // Фундаментальные исследования. 2012. № 4-1. С. 196–200.
- 11. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. М.: Издательский дом «Оникс 21 век»; Мир, 2004. 272 с.
- 12. Скальный А.Р., Грабеклис В.А., Демидов и др. Связь элементного статуса населения Центрального федерального округа с заболеваемостью. Ч. 2. Эссенциальные и условно эссенциальные химические элементы // Микроэлементы в медицине. 2012. № 2 (13). С. 1–7.
- 13. Суханов С.Г., Горбачев А.Л. Региональные особенности микроэлементого состава биосубстратов у жителей Северо-Западного региона России // Микроэлементы в медицине. 2017. № 18 (2). С. 10–16. DOI: 10.19112/2413-6174-2017-18-2-10-16.
- 14. Цирихова А.С., Минаев Б.Д., Бутаев Т.М. Оценка метаболических связей макро- и микроэлементов с использованием коэффициентов их соотношений у дошкольников с учетом разных технологий приготовления пищи в дошкольных образовательных учреждениях// Современные проблемы науки и образования. 2016. №3. https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=24481.
- 15. Belisheva N.K. Chapter 43. Comparative Analysis of Morbidity and Elemental Composition of Hair Among Children Living on Different Territories of the Kola North. O.V. Frank-Kamenetskaya et al (eds.), Processes and Phenomena on the Boundary Between Biogenic and Abiogenic Nature, Lecture Notes in Earth System Sciences, © Springer Nature Switzerland AG 2020, 2019. P. 803–827. https://doi.org/10.1007/978-3-030-21614-6_43.

Форстеритовый концентрат Ковдорского ГОКа – сырье для получения бетона на магнезиальном вяжущем

Белогурова О.А., Саварина М.А., Шарай Т.В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Anamumы, belog_oa@chemy.kolasc.net.ru

Аннотация. Основное направление в стратегии долгосрочного недропользования – получение материалов из минерально-сырьевых ресурсов техногенных скоплений. На основе отходов Ковдорского горнообогатительного комбината и магнезиального цемента разработаны составы и определены свойства огнеупорных бетонов. Вяжущим компонентом для бетонов из форстеритового концентрата как сырого, так и брикетированного, послужил каустический магнезит и химическая связка из гидратной соли MgCl₂ · 6H₂O. Выявлены экспериментальные зависимости прочности форстеритового бетона от количества каустического магнезита и тонкой фракции наполнителя в шихте, плотности водного раствора гидратной соли.

Ключевые слова: форстеритовый концентрат, брикет, каустический магнезит, бишофит, бетон

Kovdorsky GOK's forsterite concentrate – raw materials for concrete using a magnesian binder

Belogurova O.A., Savarina M.A., Sharai T.V.

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre, RAS, Apatity, belog_oa@chemy.kolasc.net.ru

Abstract. The main direction in the strategy of long-term subsoil use is to obtain materials from the mineral resources of technogenic accumulations. Compositions have been developed and the properties of refractory concrete have been determined based on wastes from the Kovdorsky mining and processing plant and the magnesia cement. Caustic magnesite and a chemical binder based on crystal hydrate MgCl₂ \cdot 6H₂O served as a binding component for concrete from forsterite concentrate, both raw and briquetted. Experimental dependences of the strength of forsterite concrete on the amount of caustic magnesite and a fine fraction of the forsterite concentrate or briquette in the mixture, and the density of water solution of the hydrated salt have been revealed.

Key words: forsterite concentrate, briquette, caustic magnesite, bischofite, concrete.

Отходы горного производства – уникальный источник многих ценных полезных ископаемых. Комплексная оценка попутных компонентов, содержащихся в основных полезных ископаемых, проводится недостаточно. К числу факторов, увеличивающих затраты на разработку техногенных месторождений и определяющих отсутствие заинтересованности потенциальных инвесторов в их разработке, относятся: более низкое качество техногенного сырья по сравнению с природными месторождениями; сложность и высокая стоимость извлечения твердых компонентов, обусловленные физико-химическими свойствами сырья; невостребованность определенных видов сырья при наличии существенных объемов; экологические риски. В результате отходы добычи минерального сырья используются не эффективно (Вержанский А.П., 2016).

Следует отметить ряд положительных факторов для Ковдорского ГОКа, способствующих снижению затрат на освоение техногенных отвалов: расположение их в районе с развитой промышленной и транспортной инфраструктурой; размещение отходов горного производства не в недрах, а преимущественно на земной поверхности; раздробленное состояние горной массы; наличие перерабатывающих мощностей. Развитие новых технологий переработки подобного вида минерального сырья может привести к получению востребованных продуктов.

Технология обогащения комплексных железных руд Ковдорского месторождения предусматривает последовательное выделение железорудного (магнетитового), апатитового и бадделеитового концентратов. Отходы обогатительного производства представлены, мас. %: форстеритом 38-48, кальцитом 21-30, флогопитом 10-11 и не извлеченной частью основных продуктов. Перспективы развития предприятия связаны с увеличением полноты и комплексности извлечения полезных компонентов и получением новых нетрадиционных видов продукции, одним из которых является форстерит – сырье для производства огнеупорных материалов.

Цель работы – разработка технологии бетона из форстеритового концентрата Ковдорского ГОКа на магнезиальном цементе.

Магнезиальное вяжущее состоит из оксида магния, который получают при прокаливании мелкодисперсного магнезита или гидроксида магния при температуре 800° С, и химической связки из водного раствора гидратной соли MgCl₂ · 6H₂O. Вследствие образования полимерной структуры из ионов магния, связанных друг с другом посредством гидроксильных групп, молекул воды и ионов хлора, смесь отвердевает, образуя плотный, прочный камень. Как правило, магнезиальный цемент маркируется цифрами 500 и выше. Среди основных достоинств магнезиальных цементов можно отметить высокую скорость затвердевания, прочность и адгезию к различным наполнителям. Кроме того, эти сорта цемента отличаются повышенной эластичностью, огнестойкостью и невысокой теплопроводностью. При получении изделий на основе магнезиального вяжущего необходимо соблюдение достаточно жесткого соотношения каустического магнезита и гидратной соли. Важным фактором повышения конструкционных свойств материала является определение соотношения наполнителя и магнезиального цемента.

Химический анализ форстеритового концентрата из отходов обогатительного производства, мас. %: MgO – 43-48; SiO₂ – 33-39; FeO – 4.4-5.3; Fe₂O₃ – 0.8-5.9; CaO – 0.6-2.4; п.п.п. – 0.1-1.5. Гранулометрический состав сырого форстеритового концентрата, мас. %: (+0.2 мм) – 8, (-0.2+0.16 мм) – 27, (-0.16+0.063 мм) – 41, (-0.063 мм) – 24.

Для уменьшения влияния примесей и повышения огнеупорных свойств материала к форстеритовому концентрату, полученному из отходов обогатительного производства Ковдорского ГОКа, необходимо добавлять оксид магния, в данной работе использован бой магнезитовых изделий. Состав шихты для брикета, мас. %: $50 - \phi$ орстеритовый концентрат < 0.2 мм и 15 форстеритовый концентрат < 0.063 мм, $35 - \phi$ магнезитовых изделий < 0.2 мм.

Технологическая схема получения брикета: компоненты шихты перемешивают, вводят связку (поливиниловый спирт), прессуют под давлением 50-70 МПа, высушивают в естественных условиях в течение суток, затем обжигают при температуре 1400 °C. Брикет дробят, часть подвергают помолу в виброистирателе ИВ 1 для получения фракции < 0.063 мм. Гранулометрический состав раздробленного брикета, мас. %: (-3+2.5 мм) - 1, (-2.5+1.6 мм) - 14, (-1.6+1 мм) - 9, (-1+0.63 мм) - 7, (-0.63+0.4 мм) - 6, (-0.4+0.315 мм) - 10, (-0.315+0.2 мм) - 15, (-0.2+0.16 мм) - 8, (-0.16+0.063 мм) - 14, (< 0.063 мм) - 16.

Вяжущим компонентом для бетонов из форстеритового концентрата как сырого, так и брикетированного, послужил каустический магнезит и химическая связка из водного раствора гидратной соли MgCl, · 6H₂O.

Рентгенофазовый анализ, полученных бетонов, проводили на дифрактометре ДРФ -2 (СиК_а-излучение). Фрактографические исследования выполнены на растровом электронном микроскопе с использованием SEM LEO 420.

Прочность бетонов определяли с учетом требований ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам», плотность согласно ГОСТ 52541-2006 «Бетоны огнеупорные».

Физико-химическим исследованиям процесса твердения магнезиального цемента посвящен целый ряд работ отечественных и зарубежных ученых, но единой и общепринятой теории до сих пор нет.

В системе MgO-MgCl₂-H₂O выявлены различные соединения и условия их получения. Считается, что при соотношении 4< MgO/MgCl₂<6 в системе MgO-MgCl₂-H₂O после затвердевания преобладает устойчивая фаза пентаоксихлорида магния $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$, который со временем может переходить в триоксигидрохлорид магния $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$. Скорость перекристаллизации пентаоксигидрохлорида может увеличиваться при снижении отношения MgO:MgCl₂. Смесь

гидроксида магния и пентаоксигидрохлорида образуется при соотношении MgO:MgCl₂ больше 6 (Dehya D. et al., 1999).

В работе (Matkovic B. et al., 1973) отмечено, что при использовании химической связки из водного раствора гидратной соли MgCl₂ · 6H₂O в начале гидратации кристаллизуется 5MgO·MgCl₂·13H₂O. Высокая прочность этого соединения обусловлена наличием прорастания друг в друга нитевидных агрегатов. Они предположили, что иглы сформировались в областях пористости. Эти авторы заявили, что после заполнения пустот кристаллитами микроструктура магнийоксихлоридного цемента начинает уплотняться. Часть исследователей отмечает, что в магнезиальном цементе в составе преобладает 5MgO·MgCl₂·13H₂O с небольшим количеством фазы 3MgO·MgCl₂·11H₂O.

Согласно многим работам стабильными фазами оксихлоридов в системе $MgO-MgCl_2-H_2O$ являются (Runchevski T. et al., 2014; Walling S.A. et al., 2016; Jurišová J. et al., 2015):

- $-2Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 4H_2 O=Mg_3 (OH)_4Cl_2(H_2O)_4$ (фаза «2» или «2: 1: 4»)
- 3Mg(OH), ·MgCl₂ · 8H₂ O=Mg₂ (OH)₃Cl(H₂O)₄ (фаза «3» или «3: 1: 8»)
- $-5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2 O=Mg_3(OH)_5Cl(H_2O)_4$ (\$\pha3a \leftel{5}\righter{}, \leftel{5}: 1: 8\righter{})
- $-9Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 5H_2 O=Mg_{10} (OH)_{18}Cl_2(H_2O)_5 (\phi as a \ll 9), \ll 9: 1:5))$

В данном исследовании отмечено, что на рентгенограммах бетона присутствуют линии магнезиальных оксихлоридных соединений: $Mg_3(OH)_5Cl(H_2O)_4$ (на основе сырого форстеритового концентрата), $Mg_3(OH)_5Cl(H_2O)_4$ и $Mg_2(OH)_3Cl(H_2O)_4$ (на основе брикета), $Mg_3(OH)_5Cl(H_2O)_4$ и $Mg_3(OH)_4Cl_2(H_2O)_4$ (при использовании совместного помола брикета и каустического магнезита), а также оксида магния. На рисунке 1 представлена поверхностная структура игольчатых агрегатов оксихлоридов магния, обуславливающих высокую прочность.

Состав фаз бетона с использованием магнезиального цемента зависит от соотношения исходных компонентов наполнителя, концентрации раствора MgCl, · 6H,O.

Основные технологические этапы получения бетонов: в шихту определенного фракционного состава на основе форстерита (сырого или обожженного) вводили каустический магнезит, переме-



Рис. 1. SEM-микрофотография поверхностной структуры игольчатых агрегатов оксихлоридов магния (аналитик, к.х.н. Семушин В.В.).

Fig. 1. SEM micrograph of the surface structure of needle aggregates of magnesium oxychlorides (analyst, Ph.D. (Chem.) Semushin V.V.)

шивали, добавляли определенное водного раствора гидратной соли $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, перемешивали и укладывали в форму $40 \times 40 \times 40$ мм. После твердения на воздухе в течение 5 суток, определяли плотность и прочность при сжатии. В таблицах 1, 2 приведены данные по прочности бетонов из сырого форстеритового концентрата.

Таблица 1. Свойства бетонов при содержании каустического магнезита – 25 мас. % Table 1. Properties of concrete, where the quantity of caustic magnesite is 25 wt. %.

N⁰	Плотность водного раствора $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, г/см ³	Плотность сырца, кг/м ³	Фракция < 0.2 мм, мас. %	Фракция < 0.063 мм, мас. %	Прочность, МПа
1	1.155	2090	75	_	25
2	1.259	2160	75	_	28
3	1.155	2140	50	25	26
4	1.259	2120	50	25	25

Таблица 2. Свойства бетонов при содержании каустического магнезита – 35 мас. %. Table 2. Properties of concrete, where the quantity of caustic magnesite is 35 wt. %.

N⁰	Плотность водного раствора $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, г/см ³	Плотность сырца, кг/м ³	Фракция < 0.2 мм, мас. %	Фракция < 0.063 мм, мас.%	Прочность, МПа
1	1.155	2030	65	—	27
2	1.259	2150	65	—	36
3	1.155	2140	40	25	27
4	1.259	2120	40	25	45

На основании анализа данных сделано заключение, что прочность бетона из сырого форстеритового концентрата возрастает с увеличением концентрации каустического магнезита в составе шихты и плотности водного раствора $MgCl_2·6H_2O$. Количество тонкой фракции форстеритового концентрата повышает прочность только в случае использования в шихте 35 мас. % каустического магнезита при плотности водного раствора $MgCl_2·6H_2O = 1.259$ г/см³.

В таблицах 3, 4 приведены данные по прочности бетонов на основе брикета из форстеритового концентрата и боя магнезитовых изделий (состав приведен выше).

Таблица 3. Свойства бетонов при содержании каустического магнезита – 25 мас. %. Table 3. Properties of concrete, where the quantity of caustic magnesite is 25 wt. %.

N₂	Плотность водного раствора MgCl ₂ ·6H ₂ O, г/см ³	Плотность сырца, кг/м ³	Фракция < 3 мм, мас. %	Фракция < 0.063 мм, мас.	Прочность, МПа
1	1.155	2100	55	20	34
2	1.259	2210	55	20	40
3	1.155	2100	45	30	33
4	1.259	2170	45	30	38
5	1.155	2120	40	35	31
6	1.259	2200	40	35	39
7	1.155	2120	35	40	30
8	1.259	2150	35	40	35

На рисунках 2, 3 представлены графические зависимости прочности бетонов от содержания тонкой фракции форстеритового брикета в шихте, количества каустического магнезита и плотности водного раствора MgCl, 6H,O.

Отмечено, что увеличение содержания тонкой фракции брикета не привело к повышению показателя прочности. Бетон из шихты, содержащей 20 мас. % брикета фракции менее 0.063 мм, обладал прочностью выше 50 МПа. Однако, при использовании смеси совместного помола каустического магнезита и брикета (фракция менее 0.063 мм) прочность возросла до 80 МПа. Изменение количества каустического магнезита и повышение плотности водного раствора MgCl, 6H₂O способствует увеличению прочности бетона. Для бетона из брикета отмечена более высокая прочность по сравнению с образцами на основе сырого форстеритового концентрата.

N⁰	Плотность водного раствора $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, г/см ³	Плотность сырца, кг/м ³	Фракция < 3 мм, мас. %	Фракция < 0.063 мм, мас. %	Прочность, МПа
1	1.155	2050	45	20	36
2	1.259	2190	45	20	51
2*	1.259	2160	45	20+20	57
2**	1.259	2290	45	20+35	80
3	1.155	2050	35	30	34
4	1.259	2080	35	30	41
5	1.155	2120	30	35	35
6	1.259	2200	30	35	37

Таблица 4. Свойства бетонов при содержании каустического магнезита – 35 мас. %. Table 4. Properties of concrete, where the quantity of caustic magnesite is 35 wt. %.

2* совместный помол брикета (20 %) и каустического магнезита (20 %).

2** совместный помол брикета (20 %) и каустического магнезита (35 %).

Таким образом, в результате исследования разработаны составы бетонов из отходов Ковдорского горно-обогатительного комбината и магнезиального цемента, определены их характеристики, выявлены экспериментальные зависимости прочности форстеритового бетона от количества каустического магнезита и тонкой фракции наполнителя в шихте, плотности гидратной соли MgCl, ·6H, O.



Количество фракции брикета менее 0.063 мм



Fig. 2. Dependence of concrete strength on the amount of fine fraction of briquette and caustic magnesite (legend), the density of an aqueous solution of MgCl₂ \cdot 6H₂O = 1.155 g/cm³.



Рис. 3. Зависимость прочности бетона от количества тонкой фракции брикета и каустического магнезита (легенда), плотность водного раствора MgCl₂·6H₂O = 1.259 г/см³.

Fig. 3. Dependence of concrete strength on the amount of fine fraction of briquette and caustic magnesite (legend), the density of an aqueous solution of MgCl₂ \cdot 6H₂O = 1.259 g / cm³.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0068.

- 1. Вержанский А.П. // Сетевое издание «Редкие земли» http: //rare-earth.ru.
- 2. Dehya D., Chuanmei Z. The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxichloride cement // Cement and Concrete Research. 1999. 29. P. 1365–1371.
- 3. Jurišová J., Fellner P., Pach L. Characteristics of Sorel cement prepared from impure materials // Acta Chimica Slovaca. 2015. 8 (2). P. 87–90. DOI:10.515/acs-2015-0015.
- Matkovic B., Young J.F. Microstructure of magnesium oxychloride cements // Nature. Phys. Sci. 1973. 246. P. 79–80.
- Runchevski T., Dinnebier R.E., Freyer D. Dehydration of the Sorel cement phase 3Mg(OH)₂ ·MgCl₂·8H₂O studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction and thermal analysis // Z.Anorg.Allg.Chem. 2014. 640 (1). P. 100–105. DOI: 10.1002/zaac.201300229.
- 6. Walling S.A., Provis J.I. Magnesia- Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future // Chem. Rev. 2016. 116. P. 4170–4204. DOI: 10.1021/acs.chemrev.Sb00463.

Коррозионная стойкость бетонов с заполнителем из уртита

Белогурова Т.П.¹, Нерадовский Ю.Н.², Беляевский А.Т.¹

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, t.belogurova@ksc.ru

² Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, nerad@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Оценена стойкость бетонов с заполнителем из уртита в жидких агрессивных средах с повышенным содержанием ионов Cl⁻, SO₄²⁻ и NO₃⁻. Показано, что после 1 года испытаний исследованные материалы обладают коррозионной стойкостью по отношению к указанным средам. Микроскопическими исследованиями структуры бетонов после испытаний установлено, что главные минеральные фазы уртита – нефелин и эгирин - не проявили взаимодействия с агрессивной средой. Нефелиновый заполнитель, благодаря повышенной активности по отношению к гидроксиду кальция в сравнении с кварцевым песком, обеспечивает более плотную контактную зону заполнителя с цементной матрицей, что способствует повышению коррозионной стойкости бетонов.

Ключевые слова: уртит, свойства, коррозионная стойкость, жидкие агрессивные среды, микроскопические исследования.

The corrosion resistance of concrete with a urtite aggregate

Belogurova T.P.¹, Neradovsky Y.N.², Belyaevsky A.T.¹

¹I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre, RAS, Apatity, t.belogurova@ksc.ru

² Geological Institute of the Kola Science Centre, RAS, Apatity, nerad@geoksc.apatity.ru

Abstract. The stability of concrete with a urtite aggregate in a liquid aggressive media with an increased content of Cl⁻, SO_4^{2-} and NO_3^{-} ions was evaluated. It is shown that after 1 year of testing, the studied materials have corrosion resistance in relation to the specified media. Microscopic studies of the structure of concrete after testing showed that the main mineral phases of urtite - nepheline and aegirine - did not show interaction with an aggressive environment. Nepheline aggregate, due to its increased activity with respect to calcium hydroxide in comparison to quartz sand, provides a more dense contact zone of the aggregate with the cement matrix, which helps to increase the corrosion resistance of the concrete.

Key words: urtite, properties, corrosion resistance, liquid aggressive media, microscopic examination.

Введение

Вскрышные породы рудников АО «Апатит» не находят практического применения в строительстве из-за повышенного содержания в их составе нефелина, относящегося по действующим стандартам к вредным примесям. Ранее проведенные исследования нефелинсодержащих пород позволили рекомендовать их для получения бетонных изделий, эксплуатирующихся в неагрессивных условиях (Белогурова и др., 2004). Приведенные в работе (Белогурова и др., 2019) результаты по исследованию коррозионной стойкости уртитов и заполнителей на их основе в различных агрессивных средах свидетельствуют о достаточной стойкости этих материалов. Микроскопическими исследованиями структуры уртитов после испытаний установлено, что в образцах следов растворения минералов не наблюдается и признаков коррозии породы не обнаружено. В представленной работе приводятся результаты исследований коррозионной стойкости бетонов на основе уртитового заполнителя в жидких средах, что позволит научно обосновывать возможности использования нефелинсодержащих пород для получения бетонов различного назначения.

Материалы и методика исследований

Коррозионная стойкость бетонов изучалась на образцах-балочках размером 2×2×10 см.

Образцы изготавливались на цементе марки ЦЕМ I 52.5H (г. Стерлитамак). В качестве заполнителей мелкозернистого бетона использовались отсевы дробления фракции 0-5 мм уртита рудника «Восточный» (У). Для сравнительных экспериментов применялись традиционные заполнители из отсевов дробления гранита фракции 0-5 мм месторождения «Кузрека» (Г) и природный песок карьера «Большая Лавна» с М_{кр} = 2.3 (П). В работе использовался гранулометрический состав отсевов дробления пород и песка в соотношении (2.5-5):(0-2.5) = 2:1. В качестве минеральной добавки использовалась зола Апатитской ТЭЦ в количестве 15% от массы цемента в части его замены для составов на уртите (УЗ) и граните (ГЗ).

В исследованиях использовались 3 жидкие агрессивные среды: хлоридная с концентрацией ионов CI⁻ = 150 мг/л, сульфатная с концентрацией ионов SO₄²⁻ = 1500 мг/л, азотнокислая с концентрацией ионов NO₃⁻ = 3500 мг/л. В качестве неагрессивной среды применяли дистиллированную воду. Смена жидкостей проводилась каждые 3 недели.

Для каждого вида заполнителя было изготовлено по 96 балочек, половина из которых подвергались тепловлажностной обработке (TO) с выдержкой в пропарочной камере в течение 6 часов при температуре $85 \,^{\circ}$ С, остальные твердели в нормальных условиях (HT) при температуре $20\pm2\,^{\circ}$ С и относительной влажности 70-80 %. Перед коррозионными испытаниями определялась средняя начальная прочность бетона на изгиб и сжатие по показателям 10 и 20 образцов соответственно. Через каждые 6 месяцев испытаний в агрессивных средах образцы подвергались внешнему осмотру, испытаниям на прочность при изгибе и сжатии, а также изучению состава (РФА, ДТА) и микроструктуры контактной зоны (МБС-10, Ультрафот-3, СЭМ).

Полученные результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены результаты испытания прочности бетонных образцов нормального твердения (НТ) и после тепловой обработки (ТО) на изгиб, находившихся в различных жидких лабораторных средах в течение 1 года.

	Составы, условия твердения									
Среда	У		У3		Г		ГЗ		П	
	HT	ТО	HT	ТО	HT	ТО	HT	ТО	HT	ТО
До испытаний	8.3	9.0	8.5	9.4	7.2	8.1	7.9	8.8	6.9	8.4
I – д. в.	12.2	10.3	9.6	8.7	10.1	8.2	8.6	9.3	8.3	7.2
$II - Cl^{-}$	10.8	9.5	11.2	10.1	9.5	9.5	7.7	10.5	9.6	8.6
$III - SO_4^{2}$	8.6	7.1	8.8	10.5	8.9	8.1	8.8	7.9	7.6	6.8
$IV - NO_3^{-1}$	9.5	8.9	9.1	9.8	7.6	8.7	8.2	8.3	7.0	8.4

Таблица 1. Прочность при изгибе образцов бетона, МПа, после 1 года испытаний.

Table 1. Bending strength of concrete samples, MPa, after 1 year of testing.

Анализ данных показывает, что наименьшие значения прочности образцов нормального твердения отмечаются у состава на песке (П-НТ), наибольшие – у состава на уртите с золой (УЗ-НТ). Прочностные показатели бетонов, твердевших при тепловой обработке (ТО), в целом больше, чем у бетонов нормального твердения (НТ). Через 1 год прочностные показатели несколько снизились по сравнению с испытаниями в 6 месяцев, однако, остались выше первоначальных значений. Наибольший прирост прочности отмечается у бетона состава У-НТ в дистиллированной воде (коэф. стойкости КС₃₆₀ = 1.47), наименьший – у бетона состава П-НТ в азотнокислой среде (КС₃₆₀ = 1.01).

Прочность образцов при сжатии после 6 и 12 месяцев воздействия агрессивных сред имеют ту же тенденцию, что и при изгибе. После 12 месяцев испытаний ни у одной партии бетона не снизились показания прочности по сравнению с ее значениями до коррозионных испытаний, а увеличились в среднем на 1.6-18.8 %. Таким образом, прочностными испытаниями установлено, что во всех жидких средах бетоны на всех видах заполнителей увеличили значения прочности как при изгибе, так и при сжатии, что свидетельствует о коррозионной стойкости исследуемых бетонов в данных средах после 12 месяцев испытаний.

Внутренняя структура бетонов, изучалась с помощью микроскопа Ультрафот-3 (Opton) на полированных образцах, подвергшихся воздействию различных жидких сред. На рисунке 1 приведе-



Рис. 1. Контактная зона зерен минералов и пород (светлое) в цементном тесте (черное) в образцах бетона до испытаний (А) и после 0.5 года воздействия азотной кислоты (В). Размер поля 1.6 мм. Фото в отраженном свете на микроскопе Ультрафот 3.

Fig. 1. Contact zone of mineral and rock grains (light) in the cement test (black) in concrete samples before testing (A) and after 0.5 years of exposure to nitric acid (B). Field size is 1.6 mm. Photo in reflected light using the Ultraphot 3 microscope.

ны фото образцов бетонов с заполнителем из уртита до испытаний и после 6 месяцев воздействия раствора азотной кислоты.

Исследованиями установлено, что все представленные образцы имеют плотную структуру с четко выраженным контактом заполнителя с цементом. На фото отчетливо виден полиминеральный характер уртита, включающий нефелин, эгирин, титанит и другие минералы. Добавка золы прослеживается в образцах УЗ в виде сферических включений. Наглядно видно, что добавка улучшает полируемость образцов (цементный камень светлеет), то есть структура бетонов становится прочнее, что согласуется с результатами прочностных испытаний. В образцах бетонов после воздействия азотной кислоты в зоне контакта заполнителя с цементом наблюдается так называемая «реакционная кайма», свидетельствующая о происходящих химических процессах в зоне контакта (Белогурова и др., 1990; Крашенинников и др., 1989). В целом микроскопическими исследованиями не выявлено каких-либо деструктивных изменений, связанных с взаимодействием минеральных фаз на границе наполнителя и цемента, ни у одного из представленных образцов.

Процессы, происходящие в контактной зоне, изучались с помощью цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420 на образцах бетонов, хранившихся 0.5 года в агрессивных средах. На рисунке 2 представлены фото сколов поверхностей образцов бетонов на уртите, уртите с золой, граните и граните с золой после 0.5 года воздействия азотной кислоты.

На снимках видно, что у всех заполнителей наблюдается прочный контакт с цементной матрицей, который представлен тонким слоем гидратных фаз, образующихся в результате взаимодействия поверхности заполнителя с гидроксидом кальция. Образцы бетона имеют сильно развитую контактную поверхность, сплошь покрытую новообразованиями различного состава. Так, в зоне контакта уртита с цементной матрицей четко прослеживается слой гидросиликатного геля. В контактной зоне гранита и на его поверхности наблюдается мелкодисперсная гидратированная масса кристаллов эттрингита и крупных агрегатов пластинчатых кристаллов портландита. При введении микронаполнителя в виде золы на микроснимках визуально наблюдается уплотнение контактной зоны как у уртита, так и у гранита. В зоне контакта появляется большое количество новообразований различного состава – от геля кремнекислоты до сферических сростков тонкоигольчатых кристаллов гидросиликатных и гидроалюминатных соединений.

Данные новообразования также накапливаются в порах цемента, заполняя их и способствуя уплотнению структуры цементного камня. На рисунке 3 А видно, что после 0.5 года воздействия азотной кислоты в поре бетона на уртитовом заполнителе образовалась мелкокристаллическая сотовая структура гелеобразных гидратных соединений, характерных для кремниевой кислоты (Рахимбаев и др., 2011).

Ортокремниевая кислота H_4SiO_4 не является агрессивной по отношению к бетону, а имеет родственный с ним химический состав, что, вероятно, повышает коррозионную стойкость бетонов в кислой среде.

На рисунке 3 В и С в порах цементного камня отчетливо видны достаточно крупные волокнистые кристаллы гидросиликатов, гидросульфоалюминатов и других комплексных солей кальция, которые могут расти направленно, образуя определенно ориентированные текстуры в виде игольча-



Рис. 2. Микроструктура бетона после 0.5 года воздействия азотной кислоты (SEM LEO-420). Увеличение 500. Fig. 2 – Microstructure of the concrete after 0.5 years of exposure to nitric acid (SEM LEO-420). Magnification 500.



Рис. 3. Новообразования в порах бетона после 0.5 года воздействия азотной кислоты (SEM LEO-420). Увеличение 2500 (А,В) и 10000 (С).

Fig. 3. Newly formed phases in the concrete pores after 0.5 years of exposure to nitric acid (SEM LEO-420). Magnification 2500 (A,B) and 10000 (C).

тых сфер или пластинчатых кристаллов, и хаотически, образуя войлокообразные текстуры. Упрочнение структуры цементного камня в этом случае происходит за счет замоноличивания пор и усиления сцепления в контактной зоне бетона. Это в условиях химической агрессии способствует кольматации порового пространства и контактной зоны между заполнителем и цементной матрицей бетона, повышая долговечность последнего (Рахимбаев, 2012).

Исследованием продуктов гидратации с помощью РФА установлено, что в контактной зоне «заполнитель – цементный камень» присутствуют типичные гидросиликаты кальция типа CHS (В), гидроксид кальция, гидрогранаты и гидроалюминаты кальция, карбонат кальция. Никаких новых образований, в том числе вызванных присутствием ионов CI⁻, SO₄²⁻ и NO₃, в контактной зоне исследуемых бетонов не выявлено. Дериватографическим анализом также не зарегистрировано никаких специфических эффектов в исследованных образцах бетонов, хранившихся в агрессивных условиях.

Выводы

1. Прочностными испытаниями бетонов на заполнителях из уртита, гранита и кварцевого песка, а также уртита и гранита с добавкой золы Апатитской ТЭЦ после 1 года воздействия агрессивных сред установлено, что во всех жидких средах бетоны на всех видах заполнителей увеличили значения прочности как при изгибе, так и при сжатии. Введение золы и тепловая обработка повышают прочность бетонов, особенно состава на уртитовом заполнителе. Результаты испытаний свидетельствует о коррозионной стойкости исследуемых бетонов.

2. Микроскопическими исследованиями внутренней структуры бетонов установлено, что во всех образцах бетонов после 0.5 года воздействия агрессивных сред в зоне контакта заполнителя с цементом наблюдается так называемая «реакционная кайма», свидетельствующая о происходящих химических процессах в зоне контакта. В целом микроскопическими исследованиями не выявлено каких-либо деструктивных изменений в структуре ни у одного из исследуемых образцов.

3. Изучением структуры бетонов с помощью сканирующей микроскопии подтверждено, что в исследованных образцах бетонов при воздействии агрессивных сред имеет место интенсификация процесса фазообразования вторичных продуктов. Данные новообразования (комальтанты) являются малорастворимыми продуктами коррозии и осаждаются в зоне контакта цемента с заполнителем и порах бетона, что замедляет диффузию агрессивных агентов. Установлено, что исследованные заполнители по степени взаимодействия с гидроксидом кальция поровой жидкости бетона являются активными в ряду уртит > гранит > кварцевый песок. Проведенные исследования позволяют заключить, что структура бетона на нефелинсодержащих заполнителях – уртитах - не только практически не отличается от таковой на традиционных заполнителях, но и является более прочной и плотной за счет улучшенной контактной зоны.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИХТРЭМС КНЦ РАН № 0226-2019-0068.

- Белогурова Т.П., Крашенинников О.Н., Рояк Г.С. и др. О реакционной способности вскрышных пород рудников ПО «Апатит» // Физико-химические основы переработки и применения минерального сырья. Апатиты: КНЦ АН СССР. 1990. С. 32–35.
- 2. Белогурова Т.П., Крашенинников О.Н. Утилизация вскрышных пород Хибинских апатитонефелиновых месторождений в строительстве // Строительные материалы. 2004. № 6. С. 32–35.
- 3. Белогурова Т.П., Нерадовский Ю.Н., Компанченко А.А. Коррозионная стойкость уртитов в жидких агрессивных средах // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 23–27.
- 4. Крашенинников О.Н., Белогурова Т.П., Цветкова Т.В. Влияние минерального состава уртитового заполнителя и условий твердения бетона на формирование контактной зоны // Комплексное использование минерального сырья в строительных и технических материалах. Апатиты: КНЦ АН СССР. 1989. С. 22–25.
- 5. Рахимбаев Ш.М. Кинетика процессов кольматации при химической коррозии цементных систем // Бетон и железобетон. 2012. № 6. С. 16–17.
- 6. Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М. Кислотостойкий бетон с эффективным активным заполнителем // Бетон и железобетон. 2011. № 4. С. 24–26.

Детальная оценка новейших тектонических напряжений в районе пролива Великая Салма (Кандалакшский залив) по тектонофизическим данным

Бондарь И.В.¹, Шварев С.В.^{1,2}

¹ Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, Москва, bond@ifz.ru ² Институт географии РАН, Москва, shvarev@ifz.ru

Аннотация. В 2019 году в ходе полевых работ были изучены острова Кузокоцкого архипелага и полуострова Киндо (побережье Кандалакшского залива Белого моря). Набран уникальный материал для тектонофизических исследований: замеры пространственной ориентировки зеркал скольжения, трещин, жил, отрывов и других геологических индикаторов стресс-деформаций. По результатам реконструкции напряженного состояния методом катакластического анализа Ребецкого Ю.Л. показано, что в большинстве точек наблюдения оси максимального сжатия имеют ориентировку северо-восток – юго-запад. В связи с этим сделан предположительный вывод, что пролив Великая Салма маркирует зону растяжения, которая развивается совместно с Кандалакшским заливом.

Ключевые слова: неотектоника, тектонофизика, тектонические напряжения, главные оси напряжений, зеркала скольжения, Кандалакшский залив, Белое море, пролив Великая Салма.

Detailed assessment of the neotectonic stresses in the area of the Great Salma Strait (Kandalaksha Gulf) using tectonophysical data

Bondar I.V.¹, Shvarev S.V.^{1,2}

¹ The Schmidt Institute of Physics of the Earth of the Russian Academy of Sciences ² Institute of Geography, Russian Academy of Sciences

Abstract. In 2019, during the field work, the Islands of the Kuzokotsky archipelago and the Kindo Peninsula (the coast of the Kandalaksha Bay of the White Sea) were studied. A unique material for tectonophysical research has been collected: measurements of spatial orientation of slickenside, cracks, veins, breaks, and other geological indicators of stress deformations. Based on the results of reconstruction of the stress state by the method of cataclastic analysis of Rebetsky Yu. L., it is shown that in most points of observation, the axes of maximum compression have a North-East – South-West orientation. In this regard, it is assumed that the Great Salma Strait marks the stretch zone that is developing together with the Kandalaksha Gulf.

Key words: neotectonics, tectonophysics, tectonic stresses, main stress axes, slickenside, Kandalaksha Gulf, White Sea, Great Salma Strait.

Введение

В 2019 году в ходе совместных полевых работ Института географии РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова и Института физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН были изучены острова Кузокоцкого архипелага и полуостров Киндо. Набран уникальный материал для тектонофизических исследований. В данной работе показаны результаты первичной обработки набранных материалов и сделаны первые, предположительные выводы.

Район исследования расположен на границе республики Карелия и Мурманской области, на Карельском побережье Кандалакшского залива Белого моря. Детально изучен полуостров Киндо, на котором находится Беломорская биологическая станция им. Н.А. Перцова, а также острова Кузокоцкого архипелага (рис. 1).

Методика исследования

Реконструкция напряженно-деформированного состояния проводится по данным полевых замеров пространственной ориентировки трещиноватости, жил, отрывов, даек и зеркал скольжения. Для реконструкции используется метод катакластического анализа Ребецкого Ю.Л. (Ребецкий Ю.Л. и др., 2017).



Рис. 1. Район исследования. Fig. 1. Study area.

Реконструкция производится с помощью программы STRESSgeol, разработанной автором данного метода. Метод катакластического анализа позволяет определить количественные характеристики реконструируемых локальных стресс-состояний: положение осей главных напряжений и коэффициент Лоде – Надаи.

Результаты

В результате обработки замеренных зеркал скольжения получено 11 локальных стрессиндикаторов. В западной части исследуемого района, на южном побережье Ругозерской губы фиксируется северо-восточное и северо-северо-восточное положение оси максимального сжатия. Положение оси практически горизонтально. Ось максимального растяжения довольно круто падает на юго-восток (рис. 2).

На северном побережье губы Кислой ось максимального круто падает на северо-восток, ось максимального растяжения круто падает на юго-запад, а промежуточная ось полого погружается на северо-запад.

На южном побережье губы Кислой в небольшом архейском массиве габбро-норитов ось максимального сжатия полого погружается на северо-запад, а ось максимального растяжения – на югозапад.

В восточной части изучаемого района на острове Кокоиха реконструировано два локальных стресс-состояния. И в двух точках положение осей практически совпадает: ось максимального сжатия полого погружается на юго-запад, ось максимального растяжения очень круто падает на северозапад.

На острове Медвежий положение оси максимального сжатия тоже совпадает с положением оси на острове Кокоиха – пологое погружение на юго-запад. Ось максимального растяжение также круто падает, но уже на восток.

На острове Покормежный зафиксировано такое положение осей максимального сжатия, которое больше не было нигде получено в данном районе – ось максимального сжатия полого погружается на восток, а ось максимального растяжения круто падает на север.

На безымянном острове (предлагаю дать ему имя), расположенном в губе Заволочье, по результатам расчет ось максимального сжатия простирается с юго-запада на северо-восток, а ось максимального растяжения – на юго-восток. Обе оси погружаются полого.

На южном побережье губы Поволочье ось максимального сжатия полого погружается на северо-восток, ось максимального сжатия относительно круто падает на юго-восток.

На север от острова Великий на мысе Купчинницком получено локальное стресс-состояние, отвечающее растяжению – ось максимального сжатия практически вертикальна, а ось максимального растяжения и промежуточная ось – горизонтальны.

Распределение осей всех рассчитанных стресс-состояний сведены на одну диаграмму и показаны на рисунке 3.

Интересно, что замеры зеркал скольжения на о. Медвежий, о. Покормежный и на безымянном небольшом островке проводились в той части островов, которые до недавнего времени находились под водой – на топографической карте 1950-х годов и геологической карте 1960-х годов их еще нет (собственно безымянный остров потому и безымянный, что был полностью под водами Белого моря во время топографической съемки).



Рис. 2. Расположение рассчитанных локальных стресс-состояний. Каждое стресс-состояние показано в виде диаграммы с положением полюсов осей главных нормальных напряжений. Построения производились на верхнюю полусферу.

1 – Беломорская серия, нижняя (керетьская) толща. Биотитовые гнейсы и гранито-гнейсы, редко амфиболиты; 2 – Беломорская серия, средняя (хетоламбинская) толща. Амфиболиты, гранатовые, амфиболовые и биотитовые гнейсы, резко подчиненные кианито- и гранато-юиотитовые гнейсы; 3 – Ранние архейские интрузии, амфиболиты гранатовые и палевошпатовые; 4 – Поздние архейские интрузии, габбро-нориты, габбро, габро-амфиболиты, амфиболиты; 5 – Поздние архейские интрузии, плагиомикроклиновые и плагиоклазовые граниты и гнейсо-граниты; 6 – предполагаемые разломы; 7 – ось максимального растяжения; 8 – промежуточная ось; 9 – ось максимального сжатия.

Fig. 2. Location of the calculated local stress states. Each stress state is shown as a diagram with the location of poles of major normal pressure axes. The construction was made on the upper hemisphere.

1 - White Sea series, bottom (Keretskaya) sequence. Biotite gneisses and garnet gneisses, rarely amphibolites; 2 - White Sea series, middle (Khetolambinskaya) sequence. Amphibolites, garnet, amphibolite, and biotite gneisses, sharply subordinated kyanite and garnet-biotite gneisses; 3 - Early Archean intrusions, garnet and feldspar amphibolites; 4 - Late Archean intrusions, gabbro-norites, gabbro, gabbro-porphyrites, microgabbro, gabbroamphibolites; 5 - Late Archean intrusions, plagio-microcline and plagioclase granites and gneissgranites; 6 - approximate faults; 7 - maximum extension axis; 8 - transition axis; 9 - maximum compression axis.



Рис. 3. Распределение полюсов осей всех рассчитанных локальных стресс-состояний. На левой диаграмме – полюса осей максимального сжатия, на средней – полюса промежуточных осей, на левой – полюса осей максимального растяжения.

Fig. 3. Distribution of axes poles of all the calculated local stress states. The left diagram shows poles of maximum compression axes, the middle diagram presents poles of intermediate axes, the left one – poles of maximum extension axes.

Обсуждение

Влияние на Балтийский щит Северо-Атлантической зоны спрединга, а также современные вертикальные тектонические движения щита, одной из составляющих которых является гляциоизостатический эффект определяют современное распределение напряжений в земной коре (Балуев и др., 2012).

Однако формирование современного бассейна Белого моря имело структурно-тектоническую предопределенность. Тектоническая впадина современного Кандалакшского залива наследует или возрождает рифейский грабен, о чем свидетельствуют активные опускания авлакогена в новейшее время, сопровождаемые возрождением большинства разломов и проявлением вдоль них многочисленных очагов землетрясений (Балуев и др., 2012).

Согласно существующим взглядам, Кандалакшская сейсмогенная зона маркирует крупную зону растяжения в земной коре (Юдахин Ф.Н. и др., 2003).

Растяжение и, следовательно, распределение напряжений в Кандалакшском заливе объясняется противоположной направленностью вращения Кольского и Карельского массивов. На этот процесс накладываются гляциоизостатические деформации (Евзеров В.Я. и др., 2014).

В данной работе все полученные локальный стресс-состояния находятся не на берегу Кандалакшского залива, а в пределах пролива Великая Салма, который переходит в Ругозерскую губу и глубоко вдается в Карельский массив (длина залива 36 км). Вероятно, что и пролив участвует в общем растяжении и развивается по той же модели.

На южном борту пролива практически везде фиксируется северо-восточное сжатие и северо-западное растяжение (как раз по простиранию пролива), особенно четко оно проявлено на внешних островах Кузокоцкого архипелага – Кокоиха, Покормежный, Медвежий и полуострове Киндо (рис. 3). Скорее всего это связано с тем, что пролив Великая Салма маркирует зону растяжения, на бортах которой фиксируются области сжатия и сдвиги. Вообще, как отмечено в работе (Евзеров В.Я. и др., 2014), в Беломорской котловине сдвиги доминируют среди неотектонических разрывных нарушений. Сдвиговые смещения происходят по древним трещинам, обновленным на неотектоническом этапе.

Однако в работе (Старовойтов А. В. и др., 2018) в ходе детальных сейсмоакустических исследований получены результаты, на первый взгляд противоречащие сделанным выше выводам. По данным морфологического и структурного анализа ими выявлены основные разрывные нарушения преимущественно северо-западного и северо-восточного простирания, которые затрагивают архейские гнейсы, а на некоторых участках и позднеплейстоценовые, возможно, голоценовые осад-



Рис. 4. Соотношение разломов, выделенных по геофизическим данным, и осей максимального сжатия.

1 – разломы, выделенные по сейсмоакустическим данным (Старовойтов А.В. и др., 2018); 2 – направление осей максимального сжатия по данным авторов статьи; 3 – направление осей максимального сжатия по данным (Баранская А.В. и др., 2015).

Fig. 4. Correlation of faults identified after the geophysical data and maximum compression axes.

1 - faults identified after the seismoacoustic data (Starovoytov A.V. et al., 2018); 2 - direction of maximum compression axes after the data of the authors of the paper; <math>3 - direction of maximum compression axes after the data (Baranskaya A.V. et al., 2015).

ки. Все выделенные разрывные нарушения имеют вертикальную амплитуду смещения, то есть являются сбросами или взбросами.

Но при такой ориентировке оси максимального сжатия (северо-восточная) и оси максимального растяжения (юго-восток) данные разрывные нарушения должны быть сдвигами, возможно с небольшой вертикальной компонентой (рис. 4).

Также в статье (Баранская А.В. и др., 2015) для данного района определено направление максимального главного нормального напряжения, которое имеет субширотную ориентировку. При такой ориентировке осей максимального сжатия разрывные нарушения, полученные в работе Старовойтова (Старовойтов А. В. и др., 2018), действительно будут иметь взбросовую компоненту (рис. 4).

Особого интереса заслуживает реконструированное локальное стресс-состояние на мысе Купчинницкий, так как там зафиксировано растяжение, тогда как в остальных точках наблюдения сжатие или сдвиг. Но для каких-либо выводов пока еще слишком мало информации.

Выводы

1. В большинстве точек наблюдения оси максимального сжатия имеют ориентировку северовосток – юго-запад.

2. Возможно, пролив Великая Салма маркирует зону растяжения, которая развивается совместно с Кандалакшским заливом

3. Имеющиеся противоречия результатов с работами других исследователей требуют дальнейшего изучения этого интересного региона.

Благодарность

Автор благодарит сотрудников Географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Ф.А. Романенко, Н.Н. Лугового и Института географии РАН – Н.Е. Зарецкую за помощь в осуществлении полевых исследований.

- Балуев А.С., Журавлев В.А., Терехов Е.Н., Пржиялговский Е.С. Тектоника Белого моря и прилегающих территорий (Объяснительная записка к «Тектонической карте Белого моря и прилегающих территорий» масштаба 1:1500000) // Тр. ГИН РАН. Вып. 597. М.: ГЕОС. 2012. 104 с.
- Баранская А. В., Романенко Ф. А. Дифференцированные вертикальные движения и блоковая тектоника побережий Кандалакшского залива Белого моря // Материалы IV Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов памяти академика А.П. Карпинского, 16–20 февраля 2015 г., Санкт-Петербург. ФГУП ВСЕГЕИ. – ВСЕГЕИ г. Санкт-Петербург. 2015. С. 3–6.
- 3. Евзеров В.Я., Виноградов А.Н., Николаева С.Б. Геодинамика беломорской котловины в голоцене // Вестн. КНЦ РАН. 2014. № 2 (17). С. 51–58.
- 4. Ребецкий Ю.Л., Сим Л.А., Маринин А.В. От зеркал скольжения к тектоническим напряжениям. Методики и алгоритмы. М.: ГЕОС. 2017. 234 с.
- 5. Старовойтов А. В., Токарев М. Ю., Терехина Я. Е., Козупица Н. А. Строение осадочного чехла Кандалакшского залива Белого моря по данным сейсмоакустики // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2018. № 2. С. 81–92.
- 6. Юдахин Ф.Н., Щукин Ю.К., Макаров В.И. Глубинное строение и современные геодинамические процессы в литосфере Восточно-Европейской платформы. Екатеринбург: УрО РАН. 2003. 299 с.

Закономерности формирования железистых минеральных вод курорта «Марциальные воды» (Карелия) по благородным газам (³He/⁴He, ²⁰Ne/⁴He)

Бородулина Г.С.¹, Каменский И.Л.², Скиба В.И.², Токарев И.В.³

¹ Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, bor6805@yandex.ru

² Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, skiba@geoksc.apatity.ru

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Научный парк, РЦ РДМИ, tokarevigor@gmail.com

Аннотация. Железистые минеральные воды (курорт «Марциальные воды», Карелия) по изотопному составу гелия (³He/⁴He) и неон/гелиевому отношению (²⁰Ne/⁴He) идентифицируются как смесь подземных вод различного возраста. Тритий/гелий-З возраст молодой компоненты составлял около 34 лет (опробование 1989 г.) и ~45 лет (2013 г.). Доля «старых» вод между двумя опробованиями уменьшилась, изотопный состав воды приблизился к современным атмосферным осадкам, изменились также содержания других изотопных трассеров (²³⁴U/²³⁸U, ¹³C), свидетельствуя о том, что минеральные воды, по-видимому, обрели практически инфильтрационный облик.

Ключевые слова: изотопный состав гелия, неон/гелиевое отношение, тритий/гелий-3 датирование.

Formation of ferruginous mineral waters of the "Marcial Waters" resort (Karelia) according to noble gases (³He/⁴He, ²⁰Ne/⁴He)

Borodulina G.S.¹, Kamensky I.L.², Skiba V.I.², Tokarev I.V.³

¹ Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, bor6805@yandex.ru

² Geological Institute, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, skiba@geoksc.apatity.ru
³ Resource Center for X-ray Diffraction Studies at the Research park of St. Petersburg State University, St. Petersburg, tokarevigor@gmail.com

Abstract. Ferrous mineral waters (Marcial Waters health resort, Karelia) are identified by the helium isotopic composition (${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$) and neon / helium ratio (${}^{20}\text{Ne}/{}^{4}\text{He}$) as a mixture of groundwater of different ages. The tritium/ helium-3, age of the young component was about 34 years (sampling of 1989) and ~ 45 years (2013). Abundance of "old" waters between the two tests decreased, the isotope composition of water shifted to modern precipitations, and the content of other isotopic tracers (${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$, ${}^{13}\text{C}$) changed indicating that the mineral waters apparently acquired an almost meteoric composition.

Key words: helium isotopes, neon/helium ratio, tritium/helium-3 dating.

Первый русский курорт «Марциальные воды» организован при личном участии Петра I, и в 2019 г. здравница отметила 300 лет. В современном виде курорт действует с 1964 г. и использует в лечебно-питьевых целях высокожелезистые сульфатные подземные воды (выделены в самостоятельный гидрохимический тип), разгружающиеся самоизливом из четырех скважин¹. Воды скважин сходны по химическому типу, но отличаются по минерализации и концентрации железа. От скважины 1-к к скважине 4-к наблюдается увеличение минерализации воды от 0.25 до 0.92 г/л и рост концентрации железа от 14 до 96 мг/л.

Длительный, но нерегулярный ряд наблюдений, а также результаты химических анализов разной степени надежности не позволяют составить единое представление о формировании Марциальных вод и их состоянии в изменяющихся условиях (Бородулина и др., 2019). В 2018 г. начаты регулярные режимные наблюдения по четырем эксплуатационным скважинам, включающие:

¹ Первоначально вода отбиралась из каптированных родников, которые исчезли после бурения скважин.



Fig. 1. The well flow rate and temperature of the mineral waters.

- ежемесячное определение химического и изотопного состава воды;

- ежесуточное измерение температуры и расходов воды.

Дебит скважин колеблется синхронно, достигая минимума в зимнюю межень и возрастая вслед за весенним половодьем. Температура воды в скважинах 1-к и 4-к понижается с ростом дебита (рис. 1).

Минерализации воды практически постоянна в скважине 1-к. Наибольшая амплитуда колебаний наблюдается в скважине 4-к, имеющей минимальный дебит, при этом график вариаций электропроводности, по-видимому, смещен по фазе относительно графика для дебитов в сторону запаздывания (рис. 2). Вариации химического состава воды не соответствуют устоявшемуся мнению, что максимальная минерализация и содержания Fe отмечается в меженные периоды.



Рис. 2. Изменение электропроводности воды в скважине 4-к.

Fig. 2. The electrical conductivity of water from the well 4-k.

Активности трития (³H, рис. 3) в минеральной воде снижаются во времени вслед за уменьшением его концентраций в атмосферных осадках, при сохранении, в целом, соотношения его содержаний между скважинами (наиболее высокие – в 1-к и наиболее низкие – в 4-к скважине).

Изотопный состав гелия (³He/⁴He) и неон/гелиевое отношение (²⁰Ne/⁴He) указывает, что минеральные воды представляют собой смесь подземных вод различного возраста (рис. 4, табл. 1). Условно назовем их «молодая» (возраст менее 100 лет) и «древняя» (возраст свыше 500 лет) компоненты. Присутствие молодой компоненты диагностируется по заметным концентрациям трития и тритигенного гелия-3 (последнее видно из роста отношения ³He/⁴He по сравнению с характерным для инфильтрационных вод (Kamensky



Рис. 3. Содержания трития в Марциальных водах (Ресурсы..., 1987; Токарев и др., 2008): хронологический график (слева показано также текущее среднее для четырех скважин), (справа – нормированное на среднее для каждого из моментов опробования.

Fig. 3. Tritium content in "Marcial Waters" (Resources ..., 1987; Tokarev et al., 2008): left panel is a chronological graph (the current average for four wells is also shown), right panel is normalized to the average for each testing.

et al., 1991). Вклад древней компоненты диагностируется по пониженному (относительно инфильтрационных вод) отношению ²⁰Ne/⁴He. Возраст древней компоненты неизвестен, однако можно предположить, что он достаточно велик – первые десятки тысяч лет, как это установлено работами в северо-западном регионе РФ (Воронюк и др., 2016; Токарев и др., 2008; Kamensky et al., 1991; Tokarev et al., 2019). Тогда для древней компоненты можно принять, что ³He/⁴He \rightarrow 0 и ²⁰Ne/⁴He \rightarrow 0.

В молодых инфильтрогенных водах происходит рост отношения ³He/⁴He вследствие накопления тритигенного гелия-3, а отношение ²⁰Ne/⁴He остается практически постоянным. На диаграмме ³He/⁴He \div ²⁰Ne/⁴He изотопные координаты молодых вод определяются графически как точка пересечения линии смешения «молодой» и «древней» компонент с коридором эволюции изотопного состава гелия в молодых водах. В нашем случае на диаграмме ³He/⁴He \div ²⁰Ne/⁴He линиями смешения является прямые, выходящие из начала координат (изотопные координаты «древних» вод ³He/⁴He = 0 и ²⁰Ne/⁴He = 0) и проходящие через точки с измеренным изотопным составом благородных газов. На рис. 4 линии смешения «молодой» и «древней» компонент построены для максимального и минимального из измеренных отношений ³He/⁴He в смешанных водах. Видно, что в 1989 г. состав благородных газов в минеральных водах всех скважин был более однороден, чем в 2013 г.

С учетом измеренных концентраций трития (табл. 2) и расчета содержаний тритигенного гелия-3 был ориентировочно оценен возраст молодой компоненты минеральной воды. Для опробова-

Рис. 4. Изотопный состав гелия и неон/гелиевое отношение в Марциальных водах на различные моменты времени и расчет изотопных координат молодых вод:

 линия накопления терригенного гелия в древних подземных водах; 2, 3, 4 – линии смешения молодых и древних вод; 5 – изотопные координаты инфильтрационных вод; 6 – коридор эволюции изотопного состава молодых вод и расчетные изотопные координаты молодых вод для Марциальных вод.



Fig. 4. Correlations between the ³He/⁴He and ²⁰Ne/⁴He ratios in "Marcial Waters" and the calculation of the noble gases isotope composition of young waters:

1 - line of accumulation of terrigenous helium in fossil groundwater; 2, 3, 4 – mixing lines of young and fossil waters; 5 – isotope composition of noble gases of the recharge water; 6 – evolution of the helium isotope composition in young water and calculated isotopic coordinates of young waters.

ния 1989 г. при относительно узком диапазоне возрастов молодых вод $\tau = 33-35$ лет время поступления инфильтрационной воды в систему – это, ориентировочно, середина 1950^{-х} годов. Расчетные начальные содержания трития – около 70 ТЕ не противоречат наблюдениям (Виноградов и др., 1968; Вакуловский и др., 1978). Для опробования 2013 г. при заметно большем разбросе возрастов $\tau = 42-49$ лет время поступления инфильтрационной воды в систему – это вторая половина 1960-х годов, а расчетные начальные содержания трития составляют около 45-65 ТЕ. При этом доля «старых» вод уменьшилась, на что указывает рост неон/гелиевого отношения.

Примерно в эти же годы произошло существенное изменение изотопного состава минеральной воды (содержаний дейтерия и кислорода-18), который из значительно фракционированного в 1979 г. (сдвиг вправо относительно локальной линии метеорных вод) стал идентичен метеорным водам в 2005 г. (Ресурсы..., 1987; Токарев и др., 2008; Токарев и др., 2015). Одновременно уменьшилось общее содержание гелия, снизилось отношение ²³⁴U/²³⁸U и утяжелился изотопный состав растворенных форм углерода (δ^{13} C).

Указанные изменения можно объяснить, как минимум, двумя факторами.

1. Расширением области современного питания вследствие перехода в 1964 г. к эксплуатации месторождения с помощью скважин.

2. Увеличением интенсивности инфильтрации вследствие строительства в 60^{-х} годах санатория и поселка в области питания (за счет планировки территории, организации фундаментов, дорог, траншей под водопровод и канализацию и т.п.).

Таблица 1. Изотопный состав благородных газов Марциальных вод в 1987, 1989, 2013.

Well ID Дата отбора		³ He/ ⁴ He×10 ⁻⁶	⁴ He/ ²⁰ Ne
1	April, 1989	1.413	0.462
1-К	May, 2013	2.270	0.300
2	April, 1989	1.360	0.483
2-K	May, 2013	1.800	0.420
	December, 1987	1.440	0.390
2	April, 1989	1.465	0.490
5-к	April, 1989	1.458	0.372
	May, 2013	1.440	0.330
4 15	April, 1989	1.557	0.487
4-K	May, 2013	1.670	0.350

Table 1. ³He/⁴He and ²⁰Ne/⁴He ratios in "Marcial Waters" in 1987, 1989, 2013.

Таблица 2. Содержания трития в Марциальных водах (³H, TE). Table 2. Tritium concentration in "Marcial Waters" (³H, TU).

Well ID	June, 1979	February, 1980	July, 1980	November, 1987	August, 2005
1-к	27.9	21.3	21.9	12	7±2
2-к	17.3	8.7	11.1	8.8	4±2
3-к	21.4	17.2	15.2	12.5	4±2
4-к	11.3	11.7	4.8	8.1	2±2

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 18-45-100004).

- Бородулина Г.С., Токарев И.В., Левичев М.А. Первому русскому курорту 300 лет. История изучения «Марциальных вод» // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. 2019. № 4. Т. 96. С. 76–82. DOI 10.17116/kurort20199604176.
- 2. Вакуловский С.М., Воронцов А.И., Катрич А.И. и др. Тритий в атмосферных осадках, реках и морях, омывающих территорию Советского Союза // Атомная энергия. 1978. Т. 44. Вып. 5. С. 432–446.

- 3. Виноградов А.П., Девирц А.Л., Добкина Э.И. Современное состояние трития в природных водах // Геохимия. 1968. № 10. С. 1147–1152.
- Воронюк Г.Ю., Бородулина Г.С, Крайнюкова И.А., Токарев И.В. Водообмен в краевых частях Балтийского щита и прилегающих артезианских бассейнах по изотопным и химическим данным (научные и прикладные аспекты). Карельский перешеек // Труды Карельского научного центра. Серия «Лимнология». 2016. № 9. С 46-56. DOI: 10.17076/lim322.
- 5. Ресурсы и геохимия подземных вод Карелии. Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР. 1987. 151 с.
- Токарев И.В., Бородулина Г.С., Блаженникова И.В., Авраменко И.А. Условия формирования железистых минеральных вод по изотопно-геохимическим данным (курорт «Марциальные воды», Карелия) // Геохимия. 2015. №1. С. 88–91. DOI: 10.7868/S0016752514110090.
- 7. Токарев И.В., Бородулина Г.С., Каюкова Е.П. Поляков В.А., Варнакова Ю.В., Жданов С.В., Маркова Т.В. Исследование подземных вод в отдельных районах Карелии изотопно-геохимическими методами. Вестник СПбГУ. Серия 7 «Геология и география». 2008. № 2. С. 25–36.
- 8. Kamensky I.L., Tokarev I.V. and Tolstikhin I.N. ³H-³He dating: A case for mixing of young and old groundwaters // Geochemica et Cosmochemica Acta. 1991. V. 55. P. 2895–2899.
- 9. Tokarev I.V., Borodulina G.S., Subetto D.A., Voronyuk G.Y., Zobkov M.B. Fingerprint of the geographic and climate evolution of the Baltic–White Sea region in the Late Pleistocene-Holocene in groundwater stable isotopes (²H,¹⁸O). Quaternary International. 2019. V. 524. P. 76–85. DOI: 10.1016/j.quaint.2019.03.022.

Ледниковые отложения камового холма в Экостровском проливе, озеро Имандра

Вашков А.А., Носова О.Ю., Корсакова О.П., Колька В.В., Толстобров Д.С.

Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, vashkov@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Полевыми работами в 2019 году установлено, что холм острова Могильный в Экостровском проливе озера Имандра является камовым. Он построен горизонтальнослоистыми флювиогляциальными аккумуляциями с покрышкой из абляционного тилла. Петрографический состав абляционного тилла указывает на формирование холма в зоне действия лопасти беломорского ледникового потока.

Ключевые слова: Кольский полуостров, кам, флювиогляциальные отложения, тилл, петрография.

Glacial deposits of a kame hill in the Ekostrovskiy Strait, the Imandra Lake

Vashkov A.A., Nosova O.Yu., Korsakova O.P., Kolka V.V., Tolstobrov D.S.

Geological Institute of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, vashkov@geoksc.apatity.ru

Abstract. The field work in 2019 established that the hill of the Island of Mogilny in the Ecostrovsky Strait of Lake Imandra is kame. It is built with horizontally layered fluvioglacial accumulations with an ablation till cover. The petrographic composition of the ablation till indicates the formation of a hill in the zone of action of the Ecostrovskaya lobe of the White Sea glacial stream.

Key words: Kola Peninsula, Kame, glaciofluvial deposits, till, petrography.

В ходе полевых работ 2019 г. в проливе Экостровский, между двумя частями озера Имандра (Большой и Экостровской) было установлено, что находящийся в проливе остров Могильный является камовым холмом. Остров вытянут на 0.38 км с запада на восток при ширине 0.26 км. В 1970-ых годах XX в. был соединен с восточным берегом пролива насыпью автомобильной дороги, которая сейчас пересекает остров в его южной части. В рельефе остров выражен в виде овального холма относительной высотой до 18 м. Наивысшая точка холма расположена в северо-западной части. В районе наивысшей точки холма его строение вскрыто береговым уступом оз. Имандра высотой до 10-16 м.

На существующих геологических картах остров находится в зоне распространения покрова базального тилла осташковского горизонта, выраженного в этой части Кольского региона повсеместно (Семенова и др., 2008; Геологическая карта..., 2012). По одному из предположений на линии острова Могильный фиксируется краевая зона последнего оледенения фазы Сальпауселькя I, ориентированная субширотно (Геологическая карта..., 2012). Другое предположение (Евзеров, Николаева, 2000) указывает на формирование района острова во внешней полосе одного из поясов маргинальных образований, который ориентирован здесь согласно береговой линии котловины оз. Имандра, вокруг Хибинского массива.

Исследование проводилось при помощи комплекса геологических, структурных, геоморфологических и петрографических методов. В береговом уступе были произведены две расчистки: высотой 12 м в западной части острова (N 67°36′25,2′′; E 33°03′26,7′′) и высотой 2 м в восточной части (N 67°36′25,1′′; E 33°03′53,7′′). В расчистках поведено послойное описание вскрытых слоев, определение цвета, структуры и текстуры осадков. Из флювиогляциальных осадков произведен отбор проб на OSL-датирование. Структурный метод исследований ледниковых отложений заключался в определении углов падения слоистости, отдельно в толще тилла измерялись азимуты и углы падения длинных осей галек и валунов. Из слоя тилла отобраны пробы на определение петрографического состава гравийной и галечной фракций в объеме (12 литров) 20=25 кг. На поверхности холма в 10 м от расчистки в западной части острова с площади 5×5 м произведен отбор валунной фракции для последующего определения её петрографического состава. При помощи геоморфологических методов были построены гипсометрические профиля через холм, выявлены основные морфометрические показатели холма.

В результате проведенных работ в строении западной части холма установлен тилл с маломощной песчаной покрышкой (рис. 1, **I**, **II**, слои 1, 2). Тилл сложен зеленовато-серым песком разнозернистым, преимущественно мелкозернистым, грубым, несортированным, пылеватым, с гравием, галькой, валунами. Толща тилла без видимой слоистости. Ниже валунов и крупной гальки отмечаются прослойки и линзы песка крупнозернистого светло-серого толщиной до 1 см, подобный материал образует и своеобразную «плёнку» вокруг валунов и галек. В тилле произведен замер ориентировки длинных осей галек (рис. 1, диаграмма А). Мощность тилла в разрезе не превышает 1.1-1.3 м.

Ниже залегает пачка флювиогляциальных аккумуляций общей мощностью свыше 11 м (рис. 1, I–IV, слои 3-10). Они представлены переслаиванием песчано-гравийной смеси с галькой, валунами, песков разнозернистых с гравием, песков мелкозернистых однородных. В интервалах 2.9-4.7 и 10.8-11.5 м и от поверхности отмечаются прослои песков тонкозернистых с тонкими прослоями алевритов, в интервале 11.2-11.5 м эти осадки обводнены (согласно урезу воды в озере). В отложениях наблюдается несколько типов слоистости: параллельная, перекрестная косая, реже однородная косая слоистость (рис. 1, диаграмма В). В нижней части разреза отмечаются отдельные сбросы с амплитудой смещения слоистости до 12 см (рис. 1, I, IV, слой 9). Отложения слоев 3, 4 и 9 были опробованы на глубинах 1.3, 2 и 10.3 м соответственно на OSL-датирование (образцы в работе).

Подобное строение было вскрыто в расчистке 2 в восточной части острова Могильный (рис. 1, I, V). Пачка тилла здесь имеет общую мощность до 1 м. Подошва тилла неровная. Отмечается общее падение подошвы слоя по азимуту 355° под углом 14° . Ниже вскрыты флювиогляциальные пески мелко-, среднезернистые светло-серого цвета, с интервала 1.8 м от поверхности с выраженной слоистостью. Верхняя часть флювиогляциальной пачки деформирована, дислокации наблюдаются ниже участков внедрения в слой тиллов. Нарушения сопровождаются также небольшими сбросами с амплитудой смещения слоистости до 1.5 см.

Из приведенных выше материалов видно, что холм острова Могильный выражен в современном рельефе за счет толщи флювиогляциальных отложений различной размерности и степени сортировки. Субгоризонтальные прослойки глинистых песков свидетельствуют о присутствии во вскрытой толще некоторого количества лимногляциальных осадков. Вскрытые осадки относятся нами к камовой фации на основании следующих фактов:

- отсутствие мощных толщ флювиогляциального материала с углами падения свыше 15°;
- субгоризонтальный характер слоистости, в том числе границ между слоями;
- присутствие в толще осадков лимногляциального генезиса;
- наличие сбросов, что указывает на деформацию материала при таянии мертвого льда;
- морфология формы рельефа в виде компактного куполообразного холма.

Структура и цвет ледниковых отложений слоя 2, наличие тонких линз и прослойков крупнозернистого песка вокруг крупных обломков в целом характерны для базальных тиллов региона (Семенова, 2004; Евзеров, 2017). Выявлена упорядоченность обломочного материала, отмеченная в обоих расчистках с похожим расположением максимумов распределения падения линейных элементов (85-305 ° в расчистке 1, 90-300 ° в расчистке 2, рис. 1, диаграммы А, С). Однако в этом слое отсутствуют сланцеватая или плитчатая текстура, также обычно присутствующая в базальных тиллах. Отсутствуют линзы, прослои с включением, затягиванием в слой тилла нижележащего материала, а подошва слоя не несет признаков активного гляциодинамического воздействия на нижележащие флювиогляциальные отложения. Ниже подошвы тилла наблюдаются только незначительные деформации в тонкозернистых песках в расчистке 2. В петрографическом составе обломков валунной фракций тилла преобладают гнейсы, гранодиоро-гнейсы, плагиограниты принесенные из районов котловины Экостровской Имандры и западнее неё (табл. 1, группа 1). В составе галечной и гравийной фракций наиболее распространены амфиболиты близлежащих с районом Экостровского пролива массивов, в том числе на холмах г. Оспе и г. Могильная. Породы вулканогенно-осадочных толщ и нефелиновые сиениты отсутствуют. Невысоки в пробах содержания обломков пород из мас-



Рис. 1. Строение камовых аккумуляций острова Могильный в разрезе (I), фрагменты структуры тиллов (II, V) и флювиогляциальных осадков на фото (II–V): 1 – тилл; 2 – песчано-гравийно-галечная смесь; 3 – валуны; 4 – галька; 5 – гравий; 6 – песок; 7 – песок с алевритом; 8 – алеврит; 9 – внутренняя слоистость; 10 – номера слоёв на разрезе и фото; 11 – главные направления потоков талых ледниковых вод при формировании слоев 3–10 (на структурной диаграмме В); 12 – места замеров линейных элементов валунов и гальки (соответствуют номерам диаграмм). Структурные диаграммы построены на нижней полусфере сетки Шмидта.

Fig. 1 Kame deposits of the Mogilny Island in section (I), fragments of till fabric (II, V) and fluvioglacial deposits in the photo (II – V): 1 - till; 2 - sand-gravel-pebble mixture; 3 - boulders; 4 - pebbles; 5 - gravel; 6 - sand; 7 - silty sand; 8 - silt; 9 - inner lamination; 10 - layer numbers in the section and in the photos; 11 - the main flow direction of glacial melt water during formation of layers 3-10 (on the fabric diagram B); 12 - places of measurements of linear elements of boulders and pebbles (correspond to diagram numbers). The fabric diagrams are plotted on the lower hemisphere of the Schmidt net.

сивов Главного хребта (габброиды гр. 2.3-2.5, табл. 1). Полученный петрографический состав грубообломочных фракций в целом характерен провинции Экостровской – Бабинской Имандры со значительным участием местного обломочного материала, слагающего поверхность кристаллического фундамента в радиусе 1-10 км от пункта опробования. По петрографическому составу тилл из пролива Экостровский хорошо отличим от базального тилла моренной равнины в районе г. Апатиты и п. Коашва (табл. 1, колонки II и III).

Nº	Группы пород	Валуны >100мм	Галька 10-100 мм			Гравий 5-10 мм		
		Ι	Ι	II	III	Ι	II	III
1	Гнейсы биотитовые, амфибол-биотитовые, гранодиорито-гнейсы	67.0	37.5	32.5	34.7	40.5	36.1	35.3
2	Основные породы, в т. ч.:							
2.1	Амфиболиты ср/з и м/з	27.6	45.3	9.5	8.9	46.2	9.6	8.3
2.2	габброиды ср/з актинолитизированные	0.3	2.0	5.2	6.6	_	10.2	5.7
2.3	габбро, габбро-анортозиты ср-кр/з	_	_	_	1.1	0.3	0.2	_
2.4	габбро-милониты и гранат-амфибол- плагиоклазовые породы по габброидам	0.6	1.0	1.0	2.0	2.3	0.9	2.4
2.5	ср- и м/з габбро, нориты, габбро-нориты, пироксениты	0.3	1.8	_	0.9	0.8	0.2	0.5
3	Перидотиты, оливиниты	0.3	_	_	-	-	_	0.1
4	Породы вулканогенно-осадочных толщ	_	_	44.6	31.2	0.2	31.3	25.0
5	Нефелиновые и щелочные сиениты	_	_	_	5.2	-	0.2	11.2
6	Жильные щелочные, лампрофиры, пикриты	0.3	1.0	1.0	_	0.5	0.7	0.4
7	Фойдолиты	_	_	_	1.4	-	_	0.9
8	Граниты розовые ср/з (гранит-мигматиты)	3.4	10.9	4.6	6.9	8.6	8.3	9.5
9	Кварц*	0.3	0.5	1.6	0.9	0.3	2.1	0.8
10	Полевые шпаты*	_	_	_	0.3	0.2	0.2	0.1

Таблица 1. Петрографический состав валунной, галечной и гравийной фракций абляционного тилла в разрезе острова Могильный.
Table 1. Petrographic composition of bolder, pebble, and gravel fractions of the ablation till in the section of the Mogilny Island.

Примечание: І – остров Могильный; ІІ – г. Огородная; ІІІ – Коашва. –* группы кварца и полевых шпатов рассмотрены вместе с горными породами, так как являются мономинеральными обломками неопределимых разрушенных горных пород.

Тилл слоя 2 может быть отнесен к базальным тиллам протаивания фации ареальной стагнации (Каплянская, Тарногардский, 1993). Принимая такой факт, камовые аккумуляции острова Могильный стоит, в свою очередь, относить к интрагляциальным, или так называемым, сложным камам (Раукас, Конт, 1978).

Таким образом, исследования в Экостровском проливе позволили установить новое местоположение камовых аккумуляций в Кольском регионе. Кам приурочен к северной периферии активной лопасти последнего ледникового покрова в котловине Экостровской Имандры, у её сочленения с участком развития малоактивного льда в котловине Большой Имандры. Между этими участками ледникового покрова, опираясь в том числе на поднятия ледникового ложа, проходила зона развития полостей и трещин в структуре ледника, что предопределило размещение здесь интрагляциальных флювиогляциальных аккумуляций.

Полученные результаты имеют большое значение для палеогеографических реконструкций позднего плейстоцена региона, могут быть использованы в природоохранных мероприятиях. Пони-

мание условий размещения камовых аккумуляций в центральной части Кольского региона также может позволить определить поисковые критерии для месторождений строительных песков.

Благодарность

Авторы благодарят А.Д. Коваленко, Е.А. Овсюкова, В.М. Мымрина за помощь в проведении полевых работ.

Работа выполнена по теме НИР 0226–2019–0054 лаборатории № 43 Геологического института КНЦ РАН при поддержке гранта РФФИ 18–05–60125 Арктика.

- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 1 000 000 (третье поколение). Серия Балтийская. Лист Q–(35), 36 (Апатиты). Объяснительная записка / Гл. ред. Ю.Б. Богданов. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2012. 456 с.
- 2. Евзеров В.Я. Литология морены поздневалдайского оледенения западной части Кольского полуострова // Вестник Мурманского государственного технического университета. 2017. Т. 20. № 1-1. С. 48–59. DOI: 10.21443/1560-9278-2017-20-1/1-48-59.
- 3. Евзеров В.Я., Николаева С.Б. Пояса краевых образований Кольского региона // Геоморфология. 2000. № 1. С. 61–73.
- 4. Каплянская Ф.А., Тарноградский В.Д. Гляциальная геология: Методическое пособие по изучению ледниковых образований при геологической съемке крупного масштаба. СПб: Недра. 1993. 328 с.
- 5. Раукас А.В., Конт А.Р. Вопросы формирования и классификации камов // Строение и формирование камов. Таллин. 1978. С. 5–9.
- Семенова Л.Р. Ледниковая геология Кольского полуострова (поздний плейстоцен) // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.01 – Общая и региональная геология. СПб: ВСЕГЕИ. 2004. 25 с.
- 7. Семенова Л.Р., Руденко Е.Д., Лукьянова Н.В. Геологическая карта четвертичных отложений, лист R-36-XXXIII, XXXIV (Апатиты), под ред. Заррина Е.П., тех. ред. Радченко С.А. СПб: картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2008.

Строение краевых образований последнего оледенения в районе озера Перхъявр (север Кольского полуострова)

Вашков А.А.

Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, vashkov@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Комплекс грядового рельефа у озера Перхъявр построен серией надвиговых гляциодислокаций. С внешней стороны этого комплекса в строении отдельной гряды установлены флювиогляциальные аккумуляции. Они сопоставляются с внешним краем активного льда в краевой зоне оледенения. Расположение комплекса краевых образований в регионе указывает на скачкообразный ход сокращения ледникового покрова на севере Кольского полуострова. Ареальный тип дегляциации сменялся периодами фронтального сокращения ледникового покрова.

Ключевые слова: конечно-моренные образования, моренная гряда, гляциодислокации, базальный тилл, флювиогляциальные отложения, дегляциация, осцилляция.

Structure of ice-marginal deposits of the last glaciation near the Perkhyavr Lake (the north of the Kola Peninsula)

Vashkov A.A.

Geological Institute of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, vashkov@geoksc.apatity.ru

Abstract. The ridge relief complex near the Perkhyavr Lake is composed of series of thrust glaciodislocations. Fluvioglacial deposits were determined in structure of the distinct ridge at the outer side of the complex. They are compared to outer margin of active glacier in the ice-marginal zone. The position of ice-marginal, deposits in the region indicates a discontinuous character of deglaciation in the north of the Kola Peninsula. The areal deglaciation alternated with periods of frontal reduction of the ice cover.

Key words: ice-marginal deposits, moraine ridge, glaciodislocations, basal till, fluvioglacial deposits, deglaciation, oscillation.

Исследование строения краевых образований актуально в связи с необходимостью понимания процессов ледникового морфогенеза и закономерностей распределения строительных полезных ископаемых, а также для проведения реконструкции динамики последнего ледникового покрова и дегляциации региона.

На севере Кольского полуострова краевые образования были ранее изучены в районе оз. Мартимъявр (бассейн р. Воронья). Здесь распространен грядово-кольцевой рельеф, который формирует полосы шириной от 0.5 до 10 км, протяженностью 50 и более километров. Впервые грядово-кольцевые формы ледникового рельефа были описаны в 1960-ых годах, их происхождение связывалось с массивами мёртвого льда (Арманд, 1964). В 1990-ых годах были получены данные по строению грядово-кольцевого рельефа у оз. Мармитъявр (Евзеров и др., 1993). Позже этот участок был соотнесен с одним из поясов конечно-моренных образований. Наличие надвиговых гляциодислокаций в строении гряд позволило сделать вывод о том, что грядовый рельеф формировался на контакте активного ледника и поля мертвого льда (Евзеров, 2015; Kolka et al., 2008). Проведенные в 2017 г. полевые работы в районе озера Мартимъявр позволили установить основные закономерности морфологии рельефа. Были выявлены фронтальные, радиальные гряды, а также гряды сложной плановой ориентировки и гряды-увалы на дистальном крае полосы. В строении гряд были обнаружены надвиговые и складчато-надвиговые гляциодислокации (Вашков, Носова, 2019).

В 2019 г. были проведены полевые работы у оз. Перхъявр (бассейн р. Воронья) (рис. 1). Район работ расположен на участке со значительно расчлененной поверхностью. Верхний ярус рельефа составляют крупные холмы-массивы абсолютной высотой 180-260 м, на поверхности которых повсеместно вскрываются породы кристаллического фундамента. На нижнем ярусе (65-100 м) расположены озерные котловины и речные долины. Грядовые формы рельефа не имеют строгой вы-


Рис. 1. Схема рельефа в районе оз. Перхъявр (I, цифровая модель рельефа ArctikDEM) и положение краевых образований (II): 1 – внешний край полосы фронтальных гряд; 2 – полоса гряд-увалов; 3 – холмы, связанные с выступами кристаллического фундамента; 4 – озера; 5 – краевые образования региона; 6 – участки исследований; 7 – краевые образования (на врезке); 8 – дороги.

Fig. 1. Scheme of the relief near the Perkhyavr Lake (I, digital relief model ArctikDEM) and position of ice-marginal deposits (II): 1 - the outer margin of the band of frontal ridges; 2 - band of fluvioglacial ridges; 3 - hill associated with the bedrock; 4 - lakes; 5 - ice-marginal deposits of the study area; 6 - study areas; 7 - ice-marginal deposits (on the inset map); 8 - roads.

сотной привязки. Преимущественно они сконцентрированы на нижнем ярусе рельефа на абсолютных отметках 80-110 м, но в юго-западном направлении поднимаются на склоны холмов-массивов до абсолютных отметок 200-220 м.

В ходе работы были изучены 3 обнажения (расчистки на склонах гряд, шурфы). Проводилось подробное изучение структурно-текстурных особенностей ледниковых и водно-ледниковых осадков, их цвет, гранулометрический состав, текстуры и наличие отдельных слоёв, линз, вкраплений. Производились замеры мощности отдельных слойков и линз, а также азимут и угол падения слоистости. Для определения направлений нагнетания обломочного материала ледником применялся структурный метод массовых замеров плоскостей сланцеватости и слоистости, а также длинных осей галек и валунов в тилле (Аболтиныш, 1989). Геологические данные сопоставлялись с формами рельефа, которые прослеживались с помощью цифровой модели рельефа ArctikDEM (разрешение – 2 м).

В полосе грядового рельефа шириной 0.4-0.7 км у юго-восточного берега оз. Перхъявр было установлено несколько типов мезоформ, сходных по своим характеристикам с рельефом у оз. Мартимъявр (Вашков, Носова, 2019). Гряды отличаются друг от друга морфологически, по своему строению и по плановому расположению относительно фронта активного ледника (рис. 1, I). Наиболее широко развиты *фронтальные гряды*. Они извилистые в плане, длиной 0.2-0.45 км, шириной 45-65 м, отличаются наибольшей высотой (до 10-14 м) и крутыми склонами. Склоны западной экспозиции ровные или вогнутые, крутизной 14-25°. Склоны восточной экспозиции крутизной 20-32°, иногда ступенчатые. Фронтальным грядам характерны хорошо выраженные узкие гребни, иногда шириной все-

го в 2-3 м. Эти формы выстраиваются в цепочки. Всего в районе у оз. Перхъявр установлено не менее 3 параллельных друг другу цепочек. *Гряды сложной плановой ориентировки* размещаются между фронтальными грядами, иногда примыкают к ним. Их длина не превышает 0.15 км, высота составляет 3-7 м, склоны крутизной до 25-30°. Склоны, обращенные в сторону озерных и заболоченных котловин, отличаются большей крутизной и выраженной бровкой. На дистальном крае полосы параллельно-грядового рельефа выражена *гряда-увал*. Она удалена на 1-1.5 км в юго-восточном направлении от фронтальных гряд. Расположена форма согласно простиранию полосы фронтальных гряд, в понижении коренного рельефа. Гряда-увал разделяет собой две озерные котловины. Южным окончанием она примыкает к крупному холму–массиву из коренных пород, далее к югу на склонах этого холма не прослеживается. Общая длина гряды-увала 0.9 км, ширина 0.11-0.26 км, высота от 5-8 до 12-15 м относительно прилегающих к нему озерных котловин. Отличается от других аккумулятивных форм района платообразной поверхностью с отдельными валообразными гребнями и разделяющими их западинами глубиной 1.5-3 м. Склоны гряды в сторону прилегающих озерных котловин достаточно крутые за счет их абразионной переработки.

Исследование гряд фронтальной плановой ориентировки проводилось на хорошо выраженной в рельефе форме меридионального простирания с узким и высоким гребнем в двух шурфах (абсолютные отметки 86-87 м над уровнем моря; N 69°01′14.3′′, E 35°31′00.4′′, рис. 1, I, A; рис. 2, A). Поверхность гряды с большим количеством валунов, диаметром до 1.5 м. В шурфе на гребне гряды у восточного склона вскрыты (здесь и далее по тексту описание дано сверху – вниз разреза):

1. Торф красновато-коричневый, плотный, состоящий преимущественно из остатков кустарниковой растительности и трав. Мощность возрастает у бровки восточного склона гряды до 0.6 м. В центральной части гребня гряды и на западном склоне торф отсутствует.

2. Песок коричневато-серого цвета, глинистый, разнозернистый, преимущественно среднезернистый, с редким гравием, с пятнами песка светло-серого. Толщина слоя до 0.2 м.

3. Песчано-гравийно-галечная смесь грубая, пестрого цвета, с валунами, глинистый, связная до состояния конгломерата железистым цементом мощностью свыше 0.2 м.



Рис. 2. Строение фронтальных гряд и гряды-увала в районе оз. Перхъявр: 1 – базальный тилл в гляциодислокациях; 2 – абляционный тилл; 3 – флювиогляциальные отложения; 4 – озерные и болотные отложения; 5 – направление давления активного льда (на диаграмме 1а); 6 – направление стока талых ледниковых вод и распределение полюсов слоистости (на диаграмме 2). Диаграммы 1а и 2 – для полюсов сланцеватости, диаграмма 1b – для линейных элементов ориентировки крупнообломочного материала. На всех диаграммах использована сетка Шмидта, нижняя полусфера.

Fig. 2. Structure of the frontal ridge and the fluvioglacial ridge near the Perkhyavr Lake: 1 - basal till in glaciodislocations; 2 - ablation till; 3 - fluvioglacial deposits; 4 - lacustrine and polustrine deposits; 5 - direction of active icemovement (on the diagram 1a); 6 - flow direction of melt water and distribution of poles of foliation (on the diagram2). Diagrams 1a and 2 are for poles of foliation, diagram 1b is for linear elements of the orientation of coarse-clasticmaterial. On all the diagrams, the lower hemisphere of the Schmidt net is used. В шурфе на западном склоне гряды в 2 м ниже гребня гряды вскрыты:

1. Песок коричневато-серый с пятнами желто-коричневого цвета, разнозернистый, преимущественно мелкозернистый, с гравием, галькой, валунами и незначительным числом алевритовых частиц. Перекрыт маломощной современной почвой. Мощность слоя неравномерная, 0.34-0.42 м.

2. Песок оливково-серый, разнозернистый, преимущественно мелкозернистый, глинистый, грубый, с песком, гравием, галькой. Песок со сланцеватой текстурой, которая выражена за счет отдельности толщиной 1-2 мм, разделенной присыпками песка светло-серого, мелкозернистого. Отдельность наклонена к котловине оз. Перхъявр. В слое имеются признаки слоистости за счет тонких прослоек песка светло-серого, средне- и мелкозернистого, с редкими зернами гравия.

Исследование строения гряды-увала произведено в двух расчистках абразионных уступов озер, которые вскрывают западный и северо-восточный склоны гряды (рис. 2 Б, Б'). Наиболее представительный разрез высотой 5,4 м находится на западном склоне гряды на берегу озера с урезом воды 73.5 м (N 69°00'36.8'', Е 35°32'06.9''):

1. Песчано-гравийно-галечная смесь с отдельными валунами, серо-коричневая, грубая, не сортированная, не промытая, с прослоями песка оливково-коричневого, разнозернистого, под маломощной современной почвой. Мощность слоя – 0.4 м

2. Переслаивание песков разнозернистых, средне- мелкозернистых с песками тонкозернистых, а также с отдельными прослойками и линзами песчано-гравийной смеси. Пески желтоватокоричневого цвета, пески тонких фракций – оливково-серые. Слоистость косая, падает по азимутам 294-326° под углами 14-23°. Подошва пачки неровная, со следами размыва нижележащих осадков. Мощность пачки – 2.35 м.

3. Песок среднезернистый светло-коричневый, с примесью песка крупнозернистого, гравия и гальки и прослоями толщиной до 0.2 м гравийно-галечной смеси. В интервале 0.3-0.4 м от кровли слоя отмечаются прослои песка тонкозернистого, глинистого. Слоистость пачки субпараллельная, с уклоном по азимуту 293-310° под углом 6°. Мощность – 1.05 м.

4. Песок разнозернистый, преимущественно крупнозернистый, с гравием, желтоватокоричневый, промытый, слоистый. Слоистость косая, падает по азимуту 291° под углом 22°. Мощность слоя видимая (залегает ниже уреза воды в озере) – более 1.6 м.

Строение и морфометрические характеристики исследованной фронтальной гряды в целом идентичны комплексу грядового рельефа в районе котловины озера Мартимъявр (Евзеров и др., 1993; Евзеров, 2015). На это указывают выявленные в строении гребня гряды плотно цементированные железистым цементом гравийно-галечные смеси, а также дислоцированные базальные тиллы на её склоне (Вашков, Носова, 2019). Пески глинистые оливково-серого цвета сопоставляются нами с базальным тиллом, характерным для региона (Семенова, 2004; Евзеров, 2017). Исследование ориентировки сланцеватости и крупнообломочного материала указывает, что тилл залегает либо на крыле гляциоскладки, либо представляет собой чешую, характерную для надвиговых гляциодисло-каций региона (Евзеров и др., 1993; Kolka at all, 2008). Нагнетание материала происходило с югозапада на северо-восток (рис. 2, диаграммы 1а, 1b). В пользу надвиговой природы структуры указывает морфология её восточного склона с несколькими террасовидными площадками, разделенными крутыми участками склона (до 38°). Наличие цементированного гравийно-галечного материала в гребне говорит о сложном строении гряды. На дистальной части гляциоструктур тут могут залегать деформированные флювиогляциальные осадки.

По характеру слоистости и степени сортировки флювиогляциальные аккумуляции грядыувала могут относиться к фации флювиогляциальной дельты. Отсутствие в разрезах деформаций в виде сколов указывает на отложение осадков на субстрат без блоков мёртвого льда. Преобладающее северо-западное направление падения слоистости указывает на сток талых ледниковых вод в северных румбах, то есть в основном параллельно простиранию фронтальных гряд, в сторону оз. Рунгозеро в современной долине р. Белоусиха. Это могло происходить в случае блокирования мертвым льдом долины с озером Узкое, которая открыта в юго-восточном направлении. Полоса грядового рельефа в районе оз. Перхъявр сопоставляется с одной фазой деградации последнего ледникового покрова. Она могла происходить в среднем дриасе (DR 2) (Евзеров, 2015). Три параллельные друг другу цепочки фронтальных гряд соотносятся нами с не менее, чем в тремя осцилляциями. В то же время в грядовом рельефе у оз. Мартимъявр отмечается не менее 6 осцилляторных цепочек (Вашков, Носова, 2019). Гряда-увал может обозначать положение непосредственного края активного ледникового покрова и его границу с полем мертвого льда в современной долине р. Воронья.

Таким образом, полосы краевых образований на севере Кольского полуострова имеют упорядоченную морфологию и строение. Складчатые и надвиговые гляциодислокации фронтальных гряд указывают на отдельные краткосрочные подвижки ледникового покрова, которые приводили к деформации насыщенного дебрисом льда в краевой зоне. В состав гляциоструктур могли включаться ранее отложенные рыхлые осадки. Установлено два типа дегляциации на севере Кольского полуострова: ареальная и фронтальная. Первый тип может быть связан с периодами относительных потеплений, второй тип – с похолоданиями и повторными подвижками активизированного ледникового покрова. Полученные результаты будут использованы в работах по установлению особенностей ледникового морфогенеза и особенностей динамики последнего ледникового покрова в регионе.

Благодарность

Автор благодарит А.В. Гончаренко и А.Д. Моисеенко за помощь в проведении полевых работ, а также В.В. Кольку, О.П. Корсакову, Д.С. Толстоброва, О.Ю. Носову за обсуждение материала.

Работа выполнена по теме НИР 0226–2019–0054 лаборатории №43 Геологического института КНЦ РАН и при поддержке гранта РФФИ №18–35–00054–мол а.

Литература

- 1. Аболтиныш О.П. Гляциоструктура и ледниковый морфогенез. Рига: Зинатне. 1989. 284 с.
- Арманд Н.Н. Грядово-кольцевой рельеф морены// Рельеф и геологическое строение осадочного покрова Кольского полуострова. М.-Л.: Наука. 1964. С. 68–71.
- 3. Вашков А.А., Носова О.Ю. Строение грядового рельефа и особенности дегляциации в районе озера Мартимъявр (Кольский полуостров) // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2019. № 2. С. 26–35.
- Евзеров В.Я. Горбунов Е.О., Колька В.В. Краевые ледниковые образования позднего дриаса в северной и центральной частях Кольского полуострова // Четвертичные отложения и новейшая тектоника ледниковый областей Восточной Европы. Апатиты. 1993. С. 26–38.
- 5. Евзеров В.Я. Литология морены поздневалдайского оледенения западной части Кольского полуострова // Вестник Мурманского государственного технического университета. 2017. Т. 20. № 1–1. С. 48–59. DOI: 10.21443/1560-9278-2017-20-1/1-48-59
- 6. Евзеров В.Я. Строение и формирование внешней полосы одного из поясов краевых образований поздневалдайского ледникового покрова в Кольском регионе // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2015. № 4. С. 5–12.
- Семенова Л.Р. Ледниковая геология Кольского полуострова (поздний плейстоцен)// Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.01 – Общая и региональная геология: СПб. ВСЕГЕИ. 2004. 36 с.
- 8. Kolka V., Korsakova O., Nikolaeva S., Yevzerov V. The Late Pleistocene interglacial, late glacial landforms and Holocene neotectonics of the Kola Peninsula // ICG excursion. № 34. August 14–23. 2008. 72 p.

Позднерифейские морозовские субвулканические базальтоиды северо-западного Пай-Хоя

Вовчина Т.А.

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, ta_kaneva@mail.ru

Аннотация. Приводятся результаты петрологического и минералогического исследований базальтов и андезибазальтов, входящих в состав морозовских субвулканических образований северо-западного Пай-Хоя (Амдерминский район). Определенным критерием отличия субвулканических образований от эффузивных пород является обильное количество в них крупных порфировых короткопризматических вкрапленников клинопироксена (ряда эндиопсид-диопсид-авгит) размером до 1.5 см. Установлено, что клинопироксены имеют зональность, связанную с фракционной кристаллизацией магмы (обогащение краев зерен Fe, Al). Расчеты средних показателей железистости клинопироксенов показали, что субвулканические базальтоиды кристаллизовались при более высокой температуре на большей (но незначительно) глубине по сравнению с эффузивными породами морозовской свиты.

Ключевые слова: базальт, андезибазальт, клинопироксен, субвулканические образования, морозовская свита, поздний рифей, Пай-Хой.

Late Riphean Morozov subvolcanic basaltoids of the northwestern Pay-Khoy

Vovchina T.A.

Institute of Geology, Federal Research Centre of the Komi Science Centre, Ural Branch, RAS, Syktyvkar, ta_kaneva@mail.ru

Abstract. The results of petrological and mineralogical studies of basalts and andesibasalts that are part of the Morozov subvolcanic bodies of the northwestern Pay-Khoy (Amderma region) are reported. A certain criterion for distinguishing subvolcanic bodies from effusive rocks is the plentiful number of large porphyry short-prismatic inclusions of clinopyroxene (a series of endiopsid-diopsid-augite) up to 1.5 cm in size. It was established that clinopyroxenes have a zoning associated with fractional crystallization of magma (enrichment of the edges of Fe, Al grains). Calculations of the average iron content of clinopyroxene showed that subvolcanic basaltoids crystallized at a higher temperature at a greater (but insignificant) depth compared to effusive rocks of the Morozov Formation.

Keywords: basalt, andesibasalt, clinopyroxene, subvolcanic bodies, Morozov Formation, Late Riphean Pay-Khoy.

Введение

В пределах вулканогенно-осадочной верхнерифейской морозовской свиты северозападного Пай-Хоя присутствуют многочисленные субвулканические тела, которые являются наиболее ярким свидетельством положения очага активного вулканизма. Именно к субвулканическим, а не эффузивным эти образования впервые были отнесены А.С. Микляевым в 1971 г. на основании общегеологических наблюдений.

С помощью результатов петрологических и минералогических исследований нами предпринята попытка определения принадлежности этих образований к субвулканическим в составе морозовской свиты северо-западного Пай-Хоя.

Геологическое строение района

В геологическом строении северо-западной части Пай-Хоя значительную роль играют островодужные образования позднерифейско-вендского возраста, которые находятся в ядре антиклинальной структуры Амдерминского блока. Амдерминский блок представляет собой горст-антиклинорий (рис. 1), северо-восточное крыло которого сложено карбонатными отложениями амдерминской свиты (RF₃-Vam), а юго-западное – вулканогенно-осадочными и терригенными породами морозовской



Рис. 1. Схема геологического строения Амдерминского блока, северо-западный Пай-Хой. Составлена по материалам ГДП-200 ЗАО «Поляргео», 2015 г., с изменениями.

1 – палеозойские отложения; 2 – амдерминская свита (RF₃-Vam): кристаллические, микрофитолитовые известняки, редкие линзы кремней, тонкокристаллические углеродистые известняки; 3 – сокольнинская свита (RF₃-Vsk): песчаники, алевролиты, гравелиты, кремнистые сланцы, туфопесчаники, базальты, андезиты, риодациты, риолиты и их туфы, субвулканические образования; 4 – морозовская свита (RF₃mr): сланцы глинистые, кремнистые и углеродистые, известняки, доломиты, сланцы по кислым туфам, базальты, андезибазальты, андезиты, риодациты, их туфы, туфопесчаники, субвулканические образования; 5 – надвиги; 6 – разрывные нарушения; 7-8 – границы стратиграфических подразделений: 7 – согласные, 8 – несогласные; 9-10 – структурные элементы: 9 – наклонное залегание, 10 – вертикальное залегание; 11 – субвулканические тела морозовской свиты.

Fig. 1. Schematic geological structure of the Amderma block, northwestern Pay-Khoy, compiled on the basis of materials of additional geological study, scale 1:200 000, Polyargeo Company, 2015, modified.

1 – Paleozoic sediments; 2 – Amderminskaya Formation (RF_3 –Vam): crystalline, microphytolithic limestones, rare chert lenses, fine-grained crystalline carbonaceous limestones; 3 – Sokolninskaya Formation (RF_3 –Vsk): sandstones, siltstones, gravelites, chert shales, tuffaceous sandstones, basalts, andesites, rhyodacites, rhyolites and their tuffs, subvolcanic rocks; 4 – Morozov Formation (RF_3mr): shales, cherts and carbonaceous shales, limestones, dolomites, schistose felsic tuffs, basalts, andesites, andesibasalts, rhyodacites, their tuffs, tuffaceous sandstones, subvolcanic rocks; 5 – thrusts; 6 – faults; 7-8 – geological boundaries: 7 – between units with conformable bedding, 8 – unconformity; 9-10 – structural units: 9 – inclined bedding, 10 – vertical bedding; 11 – subvolcanic bodies of the Morozov Formation.

 (RF_3mr) и сокольнинской (RF_3-Vsk) свит. Внутреннее строение докембрийского комплекса, выходящего на поверхность в пределах этого блока, осложнено крупным субмеридиональным надвигом, проходящим в его восточной части. По надвигу отложения, распространенные в осевой и югозападной частях Амдерминского блока, надвинуты на породы, слагающие его северо-восточную часть. Стратиграфических переходов между породами картируемых подразделений не выявлено, все три свиты имеют между собой тектонические контакты.

Небольшие позднепротерозойские интрузивные тела локализованы в полях распространения морозовской и сокольнинской свит. Среди них выделяются морозовские субвулканические образования основного состава и сокольнинские субвулканические образования кислого состава.

Объект исследования

Объектом исследования являются обильнопорфировые базальты и андезибазальты, слагающие овально-вытянутые и линзообразные субвулканические тела в пределах морозовской свиты и наиболее распространенные восточнее оз. Малое Тоинто, по рр. Желтая и Амдерматане (рис. 1). Протяженность тел различная – от 100 до 1500 м. В современном рельефе эти тела обычно образуют изолированные сопки или вытянутые гряды, возвышающиеся на 3-30 м над окружающим рельефом. Контакты с вмещающими породами субсогласные.

Определенным критерием отличия субвулканических тел от эффузивных пород является обильное количество в них крупных порфировых короткопризматических вкрапленников клинопироксена (ряда эндиопсид-диопсид-авгит) размером до 1.5 см.

Возраст субвулканических образований условно принимается позднерифейским на основании их локализации в полях распространения морозовской свиты.

Аналитические методы

Петрографический состав субвулканических базальтоидов изучался в прозрачных шлифах. Содержания петрогенных элементов определялись методом классического химического анализа в ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) в соответствии с процедурами, описанными в (Унифицированные ..., 1979). Микрозондовый анализ проводился на спектральном электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMH с эдс X-MAX 50mm Oxford Instruments в ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар). Содержания микроэлементов определены с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) во ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург) по методике, опубликованной на сайте https://vsegei.ru/ru/activity/labanalytics/lab/lab-operations/ masspec.php.

Петрографическая характеристика

На макроуровне изученные породы серовато-зеленого цвета, с многочисленными порфировыми вкрапленниками плагиоклаза и пироксена. Микроскопически породы характеризуются обильнопорфировой и сериально-порфировой структурой и миндалекаменной или массивной текстурой.

Порфировые вкрапленники сложены соссюритизированными табличками и лейстами плагиоклаза (0.4-1.4 мм), их гломеропорфировыми сростками, призматическими зернами клинопироксена ряда эндиопсид – диопсид – авгит (до 60 % общего объема вкрапленников, 4-17 мм), в центре нередко замещенными волокнистым хлоритом (пикнохлоритом и рипидолитом), актинолитом, эпидотом, клиноцоизитом. В основной массе лепидонематогранобластовой структуры присутствуют мелкие лейсты альбита, чешуйки хлорита (пикнохлорита и диабантита) и серицита, иголочки актинолита и магнезиальной роговой обманки, скопления мелких зерен эпидота и клиноцоизита, мелкие ксеноморфные угловатые зерна титанита, апатит.

Петро- и геохимические характеристики

По петрохимической классификации субвулканические морозовские образования принадлежат к семействам базальтов и андезибазальтов нормального и субщелочного петрохимического ряда. Содержание SiO₂ в них варьирует в пределах 41.27-55.77 мас. % при сумме щелочей 2.04-6.53 мас. %. Они представляют собой натриевые и калиево-натриевые породы. Исходя из содержания K_2O подавляющая часть субвулканических образований характеризуются как низко- и к умереннокалиевые. По содержанию Al_2O_3 (6.6-18.29 мас. %) являются высокоглиноземистыми (редко низкоглиноземистыми), а по содержанию TiO_2 (0.31-0.88 мас. %) – весьма и умереннонизкотитанистыми породами. Все субвулканические образования относятся к породам известково-щелочной серии. По химическому составу субвулканические базальтоиды соответствуют эффузивным породам основного состава морозовской свиты, что может свидетельствовать об их комагматичности (Канева, 2016).

В породах отмечается низкое содержание редких земель (сумма РЗЭ – 18.6-29.2 г/т). На диаграмме распределения РЗЭ выделяется горизонтальный тип графика, с очень слабым отрицатель-

ным наклоном. Их составы незначительно больше обогащены легкими редкими землями относительно тяжелых ($La_N/Yb_N = 1.5$), дефицит европия не проявлен ($Eu_N/Eu_N^* = 0.6$). Для распределения литофильных элементов-примесей характерны относительно повышенные содержания крупноионных элементов (K, Rb, Ba, Sr, Th) и низкие, ниже NMORB, содержания высокозарядных. Проявлен небольшой Nb минимум. Обедненность литофильными элементами-примесями, низкие содержания Ti и Nb-отрицательная аномалия свидетельствуют о том, что магматический расплав формировался из мантии, истощенной в зоне субдукции.

На всех диаграммах (Мияширо, Вуда, Э. Муллена), используемых для реконструкции геодинамических обстановок формирования базальтоидов, точки составов рассматриваемых пород попадают в области островодужных образований.

Минералогическая характеристика

Минералы эффузивных и субвулканических пород морозовской свиты затронуты метаморфическими процессами (замещены новообразованными фазами и их смесями) и единственным породообразующим минералом, наиболее хорошо сохранившимся, является клинопироксен. С помощью метода микрозондового анализа нам удалось выявить зональность клинопироксенов, связанную с фракционной кристаллизацией магмы (обогащение краев зерен Fe, Al) (Сазонова, 1999).

В эффузивных базальтах морозовской свиты фенокристаллы сложены клинопироксеном и плагиоклазом. Основная масса представляет собой мелкозернистый агрегат хлорита (пикнохлорит, диабантит), амфибола (актинолит, винчит), эпидот-клиноцоизита и кальцита. Из акцессорных минералов были определены титанит и циркон.

Все клинопироксены относятся к подсемейству кальциевых пироксенов. Во вкрапленниках он диагностируется как эндиопсид, диопсид и авгит, в основной массе – авгит. Внутри зерен клинопироксенов, большая часть которых имеет сложную зональность, меняется показатель железистости ($f = Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})*100$): от центров к промежуточным участкам зерен железистость уменьшается, а к краям наблюдается ее резкое увеличение. Но в основном наблюдается тенденция увеличения железистости от центра к краю. Также от центра к краю увеличивается содержание Al_2O_3 (1.9-2.47 в центре; 2.04-3.88 в краевых частях). Составы клинопироксенов свидетельствуют об отличающихся условиях кристаллизации: вкрапленники формировались на глубине и поэтому имеют невысокий показатель железистости (f = 10-26). Клинопироксен в основной массе обладает более высоким показателем железистости (f = 21-39) и, вероятно, формировался при более низких температурах по сравнению с температурой кристаллизации фенокристаллов.

В субвулканических базальтах и андезибазальтах морозовской свиты фенокристаллы сложены клинопироксеном и плагиоклазом. Основная масса представляет собой мелкозернистый агрегат хлорита (пикнохлорит), амфибола (актинолит, канниллоит), эпидот-клиноцоизита, мусковита, альбита. Из акцессорных минералов были определены титанит и хромшпинелид.

Во вкрапленниках клинопироксен определяется как эндиопсид, диопсид и авгит, в основной массе – авгит и субкальциевый авгит. Клинопироксены субвулканических образований обладают сложной зональностью. Исходя из наших наблюдений, мы можем выделить тренд, выражающийся в увеличении содержания FeO, Al₂O₃ и в уменьшении содержания MgO, CaO, SiO₂ по направлению к краям зерен. Этот тренд отражает нормальный ход дифференциации расплава, а также быстрое падение температуры кристаллизации клинопироксенов. Вероятно, кристаллизация каймы клинопироксена происходила в близповерхностных условиях.

Содержание Al_2O_3 в центральных частях составляет 1.46-2.41, а в краевых – 2.24-3.91. Наблюдается увеличение железистости от центра (f = 10-18) к краю (f = 13-23). Наиболее высоким показателем железистости (f = 25-30) обладает клинопироксен в основной массе, что указывает на различные температурные режимы и условия их формирования.

После расчета средних показателей железистости клинопироксенов видно, что у эффузивных вулканитов он немного выше (f = 14-20), чем у субвулканических образований (f = 13-19). Это мо-

жет указывать на то, что субвулканические базальтоиды кристаллизовались при более высокой температуре на большей (но незначительно) глубине по сравнению с эффузивными породами морозовской свиты.

Выводы

Петрологические и минералогические исследования позволили установить принадлежность обильнопорфировых базальтов к субвулканическим морозовским образованиям. По химическому составу субвулканические базальтоиды соответствуют эффузивным породам основного состава морозовской свиты, что может свидетельствовать об их комагматичности.

Во вкрапленниках клинопироксена в эффузивных и субвулканических базальтоидах морозовской свиты от центра к краям зерен отмечается уменьшение содержаний SiO_2 , MgO и CaO и увеличение содержаний Al_2O_3 , FeO. Вкрапленники клинопироксенов характеризуются прямой зональностью. Железистость клинопироксенов из основной массы наиболее высокая. Такой тренд изменения составов соответствует нормальному ходу дифференциации расплава в процессе фракционной кристаллизации при достаточно высоком водном давлении (DeBari Susan, 1989), а также низкой для расплава активности кремнезема, которая способствует встраиванию алюминия в решетку клинопироксена (Chambers, 1995). Повышенная железистость кайм вкрапленников и клинопироксенов из основной массы может указывать на быстрое падение температуры в ходе кристаллизации расплава, что может иметь место, когда после быстрого подъема магмы формирование кайм фенокристаллов и мелких кристаллов основной массы происходило уже в близповерхностных условиях.

В целом для клинопироксенов из эффузивных базальтоидов морозовской свиты характерны повышенные концентрации FeO и пониженные содержания CaO по сравнению с клинопироксенами из субвулканических пород, что связано с более низкой температурой кристаллизации покровных вулканитов морозовской свиты. Клинопироксен из основной массы эффузивных пород морозовской свиты немного более железистый (f - 21-39), по сравнению с клинопироксеном из основной массы в соответствующих субвулканических базальтоидах (f - 25-30), что отражает более низкотемпературные условия кристаллизации пород покровной фации.

Работа выполнена в рамках темы НИР «Литосфера северо-востока Европейской платформы и севера Урала: вещественно-структурная эволюция, корреляция геологических событий, геодинамика, геохронология». ГР № АААА-А17-117121270035-0.

Литература

- 1. Канева Т.А. Петрогенезис и геодинамика позднедокембрийских вулканитов северо-западного Пай-Хоя // Вестник И-та геологи Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт. 2016. № 12. С. 3–15. DOI: 10.19110/2221-1381-2016-12-3-15.
- 2. Сазонова Л.В., Носова А.А. Зональность клинопироксенов как функция условий остывания магматического расплава (на примере одинитов Урала) // Геохимия. 1999. № 12. С. 1268–1285.
- 3. Унифицированные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии. Москва: Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья. 1979. 33 с.
- 4. Chambers A.D., Brown P.E. The Lilloise intrusion, East Greenland: fractionation of a hydrous alkali picritic magma // Journal of petrology. 1995. V. 36. No. 4. P. 933–962.
- 5. DeBari Susan M., Coleman R.G. Examination of the deep levels of an island arc: evidence from the Tonsina ultramafic-mafic assemblage, Tonsina, Alaska // Gournal of geophysical research. 1989. V. 94. No. B4. P. 4373–4391.

Простейшие комбинаторные типы выпуклых полиэдров с кристаллографическими группами симметрии

Войтеховский Ю.Л.¹, Степенщиков Д.Г.²

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Voytekhovskiy_Yul@pers.spmi.ru ² Геологический институт КНЦ РАН, stepen@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Для каждой из 32 кристаллографических групп симметрии найден комбинаторный тип выпуклого полиэдра с минимальным числом граней.

Ключевые слова: Комбинаторный тип, кристаллографическая группа симметрии, полиэдр.

The simplest combinatorial types of the convex polyhedra with crystallographic symmetry groups

Voytekhovsky Yu.L.¹, Stepenshchikov D.G.²

¹ Saint Petersburg Mining University, Voytekhovskiy_Yul@pers.spmi.ru ² Geological Institute Kola SC RAS, stepen@geoksc.apatity.ru

Abstract. For each of the 32 crystallographic symmetry groups the combinatorial type of the convex polyhedron with a minimum number of faces was found.

Key words: Combinatorial type, crystallographic symmetry group, polyhedron.

Грани, вершины и ребра любого выпуклого полиэдра образуют вершинно-реберный каркас, который также называется его комбинаторным типом (далее – комбинаторный тип). Формально он представляет собой трехсвязный планарный граф, характеризуемый некоторой группой автоморфизмов. По теореме Мани (Mani, 1971; Klaus, 2010, р. 28-2), для такого графа существует выпуклый полиэдр, группа симметрии которого изоморфна группе автоморфизмов графа. Эта группа симметрии максимальна для всех полиэдров данного комбинаторного типа. Так, среди полиэдров с комбинаторным типом куба (6 4-угольных граней, сходящихся по 3 в каждой из 8 вершин) – ромбоэдров, параллелепипедов и т.д., самый симметричный именно куб (*m*-3*m*). Назовем такую максимальную группу симметрии комбинаторной. Ранее авторами получены все комбинаторные типы выпуклых 4- ... 12-эдров и простых (в каждой вершине сходятся ровно 3 грани) 13- ... 16-эдров (Войтеховский, Степенщиков, 2008 a, b), охарактеризованные комбинаторными группами симметрии.

Одна и та же комбинаторная симметрия может быть у различных комбинаторных типов, имеющих, в общем случае, разное число граней (вершин, ребер). Отсюда возникает задача поиска первого появления данной группы симметрии на множестве комбинаторных типов, иначе, задача поиска комбинаторного типа с заданной группой симметрии и минимальным числом граней. Назовем такой комбинаторный тип и соответствующий ему максимально симметричный полиэдр простейшими.

С точки зрения минералогии особый интерес представляют 32 кристаллографические группы симметрии. Анализ известного многообразия комбинаторных типов выявил простейшие комбинаторные типы для 24 кристаллографических групп симметрии: 1, -1, 2, *m*, 3, 222, *mm*2, 4, -4, 2/*m*, 32,-6, 3*m*, 4*mm*, *mmm*, -42*m*, -6*m*2, -3*m*, 6*mm*, 23, 4/*mmm*, 6/*mmm*, -43*m*, *m*-3*m*. Оставшиеся 8 групп симметрии (*m*-3, 432, 422, 4/*m*, -3, 6, 622, 6/*m*), очевидно, реализуются среди комбинаторных типов с бо́льшим числом граней, но генерирование их огромного (~10⁸) многообразия для отыскания всего 8 штук трудоемко и неэффективно.

В статье (Войтеховский, Степенщиков, 2019) для оставшихся групп симметрии указаны найденные конструктивным путем простейшие комбинаторные типы. Чтобы подтвердить результат, разработан специальный метод доказательства. Он заключается в следующем: предположим, что существует комбинаторный тип с меньшим числом граней и данной комбинаторной группой симметрии. Тогда, по теореме Мани, существует выпуклый полиэдр с данной группой симметрии. Его грани принадлежат простым формам, выводимым с помощью элементов симметрии группы.



Puc. 2. Простейшие комбинаторные типы выпуклых полиэдров для 32 кристаллографических групп симметрии. Fig. 2. The simplest combinatorial types of convex polyhedra for the 32 crystallographic symmetry groups.

Рассмотрим наборы простых форм, образующие все возможные комбинаторно различные полиэдры с числом граней, меньшим, чем у исходного. Если комбинаторный тип каждого из них имеет комбинаторную симметрию, отличную от данной, то он не может быть для последней простейшим, и первоначальное предположение неверно. Метод хорошо работает для групп симметрии высокого порядка, когда положение и количество граней сокращает число возможных комбинаций. Далее мы ограничимся доказательством для комбинаторных типов кубической сингонии. Покажем, что для группы *m*-3 простейший комбинаторный тип имеет 20 граней и реализуется комбинацией октаэдра и пентагондодекаэдра (рис. 1 а).

Для данной группы симметрии простыми формами являются куб, ромбододекаэдр, пентагондодекаэдры, октаэдр, тригон- и тетрагонтриоктаэдры, дидодекаэдры. Рассмотрим их возможные комбинации, число граней которых больше 12 (известное многообразие) и меньше 20. Их три: куб с октаэдром (14 граней), куб с ромбододекаэдром (18 граней) и куб с пентагондодекаэдром (18 граней). Первые две порождают полиэдры с недопустимыми в группе *m*-3 осями 4 порядка, т.е. их комбинаторные типы имеют заведомо более высокую симметрию. Последняя порождает комбинаторно идентичные полиэдры с комбинаторной группой симметрии *m*-3*m* (рис. 1 b). Следовательно, комбинаторный тип на рис. 1 а простейший для группы симметрии *m*-3.

Докажем, что для группы симметрии 432 простейший комбинаторный тип имеет 24 грани и реализуется пентагонтриоктаэдром. Здесь простыми формами являются куб, ромбододекаэдр, тетрагексаэдры, октаэдр, тригон-, тетрагон- и пентагонтриоктаэдры. Рассмотрим их возможные комбинации, число граней которых больше 12 и меньше 24. Их три: куб с октаэдром (14 граней), куб с ромбододекаэдром (18 граней) и октаэдр с ромбододекаэдром (20 граней). Все они порождают полиэдры с недопустимыми в группе 432 плоскостями симметрии. Таким образом, полиэдра с комбинаторной симметрией 432 и числом граней менее 24 нет. Следовательно, комбинаторный тип пентагонтриоктаэдра действительно является простейшим для симметрии 432. Отметим, что тетрагексаэдры, тригон- и тетрагонтриоктаэдры имеют плоскости симметрии и поэтому их комбинаторные типы не могут быть простейшими для группы симметрии 432, хотя они тоже 24-гранники.

Аналогично доказываются и случаи оставшихся 6 кристаллографических групп симметрии. Они рассмотрены нами в общем виде для бесконечного множества групп симметрии средней категории в статье (Степенщиков, Войтеховский, 2020). Там же с целью исчерпания многообразия точечных групп симметрии рассмотрены икосаэдрические группы -3-5*m* и 235. В результате составлен полный список простейших комбинаторных типов для всех 32 кристаллографических групп симметрии (рис. 2). Группа симметрии 23 представлена комбинаторным типом непростого полиэдра – он получен «подгонкой» известного простого 16-гранника с целью уменьшения количества вершин.

На рисунке 1. простейший комбинаторный тип для группы симметрии 1 – один из двух возможных, а простейший комбинаторный тип для группы симметрии 3*m* имеет дуальный тип, также простейший для данной группы. Отметим, что лишь минимальные полиэдры трёх групп симметрии высшей категории (-43*m*, *m*-3*m*, 432) представлены одной простой формой; все остальные – комбинации нескольких форм. Их максимальное число – 7 моноэдров – наблюдается у минимального полиэдра примитивной группы симметрии.

Литература

- 1. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. Кн. IV. Выпуклые полиэдры. Т. I. 4- ... 12-эдры. Апатиты: КНЦ РАН. 2008 а. 833 с.
- Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. Кн. IV. Выпуклые полиэдры. Т. II. Простые 13- ... 16-эдры. Апатиты: КНЦ РАН. 2008 b. 828 с.
- Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. О простейших выпуклых полиэдрах точечных групп комбинаторной симметрии 422, 4/m, -3, 6, 622, 6/m, m-3, 432 // Математические исследования в естественных науках. Тр. XVI Всерос. научн. школы. Апатиты, Геол. ин-т КНЦ РАН, 22 окт. 2019 г. Апатиты: Изд-во К & М. 2019. С. 29–33.
- Степенщиков Д.Г., Войтеховский Ю.Л. Простейшие комбинаторные типы выпуклых полиэдров с группами симметрии средней сингонии и икосаэдрическими группами симметрии -3-5m и 235 // Тр. XVI Всерос. Ферсмановской научн. сессии. Апатиты, Геол. ин-т КНЦ РАН, 5-8 апр. 2020 г. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2020. (Наст. сб.)
- 5. Klaus D. Sattler Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes. New York: CRC Press, 2010. 909 p.
- 6. Mani P. Automorphismen von polyedrischen Graphen // Math. Ann. 1971. N 192. S. 279–303.

Использование диатомовых комплексов поверхностных донных отложений для оценки современного состояния крупных арктических водоёмов

Вокуева С.И., Денисов Д.Б.

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Anamumы, s.vokueva@ksc.ru

Аннотация. Проведено исследование диатомовых комплексов поверхностных донных отложений крупного арктического водоёма – озера Имандра, изучены пространственные вариации таксономического состава диатомей и структуры сообществ. Выявлены значительные различия современного состояния экосистемы водоёма в различных участках с помощью рассчитанных по диатомовым комплексам показателей и сделан вывод об эффективности их применения для решения задач оценки качества вод. Выделены видыиндикаторы как эвтрофированных, загрязнённых вод, так и олиготрофных условий, которые могут применяться для целей регионального мониторинга и оценки качества крупных Арктических озёр.

Ключевые слова: диатомовые водоросли, биоиндикация, мониторинг, антропогенное загрязнение, пресные водоёмы.

Using diatom assemblages of surface sediments to assess the current state of large Arctic lakes

Vokueva S.I., Denisov D.B.

Institute of the North industrial environmental problems — the subdivision of Federal Research Center "Kola Science Center RAS", Apatity, s.vokueva@ksc.ru

Abstract. Diatom assemblages of surface sediments of large arctic reservoir (Lake Imandra) and spatial distribution of the taxonomic composition and structure were studied. Significant differences in the current state of the lake ecosystem in different areas were discovered characteristics calculated based on diatom complexes of values. The high-applied, efficiency of the surface diatom analysis for the water quality assessment was shown. Diatoms – indicators for eutrophied and polluted, as well as oligotrophic waters, were revealed. The selected species can be recommended for regional ecological monitoring and water quality assessment of large Arctic lakes.

Key words: diatoms, bioindication, monitoring, anthropogenic pollution, freshwaters.

Введение

Для оценки состояния экосистем водоемов широко используются диатомовые комплексы (ДК) поверхностных слоёв (0-1 см) донных отложений (ДО) озёр. Они хорошо отражают интегральные характеристики современных условий за период, равный времени накопления сантиметрового слоя ДО, который в условиях высоких широт составляет около 4-10 лет (Моисеенко и др., 2002). Использование современных сообществ фитопланктона в качестве биоиндикатора сопряжено с рядом взаимосвязанных трудностей. Так, непродолжительное «гидробиологического режимов и определяет значительную вариативность гидробиологических и гидрохимических показателей, когда качественные и количественные показатели фитопланктона могут измениться в течение нескольких суток. При этом, в силу объективных причин, организация отбора проб в сжатые временные сроки на крупных водных объектах (более 500 км²) с развитой береговой линией представляется сложной и ресурсоемкой задачей, особенно если необходимо провести сравнительный анализ состояния экосистем отдельных участков акватории (Денисов и др., 2019; Вокуева, Денисов, 2019). Поэтому для адекватной оценки пространственных вариаций условий формирования качества вод крупных арктических водоемов целесообразно использовать ДК поверхностных ДО.

Материалы и методы

Исследования были сосредоточены на одном из самых крупных водоемов Евро-Арктического региона оз. Имандра. Материалом для анализа послужили ДК из поверхностных (0-1 см) слоёв

ДО различных участков акватории оз. Имандра. Всего было изучено 22 станции (рис. 1, а). Отбор, обработка и анализ проб были осуществлены стандартными общепринятыми методами (Жузе и др., 1949; Давыдова, 1985), по схеме, используемой в ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН, описанной ранее (Методы..., 2019). Различия в таксономическом составе и структуре ДК были выполнены методами флористического анализа с помощью программного модуля «Graphs» на основе коэффициента Съеренсена-Чекановского (Новаковский, 2004). Для оценки качества среды на основе ДК были определены индексы сапробности, видового разнообразия Шеннона-Уивера, интегральное значение pH (Моисеенко, Разумовский, 2009).

Результаты и обсуждение

В результате проведённого исследования для озера было выявлено 378 таксонов диатомей рангом ниже рода (видов, разновидностей и форм, принадлежащих к 78 родам). Большинство обнаруженных диатомей принадлежат к типично пресноводным, планктонным формам.

Исследование видового состава, включающее в себя анализ количественного распределения диатомей и флористический анализ на основе коэффициента Съеренсена-Чекановского, фактически разделило озеро на две части: были выделены два крупных участка акватории с близким видовым составом, отражающим сходные условия обитания: 1 – плёс Большая Имандра и северная часть



Рис. 1. а) Карта-схема оз. Имандра и расположение станций отбора проб; б) относительная численность видов по станциям отбора проб; в) результаты анализа диатомовых комплексов на основе коэффициента флористического сходства Съеренсена-Чекановского по количественным показателям (БолИ – Большая Имандра, ЙИ – Йокостровская Имандра, БИ – Бабинская Имандра).

Fig. 1. a) Map of Lake Imandra and the location of sample stations; b) relative abundance of diatom species in sample stations; c) results of the analysis of diatom assemblages by the coefficient of floristic similarity of Sorensen-Chekanovsky, on quantitative indicators (BoII – Bolshaya Imandra, JI – Jokostrovskaya Imandra, BI – Babinskaya Imandra).

Йокостровской Имандры, с комплексом доминирующих видов Stephanodiscus minutulus (Kütz.) Cleve & Möller, Aulacoseira islandica (O.Müller) Simonsen, Stephanodiscus alpinus Hust., Cyclostephanos dubius (Hust.) Round, и Aulacoseira granulata (Ehrenberg) Simonsen; 2 – центральная и западная часть Йокостровской Имандры и плёс Бабинская Имандра, где доминанты представлены видами Pantocsekiella comensis (Grun.) K.T.Kiss & E.Ács, Aulacoseira alpigena (Grun.) Kramm., Pantocsekiella rossii (H.Håk.) K.T.Kiss & E.Ács, Pantocsekiella schumannii (Grun.) K.T.Kiss & E.Ács и Cyclotella radiosa (Grun.) Lemm. (рис. 1, б, в). Особые условия формирования качества вод отмечаются в губах Куреньга (ст. 1), Вите (ст. 5) и Тик-губа (ст. 14).

Рассчитанный по ДК индекс видового разнообразия Шеннона-Уивера (Н') в различных участках акватории оз. Имандра характеризуется значительной вариабельностью (от 2.5 до 4.5 бит/экз.) (рис. 2, а), что свидетельствует о широком спектре условий для развития водорослей. Максимальные значения индекса характерны для участков, где сочетаются речные и озёрные условия – заливы, куда впадают реки и где развивается высшая водная растительность, что обогащает диатомовые комплексы эпифитными и бентосными видами. А наименьшие показатели Н' наблюдаются, в том числе, в районах эвтрофируемых и загрязняемых участков: губы Белой (ст. 8) и транзитной зоны «юг БолИ — север ЙИ», испытывающих непосредственное загрязнение стоками апатитовой промышленности и городов Кировск и Апатиты, поступающими в озеро со стоком реки Белая. Степень антропогенной трансформации хорошо прослеживается и по распределению рассчитанных по ДК значениям рН и индекса сапробности. Наибольшие значения рН (7.4-7.5) и индекса сапробности (1.8-1.9), наблюдаются в южной части БолИ, в том числе в районе губы Белой (рис. 2, б, в), где в то же время более 60 % диатомовых водорослей являются алкалифилами, развивающимися при значениях рН около 7.5. Полученная информация подтверждает значительные поступления в этот участок биогенных веществ с щелочными стоками. Достаточно высокие показатели рН и индекса сапробности отмечаются также в участках акватории, подверженных влиянию предприятий цветной металлургии (губа Монче, ст. 2 и 3), что совместно с наивысшими значениями степени загрязнения ДО за индустриальный период токсическими элементами указывает на значительную антропогенную нагрузку в этом районе. При этом меньшие значения индекса в сравнении с показателем для губы Белой могут быть объяснены угнетающим токсическим влиянием на некоторые доминирующие в других станциях виды, уменьшающим тем самым значение индекса сапробности.



Рис. 2. Распределение вычисленных значений а) индекса Шеннона-Уивера; б) pH; в) индекса сапробности на карте озера.

Fig. 2. Distribution of the calculated values of a) the Shannon-Weaver index; b) pH; c) the saprobity index on the lake map.



Puc. 3. Относительная численность (%) видов-индикаторов a), б) загрязнённых и в) незагрязнённых вод. Fig. 3. Relative abundance (%) of species-indicators of a), b) polluted and c) unpolluted waters.

Кроме того, распределение относительной численности массовых видов диатомей позволило выделить виды-индикаторы конкретных условий, как олиготрофных, так и эвтрофных, по содержанию которых также можно определить степень антропогенной трансформации водоёма в отдельных его участках. Наибольшие количества эвтрофных видов (Aulacoseira granulata, A. islandica, Cyclostephanos dubius, Stephanodiscus alpinus, S. minutulus u S. neoastraea), характеризующиеся положительными связями со многими загрязняющими веществами и исследуемыми показателями, наблюдаются в зоне максимального промышленного влияния – в БолИ и в северной части ЙИ (рис. 3, а, б). Кроме того, разновидности Stephanodiscus характеризуются отдельно как индикатор токсической нагрузки, принимая минимальные значения относительной численности в губе Монче, при интенсивном развитии остальных эвтрофных видов. Олиготрофные же виды (Aulacoseira alpigena, Cyclotella radiosa, Pantocsekiella comensis, P. rossii) максимально распространены в самых неподверженных антропогенным изменениям районах – в западной части ЙИ и в БИ (рис. 3, в).

Заключение

В результате проведённого исследования сделан вывод о целесообразности применения ДК поверхностных ДО в целях оценки современного состояния экосистем пресноводных объектов, в особенности крупных водоёмов в условиях Арктических широт. Так как поверхностные слои ДО представляют интегральные характеристики за последние годы, это позволило корректно оценить состояние озера Имандра в наиболее важных участках, как напрямую подверженных антропогенному влиянию, так и теоретически не испытывающих его.

Исследование показателей, рассчитанных по ДК, и выявленных видов-индикаторов показало, что наиболее близкие к естественно-природным условия характерны для плёса Бабинская Имандра и западной части Йокостровской Имандры, не испытывающих прямого техногенного загрязнения. Участки акватории, подверженные влиянию стоков апатитового производства, отличаются интенсивными процессами эвтрофирования вод, и характеризуются низким таксономическим разнообразием, высокими индексами сапробности и значениями pH, а также увеличенными содержаниями видов-индикаторов загрязнённых вод. В зоне воздействия стоков предприятий цветной металлургии также помимо биогенного загрязнения выявлены последствия токсической нагрузки. Кроме того, выделенные индикаторные виды качества вод и состояния экосистемы могут быть самостоятельно использованы для задач регионального мониторинга и оценки качества крупных Арктических озёр, а также при разработке региональных систем нормирования антропогенной нагрузки.

Литература

- 1. Вокуева С.И., Денисов Д.Б. Оценка состояния экосистемы озера Имандра по диатомовым комплексам донных отложений // Сборник материалов Всероссийской студенческой научно-технической конференции СНТК–2019. Мурманск: Изд-во МГТУ. 2019. С. 187–189.
- 2. Давыдова Н.Н. Диатомовые водоросли индикаторы экологических условий водоёмов в голоцене / Н.Н. Давыдова. Л.: Наука. 1985. 244 с.
- 3. Денисов Д.Б., Косова А.Л., Вокуева С.И. Перспективные направления биоиндикации качества пресных вод в Арктике // Труды XVI Ферсмановской научной сессии, 2019. № 19. С. 146–150.
- 4. Жузе А.П., Прошкина-Лавренко А.И., Шешукова В.С. Диатомовый анализ. Кн. 1. Москва-Ленинград: Государственное издательство геологической литературы. 1949. 239 с.
- 5. Методы экологических исследований водоемов Арктики: монография / С.С. Сандимиров [и др.]. Мурманск: Изд-во МГТУ. 2019. 180 с.
- 6. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Е.А., Сандимиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шаров А.Н., Шарова Ю.Н., Королева И.М. (под ред. Моисеенко Т.И.) Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. М: Наука. 2002. 487 с.
- 7. Моисеенко Т.И., Разумовский Л.В. Новая методика реконструкции катионно-анионного баланса в озерах (диатомовый анализ) // Докл. Академии наук. Т. 427. 2009. №1. С. 132–135.
- 8. Новаковский А.Б. Возможности и принципы работы программного модуля «Graphs» / Автоматизация науч. исследований. Сыктывкар: Изд-во Коми науч. центра УрО РАН. 2004. Вып. 27. 31 с.

Перспективы открытия новых крупных месторождений стратегических металлов в Арктической зоне России

Волков А.В., Галямов А.Л., Лобанов К.В.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Volkov@igem.ru

Аннотация. В статье рассмотрены результаты изучения методами ГИС-анализа соотношения металлогении с геодинамическими обстановками крупных месторождений стратегических металлов в Арктической зоне России Федерации (АЗР). Выявлено сходство геодинамических обстановок формирования невадийских и сакынджинских месторождений золота Карлинского типа (МЗКТ), что подтверждает высокие перспективы открытия крупных месторождений в этом арктическом районе Якутии. Новые рудные районы с МЗКТ прогнозируются на всем протяжении Черско-Полоусненского покровно-складчатого пояса (Колымской петли). Приведенные материалы показывают высокие перспективы открытия на Северо-Востоке России новой металлогенической провинции МЗКТ.

Ключевые слова: Арктическая зона, крупные месторождения, стратегические металлы, Карлинский тип, прогноз.

Prospects for discovery of new large strategic metals deposits in the Arctic zone of Russia

Volkov A.V., Galyamov A.L., Lobanov K.V.

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS, Moscow, Volkov@igem.ru

Abstract. The article considers the results of studying the correlation of metallogeny with geodynamic setting of large deposits of strategic metals in the Arctic zone of the Russian Federation (AZRF) by GIS-analysis methods. The similarity of geodynamic conditions of formation of Nevadaand the Sakyndzaarea Carlin type gold deposits (CTGD) is revealed, and confirms high prospects of opening the CTGD in this Arctic region of Yakutia. New ore districts with CTGD predicted throughout Chersko-Poluosninsky fold-thrust belts (Kolyma loop). The presented materials show high prospects for the discovery of a new metallogenic province of CTGD in the North-East, of Russia.

Keywords: Arctic zone, large deposits, strategic metals, Carlin type, forecast.

Введение

Арктическая зона России (A3P) полукольцом охватывает окраину Евразийского континента и многочисленные острова вокруг Северного Ледовитого океана (рис. 1). Недра A3P богаты не только стратегическими высокотехнологичными металлами, но и другими ценными полезными ископаемыми. Рассмотрены результаты изучения методами ГИС-анализа соотношения металлогении с геодинамическими обстановками крупных месторождений стратегических металлов в Арктической зоне России Федерации (A3P).

В качестве примера оценки перспектив рудоносности приведены результаты сравнительного металлогенического анализа геодинамических обстановок формирования месторождений золота Карлинского типа (МЗКТ) на основе современных геофизических моделей литосферы Верхоянской, Невадийской и Южнокитайской металлогенических провинций.

Геодинамические обстановки рудообразования

По данным пространственного ГИС анализа БД, подавляющее большинство рудных месторождений АЗР размещается в терригенных и вулканогенных комплексах, гранитоидах и метаморфических комплексах древнего основания. Месторождения благородных металлов, меди, свинца и цинка залегают преимущественно в терригенных и вулканогенных комплексах (в т.ч. радиоактивные руды), а также в гранитоидах. Для проведения ГИС-анализа применялись известные методические приемы, заложенные в аналитический аппарат ARCMAP, MAPINFO и других картографиче-



Рис. 1. Схематическая карта плотности верхней мантии (Bouman et al., 2015) и распределения основных месторождений и перспективных рудопроявлений стратегических металлов в Арктике.

Fig. 1. A schematic map of the density of the upper mantle (Baumann et al., 2015) and distribution of the main deposits and prospective ore occurrences of strategic metals in the Arctic.

ских математико-аналитических систем. Наиболее эффективными показали себя устоявшиеся методы выявления и оценки пространственных связей (растровой алгебры, нечеткой логики, вероятностного анализа и др.).

Металлогения других цветных металлов (олово, вольфрам, молибден и др.) проявлены преимущественно в гранитоидных интрузивах и их обрамлении, сложенном терригенными комплексами. Руды редких металлов и редкоземельных элементов связаны с щелочными и субщелочными интрузивами в древнем фундаменте. Месторождения черных металлов (железо, титан, хром и др.) тесно ассоциируют с базитами и ультрабазитами, а также с формацией железистых кварцитов в выступах древнего основания. В таблице представлено соотношение минералообразующих систем и геодинамических обстановок в АЗР.

В континентально части A3P наиболее рудоносными и перспективными на выявление новых объектов стратегических металлов являются три геодинамические обстановки в формационных комплексах которых залегает подавляющее большинство (более 70 %) месторождений (табл. 1): 1. Выступы древнего основания, включающие блоки архейских кратонов, древние рифтогенные структуры и области орогенной активизации; 2. Ареалы формаций пассивной континентальной окраины, включая современные им рифтогенные структуры; 3. Комплексы активной окраины, включая островодужные вулканические постройки.

В выступах древнего основания, в пределах Балтийского щита и др., размещается около 30 % месторождений стратегических металлов. Важное место по числу месторождений (30 %) в России занимают ареалы пассивной континентальной окраины и зоны континентальных и субконтинентальных рифтогенных прогибов. Здесь преобладают месторождения цветных и благородных металлов, расположенные в складчатом обрамлении Сибирской платформы и Среднем Урале. В обстановках активной окраины, включая островные дуги (около 30 %), наибольшим распространением в зоне влияния Охотско-Чукотского вулкано-плутонического пояса и в островодужных комплексах Камчатки пользуются объекты благородных, цветных и черных металлов, причем в областях конвергенции пассивного режима восточной окраины Сибирского кратона число месторождений указанных типов несколько больше.

Литосфера A3P, сформированная в ходе нескольких суперконтинентальных циклов, включает древние щиты (Балтийский, Анабарский), перекрывающие их позднедокембрийский и палеозойский платформенные чехлы, складчатые орогенные пояса (Каледонский, Уральский, Таймырский, Тиманский, Верхояно-Чукотский), разделяющие древние платформы (Восточно-Европейскую, Сибирскую и Северо-Американскую), внутриплитные магматические провинции различных эпох от раннего докембрия до кайнозоя и мезозойские вулканогенные пояса (Святоносно-Олойский, Уяндино-Ясаченский и Охотско-Чукотский).

Геодинамические обстановки развития литосферы на западном и восточном флангах российской Арктики заметно отличались друг от друга. По представлениям Л.М.Парфенова (1984), на северо-востоке России пассивные и активные континентальные окраины с островными дугами существовали начиная с рифея. Позднее в этом регионе Евразии происходила длительная кратонизация, которая завершилась лишь в позднем мезозое. Следует отметить, что эта группа геодинамических обстановок принадлежит Тихоокеанскому рудному поясу (см. рис. 1).Соотношение минералообразующих системи геодинамических обстановок показано в табл. 1.

К геодинамическим обстановкам западной части АЗРФв докембрийских щитах и на их периферии относятся:

1. Континентальные рифты, крупные изверженные провинции. Именно в этой обстановке формируются сульфидный Ni-Cu, Ni-Cu-Co и Ni-Cu-PGE, хромититовый, оксидный Fe-Ti-V с магнетитом минеральные типы месторождений Норильского рудного района и Карело-Кольского региона.

2. С обстановкой внутриплитного щелочно-гранитоидного магматизма связаны кимберлитовый и лампроитовый алмазоносный, апатит-магнетит-РЗЭ-редкометалльный карбонатитовый, апатит-нефелиновый РЗЭ-редкометалльный в расслоенных щелочных интрузиях минеральные типы крупных месторождений Балтийского и Анабарского докембрийских щитов.

3. В обстановках пассивной континентальной окраины, осадочных бассейнов и рифтогенных прогибах образовались стратиформные месторождения MVT-и SEDEX-типов, Cu-Co-Ag-песчаники и сланцы (Пай-Хой, Новая Земля, Полярный Урал), U-типа несогласия (Анабарский щит).

4. В зеленокаменных поясах Балтийского и Анабарского щитов формировались месторождения золота орогенного типа, Ni-Cu-PGE и колчеданно-полиметаллические, золотоносные конгломераты, редкометалльные пегматиты и железистые кварциты.

Геодинамические обстановки Тихоокеанского рудного пояса представлены:

1. Островодужными террейнамии окраинно-континентальными вулканическими поясами, зонами постоорогенной тектоно-магматической активизации. В этих обстановках формируются месторождения Cu-Mo-Au-, Cu-Mo- и Cu-Au-порфирового, M3KT,Au-Ag-, Ag-Zn-Pb- и Au-Cuэпитермального, Cu-Au- и Zn-Pb-Ag скарнового типов Чукотки.

Таблица 1. Соотношение	минералообразующих	системи геодинами	ческих обстановок.
Table 1. Correlati	on of mineral-forming sy	ystems and geodynan	nic settings.

Геодинамическая обстановка	Минералообразующая система	Минеральные типы месторождений
Зоны щелочного гранитоидного магматизма в кратонах	Щелочно-гранитодная	Кимберлитовый алмазоносный, апатит-нефелиновый РЗЭ-редкоме- талльный в расслоенных щелочных интрузиях (REE-P-U) медно-никеле- вый платиноносный (Ni-Cu-PGE).
Континентальные рифты, круп- ные изверженные провинции (LIP), срединно-океанические хребты	Мафит-ультрамафитовая орто- магматическая	Сульфидный Ni-Cu, Ni-Cu-Co и Ni- Cu-PGE, хромититовый, оксидный Fe-Ti-V с магнетитом
Активные окраины, аккреци- онно-коллизионные террейны	Порфировая эпитермальная	порфировый Си-Аи-Мо, эпитермаль- ный Аи-Аg, Ag-Zn-Рb и Аu-Сu, скар- новый Сu-Au и Zn-Pb-Ag,
Срединно-океанических хребтов (СОХ), островодужные структуры, рифтогенные прогибы	Подводная вулканогенная	медно-колчеданный (VHMS), колчеданно-полиметаллический
Пассивных континентальных окраин, включая рифтогенные прогибы	Осадочно-гидротермальная	Стратиформные MVT- и SEDEX-типы
Области орогенного и посторо- генного магматизма	Гранитоидная	Золото-кварцевый жильный, золото- сульфидно-кварцевый, МЗКТ, грейзе- новый Sn-W-F, пегматитовый Ta-Nb- Li-Be, порфировый Мо
Орогенеза	Орогенная	гидротермальный жильный Au, Cu, Zn-Pb-Ag с сульфидами
Области анорогенного гранито- идного магматизма	Железо-оксидная	Железо-оксидный медно- золоторудный (IOCG)

2. Срединно-океаническими хребтами (COX), островодужными поясами, рифтогенными прогибами с медно-колчеданными (VHMS) и колчеданно-полиметаллическими типами месторождений (Полярный Урал, Майницкий террейн, Северная Корякия).

3. Коллизионно-аккреционные террейны пассивной континентальной окраины, области орогенного и посторогенного магматизма. С этой обстановкой связаны: золото-кварцевый жильный, золото-сульфидно-кварцевый штокверковый, золото-сульфидный вкрапленный, грейзеновый Sn-W-F, Sn-сульфидный, Ta-Nb-Li-Be пегматитовый, Мо-порфировый, Мо-U гидротермальный, Au связанные с интрузивами гранитоидов, Zn-Pb-Ag-жильныйтипы месторождений. В коллизионных швах локализуются амагматичные Hg, M3KT,Au-Sb-Hg и Au-Sb месторождения (северо-восток Якутии, западная и центральная Чукотка).

4. Задуговые бассейны, области анорогенного гранитоидного магматизма, вмещающие крупные железо-оксидно-медно-золоторудные месторождения (IOCG-типа). Прогнозируются насеверовостоке Якутии и Чукотке.

Геофизическая модель литосферы и МЗКТ

В качестве примера оценки перспектив рудоносности рассмотрим результатысравнительного металлогенического анализа геодинамических обстановок формирования месторождений золота Карлинского типа (МЗКТ) на основе современных геофизических моделей литосферы Верхоянской, Невадийской и Южнокитайской металлогенических провинций.

МЗКТ представляет собой крупные метасоматические тела джаспероидов в карбонатных вмещающих породах, которые содержат субмикроскопическое тонкодисперсное золото во вкрапленном пирите или марказите. Месторождения встречаются в рудных узлах (кластерах), сосредоточенных вдоль достаточно протяженных трендов (разломов). Для МЗКТ характерны сходные гидротермальные изменения и рудные парагенезисы: растворение и окремнение карбоната, сульфидизация железа во вмещающих породах, формирование Au содержащего мышьяковистого пирита и марказита происходило в закрытой системе, а позднее, в открытой системе – отложение аурипигмента, реальгара и антимонита, минералов таллия (Волков, Сидоров, 2016).

За пределами Невады, вкрапленные месторождения Au в осадочных породах сосредоточены на юге Китая (рис. 2) и встречаются локально по всему миру, в частности, на Балканах. Хотя тектонические обстановки формирования этих месторождений отличаются от Невадийских, вкрапленные месторождения Au в осадочных породах Западно-Циньлинского пояса и области Диан-Цянь-Гуй южного Китая и месторождение Алшар в Козуфском районе Македонии наиболее близки к МЗКТ (Волков, Сидоров, 2016).В последнем отчете геологической службы США Карлинский и Китайский подтипы месторождений объединяются в рамках одной популяции (класса) – месторождений золота в осадочных толщах («sediment-hosted gold deposits»), которые характеризуются вкрапленным микронным невидимым золотом (Bergeretal, 2014).

По многим объектам в мире высказываются противоположные версии относительно того, Карлинского типа это месторождение или только похоже на него или оно относится к другому типу месторождений золота в осадочных породах. Так, к Карлинскому типу в России отнесены некото-



Рис. 2. Пространственное размещение районов МЗКТ в Тихоокеанском рудном поясе, по данным ГИС-анализа на карте плотности верхней мантии, проект CRUST 2.0 (Laskeetal, 2000).

1– границы Тихоокеанского рудного пояса; 2-6 – месторождения: 2 – Аи в терригенных толщах, 3 – Аи-Ад эпитермальные, 4 – Си-Мо-Аи-порфировые, 5 – Sn, 6 – редкометалльные; 7 – плотность верхней мантии (г/см³); 8 – рудные районы с МЗКТ.

Fig. 2. The spatial distribution of the Carlin type gold deposits (CTGD) areas in the Pacific ore belt, according to the GIS analysis on the map of the upper mantle density, Project CRUST 2.0 (Laskeetal, 2000):

1 - borders of the Pacific ore belt; 2-6 - ore deposits: 2 - Au in terrigenous strata, 3 - Au-Ag epithermal, 4 - Cu-Mo-Auporphyry, 5 - Sn, 6 - rare metals; 7 - the upper mantle density (g/cm³); 8 - CTGD ore areas.

рые месторождения Урала (Воронцовское и Светлинское), Верхнего Приамурья (Чагоянский рудный узел), Южной Якутии (Тас-Юрях) (Поспелов и др., 2002). Сходство перечисленных месторождений с месторождением Карлин обосновывалось преимущественно на минералого-геохимических характеристиках руд.

Детальные структурно-формационные, стратиграфические, литологические и минералогогеохимические исследования в 1996-1998 гг. на Селенняхском хребте (см. рис. 2) показали, что группа золоторудных проявлений Сакынджинского рудного района (Арбат, Гал-Хая и др.) сформировалась в такой же геодинамической обстановке, что и группа месторождений Карлинского тренда (Поспелов и др., 2002).

Для объяснения закономерностей размещения и условий формирования M3KT в докладе проанализированы современные геофизические исследования литосферы: поверхности Мохо, плотности и термального режима верхней мантии (Bassinetal, 2000; Boumanetal, 2015; Cammarano, Guerri, 2017; Sampietroetal, 2013). Новая модель GEMMA основана на базе данных о толщине земной коры по результатам сейсмических исследованийунаследована из модели CRUST2.0 (Laskeetal, 2000). Типы коры, определялись в зависимости от возраста фундамента или тектонических условий (Boumanetal, 2015) и для каждой ячейки сети даны глубина границы Мохо, скорость сжатия и скорость сдвига, а также плотность дана для 8 слоев: воды, льда, трехслойного осадочного чехла и верхней, средней и нижней кристаллической коры. Данные осадочных слоев, в основном, соответствуют модели (Boumanetal, 2015).

Результатам сравнительного анализа геодинамических обстановок формирования МЗКТ в штате Невада, Южном Китае и Северо-Востоке России. Региональные тектонические обстановки формирования МЗК приведены в таблице 2. Отметим, что вмещающие МЗКТ породы всех трех регионов в дорудный этап были деформированы, с образованием рудоконтро-лирующих структур, а рудные районы включают также осадочно-эксгаляционные, полиметаллические связанные с интрузиями, и свинцово-цинковые стратиформные месторождения миссиссипского типа. Вместе с тем, южно-китайские месторождения размещены в более кремнистых породах, тогда как руды в Неваде и Верхоянье - в более известковистых породах.

Таблица 2. Сра	внительная ха	арактеристи	ка геодинамич	еских обстановок
Î d	ормирования	¹ МЗКТ СШ.	А, России и КІ	HP.

	США	Россия	Россия Южны	
Параметры	Невада	Верхояно- Колымская область	Провинция Циньлин	Провинция Гуйчжоу
Возраст	Третичный	Верхнемезозойский	Юрско-меловой?	Меловой?
Геодинамическая обстановка	Континенталь- ная магматическая дуга, наложенное растяжение	Коллизионная магматическая дуга, посторогенное под- нятие и растяжение	Коллизионная магматическая дуга, посторогенное под- нятие и растяжение	Вне пределов магматической дуги. Постконтракцион- ный период релакса- ции (растяжения)
Земная кора	Приуроченность к крупным блокам повышенных зна- чений гравитаци- онного поля, к об- ластям менее мощ- ной земной коры	Приуроченность к крупным блокам пони- женных значений гравитационного поля, к областям наиболее мощной земной коры		На периферии круп- ных блоков повы- шенных значений гравитационного поля, к областям менее мощной земной коры
	Приуроченность к участкам коры с наи- меньшей толщиной слабометаморфизо- ванного осадочного слоя		На окраине участков коры увеличенной мощности слабометаморфизованного оса- дочного слоя	

Table 2. Comparative characteristics of geodynamic conditions of the Carlin type gold deposits formation in the USA, Russia, and China.

В региональном плане M3KT пространственно приурочены к крупным блокам пониженной плотности и массы (гравитационное поле), соответствующим областям наиболее мощной земной коры; невадийские и верхоянские месторождения приурочены к участкам коры с наименьшей толщиной слабометаморфизованного осадочного слоя, при этом такой закономерности в размещении китайских объектов не отмечается; невадийские и верхоянские месторождения пространственно контролируются относительно менее плотными и более нагретыми участками верхней мантии. Последнее не относится к китайским объектам, размещающимся на границе «прогретой» и «остывшей» области верхней мантии (табл. 2).



Рис. 3. Карбонатные формации, рифовые постройки, гранитоидные и диоритовые интрузивные образования Верхоянской провинции и позиция месторождений различных рудноформационных типов (с использованием материалов (Баранов, 2007; Константиновский, 2009; Кутыгин, 2018).

1-3 – формации: 1 – терригенно-карбонатная, 2 – карбонатная, 3 – гранитоиды; 4 – внешний и 5 – внутренний шельф; 6 – ось рифовых построек; 7-25 – рудные формации: 7 – Аи-кварцевая жильная, 8 – Аи-сульфиднокварцевая, 9 – Аи-Ад эпитермальная, 10 – Аu-Sb, 11 – Ад-полиметаллическая, 12-13 – Си-колчеданная в вулканогенных (12) и осадочных (13) породах, 14 – Си песчаников, 15 – колчеданно-полиметаллическая в терригенных породах, 16 – Pb-Zn в вулканогенных породах, 17 – Pb-Zn стратиформная в карбонатных породах, 18 – кварц-антимонитовая, 19 – Sb-Hg эпитермальная, 20 – кварц-диккитовая эпитермальная, 21 – Hg аргиллизитовая, 22 – W-Mo скарновая, 23 – W-Mo грейзеновая, 24 – касситерит-силикатная, 25 – M3KT; масштабность месторождений: 26 – крупные, 27 – средние и мелкие, 28 – рудопроявления; 29 – арктическая зона РФ; 30 – перспективные на открытие M3KT рудные районы.

Fig. 3. Carbonate formations, reef structures, granitoid and diorite intrusives in the Verkhoyansk province and the position of deposits of various ore-formation types (using materials from [29-31]):1-3 – geological formations: 1 –terrigenous-carbonate, 2 – carbonate, 3 – granitoids; 4 – external shelf, 5 – internal shelf; 6 – axis of reef buildings; 7-25 – ore formations: 7 – Au-quartz vein, 8 – Au-sulphide-quartz, 9 – Au-Ag epithermal, 10 – Au-Sb, 11 – Agpolymetallic, 12-13 – Cu-pyrite in volcanogenic (12) and sedimentary (13) rocks, 14 – Cu sandstones, 15 – pyritepolymetallic in terrigenous rocks, 16 – Pb-Zn in volcanic rocks, 17 – Pb-Zn stratiform in carbonate rocks, 18 – quartz-antimonite, 19 – Sb-Hg epithermal, 20 – quartz-dicquit epithermal, 21 – Hg mudstone, 22 – skarn W-Mo, 23 – greisen W-Mo, 24 – cassiterite-silicate, 25 – CTOD; scale of deposits: 26 – large, 27 – medium and small; 28 – occurrences; 29 – the Arctic zone of the Russian Federation; 30 – ore areas promising for the discovery of CTOD.

Выполненный анализ геофизических моделей и геодинамических обстановок позволяет прогнозировать новые рудные районы с МЗКТ в Черско-Полоусненском покровно-складчатом поясе (Колымской петле) (рис. 3). Здесь силурийские и девонские рифовые системы закартированы в составе отложений карбонатных платформ (Баранов, 2007). Нами выделяются Яно-Индигирский, Момский, Омулевский, Приколымский и Нижне-Колымский сегменты (потенциальные рудные районы) Верхоянской провинции. Яно-Индигирский сегмент Черско-Полоусненского пояса включает Сакынджинский рудный район (рис. 3). Перечисленные выше потенциальные рудные районы, за исключением Момского по геофизическим и геологическим данным обладают большим сходством с Сакынджинским районом.

Заключение

В статье рассмотрены результаты изучения методами ГИС-анализа соотношения металлогении с геодинамическими обстановками в Арктической зоне Российской Федерации (АЗРФ). В основу исследований положена обновленная база данных по Арктике. По данным ГИС-анализа, в выступах докембрийского фундамента, террейнах пассивной и активной континентальных окраин размещено практически равное количество объектов (30 %), а в коллизионной обстановке – 9 % общего количества.

Показано, что в результате анализа геофизических моделей земной коры выявлено сходство геодинамических обстановок формирования невадийских и сакынджинских МЗКТ, что подтверждает высокие перспективы открытия крупных месторождений в этом арктическом районе Якутии. Новые рудные районы с МЗКТ прогнозируются на всем протяжении Черско-Полоусненского покровно-складчатого пояса (Колымской петли). Приведенные в статье материалы показывают высокие перспективы открытия на Северо-Востоке России новой металлогенической провинции месторождений золота Карлинского типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-05-70001) «Изучение геологических и геодинамических обстановок формирования крупных месторождений стратегических металлов Арктической зоны России: выводы для прогнозирования и поисков новых месторождений».

Литература

- 1. Баранов В.В. Рифовые системы в силуре и раннем девоне Северо-Востока Азии // Отечественная геология. 2007. № 5. С. 43–50.
- 2. Волков А.В. Сидоров А.А. Геолого-генетическая модель месторождений золота Карлинского типа // Литосфера. 2016. № 6. С. 145–165.
- 3. Константиновский А.А. Осадочные формации Верхоянского пояса и обстановки их накопления // Литология и полезные ископаемые. 2009. № 1. С. 65–86.
- 4. Кутыгин Р.В. Основные черты стратиграфии и палеогеографии нижнедулгалах-ского регионального подъяруса пермской системы Якутии // Природные ресурсы Арктики и субарктики. 2018. Т.25. № 3. С. 5–21.
- 5. Парфенов Л.М. Континентальные окраины и островные дуги мезозоид северо-востока Азии. Новосибирск: Наука/ 1984. 192 с.
- 6. Поспелов И.И., Буянкин А.Г., Краснов А.Н. Геодинамические условия формирования и перспективы поисков золоторудных месторождений типа Карлин в северо-восточной Якутии // Вестник Госкомгеологии РС(Я). 2002. № 2. С. 14–18.
- 7. Bassin C., Laske G., Masters G. The Current Limits of Resolution for Surface Wave Tomography in North America // EOS Trans. AGU. 2000. V. 81. № 48. Fall Meet. Suppl., Abstract F897 (http://mahi.ucsd.edu/Gabi/ rem.html).
- Berger V.I., Mosier D.L., Bliss J.D., Moring B.C. Sediment-Hosted Gold Deposits of the World-Database and Grade and Tonnage Models. Open-File Report 2014-1074, June 2014, Virginia, Reston: U.S. Geological Survey. 2014. 46 p.
- 9. Bouman J. Ebbing J., Meekes S. et al. GOCE gravity gradient data for lithospheric model-ing. Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinform, 2015. V. 35. P. 16–30.
- 10. Cammarano F., Guerri M. Global thermal models of the lithosphere // Geophys. J. Int. 2017. V. 210. P. 56–72.
- 11. Laske G., Masters G., Reif C. CRUST 2.0: A New Global Crustal Model at 2 4 2 Degrees. 2000. http://igppweb.ucsd.edu/~gabi/rem.html
- 12. Sampietro D., Reguzzoni M., Negretti N. The GEMMA crustal model: First validation and data distribution. ESASP. 2013. 722 p.

Концентрации изотопов гелия в глубинных поровых водах, измеренные минералами кернов сверхглубокой скважины СГ-3

Ганнибал М.А.¹, Колобов В.В.², Барри П.Х.³, Тюн Р.Л.⁴, Тараканов С.В.⁵, Добродеев А.С.¹, Толстихин И.Н.¹

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия, igor.tolstikhin@gmail.com

² Центр физико-технических проблем энергетики Севера КНЦ РАН, Апатиты, Россия

³ Вудс-Холский Океанографический институт, Вудс-Хол, США

⁴ Оксфордский университет, Оксфорд, Великобритания

⁵ Лаборатория свойств стекла, Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Изотопы Не используются для определения времени изоляции подземных вод от контакта с атмосферой («возраста вод»), что необходимо для решения фундаментальных и прикладных задач гидрологии, таких как выбор мест захоронения токсичных и радиоактивных отходов. Концентрации Не обычно измеряются непосредственно в пробах подземных вод, которые, однако, не всегда могут быть отобраны. В таких случаях было предложено использовать равновесие парциальных давлений гелия, $P_{\mu_{a}}$, в поровых водах и в доступных для гелия объемах в минералах (далее ДГО, например, флюидные включения в кварце). В этой работе P_{не} определялось в ДГО зерен кварца, отобранных из кернов Кольской сверхглубокой скважины СГ-3 на глубинах около 10 км. Для этого выполнялись эксперименты по извлечению / насыщению зерен гелием при температурах 350 °С. Оказалось, что ДГО уменьшался в ходе экспериментов (вероятно – вследствие декрипитации включений при нагреве образцов), что приводит к завышенным значениям P_{не}. Для устранения этого эффекта была предложена методика, позволяющая: использовать только стабильные, сохранные в ходе лабораторных экспериментов ДГО; получить корректные значения $P_{He} \cong 1.5$ атм на глубинах 10 км и оценить концентрацию Не в подземных водах вблизи СГ-3, ≅ 1.3 × 10⁻⁶ моль (см³ H₂O)⁻¹. Время пребывания атомов Не в системе вода – порода оказалось близким к возрасту регионального метаморфизма (1700 млн. лет). Отношения ³He / ⁴He в образцах кварца СГ-3 (и в поровых водах) близки к 3 × 10⁻⁸, типичным для радиогенного He, образованного в глубинных архейских породах СГ-3.

Ключевые слова: изотопы гелия, концентрация, подземные воды, кристаллический фундамент, возраст воды.

Concentrations of He isotopes in deep groundwaters as measured by quartz grains from cores opened by the Kola Superdeep Borehole

Gannibal M.A.¹, Kolobov V.V.², Barry P.H.³, Tyne R.L.⁴, Tarakanov S.V.⁵, Dobrodeev A.S.¹ Tolstikhin I.N.¹,

¹ Geological Institute KSC RAS, Apatity, Russia, igor.tolstikhin@gmail.com

² Center of physical – technical problems of Northern energetic, KSC RAS, Apatity, Russia

³ Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, USA

⁴ University of Oxford, Oxford, UK

⁵ The Laboratory of Glass Properties, St. Petersburg, Russia

Abstract. Helium isotopes are widely used tracers of water movements and residence times, having important implications for fundamental and applied problems of hydrology, such as radioactive waste disposal. Helium concentrations are generally measured directly in water samples; however, this is not always possible. In these cases, it was proposed to use the equilibrium of the He partial pressure (P_{He}) in pore waters and in He accessible volumes (hereafter HAV, *e.g.*, fluid inclusions in a mineral, quartz in this study). The He partial pressure was measured in HAVs of quartz grains collected from deep cores (about 10 km) from the Kola Super Deep Borehole (KSDB). To do this, the isothermal extraction / saturation experiments at 350 °C were applied. A large fraction of He was released from these samples during the first interval of isothermal heating, indicating a destruction of the unstable HAVs, likely due to decrepitation of fluid inclusions. We present a new approach to calculate He partial pressures using only the He fraction released from the stable HAVs. This approach gives a He partial pressure p_{He} of $\cong 1.5$ atm at depths of ~ 10 km and a He concentration in the deep pore waters nearby the KSDB, $\cong 1.3 \times 10^{-6}$ mol (cc H₂O)⁻¹, indicating a long residence time of He atoms in a deep rock – water system, close to the age of the regional metamorphism ($\cong 1700$ Ma). The ³He/⁴He in the deep KSDB quartz samples (and in the pore waters) are ~ 3 × 10⁻⁸, typical of radiogenic He generated in 10 km deep Archean rocks of the KSDB.

Keywords: Helium, isotopes, pressure, concentration, deep groundwater, crystalline basement, residence time.

Введение

Lehmann et al. (2003) впервые использовали зерна кварца, отобранные из осадочных пород (песчаников) для определения концентраций Не в подземных водах Северной Швейцарии. Впоследствии такой подход (в дальнейшем Метод Равновесных Давлений, МРД) был развит в работах Tolstikhin et al. (2005, 2011, 2018), Gannibal and Tolstikhin (2013), Smith et al. (2013). Парциальное давление He, P_{He} , в системе минерал – поровая вода определялось согласно уравнению (1)

$$P_{He} = P_{HAC} N_{He} T_{He} / N_{HAC} T_{HAC}, \qquad (1)$$

где P, N, T – давление, количество Не и температура, а индексы Не и НАС относятся к исходным образцам и к образцам, насыщенным гелием (см.следующий раздел). Работы упомянутых выше авторов позволили определить два важных требования к кварцевым зернам, используемым в МРД. (1) ДГО должны отражать «современную» концентрацию Не в поровой воде: следовательно, равновесие парциальных давлений P_{He} в поровых водах и в ДГО зерен кварца должно устанавливаться в течение короткого временного интервала (намного меньшего, чем возраст зерен), (2) ДГО должны быть стабильными и не изменяться в ходе экспериментов по экстракции / насыщению гелием используемых образцов.

Зерна кварца, отобранные из осадочных пород Северной Швейцарии, отвечают таким требованиям (Tolstikhin et al., 2011, 2018; Gannibal and Tolstikhin, 2013): образцы содержали захваченный из поровых вод Не; время уравновешивания давлений Не оказалось коротким, ~10 000 лет, значительно меньшим возраста пород (285 млн. лет); повторные эксперименты по экстракции / насыщению одного и того же образца не влияли на характер выделения и количество Не, следовательно образцы имели стабильные ДГО. Также было показано, что концентрации Не, полученные МРД, неотличимы от непосредственно измеренных в пробах подземных вод (Tolstikhin et al., 2018).

Образцы кварца из керна Кольской сверхглубокой скважины СГ-3

СГ-3 была пробурена в докембрийской коре северного Балтийского щита до глубин 12 260 м. Скважина пересекает осадочно-вулканогенный комплекс палеопротерозойской Печенгской рифтовой структуры на глубине 6 842 м и проникает в архейские породы фундамента, сложенного метавулканическими породами дацитового состава и мета-осадочными гнейсами. Возраст кристаллизации цирконов архейских пород на забое скважины составляет 2830 ± 10 млн. лет (Чупин и др., 2009). В палеопротерозое (2.1-1.7 млрд. лет) породы СГ-3 были метаморфированы в условиях амфиболитовой, эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фации. Использованные в этой работе образцы кварца отобраны из кварцевой жилы и пегматита, встреченных в тектонизированных сегментах разреза СГ-3 с глубин 9860,8 и 11352,2 (далее номера образцов показаны как глубина отбора с корот-ким названием минерала, кварц в этом исследовании). Зерна кварца содержали многочисленные флюидные включения (потенциальные ДГО).

Эксперименты по экстракции / импрегнации гелия

Чтобы определить парциальное давление Не в ДГО (уравнение 1), исключив при этом неодность образцов, одни и те же зерна кварца последовательно подвергали следующим экспериментам:

(1) Извлечение Не изотермическим нагревом «исходного» (ненасыщенного) образца.

(2) Насыщение того же образца Не.

(3) Извлечение Не изотермическим нагревом насыщенного образца.

Образцы насыщали Не в тигле из нержавеющей стали при давлении Не $P_{HAC} = 31$ атм и температуре $T_{HAC} = 290$ °C в течение 1008 часов, что обеспечивало полное насыщение. Извлечение из ненасыщенных и насыщенных образцов проводили изотермическим нагревом в тигле из нержавеющей стали, нагреваемом внешней печью до температуры 350 °C (значительно ниже температуры α - β перехода, 573 °C). Количество выделившегося Не измеряли с помощью масс-спектрометра MI1201 (Gannibal and Tolstikhin, 2013). Для контроля подвижности Не и обеспечения правильного выбора образца Не экстрагировался из зерен кварца при линейном повышении их температуры (1520 °C в час) с одновременной регистрацией потока Не масс-спектрометром в динамическом режиме.

Время нахождения атомов Не в ДГО образцов кварца

Для определения времени пребывания Не в зернах кварца, τ , потоки Не из образцов, $d_t M$, наблюдаемые при изотермическом и линейном нагреве зерен, аппроксимировались диффузионной моделью, которая связывает поток из сферического зерна (радиус которого принимался равным $r = 10^{-3}$ м) с коэффициентом диффузии *D*, и количеством Не в зерне *M* (при $t = 0, M = M_0$):

$$dM = -3D M / r^2 \tag{2}$$

Время пребывания атомов Не в зерне определяется соотношением $\tau = r^2 / 3D$ в уравнении (2). Уравнение Аррениуса позволяет связать коэффициент диффузии *D* с температурой зерна $T, D = D_0 \exp(-E/RT)$ где R – универсальная газовая постоянная [R = 8.31 Дж моль⁻¹, K^{-1}]; D_0 – частотный фактор [M^2 с⁻¹], E – энергия активации [Дж моль⁻¹]. Параметры D_0 и E изменялись с целью получения значений, обеспечивающих наилучшее соответствие рассчитанных (из уравнения 2) и наблюдаемых в экспериментах по экстракции Не потоков. Для температуры $T_{He} = 200 \,^{\circ}$ С (измеренной в стволе СГ-3 на глубине 10 км) получено весьма короткое время пребывания Не в кварцевых зернах $\tau_{200\,^{\circ}C} \approx 15$ лет: зерна кварца действительно удовлетворяют требованию (1) в разделе «Введение», независимо от всех неопределенностей, связанных с неточным знанием использованных для расчетов параметров (например, размера и формы диффузионных областей).

Нестабильные ДГО в образцах кварца из СГ-3

Эксперименты по изотермической экстракции Не из природных образцов показали, что большая фракция Не (Φ_1 , 0.66 до 0.76, см. таблицу) выделяется в ходе первого интервала нагрева длительностью 1 час, а в опытах с насыщенными образцами в первом временном интервале выделяется менее 50 %. Наиболее простое объяснение этим результатам, – декрипитация некоторых нестабильных флюидных включений при нагреве зерен. Можно показать, что временная шкала нагрева (и декрипитации) весьма коротка. Время прогрева τ сферического зерна диаметром δ определяется отношением

$$\tau = \delta^2 / a_r = \delta^2 / (\lambda / \rho c)$$
(3)

где a_T – коэффициент температуропроводности зерна [m² / s], равный отношению коэффициента теплопроводности λ к плотности ρ и удельной теплоемкости c. Подставляя в (3) численные значения параметров, характерных для силикатной породы: $\lambda = 2$ W/(m K), $\rho = 3 \times 10^3$ кг / m³, c = 800 J /(кг K), получим время нагрева образца ~1 секунды. Поэтому только стабильные ДГО_{СТ} сохранились в образце после первого этапа нагревания и участвовали в: (а) последующих этапах нагревания ненасыщенного (исходного) образца; (б) насыщении этого образца Не и (в) экстракция Не из насыщенного образца. Это объясняет, почему для насыщенных Не образцов СГ-3 наблюдались относительно низкие значения $\Phi_I^* < \Phi_I$.

Парциально давления Не, Р_{не}, в стабильных ДГО зерен кварца СГ-3

Для определения Р_{не} предположим, что справедливо отношение

$$He_{1CT} / He_{2+} = He_{1}^{*} / He_{2+}^{*},$$
 (4)

где $\text{He}_{1,\text{CT}}$ – количество He, выделившегося из стабильных ДГО_{CT} ненасыщенного образца во время первого интервала нагрева, He_{2^+} то же, – во время второго и последующих интервалов, He_1^* и $\text{He}_{2^+}^*$ – те же параметры для насыщенного образца. Такое предположение поддерживается данными, полученными для Швейцарских образцов (см. Введение), которые содержали только ДГО_{CT}. $\text{He}_{1,\text{CT}}$ можно выразить через представленные в таблице параметры, $\text{He}_{1,\text{CT}} = \text{He}_{\Sigma} \times (1 - \Phi) \times \Phi^* / (1 - \Phi^*)$; тогда полное количество He из ДГО_{CT} определяется равенством (5)

$$N_{He} \equiv \text{He}_{\Sigma,CT} = \text{He}_{\Sigma} \times (1 - \Phi) \times \{1 + [\Phi^* / (1 - \Phi^*)]\} = 2,36 \times 10^{-9} \text{ моль } \Gamma^{-1},$$
(5)

Численное значение в (5) приведено для данных образца 9860.8-кв (таблица), а парциальное давление в ДГО_{ст} этого образца, найденное из уравнения (1), $P_{He} = 1.68$ атм. В дальнейшем будет использоваться среднее значение $P_{He} \cong 1.5$ атм (таблица); содержания Не в природных и насыщенных образцах приведены в таблице; другие параметры, входящие в уравнение (1): $T_{He} = 473$ K, $P_{HAC} = 31$ atm, $T_{HAC} = 570$ K.

Таблица 1. Измеренные концентрации, парциальные давления и изотопные отношения в ДГО зерен кварца (образцы 9860-кв и 11352-кв), отобранных из кернов СГ-3.

Table 1. Measured concentrations, partial pressures, and isotope ratios in quartz grains with the effective internal volume of the sample for helium (samples 9860-quartz and 11352-quartz) sampled from the SG-3 drill samples.

Глубина отбора, м	<u>Природный</u> Насыщенный	Содержание ⁴ Не, моль г ⁻¹	Φ	$P_{_{He}}$ atm	$^{3}\text{He}/^{4}\text{He} \times 10^{-8}$
9860.8	природный	5.41 ×10 ⁻⁹	0.76		5.39
там же	насыщенный	3.67× 10 ⁻⁸	0.46	1.68	
11352.2	природный	1.26×10^{-9}	0.66		2.95
там же	насыщенный	1.32×10^{-8}	0.26	1.16	
там же	насыщенный	1.06×10^{-8}	0.24	1.41	

Примечание. Фракции $\Phi \equiv \text{He}_1/\text{He}_{\Sigma}$ – для ненасыщенного и $\Phi^* \equiv \text{He}_1^*/\text{He}_{\Sigma}^*$ – для насыщенного образца; в числителе – Не выделившийся во время 1-го интервала прогрева, в знаменателе – полное содержание Не (таблица).

Растворимость Не в подземных водах при РТ условиях на глубинах 10 км

Экспериментальные данные о растворимости Не в воде при литостатическом давлении на глубине 10 км, $P \cong 3000$ атм, и температуре 200 °C отсутствуют и используются расчетные значения коэффициента Генри К_{не} [кг атм моль⁻¹], зависящие от температуры и солености (Smith and Kennedy, 1983; Fernández-Prini et al., 2003):

$$K_{\text{He}} = 174.6 \times \text{Kh} \times \exp(\text{S} \text{ кг атм моль}^{-1} \text{K}_{\text{s}}),$$
 (6)

где Kh – коэффициент Генри без учета солености, S – соленость и K_s – коэффициент Генри для коррекции солености. Численные значения параметров рассмотрены в работе Gannibal et al. (2020). В зависимости от принятых значений солености, – наиболее плохо определенного параметра, – значения K_{He} варьировали в пределах 800 < K_{He} < 2100; в дальнейшем использовано среднее значение 1450 кг атм моль⁻¹, пересчитанное в размерности коэффициента Бунзена $\beta_{He} = 1 / 1000 K_{He} \approx 8.5 \times 10^{-7}$ моль см⁻³ H₂O атм⁻¹.

Концентрации Не и отношения ³Не/⁴Не в водах в разрезе скважины СГ-3

Концентрации Не в глубинных поровых водах определяются как произведение $He_{IIB} = \beta_{He} \times P_{He} \cong 1.3 \times 10^{-6}$ моль см⁻³ H₂O. Это значение является одним из самых высоких для природных вод земной коры. Такое количество радиогенного Не могло возникнуть в гнейсах, мигрировать из пород в поровые воды и накопиться в них за время равное возрасту метаморфизма (Gannibal et al., 2020). Представление о локальных источниках Не поддерживается данными об его изотопном составе. Из изложенного выше следует, что отношения ${}^{3}He/{}^{4}He = (3.1 \pm 1.5) \times 10^{-8}$ (среднее значение для 10 образцов), измеренные в образцах кварца, являются репрезентативными для поровых вод на глубинах $\cong 10$ км вблизи СГ-3. Породы на этих глубинах содержат Не с весьма близким значением ${}^{3}He/{}^{4}He = (3.5 \pm 1.5) \times 10^{-8}$ (среднее для 22 образцов). Анализ U-Th-He системы говорит о том, что в некоторых породах (гнейсах) возникает достаточно много радиогенного Не, который мигрирует в поровые воды и далее в ДГО кварца и, вероятно, некоторых других минералов.

Работа была поддержана грантом РФФИ 18-05-7004 «Ресурсы Арктики».

Литература

- Gannibal M., Tolstikhin I., 2013. Sandstone minerals as indicators of He residence time in a rock groundwater system. In: Razerouni, A. M. (Ed.), Sandstone: geochemistry, uses, and environmental impact. Nova Publishers, New York, P. 1–37.
- 2. Chupin V. et al. Magmatic inclusions in zircons from Archean «grey gneiss» from the Kola Super Deep Borehole as indicator of genesis and age of the protolithes // In: Isotopic systems and time of the geological processes. 2009. Proceedings of the IV Russian Conference on Isotope Geochronology. Saint Petersburg, IGGD RAN, P. 266–268.
- 3. Fernández-Prini R. et al. Henry 's constants and vapor –liquid distribution constants for gaseous solutes in H₂O and D₂O at high temperatures // Journal of Phys. and Chem. Ref. Data. 2003. V. 32. P. 903–916.
- 4. Lehmann B. et al. Helium in solubility equilibrium with quartz and porefluids in rocks A new approach in hydrology // Geophys. Res. Lett. 2003. V. 30. P. 1128–1132.
- 5. Smith S.P., Kennedy B.M. The solubility of noble gases in water and in NaCl brine // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. V. 47. P. 503–515.
- 6. Smith S. et al. Testing He equilibrium between quartz and pore water as a method to determine pore water He concentrations // Appl. Geochem. 2013. V. 35. P. 187–195.
- Tolstikhin I. et al. Helium transfer from water into quartz crystals: A new approach for porewater dating // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. V. 238 P. 31–41.
- Tolstikhin I., Waber H.N., Kamensky I., Loosli H.H., Skiba V., Gannibal, M. Production, redistribution and loss of helium and argon isotopes in a thick sedimentary aquitard-aquifer system (Molasse Basin, Switzerland). Chem. Geol. 2011. V. 286. P. 48–58.
- 9. Tolstikhin I., Tarakanov S., Gannibal M. Helium diffusivity and fluxes from a sedimentary basin (Permo-Carboniferous trough, Northern Switzerland). Chem. Geol. 2018. V. 486. P. 40–49.

Результаты U-Pb датирования цирконов из риолитов Совдозерского домена Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса Карельского кратона

Гоголев М.А., Чаженгина С.Ю., Рыбникова З.П., Назарова Т.Н., Светов С.А.

Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, mag-333@mail.ru

Аннотация. Выполнено U-Pb датирование цирконов из дайки кислого состава, секущей мезоархейский базальтовый комплекс Совдозерского домена Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса Карельского кратона. Получены следующие результаты: по семи зернам циркона (соотношение Th/U 0.7-0.8) установлен возраст формирования дайки риолитов равный 2966±10 млн. лет, который может рассматриваться как верхнее временное ограничении для базальтов Совдозерского домена. Таким образом, полученные значения существенно удревнили общепринятый интервал коматиит-базальтового вулканизма в Ведлозерско-Сегозерском зеленокаменном поясе. По другим четырем зернам циркона, претерпевшим частичную перекристаллизацию, которая выражена в виде лоскутной зональности, наличии вторичных минералов во включениях в цирконе и низком уровне Th/U (0.1-0.2) получены значения возрастов от 2830 до 2430 млн. лет, которые отражают вероятное время воздействия на домен сдвиговых деформаций и флюидную проработку пород.

Ключевые слова: риолиты, геохимия, U-Pb датирование, циркон, зеленокаменный пояс.

U-Pb dating of zircons from rhyolites in the Sovdozero domain, Vedlosero-Segosero greenstone belt, Karelian craton

Gogolev M.A., Chazhengina S.Y., Rybnikova Z.P., Nazarova T.N., Svetov S.A.

Institute of Geology, Karelian Research Centre, RAS, mag-333@mail.rul

Abstract. This paper reports U–Pb dating of zircons from felsic dyke, which is intrusive into basalt series of the Sovdozero domain, Vedlosero-Segosero greenstone belt, Karelian craton. The seven zircons with the Th/U ratio of 0.7-0.8 give the age of 2966 ± 10 Ma, which is supposed to indicate the upper intercept age of basalts from the Sovdozero domain. Therefore, the obtained results demonstrate that the formation of komatiite-basalt rocks in the Vedlosero-Segosero greenstone belt occurred earlier compared with the data reported in the previous studies. Four zircons with the signs of recrystallization marked by patchy zoning and inclusions of secondary minerals along with the low values of Th/U ratio ca. 0.1-0.2 give the lower age varying from 2830 to 2430 Ma and corresponding to the later tectonic deformation and fluid transformation of the rocks.

Key words: rhyolites, geochemistry, U-Pb dating, zircon, greenstone belt.

Введение

Геохронологическое изучение коматиит-базальтовых ассоциаций докембрия является не тривиальной задачей. Это связано как с отсутствием в породах минералов –геохронометров, так и существенной метаморфической проработкой вулканитов, вызывающей полную потерю первичного минерального парагенеза, что затрудняет использование Sm-Nd метода исследований. На протяжении многих лет основными объектами для U-Pb датирования (по цирконам) мафитовых ассоциаций являются секущие комплекс кислые дайки и внутриформационные терригенные осадки.

В данной работе показаны результаты геохронологического изучения цирконов из дайки риолитового состава, секущей базальтовый разрез Совдозерского домена. Важность данного объекта для геохронологического изучения определяется хорошей сохранностью, разнообразием мезоархейского коматиит-базальтового комплекса в домене, а также наличием лишь оценочных данных по времени его формирования (Svetov et al., 2001).

Геологическое положение и петрографическая характеристика риолитов

Совдозерский домен расположен в северо-западной части Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса и приурочен к системе озер Совдозеро-Хейзьярви (рис. 1). Протяженность домена составляет 20 км в меридиональном направлении. Мезоархейские породные ассоциации Совдозерского домена подразделяют на две толщи: сложенную ультраосновными-основными вулканитами и осадочную, сформированную углеродсодержащими филлитами, железистыми кварцитами, туфами и туффитами дацитов, песчаниками (Чернов и др., 1970). Породный комплекс с востока ограничен гранитогнейсами, плагиогнейсогранитами, плагиомикроклиновыми и микроклиновыми гранитами, а с запада толщей ятулийских образований (Светов, 2005).

Коматиит-базальтовая ассоциация в Совдозерском домене представлена нижней пачкой базальтов мощностью около 300 м и верхней толщей коматиитов мощностью 600 м. Контакты между пачками тектонические, а сам разрез имеет слайдерный характер (Светов, 2005). Интрузивные комплексы структуры представлены маломощными дайками дацит-риолитового состава, высокомагнезиальными габброидами и телами ультрамафитов.

В основании разреза базальты представлены подушечными, массивными, иногда миндалекаменными лавовыми потоками с редкими прослоями туфового материала. В разрезе доминируют подушечные лавы с характерным дифференцированным строением подушек: наличием централь-



Рис. 1. План геологического строения Совдозерской структуры и строение детального участка – Мыс 500 (Рыбникова З.П., Гоголев М.А., Назарова Т.Н., с использованием материалов Чернова В.М. Желтой звездой показан участок отбора геохронологической пробы.

Fig. 1. Detailed scheme of the Mys 500 sampling area (Rybnikova Z.P., Gogolev M.A., Nazarova T.N., additionally using the data of Chernov V.M) with inset of schematic geological map of the Sovdozero domain. The yellow asterisk marks the geochronological sample location.

ных миндалин и/или вариолитовых линз и зон глобул в ядрах (Светов, 2005). Вблизи тектонических контактов с коматиитовой толщей породы сильно рассланцеваны, превращены в актинолиттремолитовые сланцы.

Дайки риолитового состава, мощностью до 5 м, секущие базальтовую толщу, выявлены в районе участка Мыс «500» и автодороги A132, но, при этом, не обнаружены в коматиитовом комплексе структуры (Мыс Мустаниеми). Мыс «500» (рис. 1) был выбран как основной участок работ для геохронологического изучения дайки риолитового состава (рис. 1, проба 500-4).

Результаты U-Pb датирования риолитов

Изученная дайка на участке Мыс «500» имеет мощность от 4 до 4.5 м, субвертикальное залегание, сечет лавовый поток миндалекаменных базальтов (рис. 1, проба 500-4) и характеризуется массивной текстурой и микрозернистой структурой. В западном контакте непосредственно рассекает лавовый поток базальтов и имеет тонкую зону закалки. В восточном контакте дайка контактирует через зону рассланцевания с телом высокомагнезиальных габброидов, которые рассматриваются как комагматичные базальтам. В ядерной части дайковогого тела установлены ксенолиты базальтового состава.



Рис. 2. Микрофотографии цирконов из дайки риолитов Совдозерского домена в отраженных электронах: а) шлиф, **Zr** – **циркон, Mus** – **мусковит, Fsp** – **калиевый полевой шпат, Olg** – **олигоклаз; б, в, г) шайба по**сле съемки на ионном микрозонде SHRIMP-II (стрелками показан центр анализируемого участка зерна).

Fig. 2. BSE-images of zircons from rhyolite dykes in the Sovdozero domain a) rock thin section, Zr - zircon, Mus – muscovite, Fsp – potassium feldspar, Ort – oligoclase; δ , B, r); zircons subjected to the SHRIMP analysis (arrows mark the center of the grain studied area).



Рис. 3. Диаграмма с конкордией для цирконов из дайки риолитов Совдозерского домена и их микрофотографии в катодолюминесценции. Кружками отмечены анализируемые участки и показан ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb возраст данного участка.

Fig. 3. Concordia diagram and CL images for zircons from rhyolites of the Sovdozero domain. The circles mark the studied areas with their ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb ages.

В минеральном плане дайка выполнена кварцем, олигоклазом (An₁₅₋₂₀) и мусковитом. По плагиоклазу развивается биотит и эпидот, а по мусковиту калиевый полевой шпат. Акцессорные и рудные минералы представлены апатитом, сфеном, цирконом, рутилом, галенитом и баритом. В аналитическом центре Института геологии КарНЦ РАН с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA II LSH (Tescan) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 (Oxford instruments) были детально изучены зерна цирконов в породе, которые по морфологии могут быть разделены на две группы. Первая группа представлена однофазными, незональными (без ядер) зернами призматического габитуса размером до 40 мкм (рис. 2, а и б), которые находятся в кварцплагиоклаз-мусковитовом матриксе. Вторая группа представлена зернами циркона неправильной или овальной формы размером до 50 мкм, имеющих лоскутную зональность (рис. 2 в, г), которая, вероятнее всего, маркирует частичную перекристаллизацию зерен (Corfu et al., 2003). Данный вид цирконов встречается в кварц– плагиоклаз–мусковитовом матриксе, а их более мелкие разновидности (до 10 мкм) нередко находятся в виде включений в эпидоте.

Для U-Pb геохронологического изучения дайки из ее центральной части была отобрана проба массой 3 кг, из которой была выделена монофракция циркона. В результате выделения было получено около 100 зерен цирконов, из которых были отобраны наиболее представительные 30 зерен размером 50-100 мкм и проведено их изучение методами катодолюминесценции (КЛ) и сканирующей электронной микроскопией. В итоге 12 зерен цирконов были отобраны для определения их возраста на вторично-ионном микрозонде высокого разрешения (SHRIMP-II, ВСЕГЕИ).

По морфологии и особенностям состава из отобранной серии зерен к первой группе можно отнести около 15 агрегатов, в которых отсутствует выраженная зональность (рис. 2, б), но характерна внутрифазовая неоднородность, проявленная в виде единичных включений первичных магматических минералов, таких как мусковит, кварц и F-апатит. В КЛ излучении данные цирконы имеют полосчатые оболочки. Важной характеристикой является внутрикристаллическое распределение Th и U, потому что отношение Th/U>0.5 отражает его магматический генезис (Hoskin, Schaltegger, 2003). Так для данной группы Th/U равно 0.7-0.8. Возраст, полученный по данной фракции циркона, равен 2966 \pm 10 млн. лет (рис. 3).

Ко второй группе цирконов, для которой характерна лоскутная зональность, можно отнести также 15 зерен (рис. 2, в, г). Установлено, что химическая неоднородность, проявленная в возникновении лоскутной зональности, связана с тем, что светлые центральные зоны зерен содержат микропримесь Hf, а темные зоны – Na, Ca и Al. Кроме того, в этих цирконах выявлены включения вторичных и акцессорных минералов: калиевого полевого шпата, биотита, F-апатита, монацита, платиноидов, торита и эпидота (аскагенита?). В КЛ излучении эти зерна темные. Отношение Th/U для большинства цирконов данной группы составляет в среднем 0.1-0.2. Для них получен следующий геохронологический интервал: от 2830 до 2430 млн. лет (рис. 3), который, вероятно, отражает период тектонической реактивизации пород, время воздействия на домен сдвиговых сил, вызвавших локальную перекристаллизацию пород и минеральных индивидов. Такие процессы отмечены и в прочих доменах Водлозерского террейна. Так, для значительной части изученных цирконов из пород данного домена по данным (Арестова и др., 2017) свойственно развитие по трещинам в них лоскутной зональности, что в свою очередь приводит к омолаживанию зерен циркона, в которых произошла замена магматических на метаморфические характеристики.

Выводы

Изучение цирконов риолитовой дайки, секущей базальтовый комплекс Совдозерского домена Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса Карельского кратона, позволило оценить возраст ее кристаллизации, а также интервал проявления метаморфизма в Совдозерском домене. В результате по 7 зернам циркона получен возраст кристаллизации дайки риолитов 2966±10 млн лет, который может рассматриваться как верхнее ограничении периода формирования базальтов Совдозерского домена. Таким образом, полученные значения существенно удревнили общепринятый интервал коматиит-базальтового вулканизма в Ведлозерско-Сегозерском зеленокаменном поясе. По другим четырем зернам циркона, претерпевшим частичную перекристаллизацию, получены значения в интервале от 2830 до 2430 млн. лет, которые отражают вероятное время сдвиговых деформаций и поздней метаморфической (флюидной) проработки вулканитов.

Работа выполнена в рамках темы НИР Института геологии КарНЦ РАН.

Литература

1. Арестова Н.А., Чекулаев В.П., Кучеровский Г.А., Егорова Ю.С., Скублов С.Г. О соответствии геологических данных и результатов датирования архейских пород U-PB методом по циркону на примере Карельской провинции Балтийского щита // Региональная геология и металлогения. 2017. № 71. С. 35–52.

- 2. Светов С.А. Магматические системы зоны перехода океан континент в архее восточной части Фенноскандинавского щита. Петрозаводск: КарНЦ РАН. 2005. 230 с.
- Чернов В.М., Инина К.А., Горьковец В.Я., Раевская М.Б. Вулканогенные железисто-кремнистые формации Карелии. Петрозаводск. Изд-во: Карелия. 1970. 285 с.
- 4. Corfu F.J. M., Hanchar P.W., Hoskin O. Atlas of zircon textures // Rev. Mineral. Geochim. 2003. 53. P. 468–500. https://doi.org/10.2113/0530469.
- 5. Hoskin P.W.O., Schaltegger J.M. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis // Reviews in mineralogy and geochemistry. 2003. 53. P. 27–62. https://doi.org/10.2113/0530027.
- Svetov S.A., Svetova A.I., Huhma H. Geochemistry of the komatiite-tholeiite rock association in the Vedlozero-Segozero archean greenstone belt, Central Karelia // Geochemistry International. 2001. 39 (suppl. 1). P. 24–38.
Об одной диссертации

Годнева М.М.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, m.godneva@ksc.ru

Аннотация. Статья написана по материалам отзывов на автореферат докторской диссертации Д.Л. Мотова «Физико-химические основы и сернокислотная гидрометаллургия выделения соединений элементов подгруппы титана из титано-редкометалльного сырья». Рассмотрено физико-химическое обоснование переработки титано-редкометального сырья (TPMC) Кольского полуострова и лейкоксена республики Коми, а также циркониевого сырья, с выделением пигментов и новых дубителей. Определены оптимальные параметры ведения технологических процессов с опытно-промышленной проверкой и представлением данных для промышленной реализации. На ОАО «Апатит» создана опытно-промышленная установка «Пигмент». Предложено нейтрализующее средство на алюмосиликатной основе. Особенно значима реализация технологии лопарита на предприятии «Силмет», начиная от вскрытия сырья до получения конечных продуктов: пигментов, дубителей, в том числе комплексных, которые использовали 22 кожевенных завода. По разработкам проданы три лицензии за рубеж – в Италию и Австралию на сумму 2.6 млн долларов США.

Ключевые слова: титано-редкометалльное сырье, пигменты, дубители, нейтрализующее средство, внедрение.

About one dissertation

Godneva M.M.

Tananaev Institute of Chemistry -Subdivision of the Federal Research Centre KSC RAS, Apatity, m.godneva@ksc.ru

Abstract. The article is written on the basis of reports on the extended abstract of D.L. Motov's Dr. Sci. (Eng.) Dissertation "Physical-chemical foundations and sulfuric acid hydrometallurgy of titanium subgroup elements separation out of titanium-rare metals raw materials". The physical-chemical justification of processing all kinds of titanium-rare-metal raw materials of the Kola Peninsula and leucoxene of the Komi Republic, as well as zirconium raw materials with extraction of pigments and new tanning agents, has been considered. Optimal parameters of technological processes maintenance are defined, as well as experimental-industrial checking and presentation of data for industrial realization. At the JSC Apatit, the Pigment pilot-industrial plant "Pigment" has been set up. The neutralizing agent on the basis of the aluminosilicate has been proposed. Especially significant is the realization of final products: pigments, tanning agents, including complex ones, which have been used at the 22 leather enterprises. According to the scientific developments, there have been concluded 3 license agreements abroad in Italy and Australia in the amount of 2.6 million US dollars.

Key words: raw materials, pigments, tanning agents, neutralizing agent, realization.

Одним из важнейших условий стабилизации производственного комплекса страны, имеющего преимущественно сырьевую направленность, является совершенствование технологий переработки сырья. Работа Мотова Д.Л. посвящена актуальной проблеме – сернокислотной гидрометаллургии разнообразного сложного для переработки ТРМС Кольского полуострова, а также циркониевого сырья - эвдиалита, бадделеита, с выделением соединений элементов подгруппы титана (ЭПТ). Неослабевающий интерес к этим соединениям базируется, с одной стороны, на широком применении титансодержащих материалов, которые используются при производстве пигментов, катализаторов, сорбентов, керамики и др., а с другой - на растущем дефиците титанового сырья. Определяющей стадией переработки сырья является его вскрытие, а ключевым фактором процесса - отделение титана от редких металлов с выделением его в виде, удобном для практического использования. Использованное сырье имеет комплексный нетрадиционный характер и нуждается в разработке малоотходных технологических схем, что и составило предмет работы Д.Л. Мотова. Хотя вопросы обогащения специально не рассматриваются, но они увязаны с технологией переработки. В частности, для сфена и лейкоксена применена химическая очистка концентратов от вредных примесей, которые, в силу присущих сырью особенностей, не отделяются методами обогащения, но их наличие ухудшает технологические показатели. Применение оригинальных химических методов отделения примесей и, таким образом, дообогащения сырья осуществлено на уровне изобретений (Гершенкоп А.Ш.).

Механизмы взаимодействия минералов россыпных месторождений титана с серной кислотой ранее были изучены недостаточно, поэтому системное изучение химии сульфатов подгруппы титана позволяет создать теоретические и практические основы сернокислой гидрометаллургии трудно вскрываемого ТРМС. Эти процессы получили в работе широкое физико-химическое обоснование путем систематического изучения методом растворимости тройных MeO₂-SO₃-H₂O и четверных MeO₂-H₂SO₄-M₂SO₄-H₂O (Me - Ti, Zr, Hf; M - NH₄, Na, K, Rb, Cs) систем, что составило само по себе заметный вклад автора в науку. Решены две крупные теоретические и экспериментальные задачи. В широком интервале температур установлены границы и закономерности образования в этих системах сульфатных и сульфатометаллатных соединений, более 38 из которых автором получены впервые (Быков М.Е.). Изучение указанных систем позволило не только выделить новые соединения ЭПТ, и разработать сернокислотные технологии сырья. Получена также обширная информация о состоянии ЭПТ в сернокислых растворах, что важно для химии переходных элементов. Фундаментальные исследования по растворимости в указанных выше системах, обобщены в монографиях «Химия подгруппы титана. Сульфаты и их растворы». Л: «Наука», 1980, 175 с. (совместно с М.М. Годневой) и «Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья». Апатиты. Изд-во Кольского научного центры РАН. 2002, Часть 1, 189 с. Результаты исследования физикохимических основ процессов автор применяет не только для вскрытия и выделения твердых фаз из растворов, решения ключевой задачи отделения титана от редких металлов, но и для практических выводов по очистке, переработке сырьевых материалов природного и техногенного происхождения, получению технически важных продуктов (Вяхи Т.).

Разработаны новые способы вскрытия сырья, разделения и выделения соединений этих элементов, определены оптимальные параметры ведения технологических процессов. Важно, что для каждой из приведенных схем переработки главные критерии – комплексность и рациональность. При этом автор выделяет ключевые факторы сложных процессов переработки, что важно для анализа технологических показателей основных стадий процессов с опытно-промышленной проверкой и представлением данных для промышленной реализации. Это, прежде всего, относится к сфену – побочному продукту апатито-нефелиновой руды (Путинцев Н.М.)

К заслуге автора, несомненно, следует отнести выделение оксосульфатотитаната ((NH₄)₂TiO(SO₄)₂·H₂O (CTA) как нового вида минерального дубителя в оптимальной для дубления форме при полном цикле – от физико-химических исследований до промышленной реализации, включая продажу лицензий за рубеж и синтез на основе СТА комплексных многокомпонентных дубителей: титано-циркониевого, титано-алюминиевого, титано-циркониево-алюминиевого, дубителей с силикатной составляющей, а также самонейтрализующихся дубителей.

Одной из актуальных проблем кожевенного и мехового производства является расширение ассортимента применяемых минеральных дубителей и совершенствование процесса дубления с учетом постоянно возрастающих экологических требований к изготовлению кожи и меха. Разработка технологии получения титанового дубителя, осуществленная под руководством Д.Л. Мотова и при непосредственном его участии, привела к существенным изменениям в изготовлении кожи и меха, так как этот дубитель обеспечивает частичную замену хромового и растительных дубителей при одновременном сокращении производственного цикла, повышении качества готовой продукции, улучшении экологии кожевенного и мехового производства, уменьшении загрязненности сточных вод. Важной особенностью титанового дубителя является его консервирующая функция, позволяющая совместить процесс консервации для длительного хранения с предварительным дублением (Григорьев Б.С.). Применение комплексных дубителей, включающих элементы подгруппы титана, а также алюминий и кремний, позволяет повысить эффективность кожевенного произ-

109

водства путём интенсификации технологических процессов и рационального использования дубящих веществ. Весьма интересны и перспективны титановые дубители, обладающие способностью к самоподщелачиванию (Студеникин С.И.). Исследования доведены до широкого внедрения на различных предприятиях России, Белоруссии, Киргизии, Украины, Эстонии или прошли опытнопромышленные испытания. Они предусматривают получение широкого ассортимента товарных продуктов. Особенно значима реализация технологии лопарита на предприятии Силмет (Эстония), начиная от вскрытия сырья до получения конечных продуктов: пигментов, дубителей, в том числе комплексных, которые использовались на 22 кожевенных заводах (Добрун М.В.).

На ОАО «Апатит» по разработкам Д.Л. Мотова создана опытно-промышленная установка «Пигмент», на которой в едином комплексе задействованы обогатительный и химикотехнологический процессы (Гершенкоп А.Ш.).

Результаты исследований использованы в исходных данных для технико-экономического обоснования строительства завода по сернокислотному производству пигментного диоксида титана из сфенового концентрата. Они открывают широкие перспективы для вовлечения в промышленное производство сырья, соответствующего сфере деятельности ОАО «Апатит», с получением продукции, применение которой будет способствовать развитию ряда отраслей народного хозяйства (Быков М.Е.). Наряду с переработкой сфенового концентрата на пигментный диоксид титана рутильной модификации, детально изучены технологические операции получения из сфена комплексного титано-алюминиевого дубителя. Реализация этой технологии не требует больших производственных площадей, сложного оборудования и специфических материалов. Она позволяет значительно сократить продолжительность вскрытия и исключить две трудоемкие операции - фильтрацию и выщелачивание титансодержащего спека. Следует отметить, что предлагаемые при этом в качестве побочного продукта наполнители по своим пигментным свойствам превосходят известные ранее. Показана возможность использования для получения титано-алюминиевого дубителя некондиционного сфенового концентрата, в котором присутствие Al(III) обеспечивается за счет примеси нефелина в концентрате. Это позволяет сократить потери сфена при доводке концентрата и исключить введение гидроксида алюминия, что существенно для снижения себестоимости основного продукта.

Особое значение для меховой и кожевенной промышленности имеет разработка и применение оригинального нейтрализующего средства (НС) на алюмосиликатной основе, преимущество которого неоспоримо по сравнению с единственным известным алюмосиликатным средством - немецким препаратом «Коратил-G». НС позволяет вести процесс нейтрализации постепенно без резких скачков значения pH с достижением очень хороших значений поглощения минеральных дубителей (Григорьев Б.С.). Для получения НС используются жидкие отходы технологии сфена, причем для этого применен выпускаемый ОАО «Апатит» нефелиновый концентрат. При этом доказана эффективность использования НС при минеральном дублении и возможность получения кож улучшенного качества (Лебедев О.П.). Разработана также схема совместной переработки сфенового и титано-магнетитового концентратов путем обработки последнего отходящим сернокислым раствором сфенового производства, что обеспечивает увеличение на 10 % выхода TiO, в пигмент. Наличие комбинационных схем придает разработке широкую направленность (Быков М.Е.). Подходы, аналогичные примененным в отношении сфена, использованы и при решении проблемы переработки лейкоксеновых концентратов. Комплексное исследование гидрометаллургических процессов переработки титанового сырья, позволило автору решить проблему выделения элементов-аналогов титана - циркония и гафния, продемонстрировав тем самым прогностическое значение выполненной работы (Голдин Б.А.). Из эвдиалита был выделен сульфатоцирконат аммония с получением циркониевого дубителя и оксида циркония.

Специалисту в области теории систем импонирует в работе то, что идея синтеза комбинированных, в частности, титано-циркониевых и титано-алюминиевых дубителей возникла в результате обнаружения синергизма дубителей при их совместном действии (Горяинов П.М., Студеникин С.И.). Это же относится к самонейтрализующему дубителю и входящему в его состав нейтрализующему средству на алюмосиликатной основе. Применение комплексных дубителей, имеет определенные преимущества перед индивидуальными продуктами (Горяинов П.М., Голдин Б.А.).

В целом, работа представляется геологу-геохимику, как фундаментальное монографическое обеспечение текущих и будущих работ по комплексному промышленному освоению уникальных по составу и запасам полиэлементных месторождений Кольского региона, связанных с палеозойскими щелочными магматическими комплексами. Перспективная необходимость максимально полного и экологически целесообразного малоотходного или безотходного использования руд этих месторождений в значительной мере может быть поддержана разработками Д.Л. Мотова (Малыгин А.А., Предовский А.А.). Рассматриваемая работа позволяет, помимо внедрения новых технологических приемов, эффективно решать проблемы охраны окружающей среды в условиях интенсивного промышленного производства (Лебедев О.П.).

Разработанные технологические схемы экономически обоснованы с указанием ожидаемой прибыли при переработке оптимального количества того или иного сырья в ценах, действовавших на момент представления технологии. Так, при переработке сфена прибыль составляет 31.3 млн. руб. на уровне 1989 г., перовскита – 33.0 млн. руб. в ценах 1980 г., лейкоксена – 1.8 млн. руб. в ценах 1982 г. Годовой экономический эффект от внедрения изобретений, включающих разработанный автором титановый дубитель, составляет 9 млн. руб. в ценах 1989 г. Существенно, что разработки Мотова Д.Л. были реализованы в рамках трех лицензионных тем за рубежом, по которым проданы три лицензии - в Италию (2) и Австралию (1) на сумму 2.6 млн долларов США (Селин В.С.).

Работа Мотова Д.Л. является итогом более чем 40-летних целенаправленных исследований актуальных и малоизученных проблем (Вяхи Т.). В результате проведения длительных лабораторных исследований и экспериментов и опытно-промышленных испытаний получены и проанализированы многочисленные материалы, характеризующие физико-химические основы и сернокислотную гидрометаллургию выделения соединений элементов подгруппы титана (Быков М.Е.).

Д.Л. Мотов – авторитетный и признанный специалист в области химико-металлургических процессов переработки сложного минерального сырья, его работы хорошо известны специалистам в области редких металлов. Результаты диссертации широко используются в учебном процессе ведущих вузов РФ при чтении лекций по курсу технология редких и рассеянных элементов. Им сформировано новое научное направление, в котором он является общепризнанным лидером (Резник А.М.).

Благодарность

Автор выражает благодарность Ковалевскому В.П. за участие в обсуждении и оформлении статьи.

Авторы	Должность и звание
Александров С.П.	Зав. кафедрой техн. кожи, меха и изд. из кожи Рос. Заочн. Ин-та текст. и лёгк. пром- сти, д.т.н., проф.
Зурабян К.М.	Проф. кафедры техн. кожи, меха и изд. из кожи Рос. заочн. Ин-та текст. и лёгк. пром- сти. Заслуж. деятель. н.т. РФ
Бузник В.М.	Зав. лаб. Фтор. Мат. Ин-та хим. ДВО РАН, акад. РАН.
Давидович Р.Л.	Зав. лаб. хим. ред. мет. Ин-та хим. ДВО РАН, д.х.н.
Медков М.А.	Зав. лаб. перераб. минер. сырья Ин-та химии ДВО РАН, д.х.н.
Быков М.Е.	Нач. Центр. лаб. ОАО «Апатит», к.т.н.
Вяхи Т.	Генеральный директор АО Силмет.
Сушко В.	Директор по развитию АО Силмет, д.т.н.
Гершенкоп А.Ш.	Зав. лаб. Нов. техн. процес. и аппар. ГОИ КНЦ РАН, д.т.н.
Горяинов П.М.	Зав. сект. геол. синерг. КНЦ РАН, проф., д.гм.н.

Библиографический список (отзывы)*

Голдин Б.А.	Зав. Отд. х. и физ. тверд. тела Ин-та хим. Коми НЦ УрО РАН, засл. деят. н. РФ, д.гм.н., проф.
Рябков Ю.И.	Зав. лаб. керам. материал. Ин-та хим. Коми НЦ УрО РАН, к.х.н.
Григорьев Б.С.	Зав. лаб. техн. обраб. меха АО «НИИ мех. пром.», к.т.н.
Добрун М.В.	Гл. инж. ЗАО «Моск. кож. завод».
Ежова Л.Б.	Нач. тех. отдела ЗАО «Моск. кож. завод».
Лебедев О.П.	И.о. зав. кафедры Техн. кожи и меха Моск. ун-та дизайна и технологий, к.т.н.
Кухарчик М.М.	Профессор М. У.дизайна и технологий, д.т.н.
Малыгин А.А.	Зав. Каф. хим. и техн. матер. СПетерб. Гос. техн. ин-та, д.х.н, проф.
Никонов В.В.	Ин-т пробл. пром. экол. Севера КНЦ РАН, д.б.н., проф.
Первушин В.Ю.	Дир. по н НИИ пигм. матер. с опытн. произв., к.т.н.
Предовский А.А.	В.н.с. ГИ КНЦ РАН, д.гм.н., проф
Путинцев Н.М.	Зав.кафед. х МГТУ, д. фм.н., проф.
Шибанов В.Н.	Проф. кафед. хим МГТУ, к.т.н.
Резник А.М.	Проф. кафед. хим. и техн. ред. и рассеян. элем. Мос. гос. акад. тонк. хим технол. д. х. н.,
Селин В.С.	Дир. ИЭП КНЦ РАН, д.э.н., проф.
Студеникин С.И.	Зам. директора ЦНИИКП, к.т.н.
Шименович Б.С.	с.н.с., к.т.н.
Черняк А.С.	Засл. проф. химфака Иркутск. гос. ун-та. Почет. чл. РАЕН. Засл. деят. н. Рос., д.т.н.

* Отзывы хранятся в архиве ФИЦ КНЦ РАН.

Особая роль калия в образовании и устойчивости синтетических минералов

Годнева М.М.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, m.godneva@ksc.ru

Аннотация. Приведен обзор распространенности и термической устойчивости синтетических минералов комплексных соединений элементов подгруппы титана со щелочными элементами. На основе статистической обработки данных установлена особая роль калия среди щелочных элементов как по наибольшему числу минералов циркония с калием в подгруппе титана, так и по их наименьшей термической устойчивости.

Ключевые слова: подгруппа титана, щелочные элементы, распространенность, термическая устойчивость.

The special role of potassium in the formation and stability of synthetic minerals

Godneva M.M.

Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre KSC RAS, Apatity, m.godneva@ksc.ru

Abstract. The article provides an overview of the prevalence and thermal stability of synthetic minerals of complex compounds of the titanium subgroup elements with alkaline elements. On the basis of statistical data processing, a special role of potassium among alkaline elements is established both with respect to the largest number of zirconium minerals with potassium in the titanium subgroup and with their lowest thermal stability.

Key words: subgroup of titanium, alkaline elements, formation, prevalence, thermal stability.

Выделено свыше 300 комплексных соединений элементов подгруппы титана с калием и анионами F[?], SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, PO₄³⁻ (Воронков и др., 1978; Годнева и Мотов, 1971, 1980; Годнева, 2015; Годнева и др., 2017; Мотов, 2002; Motov and Godneva, 2009). Число (распространенность) рассмотренных соединений изменяется по ряду Li<Na<K>Rb<Cs (табл. 1), т. е. наиболее разнообразны калиевые производные, что вызвано, по-видимому, стерическими возможностями катионов, характером ассоциации катиона с анионом (табл. 2), растворимостью сформировавшихся частиц и склонностью к образованию аморфных соединений основного характера. На примере оксалатных соединений было найдено, что замещение щелочного катиона по ряду K, Rb, Cs приводит к возрастанию длины всех водородных связей в структуре и сопровождается увеличением эффективной координации атома металла (Трунов и др., 2009). Для кристаллических ФФЦМ (Ц – Zr; M - Na, K, Rb, Cs) при одинаковых условиях синтеза и монофазности образовавшегося осадка м.о. M/Zr, L/Zr и F/Zr, где L – ацидолиганд, в целом, не соответствуют изменению ионного радиуса катиона. При этом, если м.о. L/Zr уменьшаются в соответствии с его ионным радиусом, то для F/Zr изменение происходит в обратном порядке. В случае образования ФФМеМ в смеси с иной фазой эти ряды могут не соблюдаться за счет диспропорционирования компонентов между фазами.

Известно, что одно из наиболее замечательных и менее всего разъясненных эмпирических обобщений, основанных на фактическом материале современной кристаллографии состоит в резком предпочтении кристаллическим структурам одних пространственных групп перед другими (Урусов и Надежина, 2009). Для простых соединений высоко симметричные группы наиболее частые, чем низко симметричные.

Статистический анализ частот образования соединений в подгруппе титана свидетельствует о наибольшем количестве соединений циркония относительно остальных элементов подгруппы, что может быть объяснено тем, что соединения титана более склонные к гидролизу, а, следовательно, и к полимеризации, состоят из более сложных зачастую аморфных частиц, чем цирконий, что приводит к более высокой и наиболее частой симметрии его соединений.

Таблица 1. Количество комплексных металлатов циркония (гафния) со щелочными элементами (Годнева и Мотов, 1971, 1980; Годнева, 2015; Годнева и др., 2017; Мотов, 2002; Motov and Godneva, 2009). Table 1. The number of complex metallates of zirconium (hafnium) with alkaline elements.

Соединения ^а	Li	Na	K	Rb	Cs	Изменение количества металлатов
		Фтој	оомета.	платы		
средние	4	11	45	5	8	Li <na<k>Rb<cs< td=""></cs<></na<k>
основные	0	1	16	1	1	Li <na<k>Rb=Cs</na<k>
модификации	2	0	6	0	2	Li>Na <k>Rb<cs< td=""></cs<></k>
Всего	4	12	61	6	9	Li <na<k>Rb<cs< td=""></cs<></na<k>
	Фто	оросул	тьфато	металл	паты	
средние	0	3	34	3	3	Li <na<k>Rb=Cs</na<k>
основные	0	0	23	1	1	Li=Na <k>Rb=Cs</k>
модификации	0	2	19	0	0	Li <na<k>Rb=Cs</na<k>
Всего	0	3	57	4	4	Li <na<k>Rb=Cs</na<k>
	(Сульф	атомет	аллат	ы	
средние	0	8	11	6	3	Li <na<k>Rb>Cs</na<k>
основные	0	4	43	2	2	Li <na<k>Rb=Cs</na<k>
модификации	0	0	13	0	0	Li=Na <k>Rb=Cs</k>
Всего	0	12	54	8	5	Li <na<k>Rb>Cs</na<k>
	Фт	орофс	сфатом	иеталл	аты	
средние	_	2	5	3	6	Na <k>Rb<cs< td=""></cs<></k>
основные	_	1	5	1	3	Na <k>Rb<cs< td=""></cs<></k>
модификации	_	0	0	0	1	Rb <cs< td=""></cs<>
Всего	_	3	10	4	9	Na <k>Rb<cs< td=""></cs<></k>
Общее число соединений	4	30	182	22	27	Li< Na <k>Rb<cs< td=""></cs<></k>

Примечание. ^{а/} выделены из водных растворов. Полужирным шрифтом отмечены максимальные значения.

Таблица 2. Гексафтороцирконаты щелочных металлов (Воронков и др., 1978). Table 2. Alkali metal hexafluorozirconates.

Соединение	Радиус катиона М ^I , Å	К.ч. Zr	Форма Zr-полиэдра	Характер ассоциации Zr-полиэдров
Li ₂ ZrF ₆	0.68	6	Октаэдр	М
Na ₂ ZrF ₆	0.97	7	Октаэдр	Д
K ₂ ZrF ₆	1.33	8	Додекаэдр	Ц
Rb ₂ ZrF ₆	1.47	6	Октаэдр	М
Cs ₂ ZrF ₆	1.67	6	Октаэдр	М

Примечание. М – мономер, Д – димер, Ц – цепь.

Пространственные группы, которые содержат точечные конфигурации с высокой симметрией, должны иметь преимущество в распространенности (Урусов и Надежина, 2009).

Объяснение резкой неравноценности распространения соединений элементов – сложная и комплексная проблема. Она не может быть объяснена только геометрическим подходом. Требуется также анализ устойчивости кристаллических структур с позиций минимума потенциальной энергии межатомных взаимодействий.

На термическую устойчивость (ТУ) минералов влияют внешнесферные одновалентные катионы (табл. 3), по-видимому, в связи с поляризующим действием катиона на анион. Для гептафто-

.	Ð
ĬĬ.	H
H	ರ
⊖. e	ğ
126	Ξ
ĒΞ	0
8X	0
చ చ	ñ
ΧŇ	2
БЫ	d-
Ξ÷Ξ	N
25	nl
ğ O	g
nd	of
a 🦉	ø
Ξ≥	ŭ
5 S	ta.
хQ	. S
žΝ	S
ЧЧ	ĩ
2	at
žЯ	Je
d',	0
řġ	th
Ha 1 ⊥	Ц
a F	0
Ηğ	B
10 P	Ĕ
ER	ca
[™]	õ
e	th
115 1	ſ
E O	t
	S S
E B	Ĕ
e .	O)
C H	Je
Цĉ	E
ЫŢ	<u>~</u> .
5	0
ื่อ	J,
	ał

Вил соелинения	MIV	H	ачало первого	эндотермическ	ого эффекта, ° (U	Ряды
	T A T	Li	Na	K	Rb	Cs	устойчивости
AAT AATVE	Zr	I	I	765 (0.50)	545 (0.75)	I	K>Rb
	Ηf			775(0.50)	735 (0.49)	I	K>Rb
	Ti	540 (0.30)	590 (0.61)	405 (0.34)	535 (0.49)	420(0.60)	Li <na>K<rb>Cs</rb></na>
	Zr	336 сл (0.16) 526 с. (0.16)	428 (0.16)	256 c (0.15)	474 (0.16)	534 (0.35)	Li > Na>K <rb< td=""></rb<>
	Ηf	I		220 (0.71)	480 (0.49)	540 (0.71)	K <rb <cs<="" td=""></rb>
M ¹ ₂ M ¹ F ₆	Ge	Ι	635 625 (0.49)	440 $415(0.60)$	I	780 770(0.74)	Na>K <cs< td=""></cs<>
	Sn		560 625 (0.49)	415(0.60)	520 510 (0.50)	565 (0.75)	Na>K <rb <cs<="" td=""></rb>
M ¹ M ^{IV} F ₄ SO ₄ ппавление	Zr	Ι	430 (0.22)	357(0.16) 365(0.53)	$\begin{array}{c} 384 \ (0.15) \\ 380 \ (0.46) \end{array}$	380 (0.18) 415(0.42)	Na>K <rb(cs) K<rb <cs<="" td=""></rb></rb(cs)
	Ηf	1		380 (0.36)	400 (0.40)	420 (0.37)	K <rb <cs<="" td=""></rb>
α - $M_{2}^{1}M_{2}^{1V}F_{2}(SO_{4})_{2}$	Zr	Ι	340**(0.15)	$\begin{array}{c} 287 \ (0.13) \\ 310 \ (0.38) \end{array}$	$\begin{array}{c} 316 \ (0.12) \\ 430 \ (0.44) \end{array}$	498 (0.20)	Na>K <rb<cs< td=""></rb<cs<>
	Ηf			220 (0.71)	480 (0.75)	540 (0.71)	K <rb <cs<="" td=""></rb>
$M_{1}^{1}M^{1V}$, $F_{8}(C, O_{4})$ nH, O	Zr	Ι	300 (0.35)		380(0.39)	400(0.32)	Na <rb<cs< td=""></rb<cs<>
$M_{2}^{I}M^{IV}F_{4}(C_{2}O_{4})nH_{2}O$	Zr	Ι	400 (0.24)	400 (0.33)	Ι	Ι	Na=K
	Zr	Ι			534~(0.11)	I	Ι
$M^{3}H^{3}M^{3}N^{2}^{3}\Gamma^{3}(\Gamma O_{4})_{5}$	Ηf	1	1	600 (0.17)	660 (0.14)	I	K <rb< td=""></rb<>
$\mathrm{M}^{\mathrm{I}}\mathrm{M}^{\mathrm{I}}\mathrm{2}\mathrm{F}_{\mathrm{6}}\mathrm{PO}_{4}$	Zr	Ι	424 (0.16)	I	I	$336 (0.16)^*,$ 445 (0.16)***	Ι
	Zr	1	1		634 (0.15) ^x	$706~(0.15)^{**}$	Rb <cs< td=""></cs<>
\mathbf{u} -IVLIVL $\mathbf{\Gamma}_2 \mathbf{\Gamma} \mathbf{O}_4 \mathbf{III}_2 \mathbf{O}_1$	цf				XUU UJ 717	770 101*	DPYC

Примечания. В скобках навеска образца; *полиморфное превращение; **инконгруэнтное плавление, *** экзоэффект

рометаллатов, имеющих островную структуру, калиевые соединения устойчивей рубидиевых. Ранее было отмечено, что соединения, имеющие островную структуру, термически более устойчивы, чем соединения с иным строением (Урусов и Надежина, 2009). Для гесафторометаллатов и ФСМе такого же типа ТУ изменяется по ряду Li>Na>K<Rb<Cs. Для четырехвалентных Ge и Sn этот ряд близок к ряду для соединений с Zr(Hf) Li<Na>K<Rb<Cs. Однако он не соблюдается для гексатитанатов (Li<Na>K<Rb>Cs). Зависимость ТУ от щелочного металла имеет место не только для минералов со фтором и сульфатной группой, но, по-видимому, и для фторооксалатов и фторофосфатов.

Концентрация фосфорной кислоты, при которой не наблюдалось осадков, а также степень осаждения и прочность фосфатов при введении в фосфорнокислые растворы титана солей щелочных металлов определяются не только концентрацией осадителя и фосфорной кислоты, а также порядковым номером щелочного элемента (Шарова и др., 1974). Причем прочность выделенных соединений возрастает от К к Cs, что, в основном, согласуется с ТУ (табл. 3).

Несмотря на то, что количество соединений циркония с калием относительно соединений с другими щелочными элементами и в подгруппе титана наибольшее, их ТУ, в основном, наименьшая. Полученные данные как автором, так и в литературе по сопоставлению влияния щелочных элементов на свойства соединений свидетельствуют об особой роли среди них калия.

Литература

- 1. Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. М.: Наука. 1978. 182 с.
- 2. Годнева М.М. Химия подгруппы титана: фториды, фосфаты, фторофосфаты из водных сред. Апатиты: Издание КНЦ РАН. 2015. 222 с.
- 3. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. Л.: Наука. 1971. 112 с.
- 4. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана: сульфаты и их растворы. Л.: Наука. 1980. 175 с.
- 5. Годнева М.М., Михайлова Н.Л., Кузнецов В.Я. Залкинд О.А., Борозновская Н.Н. Термическая устойчивость и рентгенолюминесцентные свойства фторооксалатоцирконатов калия // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 847–858.
- 6. Мотов Д.Л. Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра. 2002. Ч. 1. 189 с.
- 7. Трунов В.К., Ефремов В.А., Цхелышвили Н.Б. Сравнительный анализ строения дигидратов гидрооксалатов калия, рубидия и цезия // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31 № 5. С. 19–24.
- 8. Урусов В.С., Надежина Т.Н. Частотное распределение и «селекция» пространственных групп в неорганической кристаллохимии // Журн. структ. химии. Приложение. 2009. Юбилейный Т. 50. С. 26–43.
- Шарова А.К., Фотиев А.А., Крылов Е.Н., Штин А.П., Бамбуров В.Г., Полякова В.М. Синтез и свойства соединений ниобия, тантала и титана. М.: Наука (отв. редактор Г.П. Швейкин). Тр. Урал. н. центра АН СССР. 1974. 315 с.
- Motov D.L., Godneva M.M. Fluoric, Sulfatic and Fluorosulfatic Compounds of Group IV Elements: Forming & Properties. Nauka. SPb. 2009. 307 р. [Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. М: Наука. 2006. 302 с.].

Хромшпинелиды флюидо-эксплозивных даек Среднего Тимана

Голубева И.И.¹, Мокрушин А.В.², Филиппов В.Н.¹, Бурцев И.Н.¹

¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

² Геологический институт КНЦ РАН

Аннотация. Проведены исследования хромшпинелидов в флюидо-эксплозивных породах дайкового комплекса Среднего Тимана, представленные в виде обломков кристаллов в массе породы и в виде сохранившихся цельных кристаллов в пироксенитовых ксенолитах. В обоих случаях хромшпинелид представлен среднехромистой разновидностью, но различается по морфологическим особенностям зональности. В обломочном ксенолитовом хромшпинелиде внешние зоны представляют собой пористые каемки, обогащенные Сг и обедненные Al. В кристаллах хромшпинелидов из пироксенитовых ксенолитов проявлена зональность с нечеткими границами, при этом внешние части зерен, наоборот, обогащены Al и обеднены Cr по сравнению с внешними зонами.

Ключевые слова: хромшпинелиды, зональность, дайки, флюидо-эксплозивные фемические породы, Средний Тиман.

Chromespinelides of fluid-explosive dykes of the Middle Timan

Golubeva I.I.¹, Mokrushin A.V.², Philippov V.N.¹, Burtsev I.N.¹

¹ IG FRC Komi SC UB RAS ² Geological Institute FRC RAS

Abstract. Chromespinelides in fluid-explosive rocks of the Middle Timan dyke complex, which occur as crystal fragments in the rock mass and as remained whole crystals in pyroxenite xenoliths, were studied. In either case, chromespinelide is presented by a medium-chrome variety, yet, has different special features of the morphological zoning. In the fragmental xenolith chromespinelide, fringe areas occur as a porous hem enriched in Cr and depleted in Al. In chromespinelide crystals from pyroxenite xenoliths, there is a zoning with indistinct margins, therewith, outer parts of the grains, on the contrary, are enriched in Al and depleted in Cr in comparison with outer areas.

Key words: chromespinelides, zoning, dykes, fluid-explosive femic rocks, Middle Timan.

Введение

Хромшпинелиды являются минералами-индикаторами магматических пород, так как химический состав этих минералов зависит от термодинамических условий эволюции магматической системы. Изучение химических особенностей хромшпинелидов в ряде случаях дает возможность интерпретирования длительного и многофазного становления горной породы. На Среднем Тимане в пределах юго-восточной части Четласского поднятия развиты своеобразные дайковые щелочные флюидо-эксплозивные фемические породы парагенетически связанные с карбонатитовым магматизмом (Голубева, Бурцев, 2015; Голубева и др., 2019). В легендах государственных геологических карт дайковый комплекс эксплозивных пород трактуется как четласский комплекс щелочных пикритов (Государственная..., 2015). В породах отмечаются ксенолиты мантийных и вмещающих пород, погруженные в матрикс с варьирующим количеством минералов магматогенного и метасоматического генезиса. Флюидо-эксплозивные породы приурочены к серии разрывов трещинного типа северо-восточного простирания и расположены в области распространения терригеннокарбонатных пород четласской и быстринской серий верхнего протерозоя (рис. 1). Становление этого комплекса связано с байкальским тектоно-магматическим циклом и имеет возраст 590-598 млн. лет (Костюхин, Степаненко, 1987; Удоратина, Травин, 2014). Мощность даек варьирует от десятков сантиметров до десятков метров в раздувах, протяженность достигает 3 км. Отмечаются многочисленные апофизы и прожилки во вмещающих породах, образующие сложные штокверковые тела. По геофизическим данным, неглубокими скважинами и наземными горными работами, были выявлены около тысяч даек, расположенных на площади около 1000 км².



Рис. 1. Схема размещения даек на карте района.

а – фрагмент государственной геологической карты, масштаб 1:200 000, (В.М. Пачуковский и др. 1985 г).
1 – алевролиты, аргиллиты, доломитизированные известняки; 2 – известняки, доломитизированные известняки; 3 – песчаники, алевролиты, аргиллиты; 4 – кварцито-песчаники, алевролиты, сланцы; 5 – базальты, долериты; 6 – флюидо-эксплозивные дайки; 7 – метадолериты; 6 – разломы.

b – Геологическая схема размещения флюидо-эксплозивных даек (И.П. Черная. 1983 г).

1 – дайковые тела, выявленные дешифрованием магнитного поля; 2 – флюидо-эксплозивные дайки, заверенные горными работами и детальными геофизическими методами; 3 – тектонические нарушения, предполагаемые по геофизическим данным; 4 – скважина 55.

Fig. 1. Schematic map of the dyke location on the district map.

a – fragment of the state geological map, 1:200 000 scale, (V.M. Pachukovsky et al., 1985). 1 – siltstones, argillites, dolomitized limestones; 2 – limestones, dolomitized limestones; 3 – sandstones, siltstones, argillites; 4 – quartz-sandstones, siltstones, schists; 5 – basalts, dolerites; 6 – fluid-explosive dykes; 7 – metadolerites; 6 – faults.

b-Schematic geological map of the location of fluid-explosive dykes (I.P. Chernaya, 1983). 1- dyke bodies identified by decrypting the magnetic field; 2- fluid-explosive dykes attested by the mining works and detailed geophysical methods; 3- tectonic disturbances suggested after the geophysical data; 4- borehole 55.

Фактический материал и методы исследования

Для изучения хромшпинелидов в наше распоряжение был предоставлен керн скважины № 55 глубиной 173 м, пробуренной в поле пересекающихся дайковых тел флюидо-эксплозивных пород мощностью около 5 м, расположенных в долине р. Косью (рис. 1 b). Состав хромшпинелидов определялся методом микрозондового анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM–6400 JEOL. Для характеристики температурного режима образования минералов применялись двупироксеновый (Mori, Green, 1978) и оливин-шпинелевый (Fabries, 1979) геотермометры.

Особенности вещественного состава флюидо-эксплозивных пород

Дайковые породы черного цвета имеют порфирокластовую и порфиробластовую структуры. На макроуровне хорошо различаются обломки оливина, пироксена и порфиробласты флогопита (размером до 1.5-3.0 см). Максимальное количество обломков оливина составляет 5 %, пироксена – 10 %, хромшпинелида < 1 %. Ксенолиты пироксенитов редки, их размеры колеблются от 0.1 до 10 см. Матрикс сложен амфиболом (0-50 %), пироксеном (0-70 %), флогопитом (5-70 %). В ма-

триксе присутствуют кальцит, хлорит, апатит, альбит, барит, эпидот, магнетит. Обломочный оливин полностью замещен серпентином или тальком. Пироксен, как в виде обломков, так и в составе связующей массы, представлен диопсидом (Довжиков и др., 1985; Макеев и др., 2008). Амфибол матрикса представлен паргаситом и амфиболом тремолит-актинолитового ряда (Довжикова, Бакулина, 2018; Макеев и др., 2008). В метасоматических жилках кальцит-альбитового состава развиваются редкометалльно-редкоземельные минералы – монацит, анкилит, торианит, торит, алланит. В этих же участках диагностируются сульфиды: миллерит, пентландит, сфалерит, молибденит, халькопирит. В жильном кальците отмечается примесь SrO до 9.43 %. (Голубева и др., 2018). Порода содержит (масс. %): SiO₂ – 39.0-45.21; MgO – 11.4-18.6; TiO₂ – 0.95-1.7; Al₂O₃ – 7.35-12.5. Количество СаО (8.16-20.92 масс %) резко варьирует за счет процессов карбонатизации. Количество суммы оксидов железа в среднем – 8.5 масс %. Содержание щелочей высокое: Na₂O – 0.3-1.76 масс. % и K₂O – 2.04-4.11 масс. %.

Пироксенит из ксенолита сложен диопсидом, единичными зернами оливина и энстатита, в малых количествах присутствует флогопит. В составе пироксенита (масс. %): SiO₂ – 42.86; TiO₂ – 0.76; Al₂O₃ – 6.2; CaO – 9.2; MgO – 19.92; Na₂O – 0.41; K₂O – 0.45; сумма оксидов железа – 9.8. Состав породообразующих минералов пироксенита представлен в таблице 1. Интересно, что диопсид в виде пойкилитовых включений в хромшпинелиде по химическому составу практически не отличается от породообразующего.

Минералы в составе пироксенита практически не затронуты вторичными изменениями, в отличие от обломков этих же минералов, рассеянных в эксплозивной брекчии. Изучение химического состава породообразующих минералов позволило определить термодинамические условия образования мантийной породы, являющейся главным источником обломочного минерального материала в эксплозивных дайках. Температура равновесной кристаллизации диопсида и энстатита по двупироксеновому термометру (Mori, Green, 1978) составила 954-1040°С.

Обломочный хромшпинелид флюидо-эксплозивных даек

В ультрамафитовых флюидо-эксплозивных дайках хромшпинелиды встречаются в виде обломков округленной формы размером до 0.6 мм, реже как включения в оливине (рис. 2). Хромшпинелид представлен среднехромистой разновидностью, реже – пикотитом. В проходящем свете хромшпинелиды имеют красный или коньячный цвета (рис. 2 h), пикотит – зеленый цвет (рис. 2 i). Пикотит содержит (масс. %): Al₂O₃ – 49.91-61.15; Cr₂O₃ – 0.0-0.25; MgO – 16.67-19.59; FeO_{сумм} – 18.74-22.69; TiO₂ – 0.47-0.54. Пикотит замещается хлоритом, а затем магнетитом.

Состав обломочного хромшпинелида представлен в таблице 2. В таблице приведен состав зерен хромшпинелидов, показанных на рисунке 2 **a-f, с указанием точек анализа.** Согласно классификации Н.В. Павлова, хромшпинелиды относятся к хромпикотиту и субферриалюмохромиту (рис 3 а). На тройной диаграмме Al³⁺–Cr ³⁺–Fe³⁺ нанесены все результаты анализа хромшпинелидов, выполненные в ходе данного исследования, а также из (Макеев и др., 2008).

Диаграмма Al³⁺–Cr³⁺–Fe³⁺ показывает для обеих разновидностей хромшпинелидов изоморфное замещение между хромом и алюминием, при постоянном количестве трехвалетного железа, что указывает на мантийный перидотит-пироксенитовый эволюционный тренд (Ваганов, 2000; Округин, 2005; Плаксенко, 1989). В нашем случае фигуративные точки образуют неполный Al³⁺–Cr³⁺ тренд, соответствующий хромшпинелидам из пироксенитов. Перидотит-пироксенитовый тренд прослеживается и на графике Cr/(Cr+Al) – Fe⁺²/(Fe⁺²+Mg) (рис. 3 b) (Barnes, Roeder, 2001).

Наблюдается несколько типов зональности обломочных кристаллов хромшпинелидов. Часто зональность выражена в виде реакционной каймы со своеобразной «кружевной» пористой структурой и новообразованной магнетитовой каймы обрастания. Визуально реакционная кайма хорошо видна (рис. 3), как пористая «кружевная» структура с заливообразными краями, четко повторяющими первичные контуры обломка замещаемого минерала. В полостях каймы кристаллизуются минералы вмещающего матрикса. Реакционная кайма имеет разную ширину вплоть до полного замещения первичного минерала (рис. 2 f). Таблица 1. Химический состав (масс., %) и кристаллохимические коэффициенты оливина, ромбического и моноклинного пироксена из пироксенитовых ксенолитов.

Table 1. Ch	emical (compos	ition (m	ass., %)	and cry	stal-che	mical co	oefficier	its of oli	ivine, rh	ombic a	nom bru	oclinic	pyroxen	le from	pyroxer	uite xenc	liths.
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	4	5	9	7	8	1	2	3	4
Минералы		Оливин	_	~/	Энстатил	<u> </u>				Диог	Ісид				Пойкі диопсі	илитовы ида в хр	е включ	ения элиде
SiO ₂	47.06	36.10	36.1	45.7	46.16	44.96	40.02	43.9	42.74	42.4	43.00	43.46	40.07	46.55	43,49	43.28	44.16	46.31
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.51	1.31	1.34	0.0	1.21	2.33	1.64	0.65	0.89	1.65	1.27	0.94
Al ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	2.58	3.62	2.57	7.92	7.36	7.49	8.9	6.3	9.58	8.16	5.25	5.83	7.8	5.09	4.68
$Cr_2 O_3$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.67	0.59	0.84	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.51	1.16	1.45	1.32
FeO+Fe ₂ O ₃	13.76	8.02	8.02	20.67	19.15	20.44	0.0	5.73	4.97	5.49	4.89	2.82	4.55	4.32	4.37	6.01	3.56	4.28
MgO	36.07	36.07	36.07	18.71	17.97	17.62	11.97	14.06	14.17	12.27	15.06	11.42	12.22	14.17	14.32	14.63	13.8	15.47
CaO	0.0	0.0	0.0	0.62	0.59	0.8	23.89	25.01	25.03	25.99	24.66	25.87	25.19	26.72	29.17	24.25	24.42	24.91
Сумма	81.76	80.31	81.00	88.16	84.49	86.39	85.65	98.28	96.68	95.12	94.95	95.48	91.03	98.93	99.58	97.75	93.75	97.91
Si ³⁺	1.57	1.12	1.14	1.94	1.97	1.95	1.69	1.31	1.62	1.63	1.65	1.68	1.62	1.73	1.6	1.63	1.73	1.73
${ m Ti}^{4+}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.05	0.04	0.04	0.0	0.03	0.07	0.05	0.02	0.02	0.05	0.04	0.03
IV Al ³⁺	0.0	0.0	0.0	0.13	0.18	0.13	0.39	0.32	0.33	0.4	0.28	0.44	0.39	0.23	0.25	0.34	0.24	0.21
VI Al ³⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.09	0.0	0.0	0.0	0.0	0.11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.11	0.0
Cr ³⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.02	0.03	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.04	I	0.04	0.04
Fe ³⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.33	0.0	0.33	0.35	0.0	0.0	0.28	0.44	0.23	0.18	0.23
${\rm Fe}$ $^{2+}$	0.38	0.21	0.21	0.73	0.68	0.74	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.09	0.26	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
${\rm Mg}^{2+}$	1.04	1.67	1.66	1.18	1.14	1.14	0.75	0.78	0.8	0.7	0.86	0.66	0.69	0.78	0.79	0.82	0.81	0.86
Ca ²⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.03	0.04	1.08	1.0	1.02	1.07	1.02	1.07	1.09	1.06	1.15	0.94	1.03	1.00
Fo	0.73	0.89	0.89															
Fa	0.27	0.11	0.11															
Wol							38.95	26.12	25.13	27.46	25.67	39.72	32.9	34.75	23.29	26.52	36.69	32.85
En							39.17	39.09	40.02	35.22	43.12	33.45	34.5	39.19	39.38	41.00	40.33	43.13
\mathbf{Fs}							0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0



Рис. 2. Ксенолитовые обломки кристаллов хромшпинелидов в флюидо-эксплозивных дайках Среднего Тимана. а – магнетитовая кайма на хромшпинелиде с крючкообразными выростами, развивающимися в интерстициях пограничных силикатов; b, c, e – реакционные каймы на обломках кристаллов хромшпинелидов; d – реакционная и магнетитовая каймы. Магнетитовая кайма с крючкообразными выростами; f – материал реакционный каймы полностью заместил обломок кристалла хромшпинелида; g – магнетитовая кайма на обломке кристалла хромшпинелида; h – обломок кристалла хромшпинелида с каймой; i – обломок кристалла пикотита. a-g – BSE-изображения; h-i – фото в проходящем свете без анализатора. Точки с цифрами на электронных снимках обозначают участки микрозондового химического анализа. Результаты микрозондовых химических анализов приведены соответственно в таблице 2.

Fig. 2. Xenolith fragments of chromespinelide crystals in fluid-explosive dykes of the Middle Timan.

a - magnetite rim on chromespinelide with hook-like outgrowths developing in interstices of boundary silicates; b, c, e - reaction rims on fragments of chromespinelide crystals; d - reaction and magnetite rims. The magnetite rim with hook-like outgrowths; f - material of the reaction rim completely substituted the chromespinelide crystal fragment; g - magnetite rim on the chromespinelide crystal fragment; h - chromespinelide crystal fragment with a rim; i - picotiter crystal fragment. a-g - BSE-images; h-i -transmitted light photo without analyzer. Dots with numbers in the electronic images show areas of the microprobe chemical analysis. Table 2 shows results of microprobe chemical analyses, respectively.



Рис. 3. Состав обломочных хромшпинелидов и кристаллов хромшпинелида из пироксенитовых ксенолитов. а – на тройной диаграмме Al³⁺–Cr³⁺–Fe³⁺; b – на диаграмме Cr /Cr +Al – Fe⁺² /Fe⁺² + Mg (Barnes, Roeder, 2001). 1 – обломочный хромшпинелид, скв. № 55; 2 – обломочный хромшпинелид из других скважин по (Макеев и др., 2008); 3 – реакционная кайма обломков, скв. № 55; 4 – магнетитовая кайма на обломках хромшпинелида, скв. № 55; 5 – кристаллы хромшпинелидов из пироксенитового ксенолита, скв. № 55; 6 – реакционная зона кристаллов хромшпинелида из пироксенитовых ксенолитов, скв. № 55; 7 – магнетитовая кайма кристаллов хромшпинелида из пироксенитовых ксенолитов скв. № 55.

Fig. 3. Composition of fragmental chromespinelides and chromespinelide crystals from pyroxenite xenoliths. a – in the ternary diagram Al3+–Cr3+–Fe3+; b – in the diagram Cr /Cr +Al – Fe+2 /Fe+2 + Mg (Barnes, Roeder, 2001). 1 – fragmental chromespinelide, borehole 55; 2 – fragmental chromespinelide from other boreholes after (Makeev et al., 2008); 3 – reaction rim of fragments, borehole 55; 4 – magnetite rim on chromespinelide fragments, borehole 55; 5 – chromespinelide crystals from pyroxenite xenolith, borehole 55; 6 – reaction zone of chromespinelide crystals from pyroxenite xenolith, borehole 55; 7 – magnetite rim on chromespinelide crystals from pyroxenite xenoliths, borehole 55; 7 – magnetite rim on chromespinelide crystals from pyroxenite xenoliths, borehole 55; 7 – magnetite rim on chromespinelide crystals from pyroxenite xenoliths, borehole 55; 7 – magnetite rim on chromespinelide crystals from pyroxenite xenoliths, borehole 55; 7 – magnetite rim on chromespinelide crystals from pyroxenite xenoliths, borehole 55; 7 – magnetite rim on chromespinelide crystals from pyroxenite xenoliths, borehole 55; 7 – magnetite rim on chromespinelide crystals from pyroxenite xenoliths, borehole 55; 7 – magnetite rim on chromespinelide crystals from pyroxenite xenoliths, borehole 55; 7 – magnetite rim on chromespinelide crystals from pyroxenite xenoliths, borehole 55; 7 – magnetite rim on chromespinelide crystals from pyroxenite xenoliths, borehole 55.

Реакционная кайма отличается по составу от первичного хромшпинелида повышенным содержанием Cr_2O_3 (за исключением зерна №1), общего количества железа и пониженным содержанием Al_2O_3 и MgO (табл. 2). В единичных случаях отмечаются в небольших количествах примесь MnO (0.81-1.93 масс. %.) Количество марганца резко возрастает до 2.72 масс. % в обломке, полностью замещенном веществом реакционной каймы (табл. 2, зерно № 6). В этом же обломке появляется ZnO в количестве 1.47 масс. %. Появление ZnO в реакционной кайме свидетельствует о гидротермально-метасоматических и гидрогенных процессах проходивших в уже коровых условиях (Силаев и др., 2010).

На последних стадиях становления породы, пропитываемой остывающими растворами, около хромшпинелида формируется поздняя кайма обрастания магнетитового состава. Синхронно с обрастанием магнетитовой каемки на обломках хромшпинелида в трещинах породы отлагается альбит-кальцитовый агрегат с редкометалльно-редкоземельной и сульфидной минерализацией. В единичных обломках хромшпинелидов реакционная кайма не отмечается, а присутствует только магнетитовая (рис. 2 g). О том, что магнетитовая кайма около хромшпинелида образовалась в породе, находившейся в стабилизированном состоянии, свидетельствуют выросты на границе магнетитовой каймы с крючкообразной, грибообразной или другими замысловатыми формами, развивающимися в межзерновом пространстве контактирующих породообразующих силикатов (рис. 2 a; d). На диаграмме Al^{3+} – Cr^{3+} – Fe^{3+} хорошо виден обособленный эволюционный тренд кристаллизации хромсодержащего магнетита.

Таблица 2. Химический состав (мас., %) и кристаллохимические коэффициенты зональных ксенолитовых обломков хромшпинелидов. Table 2. Chemical composition (wt. %) And crystal-chemical coefficients of zonal xenolitic chromospinel fragments.

														1			
	2p.3.	0.72	0.0	16.36	79.14	0.0	2.63	0.0	98.85	0.47	0.0	0.02	1.49	0.94	0.0	2.63	0.0
U	1p.3.	0.9	11.5	28.10	61.72	2.61	2.72	1.47	109.25	0.78	0.48	0.04	0.72	1.09	0.14	0.08	0.04
	3m.k.	2.71	0.0	2.55	95.29	0.0	0.85	0.0	101.4	0.07	0.0	0.07	1.78	1.05	0.0	0.03	0.0
S	2p.3.	0.98	22.63	38.84	28.26	12.79	0.81	0.0	104.05	0.91	0.79	0.02	0.26	0.44	0.56	0.02	0.0
	1p.y.	0.47	28.10	31.79	20.29	16.59	0.0	0.0	97.14	0.74	0.98	0.0	0.25	0.25	0.73	0.03	0.0
	3м.к.	0.58	6.63	25.29	57.07	1.16	3.48	3.03	97.24	0.8	0.32	0.018	0.8	1.12	0.07	0.12	0.09
4	2p.3.	0.73	20.98	37.83	25.55	11.43	0.0	0.0	96.52	0.95	0.79	0.02	0.23	0.45	0.54	0.0	0.0
	1p.y.	0.64	28.7	33.98	16.57	18.6	0.0	0.0	94.34	0.78	0.98	0.01	0.21	0.19	0.8	0.0	0.0
	3м.к.	2.62	8.23	12.31	79.94	0.0	1.7	1.52	106.32	0.38	0.38	0.07	1.17	1.4	0.0	0.06	0.04
б	2p.3.	0.64	22.47	25.41	37.17	6.27	0.0	0.0	91.96	0.7	0.95	0.017	0.3	0.8	0.0	0.0	0.0
	1p.y.	0.41	40.39	17.42	18.59	17.57	0.0	0.0	97.86	0.4	1.39	0.01	0.15	0.3	0.8	0.0	0.0
	3м.к.	1.06	0.0	4.24	95.35	0.0	1.05	0.0	101.0	0.15	0.0	0.04	1.8	1.8	0.0	0.04	0.0
7	2p.3.	0.71	16.51	38.18	30.85	8.91	1.93	0.0	95.16	1.04	0.68	0.02	0.27	0.6	0.46	0.056	0.0
	1p.y.	0.0	28.03	32.38	16.26	16.99	0.0	0.0	93.65	0.8	1.04	0.0	1.15	0.28	0.8	0.0	0.0
	3m.k.	1.89	0.0	5.20	96.58	0.0	0.87	0.0	104.54	0.18	0.0	0.063	1.76	1.8	0.0	0.03	0.0
1	2p.3.	0.0	27.42	35.76	19.04	18.10	0.0	0.0		0.85	0.96	0.0	0.19	0.29	0.81	0.0	0.0
	1p.y.	1.51	12.2	51.45	19.31	14.64	0.0	0.0	99.11	1.32	0.5	0.037	0.17	0.35	0.7	0.0	0.0
№ зерна	Анализируемый участок (см. рис. 2)	TiO ₂	Al_2O_3	Cr ₂ O ₃	$FeO + Fe_2O_3$	MgO	MnO	ZnO	Сумма	Cr^{2+}	$A1^{3+}$	Ti^{4+}	Fe^{3+}	Fe^{2^+}	${ m Mg}^{2+}$	Mn^{2+}	Zn^{2+}

ма. Привязка анализированных зерен к рисунку 2: зерно № 1 – рис. 2 а; зерно № 2 – рис. 2 b; зерно № 3 – рис. 2 с; зерно № 4 – рис. 2 d; зерно № 5 – рис. 2 f; зерно № 6 – рис. 2 h. Прим

Note: crystal chemical ratios are listed on 4 oxygen atoms; p. y. - relic site: p. 3. - reaction zone; M. K. - magnetite border

2 f; Binding of the analyzed grains to the figures: grain number 1 – fig. 2a; grain number 2 – fig. 2 b; grain number 3 – fig. 2 c; grain number 4 – fig. 2 d; grain number 5 – fig. grain number 6 - Fig. 2 h.

Хромшпинелиды в пироксенитовом ксенолите

Хромшпинелид в пироксенитовых ксенолитах из флюидо-эксплозивных даек (рис. 4 a, b, c, d, f) находится в виде хорошо ограненных, не тронутых дроблением кристаллов. Кристаллы хромшпинелидов демонстрируют зональность с нечеткими границами. В отличие от обломочного хромшпинелида, «кружевных» каемок в данном случае не наблюдается.

Хромшпинелид из пироксенитовых ксенолитов так же как и обломочный относится к среднехромистым разновидностям (табл. 3), его состав также отражает многоэтапное эксплозивнофлюидное становление дайковых пород, но со своей спецификой. Для хромшпинелида характерна зональность, обусловленная варьирующим содержанием Cr_2O_3 , Al_2O_3 , MgO и суммы железа (рис. 4 a, b, c, d, e). На BSE-изображениях более светлая зона имеющая, предположительно, состав реликтового минерала, характеризуется повышенным содержанием Cr_2O_3 (19.1-25.67 масс. %) относительно участков темного цвета. Темные участки минерала по химическому составу отличаются повышением содержанием Al_2O_3 , в меньшей степени MgO и суммарного железа (табл. 3). В некоторых случаях реакционная зона наблюдается не только в краевых зонах, но и проникает во внутренние области минерала (рис. 4 a, b, c). Как правило, на кристаллах хромшпинелида отмечается и магнетитовая кайма.

Процессы диффузного замещения элементов хорошо иллюстрируют графики микрозондового сканирования профиля через зерно хромшпинелида (рис. 4 е) и электронные изображения, снятые в режиме характеристического рентгеновского излучения (рис. 4 f; h). На диаграмме Al³⁺–Cr³⁺–Fe³⁺ видно, что реликтовый хромшпинелид по классификации H.B. Павлова относится к субферрихромпикотиту и субферриалюмохромиту.

По оливин-шпинелевому геотермометру (Fabries, 1979) на основе химического состава одной равновесной пары (ln Kd(0) = 0.92) получена температура кристаллизации реликтового хромшпинелида, равная 1180 °C. По двупироксеновому геотермометру (Mori, Green 1978) – 954-1040 °C (с учётом погрешности 50 °C) подсчитана температура кристаллизации породы – около 1000 °C.

В целом, реликтовые хромшпинелиды из пироксенитового ксенолита и обломочные хромшпинелиды в эксплозивной породе близки по составу. Безусловно, мы имеем дело с частным случаем, так как исследованы хромшпинелиды из единственного ксенолита пироксенита. Однако неоспоримо, что хромшпинелиды обоих типов (ксеногенные обломочные в матриксе породы и кристаллы в пироксените из ксенолита) являются среднехромистыми по составу и имеют общий пироксенитовый мантийный генезис. Различный характер зональности зерен хромшпинелидов двух типов свидетельствует о сложной и многоэтапной истории становления флюидо-эксплозивного дайкового комплекса Среднего Тимана с участием мантийных и коровых процессов.

Заключение

В флюидо-эксплозивных породах дайкового комплекса Среднего Тимана изучены хромшпинелиды двух типов: 1) рассеянные в виде отдельных обломков в флюидо-эксплозивных породах и 2) включенные в виде цельных кристаллов в пироксенитовый ксенолит. Хромшпинелиды по-разному реагировали на изменчивость внешней среды, при которых формировались флюидоэксплозивные дайковые породы, что отразилось на составе реакционных кайм, развитых на кристаллах и их обломках. Во всех случаях первичный хромшпинелид по составу соответствует среднехромистой разновидности и, следовательно, имеет единый пироксенитовый мантийный генезис. В хромшпинелидах отмечается сложная зональность с индивидуальными особенностями. В краевых участках обломочного хромшпинелида наблюдается «кружевная» реакционная каемка, обусловленная замещением $Cr^{3+} \rightarrow Al^{3+}$. Реакционная кайма, по-видимому, появляется во время становления флюидо-эксплозивной породы за счет реагирования с транспортирующим обломки флюидным карбонатно-щелочным мантийным потоком. На завершающей стадии становления породы при ее пропитывании карбонатно-щелочными гидротермальными растворами с образованием редкоземельно-редкометальной минерализацией, формируется магнетитовая кайма обрастания с примесями марганца и цинка.

имический состав (мас., %) и кристаллохимические коэффициенты зональных хромшпинелидов из пироксенитовых ксенолитов.	abl 3. Chemical composition (wt.,%) and crystal-chemical coefficients of zonal chromospinelides from pyroxenite xenoliths.
. Химический с	Tabl 3. Chem
Таблица 3.	

																_
)	2 (p.3.)	0.51	28.63	28.67	21.31	15.05	0.0	94.12	0.9	1.04	0.01	0.23	0.32	0.69	0.0	
6	1 (p.y.)	0.58	23.29	37.48	23.86	13.98	0.0	99.19	0.9	0.84	0.01	0.23	0.38	0.64	0.0	
	2 (p.3.)	0.43	51.58	2.83	21.68	20.46	0.0	96.98	0.06	1.63	0.01	0.29	0.19	0.82	0.0	
W	1 (p.y.)	0.6	19.1	40.4	26.5	11.43	0.0	98.06	1.02	0.72	0.01	0.24	0.47	0.54	0.0	
	4 (M.K.)	0.0	5.03	1.81	70.99	5.85	0.0	83.68	0.06	0.24	0.0	1.71	0.65	0.35	0.0	
	3 (p.3.)	0.62	38.43	17.00	21.06	16.49	0.0	93.46	0.04	1.34	0.01	0.23	0.29	0.73	0.0	
4	2 (p.y.)	0.71	25.67	30.94	23.45	13.19	0.0	100.42	0.89	0.91	0.02	0.17	0.42	0.59	0.0	
	1 (p.y.)	0.6	24.89	31.56	26.1	12.4	0.0	95.67	0.79	0.92	0.01	0.26	0.43	0.58	0.0	
	3 (p.3.)	0.45	46.57	3.67	19.46	18.88	0.0	89.43	0.08	1.61	0.01	0.29	0.19	0.82	0.0	
3	2 (p.3.)	0.0	49.23	1.54	20.14	18.27	0.0	9.37	004	1.69	0.0	0.28	0.21	0.79	0.0	
	1 (p.y.)	0.0	24.63	32.63	25.13	14.7	0.0	97.19	0.8	0.9	0.0	0.32	0.33	0.65	0.0	-
	3 (p.3.)	0.0	45.34	8.87	22.99	19.64	0.0	97.69	0.19	1.47	0.0	0.33	0.19	0.81	0.0	
2	2 (p.3.)	0.78	35.55	22.64	23.44	16.74	0.0	99.42	0.51	1.2	0.02	0.26	0.3	0.71	0.0	
	1 (p.y.)	0.51	23.29	38.4	28.03	13.79	0.0	104.2	0.89	0.81	0.01	0.3	0.39	0.61	0.0	
	2 (p.3.)	0.72	35.05	29.23	22.06	17.71	0.0	94.77	0.45	1.22	0.02	0.3	0.24	0.78	0.0	-
1	1 (p.y.)	0.74	21.77	37.4	26.7	12.77	0.0	99.41	0.91	0.79	0.02	0.26	0.43	0.59	0.0	
№ зерна	Анализируемый участок (см. рис. 4)	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	$FeO + Fe_2O_3$	MgO	MnO	Сумма	\mathbf{Cr}^{2+}	Al^{3+}	T_{i}^{4+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	

Приме

Условные обозначения: р. у. – реликтовый участок; р. з. – реакционная зона; м. к. – магнетитовая кайма. Иривязка анализированных зерен к рисунку 4: зерно № 1 – рис. 4 а; зерно № 2 – рис. 4 b; зерно № 3 – рис. 4 с; зерно № 4 – рис. 4 d; зерно № 5 – рис. 4 f; зерно № 6 – рис. 4 h.

Note: crystal chemical ratios are listed on 4 oxygen atoms.

Legend: p.y. – relic site; p.a. - reaction zone; м.к. - magnetite border. Binding of the analyzed grains to the figures: grain number 4 – Fig. 4 a; grain number 2 – Fig. 4 b; grain number 3 – Fig. 4 s; grain number 4 – Fig. 4 d; grain number 5 – Fig. 4 f; grain number 6 - Fig. 4 h.



Рис. 4. Хромшпинелид из пироксенитовых ксенолитов в флюидо-эксплозивных дайках.

a - d – BSE-изображения кристаллов хромшпинелида с реакционными зонами замещения (белая зона – реликтовый хромшпинелид; серая зона – реакционная); е – хромшпинелид с зоной вторичного замещения. Прямая линия указывает профиль сканирования на электронном микроскопе, f – зерно хромшпинелида с реакционными зонами в режиме характеристического рентгеновского изучения; h – зерно хромшпинелида с пойкилитовыми включениями пироксена в режиме характеристического рентгеновского изучения. Точки с цифрами указывают участки микрозондового анализа. Результаты анализа приведены в таблице 3.

Fig. 4. Chromespinelide crystals from pyroxenite xenoliths in fluid-explosive dykes.

a-d-BSE-images of chromespinelide crystals with reaction areas of substitution (white area – relict chromespinelide; grey area – reaction area); e – chromespinelide with the secondary substitution area. The straight line a scan profile on an electron microscope, f – chromespinelide grain with reaction areas in the characteristic X-ray mode; h – chromespinelide grain with poikilitic inclusions of pyroxene in the characteristic X-ray mode. Dots with numbers show areas of the microprobe analysis. Table 3 shows results of the analysis.

Кристаллы хромшпинелидов в ксенолитовых пироксенитовых обломках обнаруживают, так называемую, обратную или шпинелевую зональность с замещением $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$. Отмечается также и магнетитовая кайма. Можно предположить, что обратная зональность в хромшпинелидах из пироксенитовых ксенолитов образована за счет термального воздействия на пироксенитовый мантийный слой флюидного потока. Впоследствии пироксенитовый мантийный слой был дезинтегрирован на отдельные фрагменты пород и минералов, которые транспортировались в виде обломков в верхние слои земной коры с формированием флюидо-эксплозивных даек.

Температура кристаллизации реликтового хромшпинелида 1180°С в пироксенитовом обломке получена по хромит-оливиновому геотермометру и практически совпадает с температурой кристаллизации пироксенита, вычисленной с помощью двупироксенового геотермометра – около 1000°С.

Работа выполнена в рамках темы НИР 0226-2019-0053.

Литература

- 1. Ваганов В.И. Алмазные месторождения России и Мира. М.: ЗАО Геоинформмарк. 2000. 371 с.
- Голубева И.И., Бурцев И.Н. Проблема типизации щелочных ультрамафитов дайкового комплекса Среднего Урала // Петрография магматических и метаморфических горных пород. Петрозаводск. 2015. С. 551-554.
- Голубева И.И., Филиппов В.Н., Бурцев И.Н. Метасоматические редкоземельная и редкометалльная минерализации в ультрамафитах дайкового комплекса на Среднем Тимане (Поднятие Четласс) // Современные проблемы теоретической. экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2018) Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018. С. 278.
- Голубева И.И., Бурцев И.Н., Травин А.В., Ремизов Д.Н., Филиппов В.Н., Шуйский А.С. Парагенетическая связь флюидизатно-эксплозивных ультрамафитов дайкового комплекса с карбонатитами (Средний Тиман). Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России. Т. П. Сыктывкар: Геопринт. 2019. С. 22.
- 5. Государственная геологическая карта Российской федерации. Масштаб: 1 000 000 (третье поколоение). Лист Q – 39. Объяснительная записка. СПб. Изд-во: СПб Картография. ВСЕГЕИ. 2015. 130 с.
- 6. Довжиков Н.А., Довжикова Е.Г., Смыслов С.А. Клинопироксены из щелочно-ультраосновных пород дайкового комплекса Среднего Тимана. Записки ВМО. 1985. Вып. 5. С. 569–605.
- 7. Довжикова Е.Г., Бакулина Л.П. Состав и строение ксенокристаллов и глубинных включений в пикритах Четласского Камня. Известия Коми НЦ, 2018, № 2. С. 56–63.
- 8. Костюхин М.И., Степаненко В.И. Байкальский магматизм Канино-Тиманского региона: Л.: Наука. 1987. 232 с.
- 9. Макеев А.Б., Лебедев В.А., Брянчанинова Н.И. Магматиты Среднего Тимана. Екатеринбург. 2008. 312 с.
- Округин А.В. Значение типоморфизма хромшпинелидов для прогнозирования коренных источников россыпей платины Восточной части Сибирской платформы. Отечественная геология. 2005. № 5 С. 3–10.
- 11. Плаксенко А.Н. Типоморфизм акцессорных хромшпинелидов ультрамафит-мафитовых магматических формаций. Воронеж. Изд-во: ВГУ. 1989. 224 с.
- Силаев В.И., Голубева И.И., Хазов А.Ф. и др. Цинкосодержащие и цинкистые хромшпинелиды: химизм и типоморфные значение // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар. 2010. Вып. 126. № 36. С. 110–180.
- Удоратина О.В., Травин А.В. Щелочные пикриты четласского комплекса Среднего Тимана: Аг-Аг данные // Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонативого магматизма. Тез. докл. Москва, 2014. С. 82–84.
- 14. Barnes S.J., Roeder P.L. The Range of Spinel Compositions in Terrestrial Mafic and Ultramafic Rocks. Journalof petrology. 2001. V. 42. № 12. P. 2279–2302.
- 15. Fabries J. Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. Contributions to Mineralogy and Petrology. 1979. V. 69. № 4. P. 329–336.
- Mori T., Green D.H. Laboratory duplication of phase equilibria observed in natural garnet lherzolites. J. Geol. 1978. V. 86. № 1. P. 83–97.

Геоэкологическая оценка современного состояния разновозрастных хвостохранилищ рудника Карнасурт

Горячев А.А.^{1,2}, Лащук В.В.³, Красавцева Е.А.^{1,2}, Алфертьев Н.Л.⁴, Макаров Д.В.²

¹ ЛПТиТБА ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, a.goryachev@ksc.ru; e.krasavtseva@ksc.ru ² ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, mdv2008@mail.ru ³ ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, v.lashchuk@ksc.ru ⁴ АФ МГТУ, koba9527@gmail.com

Аннотация. Исследованы инженерно-геологические характеристики и минеральный состав I поля хвостохранилища Ловозерского ГОКа. Проведено сравнение этих показателей с намываемым в настоящее время полем. Рассмотрена зависимость интенсивности миграции фтора в раствор от времени взаимодействия и рН раствора при водном выщелачивании. Установлены основные показатели минерального состава и структуры, которые влияют на инженерно-геологическое, геохимическое и радиационное состояние мелкозернистого и пылеватого грунта.

Ключевые слова: Хвостохранилища, отходы обогащения, редкометальные руды, инженерногеологическая оценка, миграция фтора.

Current state geoecological assessment of the different ages enrichment tailing dumps of the Karnasurt mine

Goryachev A.A.^{1,2}, Lashchuk V.V.³, Krasavtseva E.A.^{1,2}, Alfertev N.L.⁴, Makarov D.V.²

¹ NTTSA FRC KSC RAS, Apatity, a.goryachev@ksc.ru; e.krasavtseva@ksc.ru

² INEP FRC KSC RAS, Apatity, mdv2008@mail.ru

³ ICT FRC KSC RAS, Apatity, v.lashchuk@ksc.ru

⁴ MSTU, Apatity, koba9527@gmail.com

Abstract. The engineering-geological characteristics and mineral composition of the first field of the tailings of the Lovozersky GOK are investigated. A comparison of these indicators with the currently washed field. The dependence of the intensity of fluorine migration into the solution on the interaction time and the pH of the solution during aqueous leaching is considered. The main indicators of the mineral composition and structure that affect the engineering-geological, geochemical, and radiation state of fine-grained dusty soil are established.

Key words: Tailing dumps, enrichment wastes, rare metals ores, engineering-geological assessment, fluorine migration.

Введение

Ловозерский горно-обогатительный комбинат приурочен к месторождению редкоземельных элементов, относящихся преимущественно к массивам щелочных и ультращелочных горных пород (Пожиленко и др., 2002). На предприятии производится добыча и обогащение сырья на руднике Карнасурт. Основной продукцией предприятия являются лопаритовый и эвдиалитовый концентраты. За все время функционирования комбината образовалось два поля отходов обогащения. Первое поле эксплуатировалось с 1951 г. в течение чуть более трех десятилетий. В декабре 1985 г. предприятия ввело в эксплуатацию второе поле, куда в настоящее время осуществляется сброс пульпы и забор воды для повторного использования. Хранилища хвостов обогащения руд редких металлов разрушаются вследствие ветрового воздействия, химического выветривания, что приводит к переносу пылеватых частиц и миграции загрязняющих веществ с водными потоками. Таким образом, они представляют собой источник загрязнения окружающей природной среды, а следовательно, могут влиять на здоровье населения региона. Ежегодное приращение отходов составляет в настоящее время 450 тыс. тонн, в связи с чем необходим поиск методов снижения негативного воздействия хвостохранилища на окружающую природную среду. Дополнительное внимание к хвостам необходимо уделить вследствие того, что перерабатываемое предприятием сырье имеет повышенный ради-



Рис. 1. Точки отбора проб на I (старое) и II (новое) полях отходов обогащения. Fig. 1. Sampling points on the I (old) and II (new) enrichment tailing dumps.

ационный фон. Проведенные ранее исследования позволили установить торий-радиевый характер радиоактивности (Горячев и др., 2019 а).

Кроме того, вследствие большого объема накопленных отходов (6.7 млн. т), оба поля можно рассматривать как техногенное месторождение (Лащук, Горячев, 2019). Перспективным направлением переработки отходов является получение лопаритового концентрата флотацией, что, в свою очередь, позволит снизить удельную активность хвостов до требуемых показателей полевошпатового и нефелинового концентратов.

Методика исследований

Отбор проб поверхностного слоя хвостохранилищ осуществлялся методом режущего кольца вдоль поверхности пляжа (рис. 1). Этот метод применяется для связных и сыпучих грунтов, легко поддающихся вырезке. Выбор данного метода обусловлен тем, что только в жесткой таре могут быть сохранены объем и форма отобранных образцов таких грунтов.

Инженерно-геологические характеристики грунтов определяли в соответствии с ГОСТ 5180-84 «Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик». Данный стандарт рас-

пространяется на грунты без жестких структурных связей и устанавливает методы лабораторного определения их физических характеристик – влажности и плотности при исследованиях грунтов для строительства. В лабораторных условиях определен гранулометрический состав хвостов обогащения обоих полей. Выделены следующие фракции, мм: > 1, 1-0.5, 0.5-0.25, 0.25-0.1, 0.1-0.05, < 0.05. Также определены следующие физические характеристики: плотность, влажность и пористость грунтов. Минералогический анализ проведен на базе ОАО «Кольский геологический информационно-лабораторный центр». Вследствие потенциальной опасности загрязнения окружающих водных экосистем фтором, в значительном количестве содержащимся в хвостах, проведено лабораторное моделирование процессов миграции этого элемента из хвостов с водными потоками. Для исследования перехода фтора в подвижные формы проведены опыты по водному выщелачиванию пробы хвостов дистиллированной водой в течение четырех часов. Кроме того, исследовано влияние pH раствора на интенсивность миграции этого элемента.

Результаты

Анализом гранулометрического состава установлено, что хвосты I поля характеризуются преобладанием фракций с размером зерен 0.5-0.25 мм (23.5 %) и 0.25-0.1 мм (33.2 %), тогда как для нового (II) поля характерно гораздо более отчетливое преобладание фракции 0.25-0.1 мм-47.8 % (Горячев и др., 2019 б). Отмечено характерное различие в относительном содержании частиц размером > 0.5 мм между двумя исследованными полями. Так, в I поле доля данной фракции достигает 6.4 %, при относительном содержании 5.1 % во II поле. Хвосты поверхностного слоя обоих полей по литологической классификации могут быть отнесены к мелко- и среднезернистым пескам. Помимо этого, результаты гранулометрического анализа позволили установить влияние гипергенных процессов на фракционный состав поверхностного слоя хвостохранилища. Для I поля отмечено сравнительно равное распределение исследованных фракций менее 0.5 мм, тогда как для эксплуатируемого в настоящее время поля доля фракции 0.25-0.1 достигла 50 %. Результаты гранулометрического анализа указывают на то, что при высыхании поверхности хвостохранилица в летний период под воздействием ветровой эрозии велика вероятность пыления хвостов.

Среднее значение влажности поверхностного слоя хвостов I поля составило 18.2 % (табл. 1), однако в некоторых точках влажность превысила 30 %, что связано с интенсивным выпадением осадков и последующим их накоплением на поверхности. Влажность хвостов нового поля гораздо выше, по исследованному профилю она составила в среднем 22.0 %. Это связано, главным образом, с его текущей эксплуатацией, а также особенностями рельефа местности и взаимным расположением полей – первое поле расположено выше.

Плотность хвостов поверхностного слоя в естественном залегании изменяется в пределах от 1.61 до 1.90 г/см³, среднее значение составило 1.73 г/см³. Истинная плотность варьирует в диапазоне от 2.64 до 2.83 г/см³.

Пористость хвостов I поля изменяется в диапазоне от 40.0 % до 51.8 %, среднее значение составило 44.9 %, что превышает пористость поверхностного слоя текущего хвостохранилища – 42.9 %. По величине коэффициента пористости пробы обоих полей варьируют, главным образом, от плотных грунтов до грунтов средней плотности (ГОСТ 25100-2011). Тем не менее, сравнение значений пористости двух рассматриваемых полей показало сравнительно более высокую плотность грунтов I поля, коэффициент пористости в среднем составил 0.82, тогда как для II поля он равнялся 0.77.

В минеральном составе обоих полей преобладает нефелин, на долю которого приходится более 50 % (рис. 2). Массовое содержание полевых шпатов в I поле составляет 15.3 %, тогда как во II поле его содержание достигает 18.5 %, полевые шпаты представлены альбитом и микроклином. В заметных количествах представлен эгирин, в I поле его содержание превышает массовое содержание полевых шпатов.

Среднее содержание минералов РЗЭ – лопарита и эвдиалита составляет 1.70 % и 0.63 % для нового поля. В I поле установлено относительно невысокое содержание лопарита в поверхностном слое – 1.37 %, содержание эвдиалита также существенно ниже – 0.06 %. Невысокое относительное

содержание лопарита в поверхностном слое I поля, вероятно, связано с миграцией лопарита в нижние горизонты вследствие его высокой плотности, составляющей приблизительно 4.8 г/см³.

Таблица 1. Инженерно-геологические показатели отходов обогащения I поля Карнасуртского рудника.

Table 1. Engineering-geological indicators of the Karnasurtsky mine enrichment tailing dumps (I field).

	(Физическ	ие параметр	оы		Гранул	юметрич	еский сос	став, %	
Статисти- ческие пока- затели	Плоті Р _{ист} и Р Р _{ист}	ность, _{ср} , г/см ³	Влажноть, %	Пористоть, %	>1 мм	1.0-0.5	0.5-0.25	0.25-0.1	0.1-0.05	< 0.05
Сред.	2.70	1.73	18.2	23.0	0.15	6.3	23.5	33.2	20.4	16.5
Доверит. интервал	2.68-2.72	1.72-1.79	15.3-21.1	20.1-25.9	0.01-0.3	0.7-1.8	9.5-37.4	20.6-45.8	10.2-30.5	0.18-32.9
Коэф. вар.	0.36	0.02	0.36	0.29	1.23	0.89	0.60	0.38	0.50	0.99

Фтор относится к числу химических элементов с высоким коэффициентом водной миграции (Перельман, 1975). В связи с этим особую экологическую опасность представляет его потенциальный перенос с водными потоками в окружающую среду.



Рис. 2. Минеральный состав хвостов I и II полей. Fig. 2. Mineral composition of the I and II tailing fields.

В ходе исследования установлено, что миграция фтора в раствор наиболее интенсивно происходит при более высоком значении pH (табл. 2). Так, с увеличением pH водной среды в процессе выщелачивания с 2.0 до 4.9 отмечено увеличение содержания фтора с 0.55 мг/л до 2.42 мг/л.

При значении pH равном 5.5 зафиксировано максимальное содержание фтора в растворе – 6.80 мг/л. Снижение pH до 2.0 привело к существенному снижению миграции фтора, его содержание после 2 часов взаимодействия составило 0.36 мг/л.

Таблица 2. Содержание фтора в водной фазе в зависимости от времени взаимодействия при разном значении pH.

Table 2. The fluorine content in the aqueous phase depending on the reaction time at different pH values.

Время взаимодействия	Начальное значение pH	Конечное значение рН	Содержание фтора, мг/л
1 ч		8.7	6.80
2 ч	55	8.3	5.92
3 ч	5.5	9.3	5.52
4 ч		8.5	6.36
1 ч		9.3	3.99
2 ч	4.0	9.5	5.16
3 ч	4.0	9.0	5.38
4 ч	-	8.1	6.68
1 ч		7.4	5.90
2 ч	2.0	7.3	4.33
3 ч	5.0	7.5	6.37
4 ч		7.7	6.10
1 ч		4.4	0.55
2 ч	2.0	4.6	0.36
3ч	2.0	4.7	1.93
4 ч		4.9	2.42

Заключение

Установлено, что отходы обогащения I поля представляют собой мелкозернистый песок со средней плотностью в естественном залегании равной 1.73 г/см³, влажностью 18.2 %, пористостью 23.0 %.

Комплексные исследования инженерно-геологических свойств и минерального состава хвостов обогащения I поля показали, что вследствие гипергенных процессов, оказывающих влияние на поверхностный слой в течение практически семидесяти лет, произошла дифференциация вещества по крупности и плотности, а также сформировалась неоднородность вещественного состава и содержания ценных компонентов. Так, в лежалых хвостах старого поля содержание минералов, заключающих в себе редкие земли, значительно ниже в сравнении с намываемым полем.

Лабораторное моделирование процессов миграции фтора позволило установить увеличение его подвижности при повышении значения pH. Данное свойство способно привести к загрязнению окружающих экосистем вследствие того, что значение pH поровых растворов колеблется в диапазоне 8.5-9.5 единиц.

Все вышеперечисленные особенности необходимо учитывать при создании технологий переработки исследованного хвостохранилища.

Работа выполнена в рамках темы НИР №№9-18-2514, 0226-2019-0011 и частично поддержана из средств гранта РФФИ (19-05-50065)

Литература

- 1. ГОСТ 25100-2011 «Грунты. Классификация».
- 2. ГОСТ 5180-84 «Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик».
- 3. Горячев А.А., Лащук В.В., Мартынов Е.В. Методика геоэкологического мониторинга хранилища отходов обогащения редкометальных руд Карнасуртского месторождения (ООО» Ловозерский ГОК», Кольский полуостров) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019 а. №. 16. С. 101-106. DOI: 10.31241/FNS.2019.16.021
- Горячев А.А., Красавцева Е.А., Лащук В.В., Икконен П.В., Смирнов А.А., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Исследования хвостов обогащения лопаритовых руд // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в XX в. (Плаксинские чтения-2019). 2019 б. С. 433–434.
- 5. Лащук В.В., Горячев А.А. Геоэкологическая оценка отходов обогащения редко метальных руд Карнасуртского месторождения (Мурманская область) // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения. 2019. С. 325. DOI: 10.31241/FNS.2019.16.021.
- 6. Перельман А.И. Геохимические барьеры // Природа. 1975. №. 10. С. 55–62.
- 7. Пожиленко В.И. Геология рудных районов Мурманской области / В.И. Пожиленко, Б.В. Гавриленко, Д.В. Жиров, С.В. Жабин // Апатиты. Изд-во: Кольского НЦ РАН. 2002. 359 с.

Геохимия циркона из верхнепротерозойских отложений няровейской серии Полярного Урала

Гракова О.В.

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, ovgrakova@geo.komisc.ru

Аннотация. Изучены геохимические особенности цирконов из верхнепротерозойских отложений няровейской серии Полярного Урала. Для цирконов из метабазальтов характерна ровная поверхность и однородное строение зерен. В цирконах углеродсодержащих отложений няровейской серии внутренне строение неоднородное, отмечаются вторичные изменения. Для всех цирконов из верхнепротерозойских отложений, в том числе углеродсодержащих, характерно присутствие HfO_2 , FeO, Al_2O_3 , CaO. В метабазальтов минисейшорской свиты присутствует TiO_2 . В углеродсодержащих отложениях в составе циркона отмечается уран, встречаются уранинит и коффинит.

Ключевые слова: метабазальты, углеродсодержащие отложения, циркон, Полярный Урал.

Geochemistry of zircon of Upper Protterozoic deposits of the Nyarovey series of the Polar Ural

Grakova O.V.

IG FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, ovgrakova@geo.komisc.ru

Abstract. The geochemical features of zircons from the Upper Proterozoic sediments of the Nyarovey series of the Polar Urals are studied. Zircons from metabasalts are characterized by a flat surface and a uniform grain structure. In the zircons of carbon-bearing sediments of the Nyarovey series, the internal structure is heterogeneous, secondary changes are noted. All zircons from the Upper Proterozoic sediments, including carbonaceous ones, are characterized by the presence of HfO₂, FeO, Al₂O₃, CaO. In the metabasalts of the Minisheyshor Formation, TiO₂ is present. Uranium is noted in carbon-bearing deposits in zircon, and uraninite and coffinite are found.

Key words: metabasalts, carbon-containing deposits, zircon, the Polar Urals.

Изучение геохимии циркона верхнепротерозойских отложений представляет большой интерес, так как он является основным минералом в большинстве метаморфических пород с Zr в качестве структурной составляющей. Он содержит значительную часть следующих элементов-примесей: U, Th, Hf и REE, очень важных при геохимических исследований как индикаторов процессов метаморфизма и для определения возраста (Hoskin, et al., 2003). Цирконы новообразованные или преобразованные из ранее существовавших, в процессе метаморфизма приобретают новые свойства, которые выражаются в изменении морфологии кристаллов, внутреннего строения и геохимического состава (Пыстина, Пыстин, 2018).

Объектом исследования явились верхнепротерозойские отложения (в том числе углеродсодержащие) няровейской серии (рис. 1) Центральноуральской мегазоны Полярного Урала. Верхнехарбейская и минисейшорская свиты, входящие в состав няровейской серии, состоят из кварцитов, филлитовидных, углеродистых, кварц-альбит-слюдистых и кварц-альбит-актинолит-слюдистых сланцев (Душин и др., 2007). Оценка значений РТ–параметров метаморфизма показала, что метаморфиты няровейской серии образовались в условиях эпидот-мусковит-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации, в условиях средних и повышенных температур и пониженных давлений (Гракова, 2017).

По химическому составу среди сланцев няровейской серии были выделены орто- и парапороды (Уляшева, 2017). Ортопороды являются метабазальтами, метатуфами и метариолитами. Парапароды представлены метаосадочными породами: метапелитами, метаморфизованными граувакковыми песчаниками и алевролитами, аркозовыми и кварцевыми песчаниками. С металлогенической точки зрения няровейская серия специализирована на благороднометалльное оруденение (Душин и др., 2007). Нами исследованы особенности сульфидной и сульфатной рудной минерализации верхнепро-



Рис. 1. Схематическая геологическая карта нижнего течения р. Немурьюган (Полярный Урал) (по Душину и др., 2007).

1 – марункеуская свита; 2 – ханмейхойская свита; 3 – верхнехарбейская свита; 4 – минисейшорская свита; 5 – немурьюганская свита; 6 – нижняя подсвита сядатинская свита; 7 – верхняя подсвита сядатинская свита; 8 – орангская свита; 9 – слюдяногорский комплекс габбро-гипербазитовый эклогитизированный плутонический; 10 – васькеуский комплекс плутонический метагаббро-долеритовый гипабиссальный; 11 – евъюганский комплекс мигматит-плагиогранитовый плутонический; 12 – минисейский комплекс измененных гипербазитов плутонический; 13 – харбей-собский комплекс габбро-гранодиоритовый; 14 – сядатояхинский комплекс гранитовый плутонический; 16 – орангюганско-лемвинский комплекс габбро-долеритовый гипабиссальный; 17 – сыумкеуский комплекс дунит-гарцбургитовый плутонический; 18 – войкаро-кемпирсайский комплекс тектонитов; 19 – марунский комплекс целочно-базитовый; 20 – разрывные нарушения: а – сдвиги, b – неустановленной кинематики, с – взбросо-надвиги второстепенные, d – взбросо-надвиги главные. Точками отмечены места и номера отбора проб.

Fig. 1. A schematic geological map of the lower reach of the River Nemuryugan (Polar Urals) (after [5]).

1 – Marunkey series, 2 – Hanmeyhoy series; 3 – Verhneharbey series, 4 – Miniseyshor series; 5 – Slyudyanogorsky complex gabbro-ultramafic plutonic eclogitized; 6 – the lower subordinate is the Sudaden suite; 7 – the upper subordinate is the Sudaden suite; 8 – Orang suite; 9 – Slyudyanogorsk complex gabbro-hyperbasic eclogitized plutonic; 10 – Vaskau complex plutonic metagabbro-dolerite hypabyssal; 11 – Evyugansky complex migmatite plagiogranite plutonic; 7 – Miniseysky complex ultramafic plutonic; 8 – Harbeysobsky complex gabbro-granodiorite; 9 – Syadatoyahinsky complex granite plutonic; 10 – Syumkeusky complex harzburgite-dunite plutonic; 11 – Voikar-Kempirsay complex tectonites; 12 – the Minisei complex of the modified hyperbasites is plutonic; 13 – Harbey-Sob complex gabbro-granodiorite; 14 – Shadatoyakhinsky granite plutonic complex; 15 – Ampelshory complex of altered ultramafites plutonic; 16 – Orangyugansko-Lamvinsky complex gabbro-doleritic hypabyssal; 17 – Syumke complex of dunite-harzburgite plutonic; 18 – Voykaro-Kempirsay tectonite complex; 19 – Marunsky complex alkaline-basic; 20 – discontinuous violations: a – shifts, b – unsettled kinematics, c – overturn thrusts secondary, d – upslope thrusts main. Points indicate places and numbers of sampling.

терозойских отложений няровейской серии Полярного Урала. Для метабазальтов няровейской серии характерно присутствие пирита, халькопирита, галенита, барита и англезита (Гракова, 2018).

Было проведено U-Pb датирование детритовых цирконов из отложений няровейской серии LA-SF-ICP-MS методом, реализованном на базе одноколлекторного магнитно-секторного массспектрометра с индуктивно связанной плазмой Element XR и установки для лазерной абляции UP-213 в ГИН СО РАН. Было показано, что весь разрез няровейской серии, включающий верхнехарбейскую и минисейшорскую свиты, сформировался в позднем рифее (Уляшева и др. 2019).

Химические составы циркона были установлены с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 LMH с энергодисперсионной приставкой Instruments X-Max (аналитики А.С. Шуйский и Е.М. Тропников) в ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН.

В метабазальтах вехнехарбейской свиты (рис. 1, точка отбора H-5-16) циркон составляет короткопризматические от слабоокатанных до окатанных кристаллов размером 5-20 мкм (рис. 2 а-в). Внутреннее строение цирконов однородное, присутствуют разрушенные, возможно, древние, зерна (рис. 2 в). В химическом составе цирконов из метабазальтов содержится SiO₂ от 32.63 до 37.92 мас. %, ZrO₂ 65.06-70.45, присутствуют следующие элементы примеси: HfO₂ (0.58-2.28 мас. %), FeO (0.24-0.57 мас. %), Al₂O₃ (0.49-2.18 мас. %), CaO (0.5-1.41 мас. %) (таблица, номера анализов 1-5).

Цирконы из метабазальтов минисейшорской свиты (рис. 1, точка отбора H-4-44, H-4-62, H-5-18, H-5-19) присутствуют в виде слабо- и хорошоокатанных короткопризматических кристаллов, размером 5-20 мкм (рис. 3. г-з). Структура кристаллов ровная, в некоторых случаях отмечаются трещинки и сколы, внутреннее строение однородное. Содержание ZrO_2 составляет от 58.34 до 68.05 мас. %, SiO₂ (32.01-34.88 мас. %), присутствуют HfO₂ (0.59-1.82 мас. %), FeO (0.47-1.68 мас. %), Al₂O₃ (0.28-3.92 мас. %), CaO (0.12-2.91 мас. %), TiO₂ (0.05 мас. %) (таблица, номера анализов 6-17).

Изучение геохимии циркона показало отличия во внутреннем строении и химическом составе циркона верхнепротерозойских отложений (в том числе углеродсодержащих) няровейской серии Полярного Урала. Во всех цирконах из верхнепротерозойских отложений няровейской серии, в том числе углеродсодержащих, изученных нами ранее (Гракова, 2018), содержатся следующие элементы: HfO_2 , отличительной особенностью которого является постепенное накопление относительно циркония в породе, FeO, Al_2O_3 и CaO, им характерно постоянное присутствие в цирконе. В метабазальтах минисейшорской свиты, в отличие от верхнехарбейской, присутствует TiO_2 , содержание которого может использоваться для определения термометрии насыщения циркона (Денисова, 2016). Для метабазальтов характерна ровная поверхность и однородное строение зерен циркона. В цирконах углеродсодержащих отложений внутренне строение неоднородное, отмечаются вторичные изме-



Рис. 2. Цирконы в метабазальтах няровейской серии.

а-в – верхнехарбейской свиты, г-з – минисейшорской свиты, Zrn – циркон, Ab – альбит, Ep – эпидот, Chl – хлорит.

Fig. 2. Zircons in the metasedimentary deposits of the Nyarovey series.

 $a-b-Verhneharbey\ series,\ r-3-Miniseyshor\ series,\ Zrn-zircon,\ Ab-albite,\ Ep-epidote,\ Chl-chlorite.$

нения с «выплавленными», «изъеденными» структурами и трещинами (Гракова, 2018). В углеродсодержащих отложениях в составе циркона отмечается уран, встречаются уранинит и коффинит.

Исследования проведены врамках НИРИГКоми НЦУрОРАНГР№АААА-А17-117121270035-0 и при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН № 18-5-5-19.

	SiO ₂	ZrO ₂	HfO_2	FeO	Al_2O_3	CaO	TiO ₂	Сумма
1	34.71	70.45	1.4	_	0.49	0.81	_	107.86
2	34.08	67.92	2.28	0.54	—	—	_	104.82
3	37.92	65.06	1.29	_	2.18	—	_	106.45
4	33.48	67.87	1.7	0.57	_	0.5	_	104.12
5	32.63	65.83	0.58	0.24	_	1.41	_	100.69
6	34.03	60.07	1.82	1.68	3	2.91	_	103.51
7	34.88	58.34	1.79	0.87	3.92	_	_	99.81
8	32.01	62.15	0.59	0.91	_	0.23	_	95.89
9	32.36	65.28	0.65	0.49	_	0.12	_	98.9
10	32.22	97.03	0.87	0.85	_	0.31	_	101.28
11	32.47	63.7	1.59	0.68	_	0.31	_	98.75
12	33.38	66.51	1.34	0.63	0.28	0.54	_	102.68
13	33.37	66.37	1.68	0.68	_	0.33	_	102.43
14	32.51	67.02	0.91	0.47	—	0.19	_	101.1
15	32.61	68.05	0.96	_	_	_	_	101.62
16	32.28	67.58	1.08	0.53	_	0.18	0.05	101.7
17	32.01	67.12	1.52	0.5	—	—	0.05	101.2

Химические составы циркона из метабазальтов няровейской серии, мас. %. Chemical compositions of zircon from metabasalts of the Nyarovey series, wt. %.

Литература

- 1. Гракова О.В. Рудная минерализация няровейской серии (Полярный Урал) // Известия Коми научного центра УрО РАН. № 2 (34). Сыктывкар. 2018. С. 5–11.
- 2. Гракова О.В. Термодинамические условия метаморфизма верхнепротерозойских отложений Полярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 6 (270). С. 13–19.
- 3. Гракова О.В. Термохимические особенности цирконов верхнепротерозойских отложений няровейской серии и немуръюганской свиты (Полярный Урал) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 11 (287). С. 13–19.
- 4. Денисова Ю.В. Термометрия циркона из гранитоидов Приполярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар. 2016. № 12. С. 37–44.
- Душин В.А., Сердюкова О.П., Малюгин А.А. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000. Издание второе. Серия Полярно-Уральская. Листы Q-42-I, II. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ. 2007. 340 с.
- Пыстина Ю.И., Пыстин А.М. Распределение U и Th в цирконах метаморфических пород и гранитоидов Севера Урала // Сборник статей XII Межрегиональной научно-практической конференции «Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий». Уфа. 2018. С. 294–299.
- Уляшева Н.С. Геохимические особенности и геодинамическая обстановка формирования верхнепротерозойских отложений няровейской серии // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 5 (269). С. 20–30.
- Уляшева Н.С., Пыстин А.М., Пыстина Ю.И., Гракова О.В., Хубанов В.Б. Первые результаты U-PB LA-SF-ICP-MS-датирования детритовых цирконов из среднерифейских (?) терригенных отложений Полярного Урала // ДАН. 2019. Т. 485. № 4. С. 488–492. DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524854488-492.
- 9. Hoskin P.W.O., Schaltegger Urs. The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. No. 1. P. 27–62. DOI : 10.2113/0530027.

Источники и эволюция подземных вод Хибинского массива (по данным изотопии кислорода, водорода и гелия)

Гудков А.В.¹, Компанченко А.А.¹, Мокрушина О.Д.¹, Сидоров М.Ю.¹, Токарев И.В.², Толстихин И.Н.¹

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, igor.tolstikhin@gmail.com ² Научный парк СПбГУ, Санкт-Петербург, пер. Декабристов, д.16

Аннотация. Значения δ^2 Н и δ^{18} О в метеорных осадках Хибин, – основных источниках питания подземных вод, – варьируют в пределах $-147 \le \delta^2$ Н $\le -37\%$, $-20 \le \delta^{18}$ О $\le -4\%$ и близки к глобальной линии метеорных осадков для северного полушария (МОСП). Легкие значения с положительным дейтериевым избытком типичны для снегов и талых вод (средние значения δ^2 H = -106%, δ^{18} O = -15%, $\Delta\delta^2$ H = +5%), а тяжелые, – с небольшим отрицательным избытком, – для дождей (δ^2 H = -65%, δ^{18} O = -9%, $\Delta\delta^2$ H = -2%). Поверхностные воды юго-западных склонов Хибин разгружаются в озеро Имандра, воды которого (δ^2 H = -89%, δ^{18} O = -12%) фиксируют вклады дождевых и талых вод в соотношении близком к 1/1. Подземные воды района характеризуются: (1) более легкими изотопными составами, чем в озере и других открытых водоемах, – свидетельство пре-имущественного вклада в их баланс талых вод; (2) меньшим диапазоном вариаций отношений δ^2 H и δ^{18} O, отражая процесс перемешивания вод в ходе подземной миграции. Эффективность смешения, определенная по уменьшению диапазона вариации значений δ^2 H и δ^{18} O, близка к 0.2. Изотопные отношения 3^{10} не 2^{10} м.

Ключевые слова: подземные воды, изотопы, водород, кислород, гелий, Хибины.

Sources and evolution of groundwaters of the Khibiny massif (according to the oxygen, hydrogen and helium isotope abundances)

Gudkov A.V.¹, Kompanchenko A.A.¹, Mokrushina O.D.¹, Sidorov M.Yu.¹, Tokarev I.V.², Tolstikhin I.N.¹ ¹Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Apatity, igor.tolstikhin@gmail.com ²Saint Petersburg state University Science Park, Saint Petersburg, per. 16 Dekabristov street

Abstract. The δ^{2} H and δ^{18} O values in the Khibiny precipitations, the main source of the groundwaters, vary within $-147 \le \delta^{2}$ H $\le -37 \%$, $-20 \le \delta^{18}$ O $\le -4 \%$ and are close to the global precipitation line for the northern hemisphere (PLNH). Light waters with a positive deuterium excess are typical for snows and melt water (average values δ^{2} H = -106 %, δ^{18} O = -15 %, $\Delta\delta^{2}$ H = +5 %), and heavy waters with a slight negative excess are typical for rains (δ^{2} H = -65 %, δ^{18} O = -9 %, $\Delta\delta^{2}$ H = -2 %).

The surface waters of the southwestern slopes of the Khibiny are discharged into Lake Imandra; waters of the lake ($\delta^2 H = -89 \%$, $\delta^{18}O = -12 \%$) recorded the contributions of rain and melt waters in a ratio close to 1. The ground-waters of the region are characterized by: (1) noticeably lighter isotopic compositions than in the lake and other open water bodies, indicating a predominant contribution of meltwater to their balance, and (2) a smaller range of $\delta^2 H$ and $\delta^{18}O$ variations, reflecting the process of water mixing during underground migration.

The mixing efficiency, determined by reducing the range of δ^2 H and δ^{18} O variation, is close to 0.2. The isotopic ratios ${}^{3}\text{He}{}^{4}\text{He}$ and ${}^{20}\text{Ne}{}^{4}\text{He}$ allow us to distinguish a contribution of the alkaline high-Al relatively old waters (~5 × 10⁴ years), migrating in the depths of the Khibiny Massif, to the waters of the wells of the "Centralny" intake and some other regions. Isotopic data allows limiting the contribution of such water to < 5 %.

Key words: groundwater, isotopes, hydrogen, oxygen, helium, Khibiny.

Введение

Проблема формирования вод различного происхождения и состава является фундаментальной в геологии и гидрогеологии. Более того, проблема имеет важный прикладной аспект: вода необходима для жизнеобеспечения и хозяйственной деятельности человека. В связи с этим анализ современного состояния, ресурсов и качества вод, а также их изменения в результате антропогенного воздействия и быстрых климатических изменений представляется особенно актуальным. Наиболее перспективным для такого анализа является изотопно-геохимический подход, позволяющий охарактеризовать источники метеорных, поверхностных и подземных вод. Важнейшие сведения заключены в изотопном составе самих вод, свидетельствующем об источниках подземных вод и процессах их смешения. Данные по изотопии легких благородных газов позволяют определить время миграции подземных вод и смешение вод разного возраста и происхождения.

В этой работе основным полигоном для анализа источников и эволюции природных вод с использованием изотопных систем были выбраны южные склоны Хибинского массива, характеризующиеся достаточно плотным населением, интенсивными горно-рудными работами и, соответственно, большим потреблением питьевых и технических вод – с одной стороны, и влиянием антопогенных процессов на качество вод – с другой. До настоящего времени были выполнены немногочисленные и несистематизированные анализы изотопного состава осадков и поверхностных (преимущественно талых) вод Хибин (Чижова, 2007). Изотопный состав подземных вод практически не изучался. ³Н/³Не(³Н) метод датирования успешно использовалась для определения возраста подземных вод водозабора «Центральный» (и некоторых других скважин и источников) и идентификации вклада древних пластово-трещинных вод массива (Kamensky et al., 1991; Гудков и др., 2014). Исследование процессов формирования метеорных, поверхностных и подземных вод осуществляется посредством систематического опробование вод, – с последующим анализом изотопного состава водорода, кислорода и благородных газов.

Район и объекты опробования

Для осуществления работ по исследованию источников и баланса вод юго-западных склонов Хибин отбирались и анализировались образцы осадков (дождя и снега), вод открытых водоемов (рек и озер) и подземных вод, – водозаборных скважин и самоизливающихся источников. Кроме того, для исследования эволюции изотопного состава пробы воды отбирались несколько раз в году в одних и тех же пунктах опробования.

Для анализа подземных вод опробовались скважины водозаборов «Центральный», «Ключевой», «Коашва», самоизливающиеся скважины в поселке Юкспоррйок, на «23 км» дороги Апатиты - Кукисвумчорр, и другие. Кроме того, опробовались источники подземных вод, используемые населением для питьевого водоснабжения. Методика отбора и анализа проб подземных вод опубликована в работах Гудкова и др. (2014, 2020).

Метеорные осадки и поверхностные воды

Изотопные составы водорода и кислорода метеорных осадков юго-западных склонов Хибин варьируют в дождевых водах и снегах в пределах -95 $\leq \delta^2 H_{\text{дождь}} \leq -37\%$, -13 $\leq \delta^{18}O_{\text{дождь}} \leq -4\%$, -147 $\leq \delta^2 H_{\text{СНЕГ}} \leq -95\%$, -20 $\leq \delta^{18}O_{\text{СНЕГ}} \leq -13\%$. Распределение значений $\delta^2 H$ и $\delta^{18}O$ близко к глобальной линии метеорных осадков северного полушария (МОСП на рис. 1), определяемой уравнением $\delta^2 H = 8.1 \ \delta^{18}O + 11\%$ (Dansgaard, 1964). Сопоставление среднегодовой температуры (T, °C) региона с изотопным составом снега в нем показало, что эти два параметра коррелируют (см. рис. 3 в Dansgaard, 1964) с линией регрессии $\delta^{18}O = 0.69 \text{ T} - 13.6 \%$. Для среднего изотопного состава кислорода в снегах и талых водах Хибин, $\delta^{18}O = -15\%$ (рис. 1), это уравнение регрессии дает среднегодовую температуру -2 °C – близкую к наблюдаемой на склонах Хибин. Согласно этим результатам, равновесные процессы фракционирования в ходе формирования осадков Хибин играли главную роль. Отклонение точек от линии МОСП, – «дейтериевый избыток», – свидетельствует о вкладе и неравновесных процессов.

Данные по изотопии вод открытых водоемов во всех случаях находятся в пределах или вблизи полей, определенных осадками района, снегами и дождями. Изотопия вод открытых водоемов варьирует в пределах от -115 $\leq \delta^2 H \leq -87\%$, -15 $\leq \delta^{18}O \leq -11.5\%$, т.е. в более узком диапазоне по сравнению с осадками: наглядно виден главный эффект течения поверхностных вод, – перемешивание вод разных источников. Эволюция изотопии вод в течение года, – особенно в близких к склонам Хибин водоемах, – в основном диктуется временем таяния снегов на вершинах и склонах гор.



Рис. 1. Изотопный состав подземных вод в сравнении с метеорными осадками юго-западных склонов Хибин (Кировский и Апатитский районы). Дожди – область со светло-серой заливкой; снега – темно-серая заливка); маленькие кружки – единичные измерения; большие кружки – средние значения для данного объекта за год. На врезке: изотопный состава вод скважин водозабора «Центральный» и «23 км».

Fig. 1. Isotope composition of ground waters in comparison with meteor showers of the south-west Khibiny slopes (Kirovsk and Apatity districts). Rains – area filled with light grey; snow – area filled with dark grey); small circles – single measurements; big circles – mean values for this object over a year. The inset shows an isotope composition of waters from boreholes of the "Central" and "23 km" water-intake facilities.

Воды, отобранные в период интенсивного таяния (обычно конец мая – июнь), характеризуются легкими, близкими к типичным для снега и талых вод значениями δ^2 H и δ^{18} O, а воды позднего лета – ранней осени, преимущественными источниками которых являются дожди, характеризуются более тяжелой водой. Соотношение талых вод и метеорных (дождевых) вод в водном балансе основного базиса дренирования – озера Имандры – близко к 1:1.

Подземные воды

Изотопия подземных вод укладывается в еще более узкий диапазон по сравнению с водами открытых водоемов -107 $\leq \delta^2 H \leq -92\%$, -15 $\leq \delta^{18}O \leq -12.5\%$ (рис. 1). Средние значения $\delta^2 H$ и $\delta^{18}O$ подземных вод близки к таковым в водах открытых водоемов. Согласно изотопным данным, основными источниками подземных вод являются дождевые и талые воды, миграция которых сквозь пористо – трещинную среду приводит к перемешиванию вод этих источников. Для полуколичественных оценок и сравнений можно рассматривать «параметр смешения», – отношение (**R**) наблюдаемых различий изотопных составов подземных вод одного и того же источника в разное время t_1 и t_2 , $\Delta(\delta^{18}O)_{\Pi B} = \delta^{18}O(t_1) - \delta^{18}O(t_2)$, и гипотетических «входных» различий между талыми $\delta^{18}O_{\text{тв}}$ и метеорными $\delta^{18}O_{\text{мв}}$ водами региона:

$$\mathbf{R} = \Delta (\delta^{18} \mathbf{O})_{\text{IIB}} / (\delta^{18} \mathbf{O}_{\text{MB}} - \delta^{18} \mathbf{O}_{\text{IB}})$$

Согласно врезке на рис. 1, наблюдаемое различие изотопии кислорода для подземных вод водозабора «Центральный» $\Delta(\delta^{18}O)_{\Pi B} = \delta^{18}O(2008) - \delta^{18}O(2012) \cong -1$ %. Предположим, что источниками вод водозабора были «средний талый снег» $\delta^{18}O_{\Pi B} = -15\%$ и «средний» дождь $\delta^{18}O_{M B} = -9\%$ (рис. 1). Тогда параметр смешения по кислороду близок к 0.17. Повторив этот расчет для дейтерия, получим $R \cong 0.2$. Заметное различие изотопии воды в разные годы наблюдается и для скважины 23.

Следует отметить, что возрасты вод – время подземной фильтрации и перемешивания – для этих скважин существенно различны. Возраст вод водозабора «Центральный» надежно определен ³H-³He(³H) методом и составляет 21 ± 1.5 года, в то время как возраст воды скважины «23 км» находится в пределах погрешности датирования (менее года). Наиболее тяжелая вода обнаружена в воде скважины, отобранной в январе (2019 г.). Тяжелая вода типична для осадков, выпадающих в конце лета. Таким образом, возраст воды скважины «23» км, вероятно, близок к 0.5 года. Эти наблюдения можно интерпретировать как свидетельство преимущественно поршневого характера фильтрации подземных вод, позволяющему сохранять изотопную неоднородность воды независимо от ее возраста.

³H-³He(³H) данные свидетельствуют о небольшом вкладе «древних» вод в подземные воды рассматриваемого района. Исследование вод водозабора «Центральный» позволило оценить величину этого вклада, ~ 5 %, примерный возраст древних вод, ~ 50,000 лет, и изотопное отношение ³He/⁴He в этих водах, ~ 2×10^{-7} (Kamensky et al., 1991; Гудков и др., 2014). Исследование вод водозабора в разные годы показало, что величина этого вклада в воды конкретной скважины не постоянна.

Примерная оценка вклада древних вод может быть выполнена и на основании изотопии кислорода. В породах мантийных плюмов, характеризующихся высокими отношениями ³He/⁴He (а именно к таким плюмам относятся девонские интрузии Кольского полуострова, Tolstikhin et al., 2002), значение δ^{18} О примерно постоянно и близко к +5 ‰ (Starkey et al., 2016). Несколько образцов в одов в нижней части рисунка 1 находятся вправо от линии МОСП, хотя для таких вод типичен положительный водородный избыток. Действительно, большинство образцов и среднее значение для талых вод расположено вправо от этой линии (рис. 1; см. также Dansgaard, 1964). Предположим, что увеличение δ^{18} О в некоторых образцах на ~ 1‰ (с -15‰ до – 14‰) произошло из-за добавки древней воды, изотопно-равновесной с породами плюма (δ^{18} О_{дв} = 5‰). Обозначая фракцию древней воды в уравнении баланса Ф

$$\delta^{18}O_{JB} \times \Phi + \delta^{18}O_{MB} (1 - \Phi) = \delta^{18}O_{OE}$$

и подставляя значения δ^{18} О в «молодой воде» δ^{18} О_{МВ} = -15‰ и измеренные значения в образцах δ^{18} О_{МВ} = -14‰ (рис. 1), получаем, в рамках такого предположения, вклад древней воды ~ 5 %, в соответствии с независимой оценкой, выполненной на основании изотопного анализа благородных газов.

Изучение пород Хибинского массива свидетельствует о том, что Не с отношением ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He} \sim 2 \times 10^{-7}$ мог выделиться из пород в подземные воды как при дроблении пород, так и при их нагреве. При дроблении из пород массива выделен Не с отношением ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$ изменяющимся в пределах от 3 × 10⁻⁸ до 1 × 10⁻⁶ при среднем значении (для 10 образцов) 4 × 10⁻⁷. Среднее отношение ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$ в породах южных Хибин (хибинит, уртит, апатит-нефелиновые руды) близко к 2 × 10⁻⁷.

Заключение

Измеренные значения δ^2 Н и δ^{18} О в осадках Хибин варьируют в широких пределах $-147 \le \delta^2$ H $\le -37\%$, $-20 \le \delta^{18}$ O $\le -4\%$, – в соответствии с метеорными осадками северного полушария. Легкие значения с положительным дейтериевым избытком типичны для снега и талых вод, а тяжелые, – с небольшим отрицательным избытком, – для дождей. В подземных водах эти отношения изменяются в существенно более узком диапазоне, $-107 \le \delta^2$ H $\le -92\%$, $-15 \le \delta^{18}$ O $\le -12.5\%$, свидетельствуя о том, что талые воды и дожди являются главными источниками подземных вод и что в ходе подземной миграции происходит смешение вод этих источников. Измерения изотопного состава и концентраций He, Ne и 3 H $- ^{3}$ He(3 H) датирование позволяют выделить вклад «древних» вод в воды водозабора «Центральный» и некоторых других скважин и источников. Межгодовые вариации изотопного состава вод свидетельствует об их неполном перемешивании в ходе ~ 20-летней миграции, указывая на близкий к поршневому характер фильтрационного процесса.

Работа продержана грантом РФФИ 18-05-70004, «Ресурсы Арктики».

Литература

- 1. Гудков А.В. и др. Тритий-гелий-3 метод и его применение для датирования подземных вод (на примере Кировского горнопромышленного района, Мурманская область // Геохимия. 2014. Вып. 7. С. 646–654.
- Гудков А.В. и др. Формирование и баланс метеорных осадков, поверхностных и подземных вод южных склонов Хибинского массива (по данным изотопии кислорода и водорода) // Направлена в журнал «Водные Ресурсы». 2020.
- Чижова Ю.Н. Изотопно-геохимические особенности снежного покрова и ледникового льда в разных гляциологических условиях Приэльбрусья, Полярного Урала и Хибин // Дис. уч. ст. канд. географ. наук // Москва. РГБ. 2006. 178 с.
- 4. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation // Tellus. 1964. V. 16. P. 436–468.
- 5. Kamensky I.L. et al. ³H-³He dating: A case for mixing of young and old groundwaters // Geochemica et Cosmochemica Acta. 1991. V. 55. P. 2895–2899.
- 6. Starkey N.A. et al. Triple oxygen isotopic composition of the high-³He/⁴He mantle // Geochim. Cosmochim. Acta. 2016. V. 176. P. 227–238.
- Tolstikhin I.N. et al. Rare gas isotopes and parent trace elements in ultrabasic-alkaline-carbonatite complexes Kola Peninsula: Identification of lower mantle plume component // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66 (5). P. 881–901.

Влияние антропогенных объектов на радиоэкологическое состояние почвенного покрова территории Новой Москвы

Гусева А.С.¹, Петров В.А.^{1,2}

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), Москва, alexandra.guseva2011@yandex.ru ² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, vlad243@igem.ru

Аннотация. В статье приводятся результаты исследований приповерхностного слоя почвенного покрова (до 10 см) территории Новой Москвы вблизи влияния антропогенных объектов. Пробы почвенного покрова проанализированы гамма-спектрометрическим методом на содержание радионуклидов (¹³⁷Cs, ⁴⁰K,²³²Th, ²²⁶Ra). Сделан вывод о влиянии тех или иных объектов хозяйственной деятельности на радиоэкологическое состояние почвенного покрова.

Ключевые слова: Новая Москва, анализ почв, радионуклиды, антропогенные объекты

Influence of anthropogenic objects on the radioecological state of soil cover of the New Moscow territory

Guseva A.S.¹, Petrov V.A.²

¹ Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Sciences (IGEM RAS), Moscow, alexandra.guseva2011@yandex.ru ² D. Mendeleev UCTR, Moscow, vlad243@igem.ru

Abstract. In the article, the results of studies of a soil cover surface layer (up to 10 cm) of the New Moscow territory near the influence of anthropogenic objects are presented. Soil cover samples were analyzed by gamma-spectrometric method on content of radionuclides (¹³⁷Cs, ⁴⁰K, ²³²Th, ²²⁶Ra). The conclusion was made about the influence of certain objects of economic activity on radioecological state of the soil cover.

Key words: New Moscow, analysis of soils, radionuclides, anthropogenic objects.

Введение

В настоящее время весьма актуальным является проведение исследований, направленных на оценку уровня современного радиационного загрязнения территории России. Однако для Московской области подобные работы до 2008 года практически не проводились (Цветнова и др., 2017). Новая Москва – это присоединенные к границам «старой» Москвы площади, которые до 2012 года входили в состав Московской области, и где также не проводилось изучения радиоэкологического состояния территории. Кроме того в пределах этой территории расположен ряд потенциально радиационно-опасных объектов, при работе которых в окружающую среду могут попадать как естественные (40 K, 238 U, 232 Th, 226 Ra), так и искусственные (137 Cs, 90 Sr) радионуклиды, которые, будучи включенными в биологические миграционные цепочки, могут воздействовать на организм человека. Поэтому, в связи с развитием территории Новой Москвы проведение подобных исследований является крайне актуальным.

Объект исследования

В представленной работе объектом исследования является почвенный покров территории Новой Москвы в непосредственной близости от антропогенных объектов. Под антропогенными объектами понимаются здания, сооружения, инфраструктура, которые созданы людьми для осуществления хозяйственной деятельности. Пробы почвенного покрова отбирались на незначительном расстоянии от следующих антропогенных объектов: сельскохозяйственные поля, Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (ГНЦ РФ ТРИНИТИ), завод Мосрентген, полигон промышленных отходов «Летово». Необходимо отметить, что в границах Новой Москвы расположена крупная свалка ТКО – полигон «Саларьево», однако в связи с её рекультивацией отобрать пробы почвенного покрова вблизи неё не представлялось возможным. В пределах территории расположено большое количество сельскохозяйственных полей и ферм. Нами были отобраны пробы рядом с животноводческим комплексом Голохвастово и на сельскохозяйственных полях д. Рогово и Исаково. Полигон «Летово», созданный в 1964 г., расположенный в 7 км от г. Москвы по Калужскому шоссе, рядом с д. Макарово, в настоящее время закрыт. В 90-х годах XX века помимо твердых бытовых отходов, здесь проходило захоронение радиоактивных отходов, получаемых от организаций в г. Троицке.

Методы исследования

Отбор почвенных образцов проводился в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы (ССОП). Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа», МУ 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почв населённых мест» с помощью ручного пробоотборника. Привязка места отбора проб осуществлялась с помощью GPS-приемника. Почвы отбирались в непосредственной близости от антропогенных источников: пять проб отбирались непосредственно на сельскохозяйственных полях (Г-хвост-19-1, Г-хвост-19-2, Ис-19-1, Рог-19-1, Рог-19-2), одна (Моср-н-19-1) на территории поселка завода Мосрентген, в 200 метров от полигона ТБО «Летово» (ТБО-19-1), в 600 и 800 метрах (Троицк-19-1 и Троицк-19-2) от ТРИНИТИ.

Отбор проб проводился на глубину 0-10 см, так как именно в этом слое сосредоточено почти 100 % активности, обусловленной выпадениями из атмосферы. Объединенную пробу отбирали «методом конверта» путём смешивания точечных проб, отобранных на одной пробной площадке (ГОСТ «Охрана природы. ...»; Методические указания, 1999). Всего было отобрано 9 проб.

После отбора все почвы были высушены до воздушно-сухого состояния, удалены включения и корни растений, препятствующие получению корректных результатов.

Анализ проб почвенного покрова проводился в лаборатории радиогеологии и радиогеоэкологии ИГЕМ РАН (аналитики – Керзин А.Л., Соломенников Р.В.) с помощью прямого γ-спектрометрического анализа с использованием низкофонового γ-спектрометрического комплекса оснащенного NaI(Tl) детектором160×160 мм с колодцами 55×110 мм. Метод основан на регистрации сцинтилляционным спектрометром гамма излучения, испускаемого веществом счетного образца в регламентированной геометрии, с последующей обработкой накопленных спектрограмм. Управление измерениями и обработка полученных спектров производится с использованием программного комплекса «СПЕКТР».

Результаты исследования

Все пробы были проанализированы на содержание следующих радионуклидов: ¹³⁷Cs, ⁴⁰K, ²³²Th, ²²⁶Ra. Результаты анализа представлены в таблице 1.

В настоящее время содержание естественных и искусственных радионуклидов в почвах в российском законодательстве не нормируется. В случае отсутствия предельно допустимых концентраций (ПДК) сравнивают полученные значения с фоновыми значениями. В качестве фонового уровня используется региональный средний уровень (см. табл. 1) (Грицко, 2018).

Полученный аналитический материал был подвергнут статистической обработке в программном пакете «Microsoft Excel». Так как все выборки подчиняются закону нормального распределения (критерий Шапиро-Уилка, **p** > 0.05), то использовалась параметрическая статистика. В процессе статистической обработки данных получены следующие параметры: минимальные и максимальные значения выборки, среднее значение, стандартная ошибка и среднее отклонение, медиана и коэффициент вариации (табл. 2).
Таблица 1. Удельная активности	ь радионуклидов в	в местах отбора	проб почвенного	покрова (Бк/кг).
Table 1. The specific activity	ty of radionuclides	in places of the	soil covers sampling	ng (Bk/kg).

Проба	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th	²³² Th/ ²²⁶ Ra
Г-хвост-19-1	1.6	620	28	40	1.4
Г-хвост-19-2	4	580	26	37	1.4
Ис-19-1	1.4	630	29	42	1.4
Моср-н-19-1	5.4	590	28	40	1.4
Рог-19-1	1.3	620	28	45	1.6
Рог-19-2	2.2	630	29	46	1.6
ТБО-19-1	0	560	26	40	1.5
Троицк-19-1	8.5	600	27	40	1.5
Троицк-19-2	8	620	28	42	1.5
Фоновое содержание (Московский регион)*	9	560	20	40	3⁄4
Среднемировые фоновые содержания**	2960	450	20	32.8	3⁄4

Примечание: *фоновое содержание (Московский регион) дано по (Лащенкова и др., 2006); **среднемировые фоновые содержания даны по (Цветнова и др., 2017).

Таблица 2. Некоторые статистические параметры удельной активности радионуклидов (Бк/кг) в местах отбора проб почвенного покрова.

Параметр n=9	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th
M	0	5(0	26	27
минимум	0	360	20	37
Максимум	8.5	630	29	46
Среднее	3.6	606	27.7	41.3
Стандартное отклонение	3.1	24.6	1.1	2.8
Ошибка среднего значения	1.03	8.18	0.37	0.93
Медиана	2.2	620	28	40

Table 2. Some statistic parameters of specific activity of radionuclides(Bk/kg) in the places of the soil cover sampling.

Из таблиц 1 и 2 видно, что в некоторых местах отбора материала ¹³⁷Сѕ не был обнаружен, максимальная удельная активность радионуклида – 8.5 Бк/кг при среднем значении 3.6 Бк/кг. Результаты проведенных исследований выявили незначительный диапазон значений удельной активности естественных радионуклидов в почвах Новой Москвы: значения ⁴⁰К находятся в пределах от 560 до 630 Бк/кг, при среднем 606 Бк/кг; значения ²²⁶Ra– от 26 до 29 Бк/кг, при среднем значении 27.7 Бк/кг; минимальная удельная активность ²³²Th составляет 37 Бк/кг, максимальная – 46 Бк/кг, при среднем значении – 41.3 Бк/кг.

Из всех этих радионуклидов только ¹³⁷Cs является искусственным радионуклидом, нахождение которого напрямую зависит от антропогенной деятельности человека. Видно, что во всех точках значение удельной активности ¹³⁷Cs не превышает фоновых региональных значений. Следовательно, рассмотренные антропогенные объекты не оказывают влияния на загрязнение почвенного покрова Новой Москвы этим радионуклидом. Незначительные содержания нуклида связаны с глобальными выпадениями и аварией на Чернобыльской АЭС, после которой среднемировые значения содержания ¹³⁷Cs в почвах возросли. Однако следует отметить, что максимальное содержание удельной активности ¹³⁷Cs характерно для почв, отобранных в 500 метрах от Троицкого института инновационных и термоядерных исследований и чем дальше от Института, тем активность цезия уменьшается. Можно предположить, что эта организация оказывает незначительное негативное влияние на радиоэкологическое состояние почвенного покрова территории.

Что касается естественных радионуклидов, то их удельная активность незначительно превышает региональные фоновые значения, что говорит об относительно благоприятной радиоэкологической обстановке вблизи источников антропогенного влияния. Следует отметить, что максимальная удельная активность ⁴⁰К характерна для почвы, отобранной на сельскохозяйственных полях и фермах, что может быть связано с внесением калийных удобрений, либо с накоплением ⁴⁰К растительностью, поскольку он является постоянным спутником элемента-биофила – калия (Цветнова и др., 2017).

В целом на всех отобранных пробных площадках содержание радионуклидов находится на одном уровне (рис.).

Коэффициенты вариации (для 40 K – 4 %, 226 Ra – 4.1 %, 232 Th – 6.7 %) свидетельствуют о незначительном разбросе значений удельной активности в почве и об отсутствии явно выраженных аномальных участков.



Рис. Содержание радионуклидов в почве в разных районах Новой Москвы. 1 – д. Голохвастово, 2 – д. Исаково, 3 – п. Мосрентген, 4 – д. Рогово, 5 – полигон «Летово», 6 – г. Троицк

Fig. The content of radionuclides in soil of the New Moscow different areas.

1 - village Golokhvastovo, 2 - village Isakovo, 3 - village Mosrentgen, 4 - village Rogovo, 5 - landfill "Letovo", 6 - town Troitsk.

В своей кандидатской диссертации Грицко П.П. рассматривает такой параметр как 232 Th/ 226 Ra. Отношение значений активности 232 Th/ 226 Ra < 1 в почвах может служить индикатором техногенного вмешательства (Грицко, 2018). Из таблицы 1 видно, что для всех точек пробоотбора 232 Th/ 226 Ra > 1, т.е. рассмотренные антропогенные объекты территории Новой Москвы, скорее всего, не оказывают негативного влияния на радиоэкологическое состояние почвенного покрова.

В радиоэкологии основным параметром, характеризующим радиационную обстановку, принято считать радиогеохимическую характеристику компонента окружающей среды, которая определяется содержанием радионуклидов, выраженных в единицах удельной эффективной активности (A_{эфф}):

$$A_{3\phi\phi} = A_{Ra} + 1.31A_{Th} + 0.085A_{K},$$

где A_{Ra} , A_{Th} , A_{K} – удельные активности в Бк/кг изотопов ²²⁶Ra, ²³²Th и ⁴⁰K соответственно (Грицко, 2018).

Исходя из рассчитанных средних содержаний радионуклидов (табл. 2), средняя удельная активность почвенного покрова территории Новой Москвы вблизи источников антропогенного воздействия составляет 133.3 Бк/кг, что позволяет отнести исследуемую компоненту среды к потенциально опасному, но близко к безопасному (если $A_{_{3\phi\phi}} < 100$, то объект исследования считается безопасным).

Заключение

В результате проведенного исследования было выявлено, что рассмотренные антропогенные объекты не оказывают отрицательного воздействия на радиоэкологическое состояние почвенного покрова территории Новой Москвы. Средние удельные активности 40 K, 226 Ra и 232 Th незначительно превышают фоновые региональные значения, что не является критичным и не представляет большой опасности для здоровья людей. Удельная активность 137 Cs так же находится в пределах нормы.

В связи с этим в настоящее время не возникает острой необходимости в проведении более детального исследования вокруг антропогенных объектов территории Новой Москвы, что не исключает разработки и реализации процедур мониторинга.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Болтневу М.В. и Пинаевской Е.А. за помощь в отборе проб почвенного покрова, Керзину А.Л. и Соломенникову Р.В. – за проведение гаммаспектрометрического анализа проб почвы.

- ГОСТ 17.4.3.01–83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб // Охрана природы. Методические указания МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. М.: Санэпидиздат. 1999. 26 с.
- 2. Грицко П.П. Распределение тория, урана и ¹³⁷Сѕ в почвах городов Иркутск и Ангарск (Прибайкалье): Дисс. ... канд. геол.-мин.наук. Иркутск. 2018. 148 с.
- 3. Лащенова Т.Н., Зозуль Ю.Н. Определение фонового содержания радионуклидов и тяжелых металлов в почве // Атомная энергия. 2006. Т. 100. Вып. 3. С. 230–236.
- 4. Методические указания МУ 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест», 1999.
- 5. Цветнова О.Б., Манахов Д.В., Липатов Д.Н., Щеглов А.И. Радиоэкологическая характеристика территории учебно-опытного почвенно-экологического центра МГУ им. М.В. Ломоносова «Чашниково» // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. 2017. № 3. С. 26–32.

Озеро Кучерлинское: варвохронология и геохимические индикаторы изменений климата позднего голоцена

Дарьин А.В.¹, Бабич В.В.¹, Новиков В.С.¹, Чу Г.²

¹ Институт геологии и минералогии им. В.Н. Соболева СО РАН, Новосибирск, avd@igm.nsc.ru ² Институт геологии и геофизики КАН, Китай

Аннотация. Ледниковое озеро Кучерлинское расположено в горах Алтая на высоте 1790 м над уровнем моря. Исследована верхняя часть (200 мм) керна, полученного в марте 2018 г. из самой глубокой части озера (45 м). В процессе отбора керна особое внимание было уделено сохранению верхних слоев донных отложений (граница вода–осадок). Донные отложения озера содержат визуальные слои толщиной 1-3 мм. Подсчет слоев проводился по фотографиям оптических шлифов, после чего проводилось сравнение с распределением интенсивности изотопов Cs-137 и Pb-210. Полученные данные используются для создания возрастной модели высокой точности и достоверности. Была построена возрастная модель для последнего столетия. Методом сканирующего рентгенофлуоресцентного анализа получены распределения породообразующих и микроэлементов по глубине керна. Сравнение с инструментальными метеонаблюдениями за временной интервал 1940–2016 гг. показало наличие устойчивой связи погодно-климатических параметров с составом датированных слоев донных осадков.

Ключевые слова: варвы, озерные отложения, хронология, изотопные исследования, сканирующий микроанализ, трансферные функции.

Lake Kucherlinskoe: varvechronology and geochemical indicators of the Late Holocene climate change

Darin A.V.¹, Babich V.V.¹, Novikov V.S.¹, Chu G.²

¹ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Russia ² Institute of Geology and Geophysics CAS, China

Abstract. The glacial Lake Kucherlinskoe is located in the Altai Mountains at an altitude of 1790 m above sea level. We use the upper part (200 mm) of the core obtained in March 2018 from the deepest part of the lake (45 m). In the process of coring, special attention was paid to the preservation of the upper layers of the bottom sediment (water - sediment boundary). Bottom sediments of the lake contain visual layers with a thickness of 1-3 mm. We count the layers using photographs of the optical sections. The counting the layers and comparing with the intensity distribution of the Cs-137 and Pb-210 isotopes show the annual (varve) nature of their origin. The data obtained is used to create an age model of high accuracy and reliability. An age scale of annual layer thickness over the past century was built. By the method of scanning X-ray powder diffraction, the distribution of rock-forming and trace elements along the core depth is obtained. Comparison with instrumental meteorological observations for the time interval 1940–2016 showed a stable relationship of weather and climate parameters with the composition of dated layers of bottom sediments.

Key words: varve, lake sediments, chronology, isotope studies, scanning microanalysis, transfer functions.

Введение

Ежегодно ламинированные осадочные последовательности рассматриваются мировым палеоклиматическим сообществом как один из важнейших палеоархивов (Ojala et al., 2012), поскольку в этом случае исследователи получают возможность точной временной привязки всех характеристик осадка. Отдельные годовые слои образуются сезонными поставками взвешенных частиц. В случае ледниковых озер источником вещества являются водные потоки таяния ледников. Как правило, основное количество вещества поступает в водоем в период весенне-летнего паводка. Слоистость в осадке обусловлена неравномерным осаждением терригенного материала. Более крупные частицы (алевритовые) осаждаются летом, мелкие частицы (глинистые) выпадают в осадок зимой. Таким образом, происходит формирование отдельных годовых слоев, состоящих из пары слоев алеврит–глина. Керн варвных отложений выглядят как набор ритмично повторяющихся слоев разного цвета. Детальный подсчет годовых слоев позволяет создать точную возрастную модель (глубина керна – возраст слоя осадка) и оценить динамику изменения толщины слоев (скорость осадконакопления).

Использование методик непрерывного сканирующего микроанализа твердых образцов донных отложений (Дарьин, Ракшун, 2013; Дарьин и др., 2013) позволяет получить временные ряды изменения состава датированных слоев осадка на интервале последних десятилетий и провести сравнение с данными региональных инструментальных метеонаблюдений. Найденные зависимости можно использовать для построения и калибровки количественных функций, связывающих основные региональные метеопараметры с составом донных отложений.

Целью данной работы является построение точной и правильной возрастной шкалы современных донных осадков приледникового озера Кучерлинское (Алтай) и выявление количественных зависимостей состава донных отложений от внешних погодно-климатических условий.

Объект исследования

Озеро Кучерлинское расположено у подножия северного склона Катунского хребта в верховьях реки Кучерла на высоте 1790 м над уровнем моря. Озеро имеет ледниковое происхождение, и подпружено мощным конечно-моренным комплексом. Длина озера составляет 5 км, ширина – 1км, максимальная глубина доходит до 45 м. Общая площадь 321 га. Озеро находится в труднодоступной местности (рис. 1) и подвержено минимальному антропогенному воздействию, что делает его перспективным объектом для палеоклиматических исследований.

Кучерлинское озеро расположено в котловине, которая замкнута с запада и востока вершинами высотой от 2700 до 3200 м, а с юга и севера – моренами различных этапов отступания Кучерлинского ледника (рис. 1).

Отбор керна и подготовка образцов

Керн донных осадков озера Кучерлинское был получен с использованием ударной трубки в марте 2018 г. Длина керна, отобранного в самой глубокой части озера с глубины 45 м, составила 115 см.



Рис. 1. Расположение озера Кучерлинское. Fig. 1. Location of Lake Kucherlinskoe.



Рис. 2. В процессе пробоотбора особое внимание обращалось на сохранность верхней границы и ненарушенность границы вода–осадок.

Fig. 2. In the process of sampling, special attention was paid to the safety of the upper boundary and the integrity of the water-sediment boundary.

После отбора трубка с керном была плотно закрыта снизу и оставлена в вертикальном положении на несколько часов в теплом помещении. Затем вода из верхней части трубки была удалена и верх керна плотно закрыт пробкой без деформации (рис. 2). Керн был доставлен в лабораторию института геологии (Новосибирск) в вертикальном положении. Проведенные манипуляции позволили максимально сохранить верхнюю часть керна от повреждений.

В лабораторных условиях керн был вскрыт вдоль оси отбора. Половина керна была разреза на дискретные образцы с шагом 10 мм. Вторая половина использована для изготовления твердых препаратов, пропитанных эпоксидной смолой. Подготовка твердых препаратов проводилась по методике, описанной в (Дарьин и др., 2013). Из твердых препаратов были изготовлены оптические шлифы, перекрывающие верхний интервал керна осадков от 0 до 170 мм.

Построение возрастной модели

Варвохронология

Фотографии оптических шлифов были сделаны в двух вариантах – в отраженном свете без увеличения (оптический сканер) и в проходящем свете в оптическом микроскопе с 2.5-кратным увеличением. Подсчет проводился по визуально выделяемым парам – светлый-темный слой. Пример подсчета для одного из шлифов представлен на рисунке 3.

Изотопные исследования

Распределение активности изотопов Cs-137 и Pb-210 для верхнего интервала керна 0–200 мм сделаны в Институте геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск) с использованием гаммаспектрометрии по методике (Бобров и др., 1999). Результаты представлены на рисунке 4.

Полученные изотопные данные позволяют оценить положение максимальной активности Cs-137 в 160-170 мм от границы вода–осадок. Это соответствует времени глобальных выпадения после испытаний 1961-62 гг. (Appleby, 1997). На рисунке 5 представлены варианты подсчета слоев,



Рис. 3. А – изображение шлифа без увеличения, полученное на оптическом сканере, В – части шлифа в оптическом микроскопе с 2.5-кратным увеличением.

Fig. 3. A – image of a thin section without magnification made on an optical scanner, B – Parts of a thin section in an optical microscope with a 2.5x magnification.

сделанные двумя способами, и положение временного интервала 1961-63 гг., по данным распределения активности Cs-137.

Общее совпадение двух кривых и слоя Cs-137 подтверждает предположение о годовой природе выделяемых слоев. Максимальное расхождение в датировке слоя на глубине 165 мм составляет величину в 4 года, от 1957 г. до 1965 г. Оценка ошибки при подсчете слоев составляет величину ~ 7 %. При этом среднее значение датировки подсчетом слоев хорошо совпадает с изотопной датировкой.

Сканирующий микроанализ образцов донных осадков

Сканирующий микро-РФА на пучках синхротронного излучения проводился в ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» по методике (Дарьин, Ракшун, 2013). Использование синхротронного излучения для рентгенофлуоресцентного анализа (микро_РФА-СИ) донных осадков позволяет значительно снизить предел обнаружения и определять одновременно до 30 породобразующих и следовых элементов. Сканирование проводилось с шагом 0.5 мм, что существенно меньше ширины годовых слоев.

Для анализа были использованы образцы твердых препаратов донных осадков, пропитанные эпоксидной смолой. При этом пластинки для микро-РФА и для оптических шлифов были вырезаны из одного блока и имели одинаковые последовательности годовых слоев (рис. 6). Это давало возможность дополнительного контроля точности привязки данных микро-РФА к датированным слоям донных осадков.



Рис. 4. Распределение активности изотопов Cs-137 и Pb-210 вдоль верхней части (0-200 мм) керна донных осадков оз.Кучерлинское.

Fig. 4. Distribution of the activity of the Cs-137 and Pb-210 isotopes along the upper part (0-200 mm) of the core of bottom sediments of Lake Kucherla.



Рис. 5. Возрастная модель для верхней части (0-170 мм) керна Kuch-2, по данным варвохронологии и изотопным анализам.

Fig. 5. Age model for the upper part (0-170 mm) of the Kuch-2 core, according to varve chronology and isotope analyzes.

Построение временных рядов и сравнение с данными метеонаблюдений

Пересчет линейной шкалы в годовую проводился по усредненной возрастной модели глубина керна – возраст слоя осадка. После этого все аналитические данные о распределении элементов по глубине керна были переведены на возрастную шкалу, что позволило провести прямое сравнение состава отдельных слоев донных осадков с данными региональных метеонаблюдений по ранее отработанному алгоритму (Дарьин и др., 2015).



Рис.6. Плоскопараллельная пластинка толщиной 2 мм (вверху), используемая для проведения микро-РФА-СИ и оптический шлиф (внизу), соответствующий анализируемой поверхности, изготовлены из твердого препарата донного осадка.

Fig. 6. A plane-parallel plate with a thickness of 2 mm (top) used to conduct Micro-XFA and an optical thin section (bottom) corresponding to the analyzed surface are made of a solid preparation of bottom sediment.

Для сравнения использованы данные метеостанции Кара-Тюрек, расположенной в 15 км от озера Кучерлинское за временной интервал 1940-2016 гг. (данные взяты с сайта http://meteo.ru/data). С использованием подходов, представленных в (Бабич и др., 2015), методом множественной регрессии построены функции, связывающие региональные погодно-климатические метеопараметры (среднегодовая температура – Т и количество атмосферных выпадений – Pr) с литолого-геохимическими данными.

Функция для среднегодовой температуры выглядит следующим образом:

T = 1.103 x Ti + 0.131 x Ni - 0.939 x Sr + 1.535 x Y + 2.920 x Nb - 1.623 x Mo - 7.505.

Функция для атмосферных выпадений выглядит следующим образом:

Pr = 55.964 x Mn + 93.354 x Fe + 72.755 x Ni - 179.487 x Cu - 111.561 x As - 143.347 x Sr - 54.758 x Y + 272.812 x Mo + 642.349

Коэффициенты корреляции на погодовой шкале равны: для температуры +0.59, для атмосферных выпадений +0.51. Для 76 точек это значимые, высокие коэффициенты, свидетельствующие о наличии устойчивой линейной связи между вариациями региональных метеопараметров и составом донных осадков, формирующихся под воздействием внешних погодно-климатических условий.

Работа выполнена в рамках госзадания ИГМ СО РАН и поддержана из средств грантов РФФИ (18-55-53016, 19-05-50046).

- 1. Бабич В.В., Рудая Н.А., Калугин И.А., Дарьин А.В. опыт комплексного использования геохимических особенностей донных отложений и палинологических записей для палеоклиматических реконструкций (на примере оз. Телецкое, российский алтай) // Сибирский экологический журнал. 2015. Т. 22. № 4. С. 497–506.
- 2. Бобров В.А., Калугин И.А., Клеркс Ж., Дучков А.Д., Щербов Б.Л., Степин А.С. Современная скорость осадконакопления в Телецком озере по данным гамма-спектрометрии (137сs) // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 4. С. 530.
- Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракшун Я.В. Сканирующий рентгеноспектральный микроанализ образцов донных осадков с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 2. С. 204.
- 4. Дарьин А.В., Ракшун Я.В. Методика выполнения измерений при определении элементного состава образцов горных пород методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. 2013. № 2 (51). С. 112–118.
- 5. Дарьин А.В., Александрин М.Ю., Калугин И.А., Соломина О.Н. Связь метеорологических данных с геохимическими характеристиками современных донных осадков оз. Донгуз-Орун, Кавказ // Доклады Академии наук. 2015. Т. 463. № 5. С. 602.
- 6. Appleby P.G. The use of 210Pb and 137Cs as tracers in modelling transport processes in lake catchment systems // Studies in Environmental Science. 1997. V. 68. P. 441–448.
- 7. Ojala A.E.K., Francus P., Zolitschka B., Besonen M., Lamoureux S.F. Characteristics of sedimentary varve chronologies A review // Quaternary Science Reviews. 2012. V. 43. P. 45–60.

Геоэкология городских озер Мурманска

Даувальтер В.А.¹, Слуковский З.И.^{1, 2}, Денисов Д.Б.¹, Черепанов А.А.¹

¹ Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Anamumы, v.dauvalter@ksc.ru ² Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск, slukovsky87@gmail.com

Аннотация. Предоставлены результаты исследований гидрохимического состава пяти озер г. Мурманска. Установлено, что химический состав воды исследуемых городских озер существенно отличается от состава озер северо-восточной части Мурманской области водосбора Баренцева моря. Увеличились значения рН воды по сравнению с фоновыми значениями, минерализация, содержание главных ионов, биогенных элементов и тяжелых металлов. Вследствие поступления морских аэрозолей в водах городских озер повышено содержание щелочных (Li и Rb) и щелочноземельных (Sr и Ba) металлов, а также B и Br. Значительно увеличилось содержание соединений азотной группы, особенно аммоний-иона. Наиболее загрязненным среди исследованных водоемов является оз. Ледовое, характеризующееся наибольшим содержанием вышеперечисленных показателей, а также многих тяжелых металлов (Ni, Cu Zn, Co, As, Mo и W).

Ключевые слова: гидрохимия, городские озера, тяжелые металлы, загрязнение, Мурманская область.

Features of the chemical composition of water in the urban lakes of Murmansk

Dauvalter V.A.¹, Slukovskii Z.I.^{1,2}, Denisov D.B.¹, Cherepanov A.A.¹

¹ Institute of North Industrial Ecology Problems Kola SC RAS, Apatity, v.dauvalter@ksc.ru ² Geological institute Karelia SC RAS, Petrozavodsk, slukovsky87@gmail.com

Abstract. The article presents the results of studies of the hydrochemical composition of five urban lakes of Murmansk. It was found that the chemical composition of the water of the studied urban lakes is significantly different from the composition of the lakes of the north-eastern part of the Murmansk region of the Barents Sea catchment. The water pH values have increased comparing with the background values, as well as mineralization, the content of major ions, nutrients and heavy metals. Due to the influx of marine aerosols in the waters of urban lakes, the content of alkaline (Li and Rb) and alkaline-earth (Sr and Ba) metals, as well as B and Br, is increased. The content of compounds of the nitrogen group, especially the ammonium ion, significantly increased in the water of urban lakes. Lake Ledovoe is the most polluted among the studied lakes, characterized by the highest content of the above mentioned indicators, as well as many heavy metals (Ni, Cu Zn, Co, As, Mo and W).

Key words: hydrochemistry, urban lakes, heavy metals, pollution, Murmansk Region.

Введение

Основными источниками загрязнения Мурманска являются выбросы Мурманской ТЭЦ и автотранспорта, пыль, образующаяся при погрузке-разгрузке угля, апатитового концентрата и других грузов в Мурманском морском торговом порте. Мурманская ТЭЦ была введена в эксплуатацию в 1934 г. и использовала уголь в качестве основного источника топлива до 1964 г. В 1960-е годы начался постепенный перевод Мурманской ТЭЦ на новый вид топлива – мазут. Выбросы предприятий Кольской горно-металлургической компании, перерабатывающие сульфидные медно-никелевые руды, также являются источником поступления цветных металлов и оксидов серы на водосборы водоемов Мурманска. Еще одним источником загрязнения окружающей среды является трансграничный перенос на большие расстояния различных загрязнителей, таких как Pb, As, Hg, Cd, Sb и Bi из других стран. Специальных исследований водных объектов городской среды в арктической зоне, характеризующиеся высокой чувствительности экосистем к воздействию человека и малыми темпами естественного восстановления после их загрязнения и повреждения, проводится очень мало. Целью данного исследования является изучение гидрохимического состава и оценка геоэкологического состояния пяти озер Мурманска.

Материалы и методы

Мурманск является одним из крупнейших портов за Полярным кругом и вторым портом (после Санкт-Петербурга) на северо-западе России. Для оценки воздействия городской среды на экосистемы озер для исследования было выбрано 5 озер (табл. 1), расположенных в разных частях г. Мурманска, в различной степени подверженных влиянию антропогенной деятельности и имеющих большую рекреационную значимость для жителей и гостей города. Все изученные озера находятся на водосборе Баренцева моря.

Ozeno	Координать	ы отбора проб	Отметка уреза	Площадь	Максимальная глубина, м	
Озеро	Северная широта	Восточная долгота	воды, м	озера, км ²		
Семеновское	68°59'27.52»	33°05'18.28»	98	0.213	11.3	
Среднее	68°58'50.08»	33°07'27.60»	111	0.248	23.5	
Окуневое	68°57'04.49»	33°07'47.76»	119	0.048	5.6	
Ледовое	68°55'58.56»	33°06'21.81»	80	0.040	15.7	
Южное	68°53'03.99»	33°04'31.00»	90	0.053	11.3	

Таблица 1. Основные морфометрические характеристики озер Мурманска. Table 1. Main morphometric characteristics of lakes in the Murmansk Region.

Пробы воды с поверхностного слоя (1 м от поверхности) и придонного слоя (1 м от дна) озер отбирались 2-х литровым пластиковым батометром в весенне-летний период 2018–2019 гг. Химический состав воды определяли в центре коллективного пользования ИППЭС Кольского НЦ РАН и в ИГ Карельского НЦ РАН по единым методикам. Результаты химического анализа воды с каждой станции усреднялись, и в дальнейшем интерпретация результатов проводилась с учетом усредненных данных.

Результаты и обсуждение

Для природных вод Кольского Севера характерна низкая минерализация 20-30 мг/л и следующий порядок распределения главных ионов: $HCO_3^{->}SO_4^{->}Cl^{-}$; $Ca^{2+}>Na^{+>}Mg^{2+>}K^+$ (Моисеенко и др., 2002). В озерах, распложенных вблизи Баренцева моря, вследствие влияния морских аэрозолей Баренцева моря, основные ионы по величинам распределяются следующим образом: $Cl^{->}HCO_3^{->}SO_4^{-2-}$; $Na^{+>}Ca^{2+>}Mg^{2+>}K^+$ (Кашулин и др., 2010). Медианное значение рН воды находится на границе между слабокислым и нейтральным – 6.5.

Значение pH воды озер г. Мурманска находится в пределах от 6.6 до 9.34. Максимальные значения отмечены в оз. Ледовое. Высокие величины pH воды отмечены в оз. Южное, что относится к щелочным и слабощелочным условиям. Воды остальных озер характеризуются нейтральными значениями величины pH (табл. 2). Максимальные значения минерализации воды зафиксированы в оз. Ледовое. На втором месте по минерализации стоит оз. Южное. Минерализация воды в этих озерах в десятки раз превышает величины, зафиксированные в фоновых озерах, за которые были приняты озера северо-восточной части Мурманской области водосбора Баренцева моря (Кашулин и др., 2010). Наименьшие величины минерализации зафиксированы в озерах Окуневое и Семеновское, но они также больше минерализации в фоновых озерах. Увеличение содержания главных катионов щелочных и щелочноземельных металлов (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ и K⁺), а также главных анионов (HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻), может быть связано с разрушением элементов городских зданий и сооружений, а также с использованием реагентов для противогололедной обработки городских дорог. По классификации О.А. Алекина (1970) воды озер Семеновское, Ледовое и Южное относятся к хлоридному классу и натриевой группе, а озер Окуневое и Среднее к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе, т.е. типичное для основной массы озер Мурманской области распределение главных ионов.

В воде оз. Ледовое зафиксировано максимальное содержание соединений азотной группы (аммоний-иона и общего азота), что связано с поступлением сточных вод с городской территории, а также разложением нефтепродуктов, в большом количестве захороненных в донных отложениях озера (табл. 2). Известно, что азот в нефтепродуктах содержится в количестве десятых долей процента (Большаков, 1988). Содержание NH_4^+ в оз. Ледовое подобно содержанию главного катиона K^+ в пересчете на эквивалентную концентрацию. Максимальное содержание NH_4^+ в оз. Ледовое более чем в 300 больше среднего содержания этого иона в фоновых озерах. Содержание нитрат-иона в воде оз. Ледовое на 3 порядка меньше (табл. 2), чем аммоний-иона, что говорит о присутствии восстановительной обстановки в придонных слоях воды озера (Никаноров, 2000).

	Озеро							
Параметр, единица измерения	Семеновское	Среднее	Окуневое	Ледовое	Южное			
pH	6.82	7.27	6.88	7.79	8.42			
Са ²⁺ , мг/л	8.3	18.8	9.2	58.3	31.5			
Mg ²⁺ , мг/л	2	3.9	2.1	10.3	8.5			
Na ⁺ , мг/л	10.9	17.8	6.4	124.4	45.6			
К ⁺ , мг/л	2.2	3.9	1.4	9.7	6.4			
НСО ₃ ⁻ , мг/л	22	43	20	196	116			
SO ₄ ²⁻ , мг/л	9.6	31.5	14.9	28.4	16.8			
Cl-, мг/л	17.8	24.7	8.9	185	68.9			
Минерализация, мг/л	73	143	63	612	294			
NH ₄ ⁺ , мкгN/л	187	30	24	3475	35			
NO ₃ ⁻ , мкгN/л	76	86.4	28.8	1.6	9			
N _{обш} , мкгN/л	542	369	315	3711	275			
РО ₄ ³⁻ , мкгР/л	4.6	0.8	2.25	37.8	4			
Р _{обш.ф.} , мкгР/л	7.2	3.8	5.5	47.6	10.3			
Р _{обш.нф} , мкгР/л	34.2	12.8	13.8	664	16.7			
Цветность, Рt°	12.6	8	53.3	25.4	10.3			
ХПК, мг/л	4.3	3.3	9.2	8	5.1			
С _{орг} , мгС/л	4.8	4.1	8.6	7.7	5.5			
Si, мг/л	0.25	0.2	0.97	4.72	0.15			

Таблица 2	. Средние	гидрохимич	еские парам	иетры	Мурманских	к озер.
Table 2.	Average h	vdrochemical	parameters	of the	Murmansk la	akes.

Максимальное содержание соединений фосфора (фосфат-иона и общего фосфора в фильтрованной и нефильтрованной воде) также отмечено в воде оз. Ледовое (табл. 2). Содержание PO₄³⁻ в придонных слоях на глубине 13 м в этом озере доходит до 65 мкгР/л, общего фосфора до 1677 мкгР/л, что на один–два порядка больше, чем среднее содержание этих компонентов (2 и 9 мкгР/л соответственно) в фоновых озерах (Кашулин и др., 2010).

Содержание органических веществ в воде исследуемых городских озер меньше, чем средние показатели в фоновых озерах (Кашулин и др., 2010) – 62 Pt°, 9.5 мг/л и 7.7 мгС/л для цветности, ХПК и С_{орг} соответственно (табл. 2). Водные массы исследуемых озер формируются за счет поверхностного стока с городской территории, в меньшей степени покрытой почвенно-растительным слоем по сравнению с природными условиями, что уменьшает поступление аллохтонного органического материала.

Характерной особенностью химического состава поверхностных вод Арктической зоны и Севера России является повышенные концентрации Fe, Al, Mn вследствие гумификации водосборов (Моисеенко и др., 2013). В воде оз. Окуневое зафиксировано наибольшее содержание Fe (табл. 3), также как и наибольшее содержание органического материала, что может свидетельствовать о преобладающем нахождении Fe в составе коллоидных органических соединений (Никаноров, 2000). Высокое содержание Fe отмечено в воде озера Семеновское (более 200 мкг/л). Наименьшие концентрации Fe отмечаются в озерах, характеризующихся наибольшим загрязнением, – Ледовое и Южное, а также в оз. Среднее. Вода загрязненных озер (Ледовое и Южное) характеризуются высокими значениями pH, при которых растворимость железа резко уменьшается. Растворимость гидрооксида трехвалентного железа при увеличении pH с 6 до 8 уменьшается на четыре порядка (Беус и др., 1976). При поступлении вод поверхностного стока в озера со слабощелочными условиями (значения pH находятся в пределах от 7.8 до 8.4) происходит выпадение в осадок гидрооксидов Fe(III) и поступление их в донные отложения (Даувальтер, Ильяшук, 2007). Во всех исследуемых городских озерах содержание Fe выше, чем среднее содержание в озерах водосбора Баренцева моря (Базова, 2017) и Северной Фенноскандии (Skjelkvåle et al., 2001).

Таблица 3. Средние концентрации (мкг/л) микроэлементов в воде озер Мурманска и фоновых озер (Базова, 2017; Skjelkvåle et al., 2001); нпо – ниже предела обнаружения.

Table 3	3. Average	e concentratio akes (Bazova,	ns (µg/l) of 2017; Skje	trace elen lkvåle et a	nents in 1., 2001	water); нпо	of the – belo	Murma w dete	ansk la ction	akes a limit.	and back	ground
				0								

2		Базова.	Skielkvåle				
Элемент	Семеновское	Среднее	Окуневое	Ледовое	Южное	2017	et al., 2001
Li	0.70	0.98	0.92	3.42	1.51	0.72	0.17
В	6.9	13.3	9.5	34.3	41.9	1.74	1.41
Al	37	60	55	28	24	31	-
V	1.69	3.43	2.98	1.24	0.91	0.67	< 0.3
Mn	36.3	9.7	14.8	13.8	14.2	2.09	3.43
Fe	203	75	265	87	64	47	61
Со	0.13	0.10	0.22	0.90	0.18	0.47	0.05
Ni	2.91	6.79	8.99	10.80	5.93	1.06	0.33
Cu	2.49	2.56	3.59	4.88	3.05	0.94	0.41
Zn	2.47	1.03	6.40	7.34	2.50	1.66	1.70
As	0.28	0.27	0.20	0.81	0.29	0.33	_
Br	15.9	25.8	16.2	58.6	53.7	2.03	—
Rb	2.65	4.79	2.34	7.75	4.60	1.07	0.49
Sr	60.3	104.6	59.8	230.3	177.7	7.6	5.91
Ba	17.6	15.8	20.3	54.3	71.1	5.08	3.08
Mo	0.14	0.20	0.11	0.62	0.26	0.55	< 0.04
Cd	НПО	0.18	0.56	нпо	0.22	0.36	< 0.02
Pb	нпо	14.8	20.7	0.21	15.4	0.47	0.18
U	0.13	0.02	0.03	0.24	0.10	1.01	0.041

Наименьшее содержание Mn, также как и Fe, отмечено в оз. Среднее, а также в озерах, характеризующихся наибольшим загрязнением (Ледовое и Южное), а в оз. Семеновское зафиксировано наибольшее содержание Mn (табл. 3). При значениях pH, характерных для поверхностных вод, окисление марганца протекает довольно медленно (Никаноров, 2000). Поэтому при попадании в водоемы Fe^{2+} и Mn²⁺ сначала идет окисление и осаждение Fe, и лишь потом Mn. Во всех исследуемых городских озерах содержание Mn выше, чем среднее содержание в фоновых озерах (Базова, 2017; Skjelkvåle et al., 2001).

Содержание Sr в воде озер Ледовое и Южное максимальное среди исследуемых озер и более чем на порядок превышает среднее содержание в фоновых озерах (табл. 3). Повышенные содержания Sr, возможно, связаны с его поступлением при разрушении элементов зданий и сооружений из строительных материалов, содержащих высокие концентрации Sr. Довольно большое количество Sr зафиксировано также в воде оз. Среднее, вызванное переносом морских аэрозолей, содержащих повышенные концентрации Sr. Аналогичная закономерность выявляется и в распределении других щелочных металлов Li и Rb, а также щелочноземельного Ba. Во всех исследуемых городских озерах содержание Sr, Li, Rb и Ba выше, чем среднее содержание в в фоновых озерах (табл. 3). Высокие значения коэффициента корреляции концентраций Sr, Li и Rb (r = 0.87-0.99), и в меньшей степени Ba (r = 0.67-0.83), также как и B и Br (r = 0.88-0.99 при р < 0.01), с содержанием главных кати-

онов (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ и K⁺) подтверждает вывод о поступлении щелочных и щелочноземельных металлов из одних источников, которыми являются выветривание строительных материалов на территории города, использование реагентов для противогололедной обработки городских дорог и морские аэрозоли.

Наибольшие содержания тяжелых металлов Ni, Cu, Zn, Co, As и Mo отмечены в воде оз. Ледовое (табл. 3). В воде оз. Окуневое, одном из относительно чистых среди изученных озер, отмечено наибольшее содержание Cd и Pb. За редким исключением, содержание всех тяжелых металлов в воде городских озер выше, чем среднее содержание в фоновых озерах (табл. 3). Наибольшее содержание V было обнаружено в воде озер Среднее и Окуневое (табл. 3), ближе всех расположенных к Мурманской ТЭЦ, на которой в качестве топлива используется мазут, содержащий повышенные концентрации этого элемента. Возможно, наибольшие содержания Cd и Pb в оз. Окуневое также связаны с выбросами Мурманской ТЭЦ. В глобальном масштабе главным источником выбросов тяжелых металлов продолжает оставаться стационарное сжигание ископаемого топлива.

Заключение

Установлено, что значительно увеличились значения рН воды озер Мурманска по сравнению с фоновыми, что связано с выветриванием и разрушением элементов городских зданий и сооружений и поступлением в повышенных содержаниях главных катионов. По этой же причине, а также за счет поступления морских аэрозолей, в воде городских озер увеличивается содержание других щелочных (Li и Rb) и щелочноземельных (Sr и Ba) металлов, а также B и Br, значительно превышающее средние концентрации в фоновых озер. В воде городских озер значительно увеличилось содержание соединений азотной группы, особенно аммоний-иона, что говорит о формировании восстановительной обстановки, губительно действующей на гидробионты. Наиболее загрязненным среди исследованных озер является Ледовое, в меньшей степени Южное, характеризующиеся наибольшим содержанием вышеперечисленных показателей, а также многих тяжелых металлов. В то же время, в этих озерах отмечается наименьшее содержание органических веществ в связи с угнетением биологических процессов. В озерах Ледовое и Южное наблюдается снижение содержания Fe и Mn вследствие увеличения величины pH и образования в этих условиях малорастворимых гидрооксидов. Дополнительным источником загрязнения городских озер является Мурманская ТЭЦ, на которой в качестве топлива используется мазут, что проявляется в увеличении содержания V, а также Сd и Pb, в воде озер.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-77-10007).

- 1. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 444 с.
- 2. Базова М.М. Особенности формирования элементного состава вод Кольского Севера в условиях функционирования горнорудных производств // Геохимия. 2017. № 1. С. 92–106.
- 3. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. М.: Недра. 1976. 248 с.
- 4. Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. Новосибирск. Изд-во: Наука. 1988.
- 5. Даувальтер В.А., Ильяшук Б.П. Условия образования железо-марганцевых конкреций в донных отложениях озер в пределах Балтийского кристаллического щита // Геохимия. 2007. № 6. С. 680–684.
- Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Валькова С.А. Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области (Восточная часть. Бассейн Баренцева моря). В 2 ч. Апатиты. Изд-во: Кольского НЦ РАН. 2010. Ч. 1. 249 с., Ч. 2. 128 с.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Е.А., Сандимиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шарова А.Н., Шарова Ю.Н., Королева И.М. Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. Москва. Изд-во: Наука. 2002. 403 с.
- 8. Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава // Водные ресурсы. 2013. Т. 40. № 4. С. 375–385.
- 9. Никаноров А.М. Гидрохимия. С.-Пб.: Гидрометеоиздат. 2000. 444 с.
- Skjelkvåle B.L., Andersen T., Fjeld E., Mannio J., Wilander A., Johansson K., Jensen J.P., Moiseenko T.I. Heavy Metal Surveys in Nordic Lakes; Concentrations, Geographic Patterns and Relation to Critical Limits // AMBIO. 2001. V. 30. P. 2–10.

Гидрохимический режим озера Комариное, Хибинский щелочной массив, Мурманская область

Даувальтер М.В.¹, Даувальтер В.А.²

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, dauvalter@geoksc.apatity.ru ² Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Anamumы, v.dauvalter@ksc.ru

Аннотация. Проведены многолетние мониторинговые исследования химического состава воды оз. Комариное с целью оценки качества поверхностных вод на территории разработки апатит-нефелинового месторождения Олений ручей. Выявлена четкая достоверная тенденция к увеличению величины рН воды, минерализации, содержания главных ионов, нитрат-иона NO_3^- в последние годы, а также ряда микроэлементов (Sr, Cu, Mo, F), в несколько раз превышающие величину предельно допустимых концентраций вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов.

Ключевые слова: апатит-нефелиновые месторождения, Хибины, качество вод, поверхностные воды.

The hydrochemical regime of Lake Komarinoe, Khibiny Alkaline Massive, Murmansk Region

Dauvalter M.V.¹, Dauvalter V.A.²

¹ Geological Institute KSC RAS, Apatity, dauvalter@geoksc.apatity.ru ² Institute of North Industrial Ecology Problems Kola SC RAS, Apatity, v.dauvalter@ksc.ru

Abstract. Long-term monitoring studies of the chemical composition of water of Lake Komarinoe have been carried out in order to assess the quality of surface water in the territory of the development of the Oleniy Ruchey apatite-nepheline deposit. A clear reliable tendency has been revealed to increase the pH value of water, mineralization, the content of basic ions, nitrate ion NO_3^- in recent years, as well as a number of trace elements (Sr, Cu, Mo, F), several times higher than the maximum permissible concentrations of harmful substances for water of fishery ponds.

Key words: apatite-nepheline deposits, Khibiny, water quality, surface water.

Введение

Горнодобывающая промышленность являются одним из наиболее мощных факторов антропогенного преобразования окружающей среды, в том числе природных вод. Качество природных вод на прилегающих территориях ухудшается в результате разработки месторождений полезных ископаемых. Последствия влияния техногенного воздействия горнодобывающих предприятий на природные воды обобщены в обзорных работах (Мироненко и др., 1988, 1989; Даувальтер, Кашулин, 2015). Изменения химического состава поверхностных вод обусловлены как поступлением загрязняющих веществ из поверхностных техногенных накопителей (пруды-отстойники, массивы отвальных пород и т.п.), так и нарушением естественного гидродинамического и гидрохимического режима поверхностных и подземных вод (Даувальтер, Даувальтер, 2019). В отработанных горных пространствах происходят процессы, увеличивающие минерализацию и изменяющие химический состав шахтных вод, которые выносят на поверхность соединения, являющиеся источниками загрязнения водных артерий, дренирующих как территорию месторождений, так и прилегающие к горнорудным предприятиям районы.

Акционерное общество «Северо-Западная Фосфорная Компания» (АО «СЗФК») учреждено ПАО «Акрон» в 2005 г. для реализации проекта по созданию новой фосфорной сырьевой базы в Мурманской области. В ноябре 2006 г. АО «СЗФК» получило лицензию на право пользования недрами месторождений апатит-нефелиновых руд Олений Ручей и Партомчорр. В 2012 г. завершено строительство первой очереди ГОК, выполнены пусконаладочные работы в корпусах обогатительной фабрики, получены первые тонны апатитового концентрата. С июня 2013 г. АО «СЗФК» полностью обеспечивает потребности российских химических предприятий группы «Акрон» в фосфатном сырье. Основным принципом экологической политики АО «СЗФК» является устойчивое развитие при максимально рациональном использовании природных ресурсов и сохранении благоприятной окружающей среды для будущих поколений. Компания проводит масштабную работу по исследованию негативных факторов действующего производства и их подавлению. Возможное воздействие на природоохранные объекты от эксплуатации промышленного предприятия сводится к минимуму (https://www.szfk.ru/).

Целью данной работы является оценка качества поверхностных вод на территории разработки апатит-нефелинового месторождения Олений ручей на примере оз. Комариное.

Материалы и методы

Химический состав воды оз. Комариное исследовался в период 2011-2019 гг. Пробы озерных вод отбирались сотрудниками АО «СЗФК» в среднем 4 раза в год. Анализ проб воды проводился в лаборатории ОАО КГИЛЦ: определялись значения pH, жесткость, ионный состав (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, F⁻), содержание микроэлементов (Al, Fe, Mn, Sr, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Cd, Pb, Mo, Hg, B, Be, Ba). Проведен анализ изменения химического состава воды оз. Комариное до начала и за период разработки месторождения.

Озеро Комариное (водосбор р. Умба) расположено на юго-востоке Хибинского щелочного массива, в 8.9 км на северо-восток от пос. Коашва (Кашулин и др., 2012). Это небольшое (площадь 0.66 км²), по форме близкое к овальной, озеро ледникового происхождения, наибольшая длина которого – 1.53 км, наибольшая ширина – 0.65 км, высота над уровнем моря 174 м. Территория водосборной площади по типу ландшафтов относится к лесотундровой зоне с высотами до 600 м. Берега озера высокие, каменистые. На водосборной площади распространены березовые и сосновые леса.

Результаты и обсуждение

До начала разработки месторождения Олений Ручей вода в оз. Комариное была нейтральной и характеризовалась невысокими значениями общей минерализации (в среднем 35.8 мг/л) и щелочности (в среднем 352 мкг-экв/л). Для озера были характерны низкие концентрации главных ионов, среди которых преобладают натрий (в среднем 6.55 мг/л) и гидрокарбонаты (в среднем 21.5 мг/л) (Кашулин и др., 2012).

Изменение гидрохимического состава воды оз. Комариное можно проследить по соотношению главных ионов, входящих в состав воды. До начала разработки месторождения формула ионного состава воды (Курлова) оз. Комариное выглядела следующим образом (Кашулин и др., 2012):

$$M_{0.036} \text{ pH}_{7.22} \qquad \frac{\text{HCO}_{3}72 \text{ SO}_{4}21 \text{ Cl6 NO}_{3}1}{\text{Na62 Ca23 K10 Mg4}}$$

В 2011 г., т.е. в самом начале деятельности АО «СЗФК», формула Курлова воды оз. Комариное оставалась практически в неизменном виде:

$$M_{0.040} \, pH_{7.3} \quad \frac{\text{HCO}_{3}76 \, \text{SO}_{4}18 \, \text{Cl5 NO}_{3}2}{\text{Na60 Ca20 K12 Mg8}} \\$$

В 2019 г. эта формула претерпела значительные изменения:

После начала деятельности АО «СЗФК» химический состав воды оз. Комариное значительно изменился. Растет содержание основных ионов, а вместе с ним увеличивается минерализация воды (рис. 1). Особенностью химического состава воды оз. Комариное, как и всех природных вод Хибинского щелочного массива (Даувальтер, Даувальтер, 2019), является повышенное относительное содержание катиона К⁺, которое сопоставимо по концентрациям с катионом Ca²⁺, тогда как природные воды равнинных территорий Мурманской области, не получающие прямое загрязнение промышленных предприятий, характеризуются гидрокарбонатным классом и кальциевой группой, и

катион К⁺, как правило, находится на последнем месте среди основных катионов (Даувальтер, Даувальтер, 2010, 2014). За весь период гидрохимического мониторинга оз. Комариное отмечена достоверная тенденция увеличения содержания главных ионов и минерализации (рис. 1), что связано с добычей апатит-нефелиновых руд, выветриванием щелочных пород и поступлением его продуктов в природные воды. Гидрокарбонат-ион является преобладающим анионом в воде оз. Комариное, на втором месте стоит сульфат-ион, на третьем – нитрат-ион, который по содержанию в последнее время сопоставим с сульфат-ионом и намного превышает хлорид-ион (рис. 1), т.е. анионный состав воды оз. Комариное отличается от «классического» распределения, характерного для незагрязненных поверхностных вод Мурманской области (Даувальтер, Даувальтер, 2014). При добыче апатит-нефелиновых руд на АО «СЗФК» используют азотсодержащие взрывчатые вещества, которые значительно увеличивают содержание в поверхностных водах азотных соединений. Содержание нитрат-иона NO₃⁻ в последнее время растет в степенной прогрессии, как и главных ионов, достигая величины предельно допустимой концентрации для воды рыбохозяйственных водоемов ПДК_{обх} – 40 мг/л (рис. 1).

В воде оз. Комариное происходит достоверное увеличение величины pH за период наблюдений (рис. 2), что связано с усилением влияния разработки месторождения и увеличением глубины подземных горных выработок. В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов рыбохозяйственного назначения, величина pH не должна выходить за пределы значений 6.5-8.5. В последнее время максимальные значения величины pH воды оз. Комариное приближаются к критическому значению 8.5 (рис. 2), которое по классификации величины pH соответствует граничному между слабощелочными и щелочными водами. Увеличение величины pH связано



Puc. 1. Динамика основных ионов и минерализации воды оз. Комариное за 2011-2019 гг. Fig. 1. Dynamics of basic ions and mineralization in the water of Lake Komarinoe for 2011-2019.



Рис. 2. Динамика значений pH, жесткости и содержания Mo и Sr в воде оз. Комариное за 2011-2019 гг. Fig. 2. Dynamics of pH, hardness and Mo and Sr content in the water of Lake Komarinoe for 2011-2019.

с контактированием вод со щелочными породами, содержащими щелочные и щелочноземельные металлы. Увеличение содержание щелочноземельных металлов привело к повышению жесткости воды оз. Комариное (рис. 2).

Минералы Мо молибденит MoS_2 молибдит MoO_3 , вульфенит $PbMoO_4$ и ферримолибдит $Fe_2(MoO_4)_2 \cdot 8H_2O$ распространены в Хибинском горном массиве достаточно широко (Сулименко и др., 2017). Условия нахождения молибденита детально охарактеризованы А.Н. Лабунцовым, которым в 1927 г. было открыто молибденитовое месторождение Тахтарвумчорр (Красоткин и др., 2005). Молибденит присутствует в пегматитах и мельтейгит-уртитах Хибинского горного массива. В природных водах, приуроченных к районам разработки хибинских апатит-нефелиновых месторождений, обнаружено присутствие Мо в количествах, значительно превышающих ПДК_{рбх3} (Кашулин и др., 2008; Сулименко и др., 2017; Чукаева, Матвеева, 2018). В воде оз. Комариное содержание Мо увеличивается в последние годы и превышает ПДК_{рбх3} (0.001 мг/л) до 11 раз (рис. 2).

Главным рудным минералом месторождения Олений ручей является фторапатит (Ca₅(PO₄)₃F), который при выветривании поставляет F в природные воды в повышенных концентрациях. В природных водах территорий, подверженных влиянию разработки апатит-нефелиновых месторождений, отмечены повышенные содержания F (Кашулин и др., 2008). В воде оз. Комариное содержание F вплотную приблизилось к величине ПДК_{рбуз} (0.75 мг/л).

Для нефелиновых сиенитов Хибинского горного массива Sr является типоморфным элементом (Добровольский, 1972). За время проведения мониторинга установлено достоверное увеличение содержания Sr воде оз. Комариное и в последние годы оно превышает величину ПДК_{рбхз} (0.4 мг/л) (рис. 2). В воде оз. Комариное зафиксировано увеличение содержания Cu, превышающего значение ПДК_{рбхз} (0.001 мг/л) до 14 раз.

Выводы

Таким образом, в результате проведения десятилетних мониторинговых исследований химического состава воды оз. Комариное с начала разработки апатит-нефелинового месторождения Олений ручей выявлена достоверная тенденция к увеличению величины **pH**, **минерализации**, **содержа**ния главных ионов, нитрат-иона NO₃⁻, а также ряда микроэлементов (Sr, Cu, Mo, F), в несколько раз превышающих величину ПДК_{лбхз}.

Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0045 и частично поддержана из средств гранта РФФИ (18-05-60125).

- 1. Даувальтер В.А., Даувальтер М.В. Состояние подземных вод Мончегорского района // Вестник Кольского научного центра РАН. 2010. № 3. С. 26–33.
- 2. Даувальтер В.А., Даувальтер М.В. Геоэкологическая оценка состояния природных вод в зоне влияния комбината «Североникель». Мурманск. Изд-во: МГТУ. 2014. 216 с.
- 3. Даувальтер В.А., Даувальтер М.В. Экологическое состояние подземных вод Восточного рудника АО «Апатит» // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 131–135. Doi.org/10.31241/FNS.2019.16.027.
- 4. Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. Влияние деятельности горно-металлургических предприятий на химический состав озера Имандра, Мурманская область // Биосфера. 2015. Т. 7. № 3. С. 295–314.
- Добровольский В.В. Минералогия и ландшафтно-геохимическая характеристика четвертичных отложений Кольского полуострова // Материалы к геохимии ландшафтов Кольского полуострова. Москва. Изд-во: МГПИ. 1972. С. 3–51.
- Кашулин Н.А., Денисов Д.Б., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кашулина Т.Г., Малиновский Д.Н., Вандыш О.И., Ильяшук Б.П., Кудрявцева Л.П. Антропогенные изменения водных систем Хибинского горного массива (Мурманская область). В 2 т. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 2008. Т. 1. 250 с., Т. 2. 282 с.
- Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Вандыш О.И., Валькова С.А. Аннотированные экологический каталог озер Мурманской области (Восточная часть. Бассейн Белого моря). В 2 ч. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 2012. Ч. 1. 221 с.
- 8. Красоткин И.С., Войтеховский Ю.Л, Лесков А.Л., Удобина В.С. Заброшенный молибденитовый рудник Тахтарвумчорр // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2005. № 2. С. 10–14.
- 9. Мироненко В.А., Мольский Е.В., Румынин В.Г. Изучение загрязнения подземных вод в горнодобывающих районах. Л.: Недра. 1988. 279 с.
- Мироненко В.А., Мольский Е.В., Румынин В.Г. Горнопромышленная гидрогеология. Москва. Изд-во: Недра. 1989. 287 с.
- 11. Сулименко Л.П., Кошкина Л.Б., Мингалева Т.А., Светлов А.В., Некипелов Д.А., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Молибден в зоне гипергенеза Хибинского горного массива. Мурманск. Изд-во: МГТУ. 2017. 148 с.
- 12. Чукаева М.А., Матвеева В.А. Современное гидрохимическое состояние гидроэкосистем, находящихся под техническим влиянием АО «Апатит» // Водные ресурсы. 2018. Т. 45. № 6. С. 685–690. DOI: 10.1134/S0321059618060044

Содержание хлорофилла «*а*» в планктоне озер урбанизированных территорий Мурманской области

Денисов Д.Б.¹, Слуковский З.И.^{1, 2}, Косова А.Л.¹

¹ Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Anamumы, proffessuir@gmail.com ² Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, slukovsky87@gmail.com

Аннотация. В статье представлена информация о содержании хлорофилла «*a*» в планктоне 19 разнотипных водоемов, расположенных на территории трех урбанизированных районов Мурманской области – пгт Никель, г. Мончегорск и г. Мурманск. Средняя летняя концентрация хлорофилла «*a*» в большинстве водоемов на порядок превышает региональные фоновые показатели. Показано, что загрязнение вод токсичными тяжелыми металлами (Cu, Ni) приводит к угнетению фотосинтеза фитопланктона и олиготрофизации вод, несмотря на высокое содержание соединений биогенных элементов. В условиях мощного антропогенного эвтрофирования и сравнительно невысокого содержания токсичных металлов в воде, содержание хлорофилла «*a*» достигает экстремальных для арктической зоны значений – до 45.3 мг/л.

Ключевые слова: хлорофилл «а»; фитопланктон; урбанизированные территории; арктические озера.

Chlorophyll «a» in the lakes in urban territories of the Murmansk region

Denisov D.B.¹, Slukovskii Z.I.^{1, 2}, Kosova A.L.¹

¹ Institute of the North Industrial ecological problems KSC RAS, Apatity, proffessuir@gmail.com ² Institute of Geology KarRS RAS, Petrozavodsk, slukovsky87@gmail.com

Abstract. Information about the chlorophyll *«a»* content in plankton of 19 different types of lakes located on the three urbanized territories of the Murmansk region – the towns Nikel, Monchegorsk and the Murmansk city is presented. The average summer concentration of chlorophyll a in much lakes is much higher than regional background values. The toxic heavy metals pollution leads to inhibition of phytoplankton photosynthesis and water oligotrophization despite the high content of nutrients. Otherwise, the powerful anthropogenic eutrophication with the relatively low content of toxic metals in water causes the extreme for the Arctic chlorophyll *«a»* values – up to 45.3 mg/l.

Key words: chlorophyll "a"; phytoplankton; urban territories; Arctic lakes.

Введение

Содержание хлорофилла «*a*» (Chl «*a*») в планктоне является одним из важнейших критериев при оценке трофического статуса, служит показателем физиологического состояния водорослей и позволяет оценить их продукционный потенциал. Количественные показатели Chl «*a*» дают возможность оценить состояние первого трофического уровня водных экосистем и степень трансформации водоема под влиянием антропогенных факторов. Исследования концентрации Chl «*a*» в арктических регионах зачастую являются единственным источником достоверной информации о развитии и функционировании водорослевых сообществ в условиях непродолжительного периода вегетации. Водные объекты урбанизированных территорий Мурманской области подвергаются разнообразному антропогенному воздействию, чаще всего проявляющемуся в экстремальных уровнях загрязнения воды и донных отложений (Kashulin et al., 2017; Слуковский и др., 2018; Слуковский, Даувальтер, 2019; Денисов и др., 2018). Информация о содержании Chl «*a*» для городских водоемов региона в настоящее время не является исчерпывающей (Денисов и др. 2009; Денисов, 2019), в то время как учет этого показателя необходим для адекватной оценки качества вод при реализации программ комплексного экологического мониторинга городской среды.

Материал и методы

Объектами исследования послужили разнотипные водоемы, расположенные на урбанизированных территориях Мурманской области (пгт Никель, г. Мончегорск и г. Мурманск). Были обследованы водоемы, расположенные непосредственно в городской черте и на прилегающих территориях (табл. 1). На сравнительно крупном оз. Куэтсъярви исследования проводились на четырех различных участках акватории. Отбор проб был проведен в августе: на озерах в районе пгт Никель (2016-2019 гг.), г. Мончегорска (2017-2019 гг.) и г. Мурманска (2018-2019 гг.); всего изучено 19 водоемов. Для определения концентрации пигментов пробы воды объемом 600 мл фильтровались через мембранный фильтр с диаметром пор 0.47 мкм с помощью шприца Millipore с фильтровальной насадкой. Фильтрация производилась непосредственно на водоеме, чтобы избежать изменений содержания фотосинтетических пигментов при транспортировке проб воды. Экстракция хлорофилла проводилась раствором ацетона (90 %, ЧДА), оптическая плотность экстрактов измерялась на спектрофотометрах Hitachi UV-VIS 181 и ПЭ-5400УФ. Концентрацию Chl «*a*» рассчитывали стандартными общепринятыми в мировой и отечественной практике методами (Determination, 1996; Минеева, 2004; Методы..., 2019). Трофический статус вод по содержанию Chl «*a*» оценивался по шкале, предложенной С.П. Китаевым (2007). Гидрохимический анализ проб воды был выполнен в аналитической лаборатории Института проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН и Аналитического центра Института геологии Карельского НЦ РАН.

Таблица 1. Некоторые характеристики исследованных озер и координаты станций отбора проб (2016-2019 гг.).

	Озеро		Координаты, DD	Площадь зеркала, км ²	Высота над у.м., м
	1		N69,397881° E30,147166°		
9	IC	2	N69,475992° E30,247931°	17.00	21
икел	куэтсъярви	3	N69,432622° E30,163559°	17.00	21
τH		4	N69,476902° E30,200381°		
E	LN2		N69,425629° E30,395393°	0.12	203
	LN3		N69,436606° E30,582285°	0.07	275
	Пыслысчимъя	вр	N67,899434° E32,885905°	0.49	136
DCK	Сопчъявр		N67,895461° E32,786255°	1.36	172
leroj	Кумужье		N67,939143° E32,797229°	0.25	187
Тонч	Нюдъявр		N67,927156° E32,885390°	3.78	128
r. N	Травяное		N67,942496° E32,845637°	0.46	132
	Комсомольско	be	N67,936093° E32,950107°	0.12	138
	Семеновское		N68,990947° E33,089276°	0.21	96
	Северное		N69,032941° E33,117815°	0.01	123
анск	Среднее		N68,981280° E33,122802°	0.25	101
ypma	Ледовое		N68,932911° E33,103905°	0.04	73
Ž.	Треугольное		N68,968299° E33,002683°	0.02	121
	Окуневое		N68,951680° E33,130978°	0.05	99
	Южное		N68,884336° E33,075748°	0.05	89

Table 1. Selected	parameters of t	he studied lakes	and sampling	points	coordinates	(2016-2019)).
-------------------	-----------------	------------------	--------------	--------	-------------	-------------	----

Результаты и обсуждение

Химический состав вод исследованных водоемов существенно различается между собой и определяется типом и интенсивностью антропогенной нагрузки (табл. 2). Так, водоемы в районе пгт Никель и г. Мончегорска подвержены интенсивному загрязнению предприятиями металлургической промышленности АО «Кольская ГМК» (ПАО ГМК «Норильский никель»): содержание Си и Ni в воде на 2-3 порядка превышает региональные фоновые показатели. В озерах г. Мурманска и прилегающих территорий концентрация металлов-загрязнителей не столь высока, но также много-

кратно превышает фон. В изученных озерах зафиксировано сравнительно высокое содержание биогенных элементов – соединений азота и фосфора.

Содержание Chl «*a*» в планктоне в большинстве исследованных озер не превышало 3.0 мг/л, при этом в некоторых были выявлены экстремально высокие для арктических вод значения (рис.). Максимальные концентрации оказались характерны для водоемов г. Мурманска, расположенных непосредственно в городской черте: Семеновское и Ледовое – 8.1 и 45.3 мг/л; минимальные – для озер в районе пгт Никель: LN2 и LN3 – 0.7 и 0.3 мг/л соответственно. Фоновыми значениями среднего содержания Chl «*a*» для озер Кольского полуострова считается 0.2–0.3 мг/л (Никулина, 1975). Во всех исследованных озерах этот показатель оказался на порядок выше, что характерно для водоемов урбанизированных территорий Мурманской области (Денисов и др., 2018; Черепанов и др., 2019). Трофический статус вод, оцениваемый по среднему содержанию Chl «*a*» в планктоне большинства исследованных элементов. Это объясняется значительным уровнем загрязнения вод тяжелыми металлами, ингибирующими фотосинтетические процессы, при этом наиболее доступные водорослями соединения азота в виде нитратов не утилизируются фитопланктоном (Баринова и др., 2018).

Таблица 2. Некоторые среднелетние гидрохимические показатели исследованных водоемов (2016-2019 гг.).

	Озеро		ъU	P _{ofm} ,	N _{обш} ,	NO ₃ ,	Cu,	Ni,
			рп	мкг/л	мкгN/л	мкгN/л	мкг/л	мкг/л
		1	6.92	10	254	72	15	193
E E	1/	2	6.74	12	210	12	10	112
ИКС	Куэтсьярви	3	7.08	8	267	49	9,7	115
r Hj		4	7.19	13	246	40	10.8	118
Ē	LN2		6.60	5	152	0	14	323
	LN3		6.61	7	182	1	29	108
	Пыслысчимъ	явр	6.75	10	614	7	96	211
pck	Сопчъявр		7.09	14	810	469	36	215
lero	Кумужье		6.92	11	174	14	26	51
OHU	Нюдъявр		8.47	51	859	179	106	220
X	Травяное	авяное		14	322	63	148	126
	Комсомольск	oe	7.22	0	432	110	9.2	10
	Семеновское		6.89	23	589	0	3.1	3
K	Северное		7.04	10	225	1	2.7	5.9
анс	Среднее		7.42	9	401	1	3.7	5.0
/wd	Ледовое		8.71	90	1600	1	3	13
M	Треугольное		6.50	20	204	1	1.98	3.10
Ŀ.	Окуневое		6.95	12	437	1	2.1	7.7
	Южное		8.13	10	288	27	4.5	8.1
Р	егиональный фо	Н	6.80	6.00	130	3.50	<1.0	<1.0

Table 2. Selected mid-summer hydrochemical parameters of the studied lakes (2016-2019).

Экстремально высокие для арктической зоны показатели фотосинтетической активности в озерах Семеновское и Ледовое объясняются значительной биогенной нагрузкой при сравнительно низком загрязнении токсичными тяжелыми металлами (табл. 2). В этих озерах в массе развиваются устойчивые к загрязнению представители фитопланктона, предпочитающие эвтрофные воды: в оз. Семеновское – цианопрокариоты (*Dolichospermum spp.*), в оз. Ледовое – криптомонады (*Cryptomonas reflexa* Skuja), динофлагелляты (*Tyrannodinium edax* (A.J.Schilling) Calado) и диатомеи (*Diatoma tenuis* С.Agardh). Куэтсъярви, самый крупный из изученных водоемов, несмотря на антропогенное эвтрофирование, сохраняет некоторые черты олиготрофных вод в отдельных участках акватории в силу двух основных причин: ингибирования фотосинтетических процессов токсическими компонентами и наличием выраженных водообменных процессов.



Рис. Содержание хлорофилла «*a*» (мг/л) в планктоне озер урбанизированных территорий Мурманской области и трофический статус вод (2016-2019 гг.).

Fig. Chlorophyll a (mg/l) in the plankton of lakes in the urbanized territories of the Murmansk region and the waters trophic state (2016-2019).

Заключение

В озерах урбанизированных территорий Мурманской области, подверженных интенсивному загрязнению и эвтрофированию, содержание Chl «*a*» превышает фоновые для региона показатели и в некоторых водоемах достигает значений, которые экстремально высоки для арктических вод. Несмотря на высокую концентрацию биогенных элементов, большинство озер характеризуется олиготрофным трофическим статусом, как результат угнетения развития водорослей и цианопрокариот, что особенно характерно для небольших озер, подверженных загрязнению предприятиями цветной металлургии АО «Кольская ГМК» пгт Никель и г. Мончегорска. Промежуточное положение занимают водоемы с признаками мезотрофии, где токсическая нагрузка частично компенсируется водообменными процессами в сочетании с эвтрофированием: оз. Куэтсъярви и оз. Нюдъявр. В озерах Ледовом и Семеновском, расположенным в черте г. Мурманска, где биогенные элементы присутствуют в количествах, многократно превышающих фоновые значения, при сравнительно низкой концентрации тяжелых металлов, формируются специфические, не типичные для арктических пресноводных экосистем высокопродуктивные сообщества фитопланктона, способные активно развиваться в летний период. Концентрация Chl «*a*» в этих озерах достигает экстремальных значений (до 45.3 мг/м³).

Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2015-0001 (отбор проб и интерпретация результатов), а также в рамках гранта РНФ № 19-77-10007 (аналитические исследования и обобщение данных).

- 1. Баринова С.С. Проблема интегральной оценки токсического влияния на фотосинтетические организмы в водных экосистемах // Водные биоресурсы и среда обитания. 2018. Т. 1. № 1. С. 39–43.
- Денисов Д.Б. Фитопланктон водоемов Мурманской области в зонах влияния металлургической промышленности // Труды Кольского научного центра РАН. Прикладная экология Севера. 4/2019 (10). Вып. 7. Апатиты: изд. ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН. 2019. С. 94-108. DOI:10.25702/KSC.2307-5252.2019.4.94-108.
- 3. Денисов Д.Б., Кашулин Н.А., Терентьев П.М., Валькова С.А. Современные тенденции изменения биоты пресноводных экосистем Мурманской области. Вестник МГТУ. Т. 12. № 3. 2009. С. 525–538.
- 4. Денисов Д.Б., Валькова С.А., Терентьев П.М., Черепанов А.А., Разумовская А.В. Экологическая характеристика малых озер в зоне деятельности Мончегорской площадки АО «Кольская ГМК» // Труды Карельского НЦ РАН. Серия Лимнология и океанология. 2018. № 9. С. 65–76. DOI 10.17076/lim845.
- 5. Китаев С.П. Основы лимнологии для гидробиологов и ихтиологов. Петрозаводск. КарНЦ. 2007. 394 с.
- 6. С.С. Сандимиров и др. // Методы экологических исследований водоемов Арктики. Мурманск. Изд-во: МГТУ. 2019. 180 с.
- 7. Минеева Н.М. Растительные пигменты в воде волжских водохранилищ. М. Изд-во: Наука. 2004. 156 с.
- Никулина В. Н. Фитопланктон // Биологическая продуктивность северных озер. В 2-х ч. Ч. 2. Озера Зеленецкое и Акулькино. Л. Изд-во: Наука. 1975. С. 37–52.
- Слуковский З.И., Денисов Д.Б., Черепанов А.А. Первые результаты обследования озер, расположенных в черте г. Мурманска (июль 2018 г.) // Материалы XXIX молодежной научной школы-конференции «Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии», посвященной памяти члена-корреспондента АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова. 2018. С. 288–291.
- 10. Слуковский З.И., Даувальтер В.А. Морфология и состав техногенных частиц донных отложений оз. Нюдъявр, Мурманская область // Записки РМО. 2019. № 3. С. 102–117. DOI: 10.30695/zrmo/2019.1483.102–117.
- Черепанов А.А., Денисов Д.Б., Слуковский З.И., Вандыш О.И., Постнова С.В. Исследования сообществ зоопланктона озер города Мурманска // Труды Кольского научного центра РАН. Прикладная экология Севера. 4/2019 (10). Вып. 7. Апатиты. Изд-во: ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН. 2019. С. 83–93. DOI:10.25702/KSC.2307-5252.2019.4.83-93.
- 12. Determination of photosynthetic pigments in sea water: monography / Rep. of SCOP-UNESCO Working Group 17. Paris, UNESCO. 1996. P. 9–18.
- Kashulin N.A., Dauvalter V.A., Denisov D.B., Valkova S.A., Vandysh O.I., Terentjev P.M., Kashulin A.N. Selected aspects of the current state of freshwater resources in the Murmansk Region, Russia // Journal of Environmental Science and Health, Part A. 2017. V. 52, No. 9. P. 921–929. DOI 10.1080/10934529.2017.1318633.

Типоморфические и типохимические особенности апатита из гранитов Бадьяюского массива (Приполярный Урал)

Денисова Ю.В.

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, yulden777@yandex.ru

Аннотация. В работе представлены результаты изучения типоморфических и типохимических особенностей апатита Бадьяюского гранитного массива. В исследованных гранитах выявлены фторапатиты гексагонального призматического габитуса (I тип) и гексагонального дипирамидально- призматического габитуса (II тип). На основе различных морфологических особенносей выявлено, что апатит I типа является поздней и более низкотемпературной генерацией минерала, чем апатит II типа. Применение термометрии насыщения Е. Ватсона, Т. Харрисона и Ф. Беа позволило установить, что апатит и апатитсодержащая порода (гранит) образовались при температурах от 634°C до 863°C.

Ключевые слова: апатит, гранит, Бадьяюский массив, Приполярный Урал.

Typomorphic and typochemical features of apatite from the Badyayu massif granites (Subpolar Urals)

Denisova Yu.V.

Institute of geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar, yulden777@yandex.ru

Abstract. The paper presents the results of studying the typomorphic and typochemical features of apatite in the Badyayu granite massif. Fluorapatites of hexagonal prismatic habitus (type I) and hexagonal dipyramidal - prismatic habitus (type II) were found in the studied granites. Based on various morphological features, it was revealed that type apatite I is a later and lower-temperature generation of the mineral than apatite II. Application of saturation thermometry by E. Watson, T. Harrison, and F. Bea allowed us to establish that apatite and apatite-containing rock (granite) were formed at temperatures from 634° C to 863° C.

Key words: apatite, granite, the Badyayu massif, Subpolar Urals.

Введение

Гранитоиды сальнерско- маньхамбовского интрузивного комплекса Приполярного Урала, и в частности Бадьюяский гранитный массив (в среднем 650 г/т), характеризуется повышенным содержанием одного из наиболее распространенных акцессорных минералов магматических пород, которым является апатит. Тем не менее, последние изучения бадьяюских апатитов датируется 1968 годом (Фишман и др., 1968). Целью представленной работы является изучение типоморфологических и типохимических особенностей апатита Бадьяюского гранитного массива. Кроме того, минерал будет рассмотрен в качестве индикатора термических условий гранитогенеза.

Объект исследования

В северо- восточной части Приполярного Урала в пределах Народо- Итьинского хребта расположено несколько гранитных массивов, одним из которых является Бадьяюский массив. По предположению Л.В. Махлаева и В.И. Мизина (Махлаев, 1996) рассматриваемый массив наряду с рядом лежащим Яротским гранитным массивом является продолжением расположенного северней Лемвинского гранитного массива, а именно частью единого трещинного плутона, приуроченного к субмедиальному взбросу. Массив, представляющий собой пластообразное гранитное тело длиной около 10 км и шириной до 1 км, пересекает долины рек Малая и Большая Бадьяю в их верховьях и далее прослеживается на юг до р. Селемью (рис. 1). Породами этого массива являются массивные лейкократовые (аляскитовые) граниты, для которых характерно повсеместное проявление катаклаза. По классификации Б. Чаппела Бадьяюский гранитный массив относится к А - типу.



Рис. 1. а) Обзорная карта района. б) Бадьяюский гранитный массив (по Л.В. Махлаеву). 1 – слюдяно-кварцевые сланцы, порфиры, порфириты, прослои мраморов и кварцитов; 2 – терригенно- карбонатные отложения; 3 – граниты; 4 – геологические границы: а – стратиграфические и магматические, б – тектонические; 5 – элементы залегания плоскостных структур. Массивы (цифры в кружочках): 1 – Бадьяюский; 2 – Яротский.

Fig. 1. a) Overview map of the area. b) The Badyayu granite massif (after L.V. Makhlaev).

1 - mica-quartz shales, porphyry, porphyrite, interlayers of marbles and quartzites; 2 - terrigenous-carbonate deposits; 3 - granites; 4 - geological borders: a - stratigraphic and igneous, b - tectonic; 5 - elements of the occurrence of planar structures. Massifs (numerals in circles): 1 - the Badyayu massif; 2 - the Yarot massif.

Типоморфические и типохимические особенности апатита Бадьяюского массива

При изучении морфологических особенностей акцессорного апатита Бадьяюского массива выявлено два морфотипа минерала. К I типу отнесены светло-желтые полупрозрачные удлиненные кристаллы гексагонального призматического габитуса. Размер таких кристаллов 0.30-0.60 мм, коэффициент удлинения 2-4. Облик минерала представлен комбинацией призмы (1010) и пинакоида (0001). Поверхность граней часто трещиноватая со следами естественного травления. Характерными включениями этого типа являются слюды (биотит, мусковит), кварц, циркон, пирит. Содержание апатитов первого морфологического типа в среднем составляет 30 % от общего объема минерала в породе. **II морфотип образуют желтые матовые удлиненные кристаллы гексагонального ди**пирамидально- призматического габитуса. Размер зерен 0.10-0.50 мм, коэффициент удлинения 2-4. Облик минерала представлен комбинацией призмы (1010) и дипирамиды (1011). Поверхность граней трещиноватая. Часто встречаемыми включениями в апатите этого вида являются кварц, плагиоклаз, циркон. Содержание апатитов второго морфологического типа в среднем составляет 70 % от общего объема минерала в породе.

Ранее проведенное М.В. Фишманом и его коллегами (Фишман и др., 1968) изучение морфологии апатита из гранитных массивов Приполярного Урала показало, что между степенью развития граней пинакоида минерала и его температурой образования имеет место тесная связь. Так, при понижении температуры среды минералообразования относительный размер граней пинакоида апатита увеличивается и, соответственно, подавляется величина граней дипирамид. На основании выявленной взаимосвязи, можно утверждать, что апатит I типа является более низкотемпературным минералом, чем апатит II типа. Отличительной особенностью апатита является его хрупкость. Вследствие чего, маркером влияния наложенных процессов является степень коррозии граней минерала. Изучение граней акцессорного апатита Бадьяюского массива позволяет сделать вывод, что минерал первого морфотипа, обладающий более сильной коррозией граней, был сильнее подвержен наложенным процессам, и, вероятно, является поздней генерацией апатита. Относительное время образования каждого типа минерала можно определить по расплавным включениям в апатите. Среди минеральных включений, отмеченных в апатите I типа, встречается пирит, который, согласно последовательности кристаллизации минералов для гранитоидов Приполярного Урала (Фишман и др., 1968) выделяется на поздней стадии гранитогенеза. В свою очередь, плагиоклаз, отмечаемый в виде включения только в апатите II типа, формируется на ранней стадии формирования гранитов. Это подтверждает сделанное ранее предположение, апатит первого морфологического типа является поздней генерации минерала.

Характерной особенностью апатита является влияние элементов- примесей на цвет минерала; Mn^{5+} придает минералу голубой цвет, Sm^{2+} отмечается у розовых апатитов, наличие Pr^{3+} проявляется в виде зеленых тонов. Присутствие Fe^{3+} предает кристаллам апатита желтый цвет, в случае сильной насыщенности железом зерна приобретают коричневый цвет. Среди апатитов Бадьяюского гранитного массива отмечаются минералы желтого цвета различной интенсивности. По насыщенности цвета апатита можно сделать вывод, что в составе изученных кристаллов содержится примесь железа в заметных количествах. Причем, основываясь на интенсивности окраски минералов, среднее содержание железа в апатите второго типа больше, чем в апатите первого типа. Это подтверждает анализ химических составов апатитов изученного массива, в результате которого выявлено различие в содержании оксида железа: FeO в апатите II типа (кристаллы желтого цвета) в среднем выше на 33.9 %, чем в апатите I типа (зерна светло-желтого цвета) (Осовецкий, 2001).

Исследованные минералы относятся к фтористой разновидности: F $_{1 \text{ тип}} = 1.43 - 2.47 \%$ и в среднем 2.09 %; F $_{11 \text{ тип}} = 1.69 - 2.33 \%$ и в среднем 2.31 %. Так же для апатитов Бадьяюского массива определены индикаторные отношения F/Cl: F/Cl $_{1 \text{ тип}} = 15.8 - 16.9$ и в среднем 16.2; F/Cl $_{11 \text{ тип}} = 16.1 - 17.5$ и в среднем 16.5. Это отношение является показателем гегнезиса породы: для осадочных пород составляет 150-200, для метаморфических апатитов – 10-30, для изверженных пород – 15-19. Отношение F/Cl, рассчитанное для бадьяюских апатитов, указывает на магматическое происхождение минералов.

Температура образования апатита Бадьяюского массива

Исследования Е. Ватсона и Т. Харрисона (Harrison, Watson, 1984) показали, что апатит может использоваться в качестве геотермометра. В ходе многолетних изучений ученые установили взаимосвязь между уровнем насыщения фосфором в метаалюминиевой породе (A/CNK < 1), содержанием кремнезема и температурой:

$$InD_{p} = (8400+26400 \text{ (SiO}_{2} - 0.5))/T - 3.1 - 12.4 \text{ (SiO}_{2} - 0.5), P_{2}O_{5}(HW) = 42 / D_{p}.$$

$$T^{C} = (8400+26400(SiO_{2}-0.5))/(In(42/P_{2}O_{5})+3.1+12.4(SiO_{2}-0.5))-273.15)$$

где D_p – соотношение концентрации Р в апатите и расплаве, P₂O₅, SiO₂ – весовая доля оксида фосфора, кремнезема в расплаве, масс. вес, T – температура, Кельвин.

Ф. Беа с коллегами (Веа и др., 1992) доработал эти формулы для пералюминиевых пород (А/ CNK > 1).

$$\begin{split} P_2O_5(\text{Bea}) &= P_2O_5(\text{HW})^*\exp(6429(\text{A/CNK-1})/(\text{T-273.15}));\\ \text{где A/CNK} &= \text{Al}_2O_3/(\text{CaO+Na}_2\text{O+K}_2\text{O}).\\ \text{T}^{\text{C}} &= (8400+26400(\text{SiO}_2-0.5))/(\text{In}(42/\text{P}_2\text{O}_5^*\text{exp})),\\ \exp(6429(\text{A/CNK-1})/(\text{T-273.15})) + 3.1 + 12.4(\text{SiO}_2-0.5)) - 273.15 \end{split}$$

На основе данных по химическому составу гранитов Бадьяюского массива, автором были получены температуры насыщения для апатита и апатитсодержащей породы (гранита). Согласно проведенным расчетам, бадьюский апатит кристаллизовался при температурах от 634°C до 863°C. Это позволяет говорить о гранитах Бадьяюского массива как о высокотемпературных образованиях.

Заключение

Изучение акцессорного апатита из гранитов Бадьяюского массива показало, что минерал представлен двумя морфологическими типами: гексагонального призматического габитуса (I тип) и гексагонального дипирамидально- призматического габитуса (II тип). На основе степени развития граней пинакоида кристалла, степени коррозии граней минерала и расплавных включений установлено, что апатит I типа является поздней и более низкотемпературной генерацией минерала, чем апатит II типа.

На основе формул Е. Ватсона, Т. Харрисона и Ф. Беа определено, бадьяюский апатит образовался при температурах от 634 ° С до 863 ° С. Согласно М. В. Фишману и его коллегам, апатит сальнеро- маньхамбовского комплекса, к которому относиться рассматриваемый массив, мог кристаллизоваться во время ранней стадии и начале поздней стадии магматического этапа гранитогенеза. Это позволяет утверждать, что формирование пород Бадьяюского массива проходило при высоких температурах. Это подтверждает более ранние данные выводы автора, согласно которым температурный диапазон образования гранитов Бадьяюского массива составляет: на основе термометрии насыщения Ватсона по циркону – 773 до 912 ° С, эволюционного кристалломорфологического анализа Пюпена – от 750 до 900 ° С (Денисова, 2016, 2018, 2019).

Исследования проведены врамках НИРИГКоми НЦУрОРАНГР№АААА-А17-117121270035-0 и при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН № 18-5-5-19.

- 1. Денисова Ю.В. Термометрия циркона из гранитоидов Приполярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар. № 12. 2016. С. 37–44.
- 2. Денисова Ю.В. Апатит Николайшорского гранитного массива (Приполярный Урал) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар. № 9. 2018. С. 24–29.
- 3. Денисова Ю.В. Термометрия насыщения циркона, апатита, монацита (Кожимский массив, Приполярный Урал) // Известия Коми научного центра УрО РАН. № 3 (39). Сыктывкар. 2019. С. 25–30. doi 10.19110/1994-5655-2019-3-47-52.
- 4. Махлаев Л.В. Гранитоиды севера Центрально- Уральского поднятия (Полярный и Приполярный Урал). Екатеринбург. Изд-во: УрО РАН. 1996. 189 с.
- 5. Осовецкий Б.М. Типохимизм шлиховых минералов. Пермь. Изд- во: Пермск. ун- та. 2001. 244 с.
- 6. Фишман М.В., Юшкин Н.П., Голдин Б.А., Калинин Е.П. Минералогия, типоморфизм и генезис акцессорных минералов изверженных пород севера Урала и Тимана. М.- Л. Изд-во: Наука. 1968. 252 с.
- Bea F., Fershtater G.B., Corretgé L.G. The geochemistry of phosphorus in granite rocks and the effects of aluminium // Lithos. 1992. V. 48, P. 43–56.
- 8. Harrison T.M. and Watson E.B. The behavior of apatite during crustal anatexis: Equilibrium and kinetic considerations // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 1467–1477.

Роль карбонатных расплавов в формировании мантийного источника санукитоидов

Егорова Ю.С.

ИГГД РАН, Санкт-Петербург, axoxyx2014@gmail.com

Аннотация. Санукитоиды – архейские высоко-Mg Ba-Sr-гранитоиды и связанные с ними ультрамафитмафиты являются первым значительным проявлением мантийного магматизма повышенной щелочности в истории Земли. Обогащение LREE, Ba, Sr, K, P ранних мафит-ультрамафитовых фаз санукитоидных интрузий наряду с мантийными изотопными характеристиками указывает на то, что их источником были метасоматизированные породы мантии. В данной работе впервые предложена модель, в которой агентом метасоматоза являются ювенильные карбонатные расплавы, образующиеся в субконтинентальной литосферной мантии в равновесии с Amp \pm Phl \pm Gnt - перидотитом при P = 21-31 кбар и T = 930-1080 °C в окислительных условиях (f_{02} ~QFM). Декарбонизация этих расплавов при подъеме выше 60-65 км (P = 2 ГПа) приводит к формированию обогащенных LREE, LILE и P верлитов. Частичное плавление этих пород могло произвести расплавы, отвечающие по составу примитивным санукитоидам.

Ключевые слова: санукитоиды, неоархей, метасоматоз мантии, Карельская провинция, Фенноскандинавский щит.

The role of carbonate-rich melts in formation of the mantle sanukitoid source

Egorova Yu.S.

IPPG RAS, St. Petersburg, axoxyx2014@gmail.com

Abstract. Sanukitoids are Archean high-Mg Ba-Sr granitoids, and associated ultramafic-mafic rocks are the first significant evidence of mantle subalkaline magmatism in the Earth's history. The enriched in LREE, Ba, Sr, K, P of the early mafic-ultramafic phases of the sanucitoid intrusions, along with the mantle isotope signatures, indicates that it occurred from metasomatized mantle rocks. In this paper, for the first time, a model is proposed, in which metasomatic agents are juvenile carbonate melts formed in the subcontinental lithospheric mantle in equilibrium with Amp \pm Phl \pm Gnt - peridotite at P = 21-31 kbar and T = 930-1080 °C under oxidizing conditions ($f_{02} \sim$ QFM). The decarbonization of these melts above 60-65 km (P = 2 GPa) leads to the formation of enriched in LREE, LILE, and P wehrlites. Partial melting of these rocks could produce melts corresponding in composition to primitive sanukitoids.

Keywords: sanukitoids, Neoarchean, mantle metasomatism, Karelian province, Fennoscandian Shield.

Введение

На всех архейских кратонах становление санукитоидных интрузий произошло на границе мезо-неоархея в узком интервале времени после формирования, деформации и метаморфизма основного объема коры, слагающей гранит-зеленокаменные области, и предшествовало внедрению К-гранитов и щелочных пород на завершающих этапах кратонизации. Из этого следует, что их формирование связано с закономерным этапом эволюции континентальной литосферы. Существование аналогов архейских санукитоидов – высоко-Mg Ba-Sr-гранитоидов и связанных с ними ультрамафитмафитов в фанерозое (Fowler et al., 2008; Choi et al., 2009 и др.), свидетельствует о том, что такие условия не являлись уникальными только для архея, как предполагалось, например, в работе (Martin et al., 2009). Высокая магнезиальность санукитоидов наряду с обогащением LREE, Ba, Sr, P и щелочами объясняется происхождением первичных санукитоидных расплавов из метасоматизированного мантийного источника (Shirey, Hanson, 1984; Lobach-Zhuchenko et al., 2005, и др). При этом состав агентов и механизмы метасоматоза мантии остаются дискуссионными. Это, в частности, связано с широким разнообразием составов пород, слагающих санукитоидные комплексы.

Анализ геохимических и изотопных данных для санукитоидов Карельской провинции (более 20 интрузий) позволил установить, что *мантийные изотопные характеристики*, как правило, со-

храняют *санукитоиды умереннощелочного ряда*, наиболее *обогащенные LREE, Ba, Sr, K, P* (Егорова, 2014). Такие санукитоиды входят в состав массивов Панозеро, Эльмус, Хижъярви, Шаравалампи и др. При внедрении в кору санукитоидные расплавы в разной степени претерпели контаминацию, что изменило их состав и первичные изотопные характеристики в сторону таковых во вмещающих ТТГ породах (Егорова, 2014 и др.). Поэтому дальнейшие рассуждения о составе и условиях формирования метасоматизированного мантийного источника основываются на составе ранних фаз санукитоидных интрузий Карельской провинции, сохраняющих мантийные изотопные характеристики.

Краткая геохимическая и изотопная характеристика примитивных санукитоидов

По химическому составу они варьируют от ультрабазитов с 37 % SiO₂ до монцодиоритов с 57 % SiO₂, mg# = 0.80-0.54, MgO = 17-6 %, Cr = 50-500 ppm, Al₂O₃ = 7-15.5, K₂O = 1-4.2 %, Sr до 2000 ppm, Ba до 2500 ppm, P₂O₅ до 2.5 %, Ce до 200 ppm, Sm до 20 ppm и La_N/Yb_N = 10-30 при Yb ~ 2 ppm. Концентрации LREE снижаются по мере уменьшения содержания SiO₂ (рис. 1a). Начальные изотопные отношения ²³⁸U/²⁰⁴Pb (2.73 млрд. лет) = 9 ± 0.2, ε_{Nd} (2.73 млрд. лет) = +1.6 ± 0.5 и изотопный состав углерода карбонатов (δ^{13} C = -6 ± 2 ‰) отвечают мантийным значениям (Егорова, 2014).

Формирование метасоматизированного мантийного источника санукитоидов

Формирование метасоматизированного мантийного источника санукитоидов изначально связывалось с взаимодействием отделившихся от слэба флюидов/расплавов с мантийным перидотитом в зоне субдукции (Stern, Hanson, 1991; Самсонов и др., 2004; Martin et al., 2009, и др.). Экспериментальные работы (Rapp et al., 2010) и численное моделирование условий формирования и плавления источника санукитоидов (Самсонов и др., 2004; Oliveira et al., 2010; Semprich et al., 2015) с некоторыми допущениями удовлетворительно объясняют получение санукитоидов гранитоидного состава. Однако расчеты для менее дифференцированных санукитоидов провинции Сьюпериор (Semprich et al., 2015) показали необходимость привлечения дополнительного вещества, например, добавления в мантийный источник 5 % карбонатитов. С другой стороны, если источником К, LREE, P, Ba и Sr являлись породы субдуцирующей коры, то должна наблюдаться положительная корреляция между их концентрацией и долей коровой компоненты в изотопном составе Nd, Pb и Hf. Тем не менее, она отсутствует (Heilimo et al., 2010); наоборот, близкие к мантийным значения величин $\varepsilon_{s_{14}}(t)$, $\mu(t)$ (²³⁸U/²⁰⁴Pb₂) характерны для санукитоидов, имеющих высокую степень обогащения некогерентными элементами (Егорова, Лобиков, 2013; Егорова, 2014). Поэтому привнос в источник К, Ва и Sr был объяснен подъемом астеносферного вещества (Heilimo et al., 2010 и др.). На связь метасоматоза мантии с мантийными флюидами/расплавами также указывает изотопный состав углерода карбонатов Эльмусского и Панозерского массивов (Лохов и др., 2008) и близкого санукитоидам по возрасту и составу карбонатитового массива Ликаманникко в Финляндии (Mikkola et al., 2011).

Экспериментальные данные последних десятилетий позволяют предполагать, что в астеносфере за счет содержания H_2O до 200 г/т в дефектах структуры нормативно безводных минералов между дегидратационным и сухим солидусом (заштрихованная область на рис. 1г) и интервале глубин 250-90 км должны зарождаться малые фракции расплавов, обогащенных несовместимыми элементами, особенно LREE, **Ba**, **Sr**, **K**, **P**, **C** и **H** (Green, 2015). Миграция этих расплавов вдоль геотермы обуславливает обеднение нижней и *обогащение верхней астеносферы*, обеспечивая ее гетерогенность (Green, 2015). В окислительных условиях ($fO_2 \sim IW+ 3-4 \log$ ед., величина, близкая к таковой в QFM буфере) и диапазоне температур 930-1200 °C подъем астеносферного вещества выше 90-95 км (30-32 кБар) приводит к реакции с образованием паргасита и небольшой фракции равновесного с ним карбонатного расплава (Wallace, Green, 1988). Этот расплав будет обогащен LREE, Ва, Sr, P и обеднен HFSE и HREE (рис. 1в). Содержание и соотношение целочей будет определяться концентрацией K и Na в системе (Sweeney, 1994; Martin et al., 2013). Большая подвижность карбонатного расплава должна обеспечивать его подъем из области генерации до уровня декарбонизации (~ 60-65 км (21 кбар), рис. 1 г) согласно реакции: O1 + OPx + $L_{carb} = O1 + CPx + CO_2$, что приве-



Рис. 1. (а-б) – спектры распределения редких и редкоземельных элементов, нормированные на примитивную мантию по (Sun, McDonough, 1989), для средних составов ранних магматических фаз ультраосновного и основного состава (1) санукитоидных интрузий Карелии: (а) – в сравнении с санукитоидами среднего и кислого состава умереннощелочного (2) и нормальнощелочного ряда (3), а также со средним составом архейских ТТГ Фенноскандинавского щита (по Чекулаеву и Глебовицкому, 2017); (б) – в сравнении с карбонатитами Сийлинъярви (по O'Brien et al., 2015); (в) – распределение редких элементов между карбонатным и силикатным расплавом в присутствии воды при P = 10-30 кбар и $T = 1050-1260 \circ C$ (Martin et al., 2013). (г) – РТ диаграмма, определяющая условия возникновения мантийных карбонатных расплавов в равновесии с паргаситом в условиях внутриплитного режима при P = 2-3.2 ГПа: 0.3 wt % H_2O и 0.5-2.5 wt % CO₂ по (Green, 2015). Солидус верлита и линии фазового перехода для карбонатной фазы даны по (Lee, Wyllie, 2000). Линия устойчивости флогопита дана по (Mengel, Green, 1989), архейская геотерма по (Santosh et al., 2010).

Fig. 1. (a-6) – average primitive mantle normalized (Sun, McDonough, 1989) trace and REE patterns for the early ultrabasic and basic magmatic phases (1) of the Karelia sanukitoid intrusions: (a) – in comparison with felsic sanukitoids of subalkaline series (2) and calk-alkaline series (3) and with average Archean TTG of the Fennoscandian Shield after (Chekulaev, Glebovitsky, 2017); (6) – with the Siilinjärvi carbonatites (O'Brien et al., 2015); (B) – distribution of rare elements between carbonate and silicate melt under water-saturated conditions at P = 10–30 kbar and T = 1050-1260 °C (Martin et al., 2013). (Γ) – PT diagram determining the conditions for the appearance of mantle carbonate melts in equilibrium with pargasite under the intraplate conditions at P = 2-3.2 GPa; 0.3 wt. % H₂O and 0.5-2.5 wt. % CO₂ (Green, 2015). Solidus wehrlite and carbonate phase transition are given after (Lee, Wyllie, 2000), the phlogopite stability line after (Mengel, Green, 1989) and Archean geotherm after (Santosh et al., 2010).

дет к формированию метасоматизированных пород мантии – верлитов, содержащих Ap ± Amp ± Phl (Green, Wallace, 1988; Sweeney, 1994; Lee, Wyllie, 2000). При дополнительном притоке тепла, участки верлитовой мантии будут плавиться в первую очередь (рис. 1 г), с образованием обогащенных LREE, Ba, Sr, P и щелочами расплавов. В случаях, когда существуют благоприятные условия для быстрого выведения карбонатных расплавов на поверхность, согласно модели (Green, Wallace, 1988), будут формироваться щелочные карбонатитовые комплексы, такие, как, например, Сийлинъярви в Западной Карелии (2.62 млрд. лет). Спектр распределения редких элементов для средних составов ранних ультрамафитмафитовых фаз санукитоидов имеет большое сходство со спектром неоахейских мантийных карбонатитов Сийлинъярви (рис. 1 б) и хорошо согласуется с экспериментально установленным (Martin et al., 2013) распределением редких элементов в карбонатный расплав при T = 1050-1260 °C, P = 1-3 ГПа в присутствии H₂O (рис. 1 в). Также карбонатиты Сийлинъярви имеют сходный с примитивными санукитоидами изотопный состав неодима ($\varepsilon_{Nd}(2.61) = +2.3$) и изотопный состав С и O ($\delta^{13}C = -3.7\%$, $\delta^{18}O = 7.4\%$) (Tichomirova et al., 2006). Вывод о возможном участии карбонатных расплавов в формировании обогащенного мантийного источника санукитоидов подтверждается результатами численного моделирования (Semprich et al., 2015).

РТ режим и окислительно-восстановительные условия в архейской мантии

Окислительные условия (f₀₂ ~ как в QFM буфере), необходимые для образования первичных карбонатных расплавов в равновесии с паргаситом, реализуются в субконтинентальной верхней мантии под утолщенной зрелой корой континентов (Green, Wallace, 1988). Это согласуется со становлением санукитоидов на всех древних кратонах после формирования основного объема континентальной коры в посттектонических условиях.

Охлаждение литосферы на глубине 60-90 км до температур около 1000 °С является вторым необходимым условием, так как архейская геотерма проходит правее карбонатного окна, что делает невозможным появление карбонатных расплавов в равновесии с паргаситом, а также существования флогопита и амфибола на глубинах больше 65 км (рис. 1 г). Вероятно, это и происходило на рубеже мезо- и неоархея на нашей планете и объясняет отсутствие похожих на санукитоиды пород в более ранней истории Земли. Так как современная геотерма под зрелыми континентами лежит в области существенно более низких температур относительно карбонатного окна (рис. 1 г), фанерозойские аналоги санукитоидов (Ba-Sr габбро-гранитоидные комплексы) редки, хотя и описаны в ряде районов (Fowler et al., 2008; Choi et al., 2009, и др.). Происхождение последних связывается с астеносферным поднятием (оно обеспечивает приток тепла и некогерентных элементов (LREE, LILE, P, H-C-O) в верхние слои мантии) в результате деламинации (отслоения) нижних слоев литосферы (Choi et al., 2009 и др.) или обрыва субдуцирующего слэба (Fowler et al., 2008, и др.) на постколлизионной стадии формирования орогенов. Вполне возможно, что похожие тектонические процессы предшествовали формированию архейских санукитоидов, так как их становление на всех кратонах происходило на завершающих стадиях консолидации коры.

Общая петрологическая модель, объясняющая геохимические особенности мантийных санукитоидных расплавов

Обогащение Ba, Sr, P, LREE и щелочами, обеднение HFSE, HREE, Y и характерный профиль спектра распределения редких элементов примитивных санукитоидов формируются в результате нескольких этапов фракционирования: (1) – образование малых фракций расплавов в астеносфере, обогащенных несовместимыми элементами (LREE, Ba, Sr, K, Na, P, C и H) и их подъем, (2) – на границе 90-95 км (30-32 кБар) при 930 °C < T < 1200 °C и fO₂ ~ IW+ **3**–**4 log ед.** – реакция с образование малых обогащение и равновесного с ним карбонатного расплава \rightarrow фракционирование редких элементов согласно их коэффициентам распределения: обогащение карбонатного расплава LREE, Ba, Sr, K, Na и P, обеднение HFSE и HREE, (3) – подъем карбонатного расплава до 60-65 км \rightarrow декарбонизация и метасоматическая реакция с вмещающим перидотитом \rightarrow образование обогащенного верлита, наследующего спектр распределения редких элементов от карбонатного расплава; (4) – дополнительный приток тепла \rightarrow плавление обогащенного верлита с образованием первичных санукитоидных расплавов (рис. 1 г).

Выводы

Специфика химического состава примитивных санукитоидов хорошо согласуется с экспериментально установленным (Martin et al., 2013) распределением редких элементов в карбонатный расплав при T = 1050-1260 °C, P = 1-3 ГПа в присутствии H_2O . Карбонатные расплавы по данным экспериментов могут формироваться в субконтинентальной литосферной мантии в равновесии с Amp \pm Phl \pm Gnt - перидотитом в окислительных условиях ($f_{02} \sim$ как в QFM буфере) при P = 21-31 кбар и T = 930-1080 °C (Wallace, Green, 1988; Sweeney, 1994). В конце архея такие условия могли быть реализованы за счет увеличение мощности континентальной коры и постепенного охлаждения литосферы кратонов. В фанерозойское время для создания аналогичных условий, наоборот, требовался дополнительный приток тепла (рис. 1 г).

Формирование метасоматизированных пород мантии – обогащенных LREE, LILE и P верлитов, – возможно в результате декарбонизации карбонатных расплавов на границе 60-65 км (P ~ 2 ГПа), приводящей к реакции с вмещающими породами: Ol + OPx + $L_{Carb} = Ol + CPx + CO_2 \pm Ap \pm Amp \pm Phl$ (Green, Wallace, 1988; Sweeney, 1994; Lee, Wyllie, 2000). Частичное плавление этих пород может произвести расплавы, отвечающие по составу примитивным санукитоидам.

Обогащение и плавление мантийного источника были близки во времени, о чем свидетельствуют мантийные изотопные характеристики примитивных санукитоидов. Эти процессы происходили в начале неоархея почти синхронно на всей территории Карельского кратона, так как одновозрастные (2.74 ± 0.1 млрд. лет) санукитоиды с мантийными изотопными характеристиками присутствуют в разновозрастных доменах (Ликаманникко – Западно-Карельский домен, Панозеро и др. – Центрально-Карельский домен, Эльмус – Водлозерский домен).

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГГД РАН № 0153-2019-0001.

- 1. Егорова Ю.С., Лобиков А.Ф. Изотопный состав свинца и неодима санукитоидов Карелии как свидетельство их гетерогенной природы // Доклады АН. 2013. Т. 453. № 2. С. 196–200. DOI: 10.7868/ S0869565213320170.
- 2. Егорова Ю.С. Санукитоиды Фенно-Карельской провинции Балтийского щита: геология, состав, источники. Автореф. канд. дис-ии. С.-Петербург. 2014. 20 с.
- 3. Лохов К.И., Егорова Ю.С., Лобач-Жученко С.Б. и др. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов из архейских санукитоидных интрузий Карелии: к проблеме мантийного флюида // Региональная геология и металлогения. 2008. № 36. С. 28–39.
- 4. Самсонов А.В., Бибикова Е.В., Ларионова Ю.О. и др. Магнезиальные гранитоиды (санукитоиды) Костомукшского района, Западная Карелия: петрология, геохронология и тектонические условия становления // Петрология. 2004. Т. 12. № 5. С. 495–529.
- 5. Чекулаев В.П., Глебовицкий В.А. О среднем составе ТТГ (тоналит-трондьемит-гранодиоритовой) ассоциации: возможности использования // Доклады АН. 2017. Т. 472. № 2. С. 192–196. DOI: 10.7868/ S0869565217020177.
- Choi S.-G., Rajesh V.J., Seo J. et al. Petrology, geochronology and tectonic implications of Mesozoic high Ba–Sr granites in the Haemi area, Hongseong Belt, South Korea // Island Arc. 2009. V. 18. P. 266–281. DOI:10.1111/ j.1440-1738.2008.00622.x.
- Fowler M.B., Kocks H., Darbyshire D.P.F., Greenwood P.B. Petrogenesis of high Ba-Sr plutons from the Northern Highlands Terrane of the British Caledonian Province // Lithos. 2008. V. 105. P. 129–148. DOI: 10.1016/j. lithos.2008.03.003.
- Green D.H., Wallace M.E. Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts // Nature. 1988. V. 336. P. 459–462.
- 9. Green D.H. Experimental petrology of peridotites, including effects of water and carbon on melting in the Earth's upper mantle // Phys. Chem. Minerals. 2015. V. 42. P. 95–122. DOI: 10.1007/s00269-014-0729-2.
- Heilimo E., Halla J., Hölttä P. Discrimination and origin of the sanukitoid series: Geochemical constraints from the Neoarchean western Karelian Province (Finland) // Lithos. 2010. V. 115. P. 27–39. DOI: 10.1016/j. lithos.2009.11.001
- 11. Lee W.J., Wyllie P.J. The system CaO-MgO-SiO₂-CO₂ at 1GPa, metasomatic wehrlites, and primary carbonatite magmas // Contr. to Mineral. and Petrol. 2000. V. 138. P. 214–228.
- Lobach-Zhuchenko S.B., Rollinson H.R., Chekulaev V.P., et al. The Archaean sanukitoid series of the Baltic Shield: geological setting, geochemical characteristics and implications for their origin // Lithos. 2005. V. 79. P. 107–128. DOI: 10.1016/j.lithos.2004.04.052.
- Mengel K., Green D.H. Stability of amphibole and phlogopite in metasomatized peridotite under water-saturated and water-undersaturated conditions // Fourth International Kimberlite Conference, Perth. Geol. Soc. Aust. Spec. Publ. 1989. V. 14. P. 571–581.

- Martin H., Moyen J.F., Rapp R.P. The sanukitoid series: magmatism at the Archaean–Proterozoic transition // Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh. 2009. V. 100. N. 1-2. P. 15–33. DOI: 10.1130/2010.2472(02).
- 15. Martin L.H.J, Schmid M.W, Mattsson H.B, Guenther D. Element Partitioning between Immiscible Carbonatite and Silicate Melts for Dry and H2O-bearing Systems at 1-3 GPa // J. Petrol. 2013. V. 54. № 11. P. 2301–2338. DOI:10.1093/petrology/egt048.
- Mikkola P., Salminen P., Torppa A., Huhma H. The 2.74 Ga Likamännikkö complex in Suomussalmi, East Finland: lost between sanukitoids and truly alkaline rocks? // Lithos. 2011. V. 125. P. 716–728. DOI:10.1016/j. *lithos*.2011.04.002.
- 17. O'Brien H., Heilimo E., Heino P. The Archean Siilinjärvi Carbonatite Complex // Mineral Deposits of Finland. 2015. Chapter 4.3. P. 327–343.
- Oliveira M.A., Dall'Agnol R., Scaillet B. Petrological Constraints on Crystallization Conditions of Mesoarchean Sanukitoid Rocks, Southeastern Amazonian Craton, Brazil // Journal of Petrology. 2010. V. 51. P. 2121–2148. DOI:10.1093/petrology/egq051.
- Rapp R., Norman M., Laporte D. et al. Continent Formation in the Archean and Chemical Evolution of the Cratonic Lithosphere: Melt–Rock Reaction Experiments at 3–4 GPa and Petrogenesis of Archean Mg-Diorites (Sanukitoids) // Journal of Petrology. 2010. V. 51. P. 1237–1266. DOI:10.1093/petrology/egq017.
- Santosh M., Maruyama Sh., Komiya T., Yamamoto Sh. Orogens in the evolving Earth: from surface continents to 'lost continents' at the core-mantle boundary // Geol. Soc. London. Spec. Publ. 2010. V. 338. P. 77–116. DOI: 10.1144/SP338.5.
- 21. Semprich J., Moreno J.A., Oliveira E.P. Phase equilibria and trace element modeling of Archean sanukitoid melts // Precambrian Research. 2015. V. 269. P. 122–138. DOI:10.1016/j.precamres.2015.08.004.
- 22. Stern R., Hanson G. Archean high-Mg granodiorite: a derivative of light rare earth element-enriched monzodiorite of mantle origin // J. Petrol. 1991. V. 32. №1. P. 201–238. DOI: 10.1093/petrology/32.1.201.
- 23. Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implications for mantle composition and processes // Geol. Soc., Special Publications. 1989. V. 42. P. 313–345.
- 24. Sweeney R.J. Carbonatite melt compositions in the Earth's mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 1994. V. 128. P. 259–270. DOI:10.1016/0012-821x(94)90149-x.
- Tichomirova M., Grosche G., Götze J. et al. The mineral isotope composition of two Precambrian carbonatite complexes from the Kola Alkaline Province—alteration versus primary magmatic signatures // Lithos. 2006.
 V. 91. P. 229–249. DOI:10.1016/j.lithos.2006.03.019.
- 26. Wallace M.E., Green D.H. An experimental determination of primary carbonatite magma composition // Nature. 1988. V. 335. P. 343–346.

О границе между хрупким и пластичным состояниями земной коры

Жамалетдинов А.А.^{1, 2}

¹ Санкт-Петербургский филиал ИЗМИРАН, Санкт-Петербург, abd.zham@mail.ru ² Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты

Аннотация. В статье рассмотрены современные представления о реологии континентальной земной коры, опирающиеся на петрофизические данные и результаты численного моделирования. Приведены количественные оценки положения границы перехода кристаллических пород из хрупкого в квазипластичное состояние на основе результатов глубинных электромагнитных зондирований и сверхглубокого бурения.

Ключевые слова: реология, электромагнитное зондирование, хрупкость, пластичность, бурение.

On the boundary between the brittle and ductile states of the Earth's crust

Zhamaletdinov A.A.^{1, 2}

¹ St. Petersburg branch of IZMIRAN, St. Petersburg, abd.zham@mail.ru ² Geological Institute, KSC RAS, Apatity

Abstract. The modern ideas about the rheology of the continental crust are discussed on the base of petrophysical data and results of numerical modeling. New data on the location of the brittle-ductile transition (BDT) boundary are presented based on results of the deep electromagnetic soundings and super deep hole drilling.

Key words: rheology, electromagnetic sounding, brittle, ductily, super-deep drilling.

Теорию хрупкого состояния земной коры первым начал развивать академик М.А. Садовский в своих работах, посвященных проблеме «кусковатости» земной коры (Садовский, 1945). Кусковатость он рассматривал как многоразмерную отдельность структурных звеньев земной коры по типу самоподобных фрактальных структур. Эта идея нашла свое продолжение в работах, посвященных анализу напряженно-деформированного состояния среды (Гзовский, 1975; Николаевский 1996).

Последующие исследования реологических свойств геологической среды проводились путем компьютерного моделирования с учетом широкого набора петрофизических и геофизических параметров (упругости, плотности, магнитных свойств, геотермии, теплогенерации и др.). Результаты моделирования позволили составить представление о многослойном строении земной коры и верхней мантии в виде чередования слоев хрупкого («brittle») и вязкого («ductile») состояния (Ranalli, 1993; Moisio & Kaikkonen, 2004; Глазнев, 2003). В основе уравнений реологии лежат априорные данные о внутренних и внешних свойствах среды и окружающего пространства. Поведение горных пород при этом происходит по двум сценариям – в виде хрупкой деформации (brittle) и в виде пластического (вязкого) течения (ductile). Поведение геоматериала при хрупкой деформации рассчитывается по кулоновскому закону (Глазнев, 2003; Moisio, 2005).

$$\sigma 1 - \sigma 3 = \beta (1 - \lambda) P(z), \tag{1}$$

где $\sigma 1$ – максимальное и $\sigma 3$ – минимальное напряжение, P(z) – литостатическое давление, β – коэффициент статического трения и λ – отношение корового и литостатического трения.

Если геоматериал обнаруживает способность к течению под действием сдавливающих (или растягивающих) напряжений, то его поведение в режиме медленного, установившегося течения (дислокационного крипа, ползучести) принято описывать уравнением (2) (Kirby & Kronenberg, 1987)

$$\sigma 1 - \sigma 3 = \left(\frac{\mathscr{R}}{A_p}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot e^{\frac{E_p}{n \cdot R \cdot T(z)}}$$
⁽²⁾

где & – скорость деформации (c^{-1}), *п* и A_p – экспериментально определяемые параметры для заданного типа геоматериала, E_p – энергия активации ($\mathcal{Д}\mathcal{W}/Monb$), R – универсальная газовая постоянная (8.31 $\mathcal{Д}\mathcal{W}/(Monb\cdot K)$, T(z) – абсолютная температура в зависимости от глубины, K – один градус Кельвина.



Рис. 1. Реология литосферы Фенноскандинавского щита по (Moisio, 2005). Fig. 1. The rheology of the Fennoscandian Shield lithosphere after (Moisio, 2005).

Область, в которой данный материал разрушается путем хрупкого воздействия (fracturing), называется «brittle zone». Условия, при которых геоматериал находится в состоянии пластического течения, называются «ductile zone». Один и тот же материал, в зависимости от задаваемых параметров в уравнениях (1) и (2), может испытывать условия как «brittle», так и «ductile» трансформации.

Не вдаваясь в дальнейшее рассмотрение уравнений и априорных параметров, применяемых в реологии, обратимся к рисунку 1, где приведены результаты моделирования условий перехода геоматериала из хрупкого (brittle) в пластичное (ductile) состояние (Brittle-Ductile Tranzitions, BDT) в пределах земной коры и верхней мантии (Moisio, 2005).

Самая верхняя граница на рисунке 1 (semi-ductile zone) варьирует в диапазоне от 10 до 20 км в зависимости от скорости деформации и фактически сливается с залегающей ниже brittle zone, простирающейся до глубины 30 км.

Примером расчета реологических параметров литосферы Фенноскандинавского щита и его обрамления являются результаты комплексных геофизических исследований, выполненных в работе (Глазнев, 2003) (рис. 2).

Расчеты, иллюстрированные (рис. 2) выполнены в предположении о земной коре, состоящей из двух слоев – верхнего (среднего состава) и нижнего (основного состава). Приняты две модели


Рис. 2. Реологические профили литосферы, по (Глазнев, 2003).

a – Северная Атлантика; б – Свекофенская провинция; в – Беломорский террейн; г – Баренцевоморская плита; 1 – сухая литосфера; 2 – влажная литосфера; стрелками показаны области пластических (ductile) деформаций.

Fig. 2. Rheological profiles of the lithosphere.

a – North Atlantic; 6 – Svekofenian province; B – White Sea Terrane; Γ – Barents Sea plate; 1 – dry lithosphere; 2 – wet lithosphere; 3 – areas of ductile deformations.

разреза – абсолютно сухая (1) и влажная (2). Можно видеть, что реологические профили разных авторов на рисунках 1 и 2 существенно различаются между собой, несмотря на то, что в обоих случаях расчеты производились с использованием одних и тех же уравнений (1–2), приведенных выше.

Некоторые количественные оценки реологического состояния литосферы позволяют получать результаты мониторинга очаговых зон землетрясений. По этим данным до 80 процентов землетрясений сосредоточены в пределах верхних 10-20 км земной коры (Korhonen & Porkka 1981, Шаров, Митрофанов, 2014), которая считается хрупкой.

При количественных оценках положения реологических границ в кристаллической земной коре определенные ожидания связывались с геоэлектромагнитными методами. Предполагалось «а priori», что реологические границы должны сопровождаться скачкообразными увеличениями электропроводности (Ваньян, 1997). В настоящей статье обосновывается возможность существования геофизической границы в виде плохо проводящего слоя на глубине 10-15 км. Первые экспериментальные указания на это, были получены в ходе проведения МГД-эксперимента «Хибины» (Геоэлектрические..., 1989). Была выдвинута гипотеза о двухслойном строении докембрийской кристаллической земной коры по электропроводности (Жамалетдинов, 1990). Вслед за Я. Седергольмом было сделано предположение, что верхний, более проводящий слой кристаллической земной коры по электропроводности (Жамалетдинов, 1990). Вслед за Я. Седергольмом было сделано предположение, что верхний, более проводящий слой кристаллической земной коры по электропроводами. Ниже залегает плохо проводящий протофундамент, сформированный на ранней, нуклеарной стадии развития Земли. Основным показателем двухслойного строения земной коры явились так называемые «токопроводящие» каналы (ТК), представленные электронно-проводящими сульфидно-углеродистыми породами. Их протяженность на глубину не превышает 10 км (Жданов, Френкель, 1983; Жамалетдинов и др., 1980).

Последующие эксперименты по глубинному зондированию с промышленными линиями электропередачи (Жамалетдинов, 2015; Shevtsov, 2019) привели к необходимости развития альтернативной, «физической» модели строения земной коры, в дополнение к геологической. Согласно новым данным было сделано предположение, что земная кора подразделяется на верхнюю хрупкую толщу, характеризующуюся резкой горизонтальной электрической неоднородностью и нижнюю

квази-пластичную толщу, отличающуюся высоким сопротивлением и высокой горизонтальной однородностью. Между геологической и физической моделями сохраняются черты преемственности.

Полученное по результатам электромагнитных зондирований предположение о двухслойном строении земной коры нашло косвенное подтверждение в результатах бурения Кольской сверхглубокой скважины СГ-3. Все четыре попытки Кольской СГ-3 достигнуть желаемой «границы Конрада» в каждом случае заканчивались аварией бурового инструмента на одной и той же глубине забоя порядка 12 км. Буровики, выполнявшие проходку скважины СГ-3, объясняли причину аварий резким увеличением прочности (вязкости) горных пород на соответствующей глубине. Этот внешне негативный результат позволил сделать положительный вывод о том, что Кольская СГ-3 успешно выполнила свою основную задачу и достигла «границы Конрада», которая выразилась не в изменении химизма горных пород от кислых к основным, а в изменении физического состояния горных пород, в виде границы «непреодолимости» на глубине порядка 12 км. Эта граница близко совпадает по глубине с границей увеличения электрического сопротивления, описанной по результатам зондирований с мощными контролируемыми источниками.

Для получения более надежных количественных сведений об электрических параметрах границы **BDT (Brittle-Ductile Transition Zone – граница «непроницаемости» между хрупким и пластич**ным состояниями кристаллической земной коры) выполнен эксперимент «Мурман-2018» по глубинному дистанционному электрическому зондированию (ДЭЗ) на постоянном токе на территории Мурманского блока. Схема проведения эксперимента и предварительные результаты приведены в работе (Жамалетдинов и др., 2019). Результаты эксперимента в виде кривых кажущегося электрического сопротивления ДЭЗ приведены ниже на рисунке 3 *б*.

На рисунке 3 *а* приведены результаты ранее выполненного зондирования на постоянном токе с установками ВЭЗ, Зевс» и МГД- «Хибины» (Zhamaletdinov, 2015). По результатам обоих экспериментов установлена трехслойная модель строения земной коры типа «А» с градиентно-ступенчатым увеличением удельного сопротивления. Результаты инверсии данных обоих экспериментов приве-



Рис. 3. Результаты дипольных электрических зондирований (ДЭЗ) на территории Мурманского блока. а – эксперимент «ВЭЗ-ЗЕВС-МГД» (Жамалетдинов, 2015); б – эксперимент «Мурман-2018» (Жамалетдинов и др., 2019); в – геоэлектрические разрезы и модели М1, М2, М3. Кривые $\rho_{\hat{e}}$ для моделей М1-М3 приведены на рис. 3 а и 3 б; г – реологический профиль, поясняющий результаты инверсии, приведенной на рис. 3 в. Остальные пояснения даны в тексте.

Fig. 3. The results of dipole electrical soundings (DES) on the territory of the Murmansky block. a - (VES-Zeus-MHD) experiment (Zhamaletdinov, 2015); 6 - (Murman-2018) experiment (Zhamaletdinov et al., 2019); B - geoelectrical sections and models M1, M2, M3. The curves ρ_a for models M1-M3 are given in Fig. 3 a and 3 b; Γ - rheological profile, explaining the inversion results in Fig. 3B. The remaining explanations are given in the text. дены на рисунке 3 *в* для трех моделей – М1, М2 и М3. Оптимальной представляется модель М2 с сопротивлением третьего слоя 10⁶ Ом·м.

На рисунке 3 г приведен реологический профиль, опирающийся на модель В.Н. Николаевского (1996) и поясняющий результаты инверсии, показанной в виде трех моделей геоэлектрического разреза на рисунке 3*в*. На рис. 3*a* и 3*б* можно видеть, что верхний слой с резко переменными (пилообразными) изменениями значений Рока (они находятся возле обозначений ЗЕВС на рис. 3*a* и ДЭЗ на рис. 3*b*) соответствует зоне хрупких разрушений, «brittle zone». На глубине 10 км на рис. 3*b* залегает граница «непроницаемости», где сопротивление резко возрастает до 10⁶ Ом·м. На рис. 3*c* границе «непроницаемости» соответствует граница **ВDT. В интервале глубин от 10 до 40 км находит**ся область залегания плотных плохо проводящих горных пород повышенной вязкости (semi-ductile zone). Глубже 40 км (глубже границы Мохо) сопротивление понижается до 10⁴ Ом·м. Здесь, в интервале глубин от 40 до 80 км располагается область пластического состояния горных пород («ductile zone»). Глубже 80 км сопротивление опускается до 10³ Ом·м, свидетельствуя о повышении температуры до 600° С. Давление при этом достигает 2 Гпа и породы находятся в истинно пластическом состоянии согласно (Николаевский, 1996).

Таким образом, по результатам выполненного исследования (по комплексу геоэлектрических данных и сверхглубокого бурения) впервые количественно установлено положение предполагаемой границы перехода между хрупким и квази-пластичным состояниями земной коры в виде границы условной «непроницаемости» и «непреодолимости» на глубине порядка 12 км.

Благодарность

Автор признателен к.ф.-м.н. А.Н. Шевцову за просмотр рукописи и ценные замечания, которые автор с благодарностью учел.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-05-00528, а также в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ – тема ГИ КНЦ РАН № 0226-2019-0052 и тема ЦЭС КНЦ РАН № 0226-2019-0067.

Литература

- 1. Ваньян Л.Л. Электромагнитные зондирования // М. Изд-во: Научный мир. 1997. 218с.
- 2. Гзовский М.В. Основы тектонофизики // М. Изд-во: Наука. 1975. 535 с.
- 3. Геоэлектрические исследования с мощным источником тока на Балтийском щите. Отв. редактор Велихов Е.П. М. Изд-во: Наука. 1989. 272 с.
- 4. Глазнев В.Н. Комплексные геофизические модели литосферы Фенноскандии // Апатиты. Изд-во: К&М, 2003. 252 с.
- Жамалетдинов А., Кулик С.Н., Павловский В.И., Рокитянский И.И., Таначев Г.С. Аномалия короткопериодных геомагнитных вариаций над структурой Имандра-Варзуга (Кольский полуостров). // Геофиз. журнал. 1980. Т. 2. N 1. С. 91–96.
- Жамалетдинов А.А. Модель электропроводности литосферы по результатам исследований с контролируемыми источниками поля (Балтийский щит, Русская платформа) // Л. Изд-во: Наука. 1990. 159 с.
- 7. Жамалетдинов А.А. Электропроводность земной коры в районе СНЧ-антенны «Зевс» по результатам зондирований на постоянном и переменном токе (Мурманский блок) // Взаимодействие электромагнитных полей КНЧ-СНЧ диапазона с ионосферой и земной корой. Материалы I-го Всероссийского научно-практического семинара. Апатиты. 2015. С. 63–71. ISBN 978-5-902643-32-6.
- 8. Жамалетдинов А.А. Велихов Е.П., Шевцов А.Н., Скороходов А.А., Колобов В.В., Ивонин В.В., Колесников В.В. Эксперимент «Мурман-2018» по дистанционному зондированию с целью исследования границы «непроницаемости» на переходе между хрупким и пластичным состояниями кристаллической земной коры // Доклады Академии наук. 2019. Т. 486. № 3. С. 91–96. DOI: 10.31857/S0869-56524863359-364.
- 9. Жданов М.С., Френкель М.А. Миграция электромагнитных полей при решении обратных задач геоэлектрики // ДАН СССР. 1983. Т. 271 № 3. С. 589–594.
- Николаевский В.Н. Катакластическое разрушение пород земной коры и аномалии геофизических полей // Известия РАН. Физика Земли. 1996. № 4. С. 41–50.
- 11. Садовский М.А. Опытные исследования механического действия ударной волны взрыва // Труды сейсмологического ин-та АН СССР. 1945 М.-Л. № 116.

- 12. Шаров Н.В., Митрофанов Ф.П. Скоростные неоднородности литосферы Фенноскандинавского (Балтийского) щита // Доклады академии наук. 2014. Т. 454. № 2. С. 221–224.
- Kirby S. & Kronenberg A. Correction to 'Rheology of the lithosphere: selected topics' // Rev. Geophys. 25. P. 1680–1681.
- 14. Korhonen H & Porkka M.T. (1981). The structure of the Baltic Shield Region on the basis of DSS and earthquake data // Pure and Applied Geophysics. 1981. 119(6). P. 1093–1099.
- 15. Moisio K & Kaikkonen P. The present day rheology, stress field and deformation along the DSS profile FEN-NIA in the central Fennoscandian Shield // Journal of Geodynamics. 2004. V. 38. P. 161–184.
- 16. Moisio K. Numerical lithospheric modelling rheology stress and deformation in the Centrak Fennoscandian Shield // Acad Dissert. Univ. of Oulu. 2005. 39 p.
- 17. Ranalli G. Rheology of the Earth // London. Allen and Unwin. 1987. 336 p.
- Shevtsov A.N. (2019) Joint Interpretation of Magnetotelluric and CSAMT Data on the Kola Peninsula (Kovdor Area) // In: D. Nurgaliev & N. Khairullina (eds.), Practical and Theoretical Aspects of Geological Interpretation of Gravitational, Magnetic and Electric Fields. Springer Proceedings in Earth and Enviramental Sciences, Springer. Cham. 2019. P. 23–30. https://doi.org/10.1007/978-3-319-97670-9 3.

Новая интерпретация тектоники фоидолитового комплекса Хибин и ресурсный потенциал фосфатов

Жиров Д.В.

Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, zhirov@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Для Хибинского щелочного плутона рассмотрены новые данные по тектонике рудовмещающего комплекса фоидолитов. Предложенная интерпретация расширяет перспективы прироста запасов в нетрадиционных местах локализации руд. Для восточной части Хибинского массива дана предварительная оценка прогнозных ресурсов.

Ключевые слова: тектоника, вязкопластический, апатит, руда, месторождение, разлом, поисковая модель.

New interpretation of the Khibiny foidolite complex tectonics and resource potential of phosphates

Zhirov D.V.

Geological institute KSC RAS, Apatity, zhirov@geoksc.apatity.ru

Abstract. New data on the tectonics of the ore-hosting foidolite complex in the Khibiny alkaline pluton were studied. The proposed interpretation expands the prospect for the resource growth in unconventional ore localities. A preliminary resource forecast was provided for the eastern part of the Khibiny massif.

Key words: tectonics, viscoelastic, apatite, ore, deposit, fault, prospecting model.

Введение

Хибинская группа комплексных апатит-нефелиновых месторождений является уникальным сырьевым объектом, как по объёмам, так и по качеству. В отличие от осадочных фосфатов во фторапатите практически нет вредных для сельского хозяйства примесей (кадмия и др. тяжёлых и радиоактивных металлов). Кировский филиал АО «Апатит» (Группа «ФосАгро») ежегодно производит порядка 1 млн. т нефелинового и 9-10 млн. т высококачественного апатитового концентрата с содержанием P_2O_5 не менее 37.5 %. Этот уровень обеспечивается добычей 33-38 млн. т руды на 3-х рудниках: Объединённом Кировском (ОКР), Расвумчоррском (РР) и Восточном (ВР) рудниках. Ещё порядка 1.1-1.2 млн. т апатитового концентрата (4.5-5.5 млн. т руды) производит АО СЗФК (Группа «Акрон»). За более чем 90-летний период эксплуатации хибинских месторождений добыто порядка 1.6 млрд. т руды (более 330 млн. т P_2O_5), остаток запасов и ресурсов в максимальном расчётном варианте составляет около 2.2 млрд. т (примерно 370 млн. т P_2O_5) со средним содержанием P_2O_5 в рудах порядка 14-16 %. Из приведённых цифр следует, что в недрах осталось чуть более половины от всего разведанного и оценённого объёма, однако, реальное состояние не столь радужно. К настоящему времени остро проявились проблемы с сырьевой базой, ухудшающие финансовоэкономические показатели предприятия:

- истощение легкодоступной (приповерхностной) и наиболее высококачественной / богатой части сырьевой базы апатитовых руд;
- значительное понижение горных работ и обусловленные этим:
 - ▶ ухудшение горнотехнических условий разработки;
 - ▶ увеличение инвестиций в горнокапитальные работы и вскрышу;
 - ▶ возрастание всевозможных рисков и неопределённости исходных для учёта параметров, усложнение администрирования всех технологических процессов;
- увеличение на глубину и на флангах месторождений изменчивости качественных параметров руд и реологии вмещающих пород;
- ухудшение качества поступающих на переработку руд, в т.ч. по неожиданным причинам (неучтённые факторы качества руды).

В этих обстоятельствах весьма актуальной смотрится постановка задачи комплексной ревизии традиционной поисковой модели с целью выявления дополнительных, ранее неучтённых факторов контроля оруденения и прогнозных построений по новым перспективным участкам.

Новая интерпретация тектоники фоидолитового комплекса Хибин

Все месторождения юго-западного рудного поля отнесены ГКЗ к первой, наиболее простой группе сложности, а юго-восточного – ко второй (Методические ..., 2007). Это заключение базируется на почти вековом опыте геологического изучения и эксплуатации апатитовых месторождений. Практически всеми исследователями признаётся рудоконтролирующая роль комплекса фоидолитов (ФК) в целом и уртитов в частности вне зависимости от различий в представлениях о последовательности магматических фаз и характере их взаимоотношений, а также о вкладе в рудогенез магматических и метасоматических процессов. Все промышленные месторождения обнаружены именно в пределах ФК и чётко согласуются с его строением. При этом, интенсивная разрывная тектоника практически не отражается на локализации и строении ЮЗ группы месторождений (Кукисвумчорр, Юкспорр, Апатитовый Цирк и Плато Расвумчорр), а для ЮВ группы (Коашва, Ньоркпакх, Олений Ручей) выражается в разлинзовании и разбиении больших пластовых тел на ярусы / отдельные линзы / блоки, сохраняя их положение по простиранию и падению в достаточно узкой зоне. Поисковые обоснования, предполагавшие дифференцированный характер значительных вертикальных смещений вдоль радиальных разломов (Онохин, 1975; Каменев, 1987), в целом не получили явного подтверждения на практике. В западной части Хибинского массива (XM), где согласно реконструкциям Ф.М. Онохина (Онохин, 1975) прогнозировались месторождения в опущенном блоке, промышленно значимых объектов не выявлено, а единственное «слепое» месторождение на глубоких горизонтах (Эвеслогчорр) было обнаружено по падению рудной зоны месторождения Плато Расвумчорр. В связи с этими обстоятельствами действующая поисковая модель предполагает возможности прироста запасов только по падению на глубину и на флангах известных месторождений. Эта концепцию наглядно иллюстрирует крайне низкое текущее соотношение прогнозных ресурсов (264.7 млн. т Р₂O₅ по Р₁+Р₂+Р₃) к разведанным запасам (около 840 млн. т Р₂O₅ по A+B+C₁+C₂) при устоявшейся тенденции отрицательного воспроизводства.

Результаты выполненных в 2010-2019 гг. тектонофизических и структурных исследований позволяют предложить новую интерпретацию тектоники фоидолитового комплекса Хибин, расширяющую перспективы прироста запасов. Она базируется как на хорошо известных, но ранее не использовавшихся в поисковых моделях, так и на новых факторах контроля. К первым относится широкое проявление вязкопластической и пликативной тектоники в рудных телах и в меньшей степени во вмещающих фоидолитах (Жиров, 2019; Zhirov, 2019). Минимум 4 из 7 основных геологических типов руд несут в себе отчётливые признаки вязкопластических и пликативных деформаций



Puc. 1. Примеры вязкопластической и пликативной тектоники в апатит-нефелиновых рудах. Fig. 1. Examples of viscous flow and plicative tectonics in apatite-nepheline ores.

(рис. 1). Ранее эти деформации интерпретировались «складками волочения» вследствие надвигания и взбрасывания висячего крыла вмещающих пород (Онохин, 1975) или сложным динамическим взаимодействием несмешивающихся дериватов щелочной магмы в ходе внедрения (Делицын, 1997). По нашим данным это объясняется постмагматическими деформациями в результате интенсивных и многофазных тектонических движений от пластического течения в флюидонасыщенном состоянии на ранних стадиях до реидного в консолидированном состоянии. Руда как бы «выжималась» и «текла» между «жестким» блоком пород висячего крыла и менее «жесткими» породами лежачего крыла. При этом происходило перераспределение и транспорт руд, а также частично вмещающих пород в направлении наверх и/или в структурные ловушки без изменения элементов залегания и существенных преобразований общего строения тел (Жиров, 2019; Zhirov, 2019). В результате формировались мощные выполаживающиеся наплывы в приповерхностной / приконтактовой части XM, останцы которых известны в ЮЗ рудном поле: Ийолитовый отрог, Нагорный, восток и запад месторождения Плато Расвумчорр.

Новым неучтённым ранее фактором служит установленное в ходе совместных с ИФЗ РАН исследований значительное постумное протрузивное поднятие интрузива (предположительно на этапе «палеоген – неоген») со срывом краевых приконтактовых частей ХМ и образованием структур «псевдо сброс», в которых смещается вверх лежачее крыло, а висячее остаётся примерно в месте первичного залегания (Жиров и др., 2016; Жиров и др., 2018; Zhirov, Zhirova, 2018). Эти структуры хорошо дешифрируются в рельефе восточной, южной и северной частях Хибин (Zhirov, 2019). Их видимая суммарная вертикальная амплитуда смещения составляет до 400 м, а истинная может быть существенно больше.

Комбинация перечисленных двух факторов с учётом приближения ФК на востоке к границам XM даёт объективные предпосылки для поиска офсетных залежей апатитовых руд (Жиров, 2019; Zhirov, 2019). В ходе протрузивного поднятия приповерхностные «наплывы» рудовмещающих фоидолитов в краевых частях массива могли оказаться сорванными и законсервированными в месте первичного залегания. Наибольшее количество аргументов и данных в пользу этой версии собрано для района ЮВ склонов гор Суолуайв и Коашкар.

Для понимания особенностей тектоники ФК и её рудоконтролирующей роли также важны новые результаты тектонофизических исследований 2018-2019 гг. Помимо вертикальных смещений нами установлена сдвиговая составляющая в горизонтальном направлении. На основании многочисленных наблюдений и документации прямых геологических взаимоотношений реперных объектов, реконструкций палеостресс состояний и эллипсоидов деформаций методами О.И. Гущенко – Л.А. Сим (Гущенко, 1979; Сим, 1991), Ю.Л. Ребецкого (Ребецкий, 2007), Флинна (Flinn, 1965) выявлена и многократно заверена левосдвиговая зона в рудовмещающем комплексе (рис. 2). Эта зона характерна для всей южной части ФК (для северной части предполагается правосдвиговая зона), но проявляется по-разному для ЮЗ и ЮВ рудных полей. Для месторождений восточной части фиксируется интенсивное брекчирование, разлинзование и, вероятно, дублирование разреза, когда нижележащие рудные тела выводятся (надвигаются) и пространственно совмещаются с верхними на одном гипсометрическом уровне, образуя «верхний» и «нижний» рудные ярусы соответственно (месторождения Олений Ручей и Ньоркпахк). Вмещающие породы (уртиты, ийолиты, рисчорриты), разделяющие ярусы, а также руды в основной своей массе приобретают характерные признаки динамометаморфизма: рассланцевание / разгнейсование, брекчирование, плитчатую отдельность и др. Сами рудные тела становятся сильно тектонизированными, фрагментированными / разлинзованными и брекчированными. В то же время тектонические преобразования месторождений ЮЗ рудного поля проходят внутри рудных тел, практически не нарушая их целостность, но привнося многочисленные проявления сдвиговых деформаций, в том числе следы пликативного и вязкопластического течения, срывы, структуры вращения и т.п. Многочисленные признаки преимущественно левых сдвигов установлены во всех месторождениях южной части Хибин и характеризуют как вязкопластическое, так и хрупкое состояния, что даёт нам основания считать тектонические процессы, вызывающие эти деформации, длительными и унаследованными.



Рис. 2. Левосдвиговая зона в рудной зоне месторождения Апатитовый Цирк.

а – тримметрическая проекция разломной тектоники; б – геологический план с разломной тектоникой этого же месторождения.

Fig. 2. Left-lateral shear zone in the ore area of the Apatite Cirque deposit.

a – trimetric projection of fault tectonics; b – geological plan with the fault tectonics of the same deposit.

Таким образом, для тектонической эволюции рудовмещающего фоидолитового комплекса Хибин характерны следующие стадии и деформации:

1. Стадия образования конического разлома в фойяитовой матрице в ходе образования кальдеры проседания. Кинематика сброса.

2. Инъецирование порций фоидолитового и щелочного расплавов по коническому разлому. Кинематика разрыва (гидроразрыва) и взброса. Следы магматического и пластического течений в направлениях от вертикального до полого-диагонального.



Рис. 3. Рекомендованные участки для поисков апатитовых руд в нетрадиционных обстановках: 1, 2 – офсетные руды; 3 – ремобилизованныех руды в структурных ловушках. FC – комплекс фоидолитов; красные звезды - эксплуатирующиеся месторождения.

Fig. 3. Recommended areas for apatite ore prospecting in unconventional settings: 1, 2 - off-set ores; 3 - remobilized ores in structure traps. FC – foidolite complex; red asterisks – operating deposits.

3. Продолжение инъецирования остаточными дериватами и ремобилизованными расплавами / флюидами в ходе тектоно-магматической активизации, вызванной, вероятно, подъёмом консолидированной магматической колонны (осевой части плутона). Благодаря асимметричному её расположению (центр на востоке массива), центральный конус получает направление сдвигового субгоризонтального смещения примерно на запад, что повсеместно фиксируется в характере вязкопластических / реидных и хрупких деформаций. На данной стадии проявлено интенсивное брекчирование руд и вмещающих пород.

4. Продолжение подъёма колонны (возможно в циклично-реверсном режиме). Формирование левосдвиговых зон вдоль рудных тел и парагенезисов оперяющих сколовых и отрывных трещин (реидные и хрупкие деформации). Кинематика срывов и/или перемещений попеременно чередуется по типу взбросов и сдвигов (преимущественно левых для южной части XM). Высоко- и среднетем-пературная гидротермальная проработка зон разломов.

5. Неотектоническая или голоценовая гляциоизостатическая активизация XM. Протрузивное воздымание всего массива со срывом его краевых частей и возможным захоронением части рудовмещающих толщ в месте первичного залегания (офсетные руды). Кинематика псевдо сбросов и взбросов. Интенсивное гипергенное воздействие с формированием вдоль разломов глинистодресвяных (гидрослюдистых) кор выветривания.

Эта интерпретационная схема отражает принципиальные черты тектоники фоидолитового комплекса и позволяет дополнить существующую прогнозно-поисковую модель, а также обосновать новые и нетрадиционные перспективные места локализации руд (рис. 3). Выделяются 3 участка, из которых 2 (юго-восточный и северо-восточный) перспективны на поиски офсетных залежей руд (Жиров, 2019; Zhirov, 2019) и 1 (западный) – на поиски ремобилизованных руд в структур-

ных ловушках. Наиболее перспективной и тектонически обоснованной площадью является юговосточный фланг ФК, где мы имеем предпосылки для поисков апатитовых руд в двух нетрадиционных обстановках. Во-первых, офсетных руд в районе восточных склонов гор Суолуайв и Коашкар, а во-вторых, на глубоких горизонтах в направлении выклинивания фоидолитового комплекса, который, согласно реконструкциям имеет крутой угол погружения (ныряния) в СВ направлении. Укрупнённая прогнозная оценка потенциала только Суолуавского участка даёт прогнозные ресурсы порядка 75-95 млн. тонн руды со средним содержанием 13-15 % P_2O_5 (Жиров, 2019). В целом для обсуждаемого нетрадиционного геолого-промышленного типа – руд в офсетном залегании прогнозные ресурсы можно оценить в 250-350 млн. т руды (40-50 млн. т P_2O_5).

Исследования выполняются в рамках плановой НИР № 0226-2019-0053.

Литература

- 1. Flinn D. 1965. On the symmetry principle and the deformation ellipsoid. Geol. Mag. V. 102. P. 36–45.
- Zhirov D.V. Prospecting criteria for off-set apatite-nepheline deposits in the Khibiny massif area (NE Fennoscandian shield) / Conference Proceedings SGEM-2019, Albena (Bulgaria) 30 June -06 July 2019. Albena (Bulgaria). 2019. V. 19. Issue 1.3 Exploration and Mining. Mineral processing. P. 499–506. DOI 10.5593/sgem2019/1.3.
- Zhirov D.V., Zhirova A.M. Neotectonics of the Khibiny alkaline massif / Conference Proceedings SGEM-2018, Albena (Bulgaria) 30 June-09 July. 2018. Issue 1.1 Science and Technology in Geology. Exploration and Mining. P. 355–362.
- Жиров Д.В. О перспективах обнаружения месторождений офсетных апатит-нефелиновых руд в районе Хибинского массива / Труды XVI Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии. Апатиты. 2019. С. 180–185. DOI 10.31241/FNS.2019.16.037.
- Жиров Д.В., Маринин А.В., Жирова А.М., Сим Л.А. Неотектоника южной части Хибинского массива: результаты комплексной интерпретации «необычных» явлений / Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. Апатиты. 2018. С. 140–143.
- 6. Жиров Д.В., Сим Л.А., Маринин А.В. Реконструкция палео стресс состояний в южной части Хибинского плутона (Восток Фенноскандинавского щита) / Труды Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы динамической геологии при исследовании платформенных областей» Москва. Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. 24–26 мая 2016. М. Изд-во: «Перо», 2016. С. 39–44.
- 7. Каменев Е.А. Поиски, разведка и геолого-промышленная оценка апатитовых месторождений хибинского типа (Методические основы). Л. Изд-во: Недра. 1987. 188 с.
- Маринин А.В., Сим Л.А., Жиров Д.В., Бондарь И.В. Структурные парагенезисы и тектонические напряжения южной части Хибинского массива / Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН, Апатиты. 2018. С. 239–241.
- 9. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Фосфатные руды. М. Изд-во: ГКЗ РФ. 2007. 41 с.
- Онохин Ф.М. Особенности структуры Хибинского массива и апатито-нефелиновых месторождений. Л. Изд-во: Наука. 1975. 106 с.
- 11. Ребецкий Ю.Л. Тектонические напряжения и прочность природных горных массивов. М.Изд-во: ИКЦ Академкнига. 2007. 406 с.
- 12. Сим Л.А. Изучение тектонических напряжений по геологическим индикаторам (методы, результаты, рекомендации) // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 1991. № 10. С. 3–22.

Связь техногенной сейсмичности с солнечно-лунными циклами на примере Хибинских рудников

Жирова А.М., Жиров Д.В.

Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, anzhelaz@geoksc.apatity.ru; zhirov@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Цель данной работы состоит в установления связи пространственно-временных закономерностей в распределениях сейсмических событий с гравитационным воздействием Луны и Солнца. Для анализа этих процессов использованы длительные ряды достоверных наблюдательных данных, как для сейсмических событий, так и для фазовых изменений Луны.

Ключевые слова: временные ряды сейсмичности, гравитационное воздействие Луны и Солнца, фазовые изменения Луны.

Relation of technogenic seismicity with solar-lunar cycles on the example of the Khibiny mines

Zhirova A.M., Zhirov D.V.

Geological institute KSC RAS, Apatity, anzhelaz@geoksc.apatity.ru; zhirov@geoksc.apatity.ru

Abstract. The purpose of this work is to determine the connection of spatial and temporal patterns in the distributions of seismic events with the gravitational influence of the Moon and Sun. Long series of reliable observational data, both for seismic events and for phase changes of the Moon, are used to analyze these processes.

Key words: Time series of seismicity, gravitational influence of the Moon and Sun, Moon phase changes.

Введение

В статье приводятся результаты исследования связи сейсмичности в районе действующих рудников Кольского региона с солнечно-лунным приливным воздействием. Работа базируется на данных сейсмических событий для рудника Расвумчорр за период с 8 апреля 2001 г. по 31 июля 2019 г. и Объединённого Кировского рудника за период с 7 июня 1987 г. по 31 июля 2019 г., а также сведений о фазах Луны для этих же периодов.

Построены временные ряды сейсмичности – количества событий и энергия, приведённые к календарным суткам. На основе имеющихся данных выполнен анализ распределения количества и энергии сейсмических событий по дням синодических месяцев.

Исходные данные и методика работы

Влияние солнечно-лунных приливов на техногенную сейсмичность рассмотрено на примере рудника Расвумчорр (PP) и Объединённого Кировского рудника (OKP) АО Апатит, характеризующихся общностью черт геологического строения, тектоники, масштаба и технологии добычи. Оба расположены в пределах пояса конических интрузий фоидолитов в крупнейшем в мире Хибинском щелочном массиве (XM). Их период эксплуатации насчитывает несколько десятилетий (около 90 лет для OKP и более 60 для PP). Разработка месторождений ведётся одним предприятием с применением одних и тех же технологий и режима производства. Различия в геологии рудников заключаются в относительном повороте структур месторождений на 15-20° вокруг геометрического центра XM. Постановка задачи в таком ракурсе позволит оценить однородность / неоднородность воздействия солнечно-лунных приливов на локальные, незначительно различающиеся между собой участки.

Методически работа была построена в приведенной ниже последовательности. Регистрационные каталоги сейсмической активности, использованные ранее (Zhirova, Zhirov, 2019), дополнены сейсмическими материалами, из которых исключены все данные о взрывах и оставлены только естественные сейсмические события: для рудника PP это период с 8 апреля 2001 г. по 31 июля 2019 г. и для рудника OKP – с 7 июня 1987 г. по 31 июля 2019 г. Изучаемые временные ряды сейсмичности были разбиты на интервалы времени длительностью 29 дней, равные с точностью до

полусуток синодическому месяцу. В соответствии с лунным календарем (Климишин, 1985), были получены сведения о фазах Луны. Для каждого лунного дня рассчитаны: количество событий, а также суммарная сейсмическая энергия (Lg Дж), приходящаяся на каждый лунный день. Данные об основных явлениях в движении Луны взяты из таблиц расчётных моментов прохождений Луной перигея и апогея орбиты, полученных на основе полуаналитической теории движения Луны ELP 2000-82 и каталога (Астрономические ..., 2012).

Результаты

1. Временные ряды сейсмичности

На основе данных регистрации сейсмичности в районе рудника PP, получены следующие временные ряды: график зависимости количества событий от даты (рис. 1) и график зависимости энергии (логарифм суммы энергий) событий от даты (рис. 2). По рисунку 1 заметно, что в течение всего исследуемого временного периода число зарегистрированных сейсмический событий в основном не превышало 100 событий за сутки. Количество же суток с аномально высокой сейсмичностью (превышающих 100 событий в сутки) - не более десяти. Максимальные значения энергии сейсмических событий (см. рис. 2), происходившие в изучаемый временной интервал, не превосходили 2142270100 Дж, что соответствует 9.3 логарифма Дж энергии.





Аналогичные графики временных рядов получены для рудника ОКР (рис. 3 и 4). Рисунок 3 показывает, что, несмотря на то, что основная масса событий также находится в пределах 100 в сутки, тем не менее, дней с повышенной сейсмичностью (превышающий 100 событий) значительно больше в сравнении с РР (свыше 300 суток). Превышение количества таких событий составляет 30-кратное, а превышение анализируемого временного периода всего в 2 раза. По рисунку 4 заметно, что максимальные значения энергии сейсмических событий не превосходили 24721247000 Дж, что соответствует 10.4 логарифма Дж энергии.

2. Распределение сейсмических событий по дням синодического месяца

В результате анализа имеющихся данных построены графики распределения количества и энергии сейсмических событий по дням синодического месяца (рис. 5-6). Пик энергии и количества сейсмических событий для ОКР приходится на период перед полнолунием и новолунием, а спад -



Рис. 2. Временной ряд сейсмичности (энергия событий в сутки) в районе рудника PP. Fig. 2. Time series of seismicity (energy of events per day) in the RM mine area.



Puc. 3. Временной ряд сейсмичности (количества событий в сутки) в районе рудника OKP. Fig. 3. Time series of seismicity (number of events per day) in the area of the OKR mine.



Рис. 4. Временной ряд сейсмичности (энергия событий в сутки) в районе рудника OKP. Fig. 4. Time series of seismicity (energy of events per day) in the area of the OKR mine.

на 1-ю и 3-ю четверти (см. рис. 6 (а) и (б)). Это соответствует ожиданиям, исходя из теоретических представлений о гравитационном воздействии Луны и Солнца в период сизигий.

На графиках по PP (см. рис. 5) влияние солнечно-лунных циклов также прослеживается, но оно заметно отличается от аналогичных графиков по ОКР (см. рис. 6). Для Расвумчоррского рудника график можно разделить по фазе полнолуния на 2 части. В первой части всплеск энергии при от-



Рис. 5. График распределения количества сейсмических событий (а) и энергии (б) в зависимости от номера лунного дня в районе рудника PP.

Fig. 5. Graph of the distribution of the number of seismic events (a) and energy (b) depending on the number of lunar days in the RM mine area.

носительно низком значении количества событий приходится на 10-ый лунный день (см. рис. 5 б), что располагается ближе к 1 четверти, чем полнолунию. Это может объяснено высокой энергией отдельных событий. За 4-5 суток (5-ый лунный день) до максимума энергии наблюдается значительный пик количества событий при низких значениях энергии, которые мы интерпретируем как форшоки. К 7-му лунному дню количество событий падает до минимума в масштабе всего синодического месяца. Далее оба графика ведут себя синхронно вплоть до 10-го лунного дня, когда наблюдается резкий всплеск энергии. Количество афтершоков также имеет повышенные значения на протяжении 3-4 суток после пика выделения энергии. Во второй части лунного цикла имеются выраженные пики, как по энергии, так и по количеству событий, но в отличие от рассмотренной первой половины синодического месяца они совпадают и приходятся на 22-ой лунный день. При этом за 4-5 дней до максимума мы также наблюдаем повышенное количество событий, а после всплеска энергии количество событий резко падает к 25-му лунному дню. Таким образом, мы отмечаем различия в сейсмичности, как для разных рудников, так и в разных половинах синодического месяца для РР. Различия между характером сейсмичности рудников могут быть интерпретированы относительным поворотом структур месторождений на 15-20° вокруг геометрического центра XM. А для объяснения различий в поведении сейсмичности РР в разных половинах синодического месяца предлагается рассмотреть склонение Луны. На одни и те же активные структуры в разные периоды лунного цикла она воздействует под разными углами. Для РР закономерности поведения сейсмичности в разных половинах синодического месяца имеют прогностическое значение, особенно для резкого всплеска на 10-ые лунные сутки, которым предшествует характерное поведение событий с малой энергией (резкий рост количества и быстрый спад до минимума).



Рис. 6. График распределения количества сейсмических событий (а) и энергии (б) в зависимости от номера лунного дня ОКР.

Fig. 6. Graph of the distribution of the number of seismic events (a) and energy (b) depending on the number of lunar days in the area of the OKR mine.

Исследования выполнены в рамках раздела «Инновационные технологии и методы сбора, обработки и анализа геолого-геофизических данных в целях эффективного и безопасного освоения глубоких горизонтов месторождений стратегических полезных ископаемы» по НИР № 0226-2019-0053.

Литература

- 1. Астрономические явления до 2050 г. (под ред. Козловского А.Н.) Серия «Астробиблиотека». АстроКА, 2012. 292 с. (с изобр.). http://www.astronet.ru.
- 2. Климишин И.А. Календарь и хронология. 2-е изд., перераб. и доп. М. Изд-во: «Наука». Гл. ред. физикоматем. лит-ры. 1985. 320 с.
- Zhirova A.M., Zhirov D.V. Sun-Moon tides and Induced Seismicity at the mines in the Khibiny massif (NE of the Fennoscandian shield) / Conference Proceedings The 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO (SGEM-2019), Albena (Bulgaria) 30 June – 06 July 2019. – Albena (Bulgaria), 2019.
 V. 19. Issue 1.1 Geology. Applied and Environmental Geophisics. P. 967–974. DOI: 10.5593/sgem2019/1.1.

Разнообразие почвенной фауны Хибин (итоги 10-летних исследований)

Зенкова И.В.

Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, i.zenkova@ksc.ru

Аннотация. Обобщены результаты 10-летних (2008-2018 гг.) почвенно-зоологических исследований автора в Хибинах. В межгорных долинах и на склонах 10 гор в пределах основных растительных поясов (горно-таежного, горно-тундрового, пояса березовых криволесий и гольцовых пустынь) в градиенте высот от 220 до 1100 м над ур. м. обследовано 45 биоценозов. Методами отбора образцов подстилки и установки почвенных ловушек с формалином выявлено более 450 видов беспозвоночных при наибольшем разнообразии паукообразных и насекомых и преобладании обитателей яруса напочвенной растительности (герпетобионтов) над представителями почвенной фауны. Более 40 видов являются новыми для Мурманской области. В целом почвенная фауна Хибин имеет бореальный облик; присутствие видов с разными преференциями (кальцефильных, свето- и тенелюбивых, мезо- и гигрофильных, холодолюбивых и термофильных) свидетельствует о гетерогенности условий обитания в пределах заполярного горного массива.

Ключевые слова: Хибины, горные почвы, почвенные и герпетобионтные беспозвоночные, разнообразие.

The diversity of soil fauna of the Khibiny Mountains (the results of ten-year researches)

Zenkova I.V.

Institute of North Industrial Ecology Problems Kola SC RAS, Apatity, i.zenkova@ksc.ru

Abstract. The results of ten-year soil-zoological researches in the Khibiny Mountains are summarized. In total, 45 biocenoses were investigated in 2008-2018 in the intermountain valley and on slopes of 10 mountains within the belts of mountain taiga, birch crooked forests, mountain tundra, and a high-altitude desert in the gradient from 250 to 1100 m above sea level. More than 450 species of invertebrates were identified using methods of litter sampling and pitfall traps with formalin. The greatest diversity of arachnids and insects, and the predominance of herpetobiont invertebrates over the soil fauna were found. More than 40 invertebrate species appear new to the Murmansk region. In general, the mountain fauna is characterized as boreal. The presence of stenotopic species with different preferences reflects the heterogeneity of habitat conditions within the polar mountain range.

Key words: Khibiny, mountain soils, soil and herpetobiont invertebrates, diversity.

Краткая история фаунистических исследований

Первые научные сведения по фауне Хибин были получены в ходе финских и шведских экспедиций 1861-1913 гг. по «Кольской Лапландии»; материалы по выявленным видам жесткокрылых обобщены в работе Б. Поппиуса (Poppius, 1905).

Целенаправленные исследования с 1930 г. проводили сотрудники зоогеографического отдела горной станции «Тиетта» Кольской базы АН СССР под руководством с.н.с. В.Ю. Фридолина. За первое десятилетие они выявили около 1000 видов насекомых и 90 в. позвоночных животных, в том числе тех, существование которых за Полярным кругом и не предполагалось. По заключению Фридолина (1931, 1932, 1934, 1936), фауна «Хибинской горной страны» характеризуется богатым разнообразием видов и разнородностью их зоогеографического происхождения. Открытые ландшафты горной тундры населяет древняя арктоальпийская биота, экосистемы горно-лесного пояса – эволюционно молодой комплекс бореальных и монтанных видов. В обоих поясах обитают виды и европейского, и сибирского происхождения, а также виды «...немногочисленные, очень древние, часть из которых реликтового характера». В те же годы были выполнены специальные исследования по насекомым–вредителям хвойных древостоев (жукам-короедам) и кровососущим комарам (Старк, 1931; Гуцевич, 1934).

В последующие десятилетия в Хибинах проводили эпизодические исследования дождевых червей (Перель, 1979; Рыбалов, 2006), жуков – жужелиц и стафилинид (Россолимо, 1989; 1994), цикадовых (Ануфриев, 2000), чешуекрылых (Татаринов, Кулакова, 2009), шмелей (Потапов, Колосова, 2011), панцирных клещей (Karppinen, Krivolutsky, 1982; Леонов, Рахлеева, 2011, 2015), пауков (Камаев, 2010; Танасевич, Камаев, 2011). Было выявлено 4 в. дождевых червей при доминировании Lumbricus rubellus, численность которого в горах достигала нетипично высоких показателей (130 экз./м²) в сравнении с зональными подзолами. Среди жесткокрылых отловлено 17 в. жужелиц (Carabidae), 15 в. стафилинид (Staphylinidae), по 2 в. щелкунов (Elateridae) и долгоносиков (Curculionidae), 1 в. мягкотелок (Cantharidae). Из 50 в. дневных бабочек 40 в. признаны постоянными обитателями Хибин, а фауна булавоусых в целом – ярко выраженной борео-монтанной. Фауна шмелей при небогатом числе видов (11) оказалась разнородной по ареалогии из-за видов с арктическим (Bombus polaris), аркто-бореальным (B. balteatus, B. lapponicus), аркто-умеренным, бореальным, горно-бореальным и умеренным распространением. В тундровом поясе горы Вудъяврчорр обнаружено 50 в. панцирных клещей, в т.ч. новый для науки вид рода Parabelbella, в тундрах Ловозерского массива – 71 в. Как правило, в разных местообитаниях число видов клещей не превышало 15-30, число семейств – 10-15.

В июле 1998 г. в рамках организации национального парка «Хибины» было проведено энтомологическое обследование Хибинского и Ловозерского массивов. Собраны насекомые 200 видов из 8 отрядов (Эколого-экономическое ..., 1999).

Итоги 10-летних исследований почвенной фауны Хибин сотрудниками ИППЭС

Комплексные почвенно-зоологические исследования Хибин проводятся сотрудниками Института проблем промышленной экологии Севера, совместно со специалистами из других НИИ, с 2008 года (Зенкова и др., 2009, 2011а-в; Пожарская, 2012; Зенкова, Таскаева, 2012, 2013; Таскаева,



Рис. 1. Экосистемы, исследованные в Хибинах, в 2008-2018 гг. Fig. 1. Ecosystems investigated in the Khibiny in 2008-2018.



Рис. 2. Видовое разнообразие основных таксонов беспозвоночных, выявленных в почвах Хибин за период 2008-2018 гг.

Fig. 2. Species diversity of invertebrate animals identified in the Khibiny soils in 2008-2018.

2014; Зенкова, 2014а,6; Зенкова, Мелехина, 2014; Зенкова, Юсупов, 2016; Нехаева, 2018; Zenkova, Rapoport, 2014; Nekhaeva, 2015; Zenkova, 2016; Zenkova, Filippov, 2019). К настоящему времени они выполнены на склонах десяти гор (рис. 1) в еловых и сосновых лесах горно-таежного пояса в диапазоне высот 250-390 метров над ур. м., в поясах березовых криволесий (280-490 м), горной тундры (385-730 м) и каменистой пустыни с фрагментарной растительностью на высокогорных плато (1020-1093 м). С 2015 г. ведется зоологический мониторинг восстановительных сукцессий на антропогенно нарушенных территориях (вырубки и гари) в межгорной долине реки Кунийок.

Выявлено более 450 в. беспозвоночных – обитателей органогенного горизонта горных почв и яруса напочвенной растительности. Наиболее разнообразны паукообразные (пауки, сенокосцы, панцирные клещи-орибатиды, всего 241 в.) и насекомые. Определено 50 в. первичнобескрылых насекомых – коллембол, 17 в. муравьев, 126 в. жесткокрылых. Число видов дождевых червей, моллюсков и многоножек в горах ограничено (рис. 2). Десятки видов беспозвоночных оказались либо новыми для Хибин, либо не известными для Мурманской области за пределами массива. В числе последних – 20 в. и одно новое семейство (Titanoecidae) пауков, 16 в. стафилинид, 11 в. жужелиц, 7 в. коллембол, 3 в. панцирных клещей, восточноевропейско-азиатский дождевой червь *Eisenia nordenskioldi*, широко расселившийся в Сибири. Пять видов пауков (*Agroeca lusatica, Agyneta affinis, A. rurestris, Dicymbium nigrum, Gnaphosa bicolor*) обнаружены в Хибинах на северном пределе распространения. Единичные находки редкой краснокнижной жужелицы блестящей *Carabus nitens* известны из зональной тундры на побережье Баренцева моря. В пределах лесной зоны Мурманской области это красивый нелетающий жук сохранился в тундровых экосистемах Хибин (Зенкова, 2019).

При всем многообразии видов типичными для Хибин, встреченными в большинстве горнолесных и горно-тундровых биоценозов, является их незначительная часть. Из 6 в. дождевых червей широко распространены мелко- и среднеразмерные подстилочные *Dendrobaena octaedra*, *Dendrodrilus rubidus* и почвенно-подстилочный *Lumbricus rubellus*. Крупные виды – почвенный *Aporrectodea caliginosa* и термофильный компостный *Eisenia fetida* выявлены в интразональных березняках разнотравных на склонах Ю-ЮВ экспозиции. Только в таких биоценозах с мощной подстилкой единичны многоножки-землянки *Geophilus proximus*, тогда как полизональная костянка *Lithobius (Monotarsobius) curtipes* распространена во всех поясах Хибин, включая гольцовые пустыни. Из 5 в. моллюсков обычен слизень *Arion subfuscus*, в лесных подстилках – раковинные моллюски *Discus ruderatus* и *Perpolita petronella*. Улитки *Euconulus fulvus* и *Zoogenetes harpa* предпочитают опад лиственных пород в поясе березовых криволесий; последний вид встречается и в подбурах горной тундры. Из 126 в. жесткокрылых – представителей семейств Staphilinidae, Carabidae, Elateridae в Хибинах обычны лишь два десятка видов: 5 в. щелкунов и по 7 в. стафилинид (с преобладанием стратобионтов подстилочных) и жужелиц. Из 163 в. пауков методами почвенных проб и ловушек с формалином часто учтены не более 2-х десятков видов. Среди 76 в. орибатид лишь 9 в. обитают в большинстве горно-таежных и горно-тундровых экосистем, от 8 до 35 % видов встречены лишь в одном местообитании. Из 50 в. коллембол наиболее распространены 5 в. семейства Isotomidae, включая аркто-альпийский вид *Tetracanthella wahlgreni*. Значительная доля видов почвенной фауны отловлена в единственном экземпляре: 26 в. пауков, 11 в. стафилинид, 9 в. жужелиц, 6 в. щелкунов и муравей европейско-западносибирского вида *F. rufibarbis*, локально распространенного в южной Фенноскандии до широты 62°.

Почвенная фауна горно-лесных поясов Хибин в целом сохраняет ядро доминантов, характерных для подзолов зональной северной тайги Мурманской области (двукрылые, жесткокрылые, пауки, многоножки, энхитреиды, дождевые черви), но обеднена насекомыми разных трофических уровней. Наиболее близки к зональным подзолам показатели численности и таксономический состав беспозвоночных на горных склонах С и СВ экспозиции. На склонах Ю и ЮВ экспозиции, в условиях более благоприятного гидротермического режима почв, сформировались интразональные лесные биоценозы с наибольшим таксономическим и экологическим разнообразием фауны и высокой функциональной активностью сапрофагов (дождевых червей, энхитреид, моллюсков, личинок жуков-щелкунов), что нетипично для северотаежных подзолов. Расширенный спектр видов и жизненных форм дождевых червей связан с повышенным содержанием кальция и органического вещества в горных почвах, которые относятся к многогумусному типу (Переверзев, 2010). По спектру жизненных форм дождевые черви Хибин образуют сукцессионный ряд: подстилочные → подстилочно-почвенные → почвенные, который соответствует стадийности процесса деструкции растительного опада и свидетельствует о более глубокой степени биотрансформации органического вещества в горно-лесных почвах по сравнению с подзолами северо-таежной подзоны Мурманской области.

Горные тундры, напортив, отличаются от зональной тундры Мурманской области повышенными показателями численности и разнообразия почвенной фауны, сопоставимыми с зональной северной тайгой. Это объясняется более мягкими климатическими условиями в высокогорных поясах Хибин в связи с положением массива в подзоне северной тайги, а самих горных тундр – на относительно небольших высотах. О мягкости горного климата свидетельствует «таежный облик» фауны и массовое проникновение лесных видов в пояса горной лесотундры и тундры. Именно к этим поясам приурочено наибольшее разнообразие пауков, жужелиц, щелкунов и активно летающих насекомых.

Вклад в разнообразие фауны горных тундр Хибин вносят и немногочисленные, но не характерные для равнинной территории Мурманской области арктоальпийские и аркто-бореомонтанные виды. Арктоальпийскими являются паук *Acantholycosa norvegica* и коллембола *Tetracanthella wahlgren*. Аркто-бореальное распространение имеют панцирные клещи *Ceratoppia sphaerica*, *Heminothrus punctatus*, *Diapterobates notatus* и 5 в. пауков, в т.ч. чрезвычайно редкий для Фенноскандии Arctobius agelenoidesa. Список дополняют виды с узким фенноскандинавским ареалом (паук *Oreoneta sinuosa*), тундровые виды коллембол (*Desoria multisetis*) и жужелиц (*Curtonotus alpinus, Miscodera arctica*), обитатели альпийских экосистем и высокогорных ледников (панцирный клещ *Mycobates tridactylus*), муравьи борео-альпийского вида *Formica suecica* и единственного в подсемействе Formicinae приполярного вида *F. gagatoides*. Особенностью фауны беспозвоночных Хибин, как заполярного массива, можно считать отсутствие арктических видов, даже в экосистемах высокогорной тундры и гольцовой пустыни.

Учитывая сложный пересеченный рельеф, специфический горный микроклимат, выраженную высотную поясность, гетерогенный почвенный покров и щелочной состав почвообразующих пород (нефелиновых сиенитов), следует ожидать расширения фаунистических списков при дальнейших исследованиях Хибинского и Ловозерского горных массивов. Это могут быть как широкоареальные, так и стенотопные виды: термофильные, фотофильные, кальцефильные, а также виды, тяготеющие к Арктике.

Благодарность

Автор глубоко признателен всем участникам хибинских экспедиций и специалистам, выполнившим таксономические определения беспозвоночных.

Исследования выполнены в рамках тем НИР №№ 01201350346 и 0226-2019-0065 и при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-30 «Живая природа» (2012-2014) и грантов РФФИ (12-04-01538-а, 16-04-01878-а и 17-44-510841-р а).

Литература

- 1. Ануфриев Г.А. О фауне цикадовых (Homoptera, Cicadinea) проектируемого национального парка «Хибины» / Чтения памяти проф. В.В. Станчинского. Вып. 3. Смоленск. 2000. С. 24–26.
- 2. Гуцевич А.В. О комарах из Хибинских гор // Паразитологический сборник Зоол. ин-та Акад. наук СССР. Л.: изд. АН СССР. 1934. Т. 6. С. 5–17.
- 3. Зенкова И.В. Особенности организации почвенной фауны в горных экосистемах Кольского Заполярья / Проблемы почвенной зоологии. М.: КМК. 2014 а. С. 98–100.
- 4. Зенкова И.В. Типичные и редкие виды беспозвоночных в почвах Хибин / Горные экосистемы и их компоненты. Нальчик: ИЭГТ КБНЦ РАН. 2014 б. С. 101–102.
- 5. Зенкова И.В. Материалы к распространению редкой жужелицы *Carabus nitens* L. (Coleoptera, Carabidae) в Мурманской области // Труды Карельского НЦ РАН. 2019. Серия Биогеография. № 8. С. 132–150. DOI: 10.17076/bg979.
- 6. Зенкова И.В., Пожарская В.В., Похилько А.А. Материалы к почвенной фауне Хибинского горного массива на примере горы Вудъяврчорр // Вестник МГТУ. 2009. Т. 12. № 3. С. 516–524.
- 7. Зенкова И.В., Зайцев А.С., Залиш Л.В., Лисковая А.А. Почвообитающие панцирные клещи (Acariformes: Oribatida) таежной и тундровой зон Мурманской области // Труды Карельского НЦ РАН. 2011а. № 1. С. 54–67.
- 8. Зенкова И.В., Пожарская В.В., Похилько А.А. Высотное распределение почвенной фауны Хибин // Почвоведение. 2011 б. № 9. С. 1083–1093.
- Зенкова И.В., Пожарская В.В., Филиппов Б.Ю., Колесникова А.А., Середюк С.Д. Высотная поясность и комплексы жесткокрылых в почвах Хибинского горного массива // Труды Карельского НЦ РАН. 2011 в. № 2. С. 107–118.
- 10. Зенкова И.В., Мелехина Е.Н. Панцирные клещи (Acari: Oribatida) Хибинского горного массива / Экологические проблемы северных регионов и пути их решения. Апатиты: КНЦ РАН. 2014. С. Ч. 1. С. 135–140.
- 11. Зенкова И.В., Таскаева А.А. Материалы к фауне микроартропод Хибинского горного массива / Горные экосистемы и их компоненты. Нальчик: «Полиграфсервис и Т». 2012. С. 146–147.
- Зенкова И.В., Таскаева А.А. Первичные материалы о коллемболах (Insecta: Collembola) пояса полярной пустыни Хибин / Проблемы изучения и охраны животного мира на Севере. Сыктывкар: ИБ Коми НЦ. 2013. С. 85–86.
- 13. Зенкова И.В., Юсупов З.М. Материалы к мирмекофауне Хибинского горного массива / Научные исследования в заповедниках и национальных парках России. Петрозаводск: КНЦ РАН. 2016. С. 84–85.
- 14. Камаев И.О. Население пауков (Aranei) в высотном градиенте Хибин / Ломоносов-2010. М.: МАКС-Пресс. 2010. С. 126–127.
- 15. Леонов В.Д., Рахлеева А.А. Состав и распределение сообществ микроартропод в ландшафтноэкологическом профиле высотной поясности горы Вудъяврчорр (Мурманская область, Хибинские горы) // Известия Пензенского гос. пед. ун-та им. Белинского. Естественные науки. 2011. № 25. С. 376–382.
- 16. Леонов В.Д., Рахлеева А.А. К вопросу о сходстве и различиях горных и равнинных тундр Кольского полуострова на основе данных по панцирным клещам (Acari: Oribatida) // Евразиатский энтомол. журнал. 2015. Т. 14. № 5. С. 489–499.
- 17. Нехаева А.А. Фауна и население пауков (Arachnida, Aranei) Кольского полуострова. Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Москва. 2018. 23 с.
- 18. Переверзев В.Н. Генетические особенности почв природных поясов Хибинских гор (Кольский полуостров) // Почвоведение. 2010. № 5. С. 548–557.
- 19. Перель Т.С. Распространение и закономерности распределения дождевых червей фауны СССР. М. Изд-во: Наука. 1979. 272 с.
- 20. Пожарская В.В. Почвообитающие беспозвоночные в экосистемах Хибинского горного массива. Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Петрозаводск. 2012. 21 с.
- 21. Потапов Г.С., Колосова Ю.С. Фауна и зоогеографическая характеристика шмелей (Hymenoptera, Apidae: Bombus) Хибин // Евраз. энтомол. журн. 2011. Т. 10. № 4. С. 483–485.

- 22. Россолимо Т.Е. Высотное распределение и термопреферендум жужелиц в Хибинах // Зоологический журнал. 1989. Т. 68. № 4. С. 58–65.
- 23. Россолимо Т.Е. Сравнительный анализ параметров холодостойкости некоторых жесткокрылых (Coleoptera) гипоарктических районов // Зоологический журнал. 1994. Т. 73. № 7–8. С. 101–113.
- Рыбалов Л.Б. Сравнительная характеристика населения дождевых червей в Карелии и полярноальпийском ботаническом саду на Кольском полуострове // Современные экологические проблемы Севера. Апатиты: КНЦ РАН. 2006. Ч. 2. С. 176–177.
- 25. Старк В.Н. Короеды Хибинского массива // Защита растений от вредителей. 1931. Т. 7. № 1–3. С. 19–28.
- 26. Танасевич А.В., Камаев И.О. Пауки Кольского полуострова (Arachnida: Aranei) // Кавказский энтомол. бюллетень. 2011. Т. 7. № 1. С. 7–32.
- 27. Таскаева А.А. Фауна и население коллембол (Collembola) горных экосистем Хибин и Урала / Экологические проблемы северных регионов и пути их решения. Апатиты: КНЦ РАН. 2014. Ч. 3. С. 82–84.
- Татаринов А.Г., Кулакова О.И. Локальные фауны булавоусых чешуекрылых (Lepidoptera: Papilionoidea, Hesperioidea) Европейского Севера России: Хибины // Вестник Поморского ун-та. Сер. Естественные и точные науки. 2009. № 1. С. 68–76.
- 29. Фридолин В.Ю. Изучение насекомых Хибинских гор в связи с вопросами колонизации края // Хибинские апатиты. 1931. Т. 2. С. 446–451.
- Фридолин В.Ю. Зоогеографические и биоценотические исследования в Хибинских горах // Экспедиции Всесоюзной Академии наук. 1931 год. Л. Изд-во: АН СССР. 1932. С. 334–341.
- Фридолин В.Ю. Значение элементов рельефа как оазисов-убежищ реликтовой фауны в бассейне Финского залива, Хибинских горах и центральной Карелии // Труды I Всесоюзн. геогр. съезда. Л. 1934. Вып. 3. С. 294–307.
- Фридолин В.Ю. Животно-растительное сообщество горной страны Хибин. М.-Л. Изд-во: АН СССР. 1936. 293 с.
- 33. Эколого-экономическое обоснование национального парка «Хибины» / Отчет по Контракту № 003-98 от 25.05.1998. «Работы по проектированию особо охраняемых природных территорий в Мурманской области». Апатиты: ИППЭС КНЦ РАН. 1999. 297 с.
- 34. Karppinen E., Krivolutsky D.A. List of oribatid mites (Acarina, Oribatei) of northern palaearctic region. 1. Europe // Acta Entomol. Fennica. 1982. V. 41. P. 1–18.
- 35. Nekhaeva A.A. An annotated checklist of spiders (Arachnida: Aranei) of the Khibiny Mountains, Kola Peninsula, Russia // Arthropoda Selecta. 2015. V. 24. № 4. P. 451–472.
- 36. Poppius B.R. Kola-halfons och Enare Lappmark Coleoptera / Festschrift Herrn Professor Dr. J.A. Palmen. Helsingfors: Aktiebolaget Handelstryckeriet. 1905. Bd. 2. Hf. 2. S. 1–200.
- Zenkova I.V. Myriapods (Myriapoda) occurring on plains and in mountain ecosystems on the Kola Peninsula (Russia) // Acta Societatis Zoologicae Bohemicae. 2016. V. 80. Special Issue: Proceedings of the 16th International Congress of Myriapodology, 16 ICM. № 1. P. 87–99.
- Zenkova I.V., Rapoport I.B. Species richness and high altitude distribution of earthworms in the Khibiny Mountain Massive (Murmansk Region) / Advances in Earthworm Taxonomy VI (Annelida: Oligochaeta). Heidelberg: Kasparek Verlag. 2014. P. 141–151.
- Zenkova I., Filippov B. The ground beetles fauna (Coleoptera, Carabidae) of natural and anthropogenic habitats in Khibiny polar mountain massif / 8th International Symposium of Ecologists – ISEM8. Podgorica, Institute for Biodiversity and Ecology. 2019. P. 121–129.

Кристаллическая структура минералов группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения, Кольский полуостров

Золотарев А.А. (мл.) ¹, Кудряшов Н.М. ², Селиванова Е.А. ^{2,3}, Савченко Е.Э. ^{2,3}, Лялина Л.М. ² ¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, aazolotarev@gmail.com

² Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, nik@geoksc.apatity.ru; lialina@geoksc.apatity.ru ³ Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, selivanova@geoksc.apatity.ru; evsav@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Методом монокристалльной рентгеновской дифракции исследованы кристаллические структуры минералов группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения, Кольский полуостров. Макроскопически различные по цвету образцы (светлые, бурые, черные) по данным микрозондового анализа образцы характеризуются различными Fe/Mn отношениями. Результаты монокристальных исследований указывают на различное заполнение позиции лития и, соответственно, на разное содержание трех- и двухвалентных катионов железа и марганца. Кристаллические структуры образцов оливинового типа уточнены в пространственной группе *Pbnm* с параметрами элементарных ячеек a = 4.7262(9), b = 10.416(2), c = 6.070(1) Å для светлой, a = 4.7813(6), b = 10.261(1), c = 6.0253(8) Å для бурой, a = 4.802(6), b = 10.153(12), c = 5.955(7) Å для черной разновидности.

Ключевые слова: фосфаты, группа трифилина, кристаллическая структура, литиофилит, сиклерит.

The crystal structure of the triphylite group minerals from spodumene pegmatites of the Kolmozero deposit (Kola Peninsula)

Zolotarev A.A. (jr)¹, Kudryashov N.M.², Selivanova E.A.^{2,3}, Savchenko Ye.E.^{2,3}, Lyalina L.M.²

¹ Saint Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg, aazolotarev@gmail.com ² Geological Institute of Kola Science Centre of RAS, Apatity, nik@geoksc.apatity.ru; lialina@geoksc.apatity.ru ³ Nanomaterials Research Center KSC RAS, Apatity, selivanova@geoksc.apatity.ru; evsav@geoksc.apatity.ru

Abstract. Crystal structures of minerals of the triphylite group from spodumene pegmatites of the Kolmozero deposit, Kola Peninsula, have been studied using the monocrystal X-ray diffraction method. Samples, in which colour differences (light, brown, black) can be observed macroscopically, are characterised by various Fe/Mn ratios after the microprobe analysis. Results of the monocrystal studies indicate a various filling of lithium position and varying contents of tri- and divalent cations of iron and manganese, respectively. Crystal olivine-type structures have been refined in the *Pbnm* space group, where parameters of unit cells are a = 4.7262(9), b = 10.416(2), c = 6.070(1) Å for light, a = 4.7813(6), b = 10.261(1), c = 6.0253(8) Å for brown, a = 4.802(6), b = 10.153(12), c = 5.955(7) Å for black varieties.

Key words: phosphate, lithiophilite, sicklerite, triphylite group, crystal structure.

Введение

Минералы занимают центральное место в современном материаловедении, ориентированном на поиск материалов, способствующих технологическим прорывам во многих областях, в том числе в области устойчивого производства и хранения энергии: материалы для солнечных элементов, батарей, топливных элементов и супермагнитные материалы. Именно минералы являются источником вдохновения в этих поисках.

Исследование тонких особенностей кристаллической структуры фосфатных минералов из группы трифилина LiFe²⁺PO₄, соединений, аналоги которых являются распространенным катодным материалом для литий-ионных батарей, оказывается в этой ситуации как нельзя более своевременными. Параллельно с этим решается важнейшая задача точного установления минерального вида, которая представляет определенную трудность для минералов этой группы.

Материалы и методы

Для исследования были взяты три выборки образцов трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения, Кольский полуостров, имеющих разный мотив порошковой рентгенограммы и характерные особенности морфологии, анатомии, физических свойств и химического состава. Образцы названы по макроскопически наблюдаемому цвету:

- светлый - прозрачные серо-зеленые или желтоватые зерна,

- бурый - зерна разных оттенков коричневого,

- черный - близкие к бурому, темно-коричневые до черного зерна.

Химический состав образцов определен на микрозондовом анализаторе Cameca MS-46 при ускоряющем напряжении 22 kV, токе электронного зонда 20-40 нА; с использованием следующих веществ сравнения (в скобках – аналитические линии): волластонит (SiKa, CaKa), лоренценит (NaKa), гематит (FeKa₁), MnCO₃ (MnKa₁), сфалерит (ZnKa1), форстерит (MgKa), апатит (PKa1), $Y_3Al_5O_{12}$ (AlKa).

Монокристальная съемка образцов проводилась в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ на дифрактометре Bruker Kappa Apex DUO, оснащенного плоским детектором отраженных рентгеновских лучей типа CCD, с использованием монохроматического МоКа излучения ($\lambda = 0.71073$ Å). Интенсивности были скорректированы с использованием программного обеспечения Bruker APEX2 (Bruker-AXS, 2014). Поправка на поглощение была введена полуэмпирически, основываясь на интенсивностях эквивалентных отражений (SADABS, Sheldrick, 2007). Структуры были решены в пространственной группе *Pbnm* используя программу SHELX (Sheldrick, 2015), встроенную в оболочку Olex2 (Dolomanov et al., 2009). Кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в таблице 1. Окончательные структурные модели включают в себя координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов (табл. 2 и 3 соответственно). Основные межатомные расстояния (Å) представлены в таблице 4.

Результаты и обсуждение

Эмпирические формулы образцов, рассчитанные на основе (P+Si+Al)=1, принимая весь Mn и Fe двухвалентными:

бурый –
$$(Li_xNa_{0-0.01})(Mn_{0.58-0.77}Fe_{0.26-0.43}Zn_{0-0.03}Mg_{0-0.02}Ca_{0-0.01})_{0.99-1.18}(P_{0.99-1.00}Si_{0-0.01})_{1.00}$$

черный – $(Li_xNa_{0-0.01})(Mn_{0.50-0.56}Fe_{0.47-0.54}Mg_{0.01-0.02}Ca_{0.01-0.03})_{1.01-1.10}(P_{0.94-1.00}Si_{0-0.05}Al_{0-0.01})_{1.00}$

показывают, что образцы занимают промежуточное положение между Mn- и Fe- доминантными видами группы трифилина.

Кристаллические структуры фосфатов ряда литиофилит LiMn²⁺PO₄ – сиклерит Li_{1-x}(Mn³⁺_xMn²⁺_{1-x})PO₄ и ряда трифилин LiFe²⁺PO₄ – феррисиклерит Li_{1-x}(Fe³⁺,Mn²⁺)PO₄ имеют много общего с постройками оливинового типа (Якубович и др., 1977).

В основе кристаллической структуры указанных минералов лежат слои из октаэдров Mn/Fe (Mn+Fe – позиция M2) в плоскости (010) (рис. 1). Вдоль направления b слои соединяются друг с другом через тетраэдры PO₄. В свою очередь октаэдры Li (позиция M1), соединяясь через общие ребра с друг другом, образуют цепочки, вытянутые вдоль направления c, которые заполняют пространство между слоями из октаэдров M2 (рис. 1).

Согласно структурным данным светлый образец трифилина имеет формулу $Li_{0.91}(M^{2+}_{0.91}M^{3+}_{0.09})PO_4$; бурый образец – $Li_{0.63}(M^{2+}_{0.63}M^{3+}_{0.37})PO_4$; черный – $Li_{0.42}(M^{3+}_{0.58}M^{2+}_{0.42})$ PO₄, где M = Fe + Mn (табл. 2). Следует отметить, что настолько низкое, как в черном образце, содержание Li в позиции M1 и преобладание трехвалентных катионов в позиции M2 ранее было известно лишь для феррисиклерита (Alberti, 1976).

Для изученных трех выборок образцов хорошо прослеживаются кристаллохимические особенности минералов группы трифилина, которые были подробно рассмотрены ра

	•	I I	
Образец	Светлый	Бурый	Черный
Пр. гр.	Pbnm	Pbnm	Pbnm
<i>a</i> , Å	4.7262(9)	4.7813(6)	4.802(6)
b, Å	10.416(2)	10.2605(13)	10.153(12)
<i>c</i> , Å	6.0696(12)	6.0253(8)	5.955(7)
<i>V</i> , Å ³	298.80(10)	295.59(7)	290.3(6)
Z	4	4	4
ρ _{calc} (MΓ/MM ³)	3.473	3.468	3.496
Коэффициент поглощения (мм-1)	4.768	4.819	4.906
F(000)	299.0	296.0	293.0
Диапозон значений 20,°	7.826-69.96	7.944-69.988	8.028-69.704
Диапазон значений h, k, l	$-7 \le h \le 7, -11 \le k \le 16, -9 \le 1 \le 9$	$\begin{array}{l} -7 \leq h \leq 6, \ -8 \leq k \leq 16, \\ -9 \leq l \leq 9 \end{array}$	$\begin{array}{c} \textbf{-5} \leq h \leq 7, \textbf{-16} \leq k \leq 7, \\ \textbf{-9} \leq l \leq 7 \end{array}$
Всего рефлексов	2422	2822	1935
Всего независимых рефлексов	695 [Rint = 0.0218, Rsigma = 0.0225]	692 [Rint = 0.0167, Rsigma = 0.0148]	650 [Rint = 0.0215, Rsigma = 0.0262]
Данные/фиксированные параметры/уточняемые параметры	695/0/41	692/0/41	650/0/41
S	1.074	1.153	1.091
R1 [I>= 2σ (I)], wR2 [I>= 2σ (I)]	R1 = 0.0206, wR2 = 0.0515	R1 = 0.0170, wR2 = 0.0477	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0611
R1, wR2 (по всем данным)	R1 = 0.0247, wR2 = 0.0527	R1 = 0.0194, wR2 = 0.0487	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0654
Максимальный и минимальный пики на разностной карте элек- тронной плотности, е Å- ³	0.59/-0.56	0.44/-0.47	0.59/-0.80

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнен	ия.
Table 1. Crystal data and structure refinement parameters.	

нее (Hatert et al., 2012; Losey et al., 2004). Главные особенности связаны с процессами окисления и с одновременным выщелачиванием лития, в ходе которых минералы ряда трифилин LiFe²⁺PO₄ – литиофилит LiMn²⁺PO₄ в ходе окисления переходят в минералы ряда сиклерита Li_{1-x}(Mn³⁺_xMn²⁺_{1-x})PO₄ – феррисиклерит Li_{1-x}(Fe³⁺_xFe²⁺_{1-x})PO₄ по следующей схеме: Li⁺ + Fe²⁺ (Mn²⁺) $\rightarrow \Box$ + Fe³⁺ (Mn³⁺). Процесс окисления минералов сопровождается изменением цвета – от почти бесцветного (с двухвалентными катионами в позиции *M2*) до черного (с трехвалентными катионами в позиции *M2*). С процессами окисления также связано изменение длин связей в октаэдрах и перераспределение локального баланса валентностей: происходит уменьшение средней длины связи *M2*-O (табл. 4) и увеличение *M1*-O (что коррелирует с уменьшением количества Li в этой позиции). Ранее также было показано, что в ряду трифилин - литиофилит происходит изменение параметров элементарной ячейки связанное с разными ионными радиусами Fe и Mn: параметры элементарной ячейки увеличиваются с уменьшением доли железа (Fransolet et al., 1984). Для минералов ряда литиофилит – сиклерит также получена строгая корреляция параметров элементарной ячейки с содержанием Li (табл. 1 и 2): отрицательная для параметра *a* и положительная для параметров *b* и *c*.

Атом	х	у	Z	Заселенность	U(eq), Å ² *10 ³		
			Светлый				
Li <i>M1</i>	0	0	0	Li _{0.91}	17(1)		
MnM2	0.97283(6)	0.28190(3)	0.2500	Mn*	7.84(8)		
Р	0.41233(9)	0.09331(5)	0.2500	Р	7.1(1)		
01	0.7342(3)	0.0968(1)	0.2500	0	10.6(3)		
O2	0.2088(3)	0.4563(1)	0.2500	0	10.2(3)		
03	0.2799(2)	0.1630(1)	0.0486(2)	0	10.4(2)		
		•	Бурый				
LiM1	0	0	0	Li _{0.63}	21(2)		
MnM2	0.96945(6)	0.28052(2)	0.2500	Mn*	9.90(8)		
Р	0.41239(9)	0.09504(4)	0.2500	Р	9.44(9)		
01	0.7284(3)	0.1057(1)	0.2500	0	16.8(2)		
O2	0.1911(3)	0.4545(1)	0.2500	О	15.6(2)		
03	0.2749(2)	0.1660(9)	0.0489(1)	О	16.1(2)		
Черный							
Li <i>M1</i>	0	0	0	Li _{0.42}	19(4)		
MnM2	0.96739(8)	0.27939(4)	0.2500	Mn*	10.7(1)		
Р	0.4129(1)	0.9596(6)	0.2500	Р	10.7(1)		
01	0.7268(4)	0.1110(2)	0.2500	О	18.3(4)		
O2	0.1800(4)	0.4524(2)	0.2500	0	17.0(4)		
03	0.2724(3)	0.1680(1)	0.0484(2)	0	17.5(3)		

Таблица 2. Координаты, заселенности и эквивалентные тепловые параметры атомов. Table 2. Fractional coordinates, occupancies and equivalent displacement parameters for atoms.

*смешанная Мп-Fe позиция.

Таблица 3. Анизотропные тепловые параметры для атомов ($Å^{2} \times 10^{3}$). Table 3. Anisotropic displacement parameters ($Å^{2} \times 10^{3}$) for atoms.

Атом	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂		
			Светлый	20	15	12		
Li	15(2)	21(3)	16(2)	-2.5(16)	-5.2(15)	-3.8(14)		
Mn	8.68(12)	7.62(14)	7.21(14)	0	0	0.44(9)		
Р	6.66(18)	7.4(2)	7.3(2)	0	0	0.10(15)		
01	5.9(5)	12.5(7)	13.4(7)	0	0	0.0(4)		
O2	9.4(5)	7.6(6)	13.7(7)	0	0	0.8(5)		
03	9.9(4)	12.8(5)	8.5(4)	2.2(4)	0.1(3)	1.7(3)		
			Бурый					
Li	16(3)	18(3)	29(3)	-3(2)	-8(2)	-2.9(18)		
Mn	10.11(13)	9.51(12)	10.09(11)	0	0	-0.58(7)		
Р	7.87(19)	9.90(17)	10.56(16)	0	0	-0.05(13)		
01	8.5(6)	23.1(6)	18.7(5)	0	0	0.5(4)		
O2	18.6(6)	11.5(5)	16.6(5)	0	0	1.4(4)		
03	14.3(4)	18.5(4)	15.4(4)	4.1(3)	-1.7(3)	1.4(3)		
Черный								
Li	16(6)	9(5)	31(7)	-7(5)	-10(5)	-4(4)		
Mn	9.74(18)	11.75(17)	10.57(17)	0	0	-0.85(13)		
Р	8.6(3)	11.7(3)	11.9(3)	0	0	0.1(2)		
01	8.6(8)	26.1(10)	20.1(9)	0	0	0.7(7)		
02	19.4(9)	14.2(8)	17.3(9)	0	0	1.5(8)		
03	14.3(6)	20.8(6)	17.4(6)	4.2(6)	-1.5(5)	2.0(5)		

					-			
	Светл	ый		Буры	ій		Чернь	лй
Li -	O1 x2	2.213(1)	Li -	O1 x2	2.265(1)	Li -	O1 x2	2.282(2)
Li -	O2 x2	2.098(1)	Li -	O2 x2	2.161(1)	Li -	O2 x2	2.193(2)
Li -	O3 x2	2.172(1)	Li -	O3 x2	2.171(1)	Li -	O3 x2	2.169(2)
<li -<="" td=""><td>O></td><td>2.161</td><td><li -<="" td=""><td>O></td><td>2.199</td><td><li -<="" td=""><td>0></td><td>2.215</td></td></td>	O>	2.161	<li -<="" td=""><td>O></td><td>2.199</td><td><li -<="" td=""><td>0></td><td>2.215</td></td>	O>	2.199	<li -<="" td=""><td>0></td><td>2.215</td>	0>	2.215
Mn -	01	2.233(1)	Mn -	01	2.132(1)	Mn -	01	2.063(3)
Mn -	O2	2.132(1)	Mn -	O2	2.076(1)	Mn -	O2	2.032(3)
Mn -	O3 x2	2.109(1)	Mn -	O3 x2	2.0995(9)	Mn -	O3 x2	2.078(2)
Mn -	O3 x2	2.266(1)	Mn -	O3 x2	2.232(1)	Mn -	O3 x2	2.206(2)
<mn -<="" td=""><td>O></td><td>2.186</td><td><mn -<="" td=""><td>O></td><td>2.145</td><td><mn -<="" td=""><td>O></td><td>2.111</td></mn></td></mn></td></mn>	O>	2.186	<mn -<="" td=""><td>O></td><td>2.145</td><td><mn -<="" td=""><td>O></td><td>2.111</td></mn></td></mn>	O>	2.145	<mn -<="" td=""><td>O></td><td>2.111</td></mn>	O>	2.111
Р-	01	1.522(1)	Р-	01	1.515(1)	P -	01	1.515(3)
Р-	O2	1.538(1)	Р-	O2	1.524(1)	Р-	O2	1.524(3)
Р-	O3 x2	1.553(1)	Р-	O3 x2	1.5596(9)	Р-	O3 x2	1.559(2)
<p -<="" td=""><td>O></td><td>1.542</td><td><p -<="" td=""><td>O></td><td>1.540</td><td><p -<="" td=""><td>O></td><td>1.539</td></p></td></p></td></p>	O>	1.542	<p -<="" td=""><td>O></td><td>1.540</td><td><p -<="" td=""><td>O></td><td>1.539</td></p></td></p>	O>	1.540	<p -<="" td=""><td>O></td><td>1.539</td></p>	O>	1.539

Таблица 4.	Основные межатомные расстояния (Å).
Та	ble 4. Selected bond lengths (Å).



Рис. 1. Кристаллическая структура минералов ряда литиофилит – сиклерит: проекция на плоскость *bc*. Фиолетовым цветом обозначены октаэдры (Mn+Fe)O₆, черным – тетраэдры PO₄, зеленым – октаэдры LiO₆.

Fig. 1. The crystal structure of mineral of the lithiophilite – sicklerite series: projection to the *ab* plane. The $(Mn+Fe)O_6$ octahedra are violet, PO₄ tetrahedra are black, the LiO₆ octahedra are green.

Кроме того, более высокое содержание Fe в черной разновидности коррелирует с более высокой степенью окисленности этого образца, по сравнению с бурой высокомарганцевой разновидностью. Данный факт требует серьезных исследований механизмов окисления минералов группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения.

Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0051 и поддержана грантом Президента РФ для ведущих научных школ НШ-2526.2020.5 .

Литература

- 1. Якубович О.В., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура синтетического трифилина LiFe[PO₄] // ДАН СССР. 1977. 235. 1. С. 93–95.
- 2. Alberti A. The crystal structure of ferrisicklerite, $\text{Li}_{<1}(\text{Fe}^{3+},\text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$ // Acta Crystallogr. 1976. B32. P. 2761-2764.
- 3. Bruker-AXS. APEX2; Version 2014.11-0; Bruker-AXS: Madison, WI, USA, 2014.

- 4. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Crystallogr. 2009. 42. P. 339–341.
- 5. Fransolet A-M., Antenucci D., Speetjens J-M., Tarte P. An X-ray determinative method for the divalent cation ratio in the triphylite-lithiophilite series // Mineral Mag. 1984. 48. P. 373–381.
- 6. Hatert F., Ottolini L., Wouters J., Fontan F. A structural study of the lithiophilite-sicklerite series // The Canadian Mineralogist. 2012. 50. P. 843–854.
- Losey A., Rakovan J., Hughes J.M., Francis C.A., Dyar M.D. Structural variation in the lithiophilite-triphylite series and other olivine-group structures // The Canadian Mineralogist. 2004. V. 42. P. 1105–1115.
- 8. Sheldrick G.M. SADABS; University of Goettingen: Goettingen, Germany, 2007.
- 9. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. 2015. V. C71. P. 3–8.

Новые данные по питанию доминантных видов рыб в горных озерах Большой и Малый Вудъявр (Хибины, Мурманская область)

Зубова Е.М, Кашулин Н.А., Терентьев П.М.

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, zubova@inep.ksc.ru

Аннотация. Исследовано питание доминантных видов рыб горных озер Большой и Малый Вудъявр – арктического гольца Salvelinus alpinus и корюшки Osmerus eperlanus. Было выявлено, что особенности питания гольцов из Б. и М. Вудъявра схожи: характерен смешанный тип питания (ракообразный зоопланктон и хирономиды) с элементами хищничества девятииглой колюшкой Pungitius pungitius. Количественные показатели содержимого их желудков значимо не различались. Особенности питания корюшки в Б. Вудъявре близки к таковым гольца этого озера: имеет смешанный тип питания (ракообразный зоопланктон и хирономиды) с преобладанием зоопланктонных организмов.

Ключевые слова: оз. Большой Вудъявр, оз. Малый Вудъявр, доминантный вид, питание, арктический голец *Salvelinus alpinus*, корюшка *Osmerus eperlanus*.

New data on the food of dominant fish species from the Bolshoy and Malyy Vudyavr mountain lakes (Khibiny, Murmansk region)

Zubova E.M., Kashulin N.A., Terentyev P.M.

Institute of the North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Apatity, zubova@inep.ksc.ru

Abstract. The feeding of of dominant fish species from the Bolshoy and Malyy Vudyavr mountain lakes – the Arctic char *Salvelinus alpinus* and smelt *Osmerus eperlanus* was studied. It was found that the feeding characteristics of the char from Bolshoy and Malyy Vudyavr are similar: a mixed type of feeding (crustacean zooplankton and chironomids) with elements of predation by a nine-needle stickleback *Pungitius pungitius*. Quantitative indicators of the contents of their stomachs did not significantly differ. The feeding peculiarities of smelt from Bolshoy Vudyavr are close to those of the char of this lake: it has a mixed type of nutrition (crustacean zooplankton and chironomids) with a predominance of zooplankton organisms.

Key words: Bolshoy Wudyavr Lake, Malyy Wudyavr Lake, dominant species, feeding, char Salvelinus alpinus, smelt Osmerus eperlanus.

Введение

Озера Большой и Малый Вудъявр находятся в южной части Хибинского массива и входят в озерно-речную систему р. Большая Белая (водосбор р. Нива, бассейн Белого моря). Они относятся к классу малых озер (< 10 км²) (Михайлов и др., 2007). Свыше 90 лет оз. Б. Вудъявр служит приемником шахтных, производственных (ОАО «Апатит») и коммунальных (г. Кировск) сточных вод. Загрязнение озера привело к повышению в воде общей минерализации, концентрации тяжелых металлов и алюминия, а также биогенных элементов, способствующих интенсивному развитию здесь фито- и зоопланктона. Оз. М. Вудъявр не испытывает прямого загрязнения. Его воды по химическому составу соответствуют природному фону и относятся к ультраолиготрофному статусу вод (Кашулин и др., 2008, 2013). В 40-х гг. прошлого века в составе ихтиофауны оз. Б. Вудъявр насчитывалось 5 видов рыб: кумжа Salmo trutta, арктический голец Salvelinus alpinus, обыкновенный сиг Coregonus lavaretus, европейский хариус Thymallus thymallus и налим Lota lota (Материалы..., 1940). Отмечается практически полное исчезновение рыб в период сброса флотационных отходов АНОФ-І в водоем. После закрытия фабрики, в 2006-2008 гг. в уловах встречались лишь арктический голец и девятииглая колюшка Pungitius pungitius. В настоящее время в озере также встречаются кумжа и инвази́вный вид европейская корюшка Osmerus eperlanus, численность которой растет (Терентьев и др., 2017). В уловах оз. М. Вудъявр встречались лишь голец и налим (табл. 1). Доля корюшки в уловах из Б. Вудъявра выше, чем у гольца и составляет 61 % (табл. 1). В оз. М. Вудъявр доминирует голец,

который, несмотря на обитание в условно-чистых водах, имеет значимо меньшие линейно-весовые характеристики, нежели в Б. Вудъявре (Терентьев, 2010).

Целью настоящей работы был сравнительный анализ питания доминирующих видов рыб оз. Б. и М. Вудъявр, различающихся условиями обитания, составом и струкурой ихтиофауны.

Таблица 1. Процентный состав видов рыб в уловах из озер Большой и Малый Вудъявр, 2004-2019 гг. Table 1. The percentage of fish species in catches from Lakes Bolshoy and Malyy Vudyavr, 2004-2019

Виды рыб	Большой Вудъявр	Малый Вудъявр
Голец	38.3	99.5
Кумжа	1.2	_
Корюшка	60.5	—
Налим	_	0.5

Примечание. Доминантные виды составляют >20 % от улова, субдоминантные – 8-20 % – по: Решетников, Богданов, 2011. Здесь и в табл. 2-4 «-» – отсутствие в выборке.

Материал и методы

Для качественного и количественного анализа питания гольца и корюшки в озерах Б. и М. Вудъявр в осенний период (сентябрь, октябрь) 2004-2019 гг. было просмотрено содержание желудков 57 особей (табл. 2-4), согласно известным руководствам (Руководство..., 1961; Методическое..., 1974). Для оценки питания исследуемых видов рыб были выделены следующие размерные группировки: для гольца из оз. Б. Вудъявр – 100-199, 200-299, 300-399 мм, для корюшки из оз. Б. Вудъявр – 90-120 и 121-150 мм и для гольца из оз. М. Вудъявр – 90-150, 151-200 и 201-250 мм.

Результаты

Гольцы в исследуемых озерах были представлены особями со средним числом тычинок на первой жаберной дуге, равным 23 (19-26). Средние линейно-весовые характеристики гольца из Б. Вудъявра (232 ± 1.9 (122-410) мм и 213 ± 125.7 (17-1140) г) были значимо больше (p < 0.001), нежели у гольца из М. Вудъявра (158 ± 2.3 (92-263) мм и 56 ± 4.6 (5-293) г). Корюшка из Б. Вудъявра имела среднюю длину и массу соответственно 122 ± 1.9 (93-174) мм и 17 ± 1.1 (5-91) г.

Анализ спектра питания гольца из оз. Б. Вудъявр показал, что он включает относительно небольшой набор пищевых объектов, относящихся к 8 родам и к 3 семействам беспозвоночных животных, а также рыбу (табл. 2). Питание гольца из оз. М. Вудъявр включало большее число объектов питания: 14 родов и 3 семейства беспозвоночных животных, рыбу. Гольцы из оз. Б. Вудъявр в целом по выборке (длина 100-399 мм) в основном питаются бентосными организмами. Они встречались у 87 % особей гольца и составили 75 % по массе от пищевого комка. Большая доля по массе принадлежала личинкам хирономид. Рыба (девятииглая колюшка) и зоопланктонные организмы (в основном ветвистоусые ракообразные) составили 15 и 10 % от массы содержимого желудка соответственно. В пищевом комке гольцов из оз. М. Вудъявр (длина 90-250 мм) зооплактонные (ветвистоусые ракообразные), бентосные (в основном личинки хирономид) организмы и рыба (девятииглая колюшка) имеют в среднем близкие доли по массе (табл. 2). При этом наиболее часто в желудках встречался зоопланктон. Гольцы из оз. Б. Вудъявр длиной до 200 мм в основном питаются ветвистоусыми ракообразными и остракодами (табл. 2). С увеличением линейных характеристик рыб до 300 мм, доля по частоте встречаемости и по массе у зоопланктона не снижаются, но по массе значительную долю в пищевом комке (до 29 %) начинают занимать личинки хирономид, появляется рыба. Начиная с 300 мм, в составе пищевого комка резко снижается доля зоопланктонных организмов, и растет доля хирономид (до 87 % – по встречаемости и до 81 % - по массе от пищевого комка), содержание рыбы в пищевом комке почти не меняется. Гольцы из оз. М. Вудъявр длиной до 150 мм в основном питаются ракообразным зооТаблица 2. Питание арктического гольца Salvelinus alpinus в осенний период из озер Большой и Малый Вудьявр, 2004-2019 гг.

Table 2. The feeding of the char *Salvelinus alpinus* in the autumn period from Lakes Bolshoy and Malyy Vudyavr, 2004-2019.

Компоненты пищи		Голец, Больш min-max длина	юй Вудъявр а рыб <i>FL</i> , мм)		()	Голец, Малы min-max длина	ій Вудъявр а рыб <i>FL</i> , мм)	
	100-399	100-199	200-299	300-399	90-250	90-150	151-200	201-250
1	P, %/F, %	P, %/F, %	P, %/F, %	P, %/F, %	P, %/F, %	P, %/F, %	P, %/F, %	P, %/F, %
ПЛАНКТОН	10.1 / 33.3	43.2 / 50.0	50.1 / 60.0	2.3 / 12.5	33.6 / 58.8	87.4/87.5	5.0/40.0	28.2 / 25.0
вистоусые рачки	10.05 / 26.6	43.2 / 50.0	49.7 / 40.0	2.3 / 12.5	33.6 / 58.8	87.4/87.5	5.0/40.0	28.2 / 25.0
лоногие рачки	0.05 / 6.7	I	0.4 / 20.0	1	I		I	
ITOC:	74.5 / 86.7	56.8 / 50.0	34.4 / 100	81.5 / 100	30.1 / 58.8	12.6 / 50.0	45.2 / 80.0	18.9 / 75.0
ракоды	2.6 / 6.7	56.8 / 50.0	I	I	I	I	I	I
іейники (лич.)	0.1 / 20.0	Ι	0.2 / 20.0	0.1 / 25.0	2.1 / 17.6	1.4 / 25.0	3.4 / 20.0	I
крылые (лич., кук.)	70.0 / 66.7	Ι	28.7 / 60.0	80.1 / 87.5	27.8 / 41.2	10.4 / 12.5	41.7 / 80.0	18.9 / 75.0
ПНОСКИ	0.05 / 6.7	I		0.1 / 12.5	0.18/5.9	0.8 / 12.5		
(ужесткокрылые аго)	1.1/33.3	I	2.8 / 40.0	0.8 / 37.5	I	I	I	I
ткокрылые (личинки)	Ι	I	I	I	0.02 / 5.9	I	0.04 / 20.0	Ι
ские черви	Ι	I	2.7 / 20.0	0.4 / 12.5	Ι	I	I	I
Ja	15.4 / 13.3	Ι	15.5 / 20.0	16.2 / 12.5	33.8 / 17.6	I	49.8 / 40.0	41.7 / 25.0
орфная масса	I			I	2.5 / 5.9		I	11.2 / 25.0
рдний размер кормовых анизмов, мм	$\frac{11.5 \pm 1.7}{1.9 - 42.0}$	$\frac{2.1}{1.9-2.3}$	$\frac{11.0}{1.9-37.0}$	$\frac{12.8}{2.2-42.0}$	$\frac{9.4\pm2.2}{0.6-60.0}$	$0.8\frac{\underline{3.3}}{-1}2.9$	0.6 - 60.0	$\frac{10.6}{4.0-22.0}$
едняя масса пищевого ика, мг	$\frac{3300\pm1046.9}{224-12528}$	$rac{1116}{964-1267}$	$\frac{1246}{224 - 2801}$	509 - 12528	$\frac{217 \pm 49.5}{26 - 700}$	$\frac{132}{26-3}23$	$59 \frac{364}{-700}$	$\frac{204}{109-340}$
едний Iн, ^{0/} 000	$\frac{93 \pm 21.1}{8 - 251}$	$\frac{162}{105-218}$	$\frac{64}{8-128}$	$\frac{94}{13-251}$	$\frac{88 \pm 30.9}{7 - 493}$	$\frac{137}{11-493}$	18 - 159	$7 \frac{12}{-20}$
ичество экз.	15	2	5	8	17	8	5	4
			â				ľ	

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 3: F, % – частота встречаемости компонента; P, % – доля компонента пищи по массе; таксономия объектов питания гольца из Большого Вудъявра: зоопланктон: ветвистоусые рачки – *Dafnia* sp, веслоногие рачки – *Acantocyclops* sp.; остракоды – *Cypridopsis* sp.; ручейники – *Limnephilidae*; хирононики – Agripina sp., Limnephilidae; хирономиды – Chironomus sp., Endochironomus sp., Euriefferiella sp., Micropsetra sp., Polipedilum sp., Procladius sp., Psectrocladius миды – Chironomus sp., Procladius sp., Sigara sp.; моллюски – Limnea sp.; полужесткокрылые – Corixidae sp.; плоские черви – Ligulidae; рыба – Pungitius pungitius L., 1758; таксономия объектов питания гольца из Малого Вудьявра: зоопланктон: ветвистоусые рачки – Bosmina sp., Dafnia sp., Eurycernus sp.; ручейsp., Sergentia sp.; мошки – Simuliidae, моллюски – Euglesa sp.; жесткокрылые – Carabidae, Suttipelopia sp.; рыба – Pungitius pungitius. планктоном (до 88 % по частоте встречаемости и по массе) (табл. 2), незначительную долю составляют личинки хирономид. С увеличением линейных характеристик (151-250 мм) в желудках появляется рыба, которая занимает от 42 до 50 % от доли пищевого комка.

Несмотря на то, что у гольцов размера 151-250 мм частота встречаемости зоопланктонных организмов и хирономид довольно высока (от 25 до 80 %), их доля по массе от пищевого комка немного ниже, чем у рыбы. Средний размер объектов питания гольцов из озер Б. и М. Вудъявр в целом для выборок значимо не различается (табл. 2), с увеличением размерных характеристик гольцов размеры объектов питания растут. Абсолютные размеры пищевого комка гольцов в целом для выборки имеют значимо большие показатели (p > 0.01) для рыб из оз. Б. Вудъявр, относительные (I_H) – не различаются (табл. 2).

Корюшка в оз. Б. Вудъявр питается, как зоопланктонными организмами (в основном ветвистоусые ракообразные), так и бентосными (хирономиды): в целом для выборки (длина 90-150 мм) встречаются у 90 и 40 % особей соответственно (табл. 3). Причем основную долю по массе от пищевого комка составляют ветвистоусы ракообразные – до 89 %. Особенности питания с увеличением линейных характеристик корюшки особо не меняются (табл. 3). Размеры объектов питания корюшки в оз. Б. Вудъявр с увеличением линейных характеристик рыб растут (табл. 3) и в целом для выборки имеют значимо меньшие характеристики (p > 0.05), нежели для гольцов из озер Б. и М. Вудъявр (табл. 2, 3). То же самое наблюдается и при сравнивании абсолютных и относительных показателей размера пищевого комка (табл. 3).

Таблица 3. Питание европейской корюшки Osmerus eperlanus в осенний период из озера Большой Вудъявр, 2004-2019 гг.

Компоненты пищи	Корюшка, Большой Вудъявр (min-max длина рыб <i>FL</i> , мм)					
	90-150	90-120	121-150			
—	P, % / F, %	P, % / F, %	P, % / F, %			
Зоопланктон	93.4 / 96.0	90.0 / 100	97.2 / 100			
ветвистоусые рачки	88.8 / 96.0	82.2 / 92.9	94.5 / 100			
веслоногие рачки	4.6 / 48.0	7.8 / 42.9	2.7 / 54.5			
Бентос:	3.6 / 40.0	4.0 / 38.5	2.8 / 45.5			
двукрылые (лич., кук.)	3.6 / 40.0	4.0 / 35.7	2.8 / 45.5			
Аморфная масса	3.0 / 4.0	6.0 / 7.1	_			
Средний размер кормовых организмов, мм	$\frac{3.5 \pm 0.4}{0.6 - 7.4}$	$\frac{3.3}{0.6-6.9}$	$\frac{3.6}{1.5-7.4}$			
Средняя масса пищевого комка, мг	$\frac{71\pm6.5}{20-160}$	$\frac{63}{20-160}$	42 <u>- 1</u> 11			
Средний Ін, ⁰ / ₀₀₀	$\frac{54\pm4.4}{25-113}$	<u>59</u> 26 - 113	$\frac{46}{25-63}$			
Количество экз.	25	14	11			

Table 3.	The feed	ling of the	e smelt (Osmerus	eperlanus	s in the	autumn	period	from	Lake
		U	Bolsho	y Vudya	vr, 2004-2	2019.		1		

Примечание. Таксономия объектов питания корюшки в оз. Б. Вудъявр: зоопланктон: ветвистоусые рачки – *Bosmina* sp., *Dafnia* sp, веслоногие рачки – *Acantocyclops* sp.; бентос: хирономиды – *Psectrocladius* sp.

Обсуждение

Исследование спектра питания гольцов и корюшки из оз. Б. и М. Вудъявр выявило, что он включает относительно неширокий набор объектов питания. Это объясняется тем, что зоопланктонное и бентосное сообщества этих озер характеризуется относительно небогатым таксономическим разнообразием на фоне высоких значений численности и биомассы (Кашулин и др., 2008, 2013). Несмотря на то, что оз. М. Вудъявр не подвергается прямому антропогенному воздействию, в настоящее время его трофический статус оценивается как эвтрофный, количественные показатели макрозообентоса сопоставимы с таковыми для оз. Б. Вудъявр (Денисов и др., 2018). Количественные показатели зоопланктона в Б. Вудъявре соответствуют мезотрофному трофическому статусу, в М. Вудъявре – олиготрофному. Для гольца в оз. Б. Вудъявр до 300 мм характерен смешанный тип питания (в пищевом комке одинакового по частоте встречаемости и по доле по массе встречается ракообразный зоопланктон и хирономиды) с элементами хищничества. Особи после 300 мм полностью переходят на бентосный тип питания хирономидами с элементами хищничесва девятииглой колюшкой. Для мелкого гольца из оз. М. Вудъявр также характерен смешанный тип питания (ракообразный зоопланктон и хирономиды) с элементами хищничества девятииглой колюшкой практически на всем протяжении жизни. При этом гольцы оз. М. Вудъявр начинают питаться рыбой при меньшей длине, нежели в оз. Б. Вудъявр (табл. 2). Таким образом, особенности питания гольцов из озер Б. и М. Вудъявр схожи, количественные относительные показатели содержимого желудка значимо не различаются. Из полученных данных следует, что разница в линейно-весовых характеристиках гольцов этих озер не определяется разницей в питании. Данная гипотеза требует уточнения в виде изучения сезонного питания гольцов озер Б. и М. Вудъявр и циклов созревания, поскольку блокировка созревания гонад сублетальной токсичностью среды в оз. Б. Вудъявр может результировать в увеличение темпов роста. Также различия размерно-весовых характеристик гольца могут указывать на наличие в системе р. Большая Белая сложной единой полиморфной популяции гольца с горизонтальной или вертикальной формой трансформации в разные внутривидовые размерные группировки, или на наличие двух отдельных популяций гольца озер Б. и М. Вудъявр с разными жизненными циклами. Это требует детального изучения темпов роста гольцов этих озер (Alekseyev et al., 2009) и наличия миграции рыб из одного озера в другое.

Особенности питания корюшки в оз. Б. Вудъявр близки к таковым гольца этого озера: имеет смешанный тип питания (ракообразный зоопланктон и хирономиды) с преобладанием зоопланктонных организмов. При дальнейшем росте численности корюшки в оз. М. Вудъявр возможна конкуренция за зоопланктон между корюшкой и гольцом. При этом присутствие большего количества молоди корюшки может создать условия полного перехода гольца на хищничество, и взаимодействие этих видов будет описываться моделью «хищник-жертва» при наличии условий для успешного воспроизводства гольца.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0045 (полевые работы на озерах Б. и М. Вудъявр) и частично поддержана из средств гранта РФФИ 18-05-60125 Арктика (интерпретация результатов по ихтиологическим показателям гольца из оз. М. Вудъявр) и РНФ № 19-77-10007 (интерпретация результатов по ихтиологическим показателям гольца и корюшки оз. Б. Вудъявр).

Литература

- 1. Денисов Д.Б., Валькова С.А. Кашулин Н.А. Водорослевые сообщества и макрозообентос водных экосистем Хибинского горного массива (Кольский полуостров) // Вестник Кольского научного центра РАН. 2018. № 1. С. 23–35.
- Кашулин Н.А., Денисов Д.Б., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кашулина Т.Г., Малиновский Д.Н., Вандыш О.И., Ильяшук Б.П., Кудрявцева Л.П. Антропогенные изменения водных систем Хибинского горного массива (Мурманская область). Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 2008. Т. 1. 250 с.; Т. 2. 282 с.
- Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Вандыш О.И., Королева И.М., Валькова С.А., Кашулина Т.Г. Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области: центральный и юго-западный районы Мурманской области (бассейны Баренцева и Белого морей и Ботнического залива Балтийского моря). В 2 ч. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН, 2013. Ч. 2. 253 с.
- 4. Материалы к изучению вод Кольского пол-ва. Собрание1. Москва. Изд-во: АН СССР. 1940. 256 с.
- Методическое пособие по изучению питания и пищевых отношений рыб в естественных условиях. М. Изд-во: Наука. 1974. 254 с.
- 6. Михайлов В.Н., Добровольский А.Д., Добролюбов С.А. Гидрология: учебник для вузов. 2-е изд. испр. М. Изд-во: Высш. Шк. 2007. 463 с.

- 7. Решетников Ю.С., Богданов В.Д. Особенности воспроизводства сиговых рыб. Вопр. Ихтиологии. 2011. Т. 51. № 4. С. 502–525.
- 8. Руководство по изучению питания рыб в естественных условиях. М. Изд-во: АН СССР. 1961. 262 с.
- Терентьев П.М. Сравнительная оценка антропогенной нагрузки на организмы гольца Salvelnus alpines водоемов Мурманской области в условиях разнотипного загрязнения // Тезисы докладов Международной конференции с элементами научной школы для молодёжи «Проблемы экологии». Иркутск, 20-25 сентября 2010 г. Иркутск. 2010. С. 115.
- Терентьев П.М., Кашулин Н.А., Зубова Е.М. Роль европейской корюшки Osmerus eperlanus (Linnaeus) в структуре ихтиофауны бассейна оз. Имандра (Мурманская область) // Труды Зоологического института РАН. 2017. Т. 321. №. 2. С. 228–243.
- 11. Alekseyev S.S., Mina M.V., Smirins E.M., Sokolov A.A. Late ontogeny growth acceleration and size form transformations in Transbaikalian Arctic charr, Salvelinus alpinus complex: evidence from fin ray cross section growth layers // Environ. Biol. Fish. 2009. V. 86. P. 487–505.

Применение магнезиально-силикатного реагента для очистки растворов с высоким уровнем загрязнения

Иванова Т.К., Кременецкая И.П., Дрогобужская С.В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, i.kremenetskaia@ksc.ru

Аннотация. На примере подотвальных вод Гайского ГОКа показана возможность применения магнезиально-силикатного реагента на основе серпентиновых минералов вместо кальцинированной соды для очистки высококонцентрированных техногенных растворов и раздельного осаждения металлов. Результаты анализа с применением метода масс-спектрометрии показали наличие в исходном растворе широкого спектра элементов, которые сгруппированы исходя из химических и геохимических свойств, а также возможности и целесообразности их утилизации. Степень очистки растворов составила величину более 99 % для железа, алюминия, меди, цинка, мышьяка, кадмия, иттрия и 97-98 % для кобальта и никеля. Для мышьяка, кадмия, иттрия достигнуты низкие остаточные концентрации на уровне нескольких микрограммов в литре. Остаточная концентрация железа составляет 6.4 мг/л, уровень концентрации остальных металлов в очищенном растворе соответствует 0.1 мг/л. Установлено, что путем изменения дозы реагента, регулируя значение pH, можно добиться раздельного осаждения металлов. Получены осадки, состоящие преимущественно из (1) железа, (2) алюминия и меди и (3) цинка и меди.

Ключевые слова: подотвальные воды, Гайский ГОК, магнезиально-силикатный реагент, серпентиновые минералы, осаждение металлов, очистка растворов, степень очистки.

Magnesia-silicate reagent for purification of solutions with a high level of contamination

Ivanova T.K., Kremenetskaya I.P., Drogobuzhskaya S.V.

Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, i.kremenetskaia@ksc.ru

Abstract. The possibility of using magnesia-silicate reagent based on serpentine minerals instead of soda ash for the purification of highly concentrated technogenic solutions and separate metal deposition is shown on the example of the Gaisky GOK basement waters. The results of the analysis using the mass spectrometry method showed the presence in the initial solution of a wide range of elements that are grouped based on the (geo)chemical properties, as well as the possibility and feasibility of their disposal. The degree of purification of the solutions was more than 99 % for iron, aluminum, copper, zinc, arsenic, cadmium, yttrium, and 97-98 % for cobalt and nickel. Low residual concentrations at the level of several micrograms per liter were obtained for arsenic, cadmium, and yttrium. The residual iron concentration is 6.4 mg/l; the concentration of the remaining metals in the purified solution is 0.1 mg/l. It was found that by changing the dose of the reagent, adjusting the pH value, it is possible to achieve separate deposition of metals Precipitation obtained, consisting mainly of (1) iron, (2) aluminum and copper, and (3) zinc and copper.

Key words: subsurface water, Gaisky GOK, magnesia-silicate reagent, serpentine minerals, metal deposition, solution cleaning, degree of purification.

Введение

Примером глубокой трансформации природной среды с образованием техногенных комплексов является территория размещения объектов ПАО «Гайский ГОК» – основной сырьевой базы Уральской горно-металлургической компании. На Гайском месторождении, где переход от рудных залежей к пустой породе происходит постепенно, накопление сульфидов в отвалах является неизбежным. Некондиционные руды с низким содержанием Си и Zn направлялись в отдельные отвалы, под которыми воды техногенного горизонта являются наиболее кислыми (pH 2) и чрезвычайно агрессивными (Захарова, Погосян, 2011). В работе, выполненной при участии специалистов компании «УГМК-холдинг», отмечается, что запасы гидроминерального сырья, образованного в результате деятельности горно-обогатительных предприятий, сопоставимы по отдельным элементам с известными месторождениями твердых полезных ископаемых (Медяник, 2012).

Мероприятия, направленные на аккумуляцию кислых минерализованных вод в прудахнакопителях, способствовали локализации загрязнения (Захарова, Погосян, 2011), однако не решили, да и не могли решить проблемы загрязнения объектов гидросферы (Гаев, Погосян, 2011). В последней публикации отмечается, что в целом по Оренбургской области, где расположен Гайский ГОК, хорошее качество установлено только для подземных вод на площадях с лесонасаждениями и зонами рекреации.

В подотвальных водах Гайского ГОКа содержание алюминия и железа составляет величину порядка 2 г/л, меди и цинка – 0.5 г/л. Техногенные воды являются не только высококонцентрированными по некоторым элементам, но и содержат как высокотоксичные, так и весьма ценные компоненты. Ранее была разработана технология раздельного осаждения металлов с применением кальцинированной соды. Представляет интерес замена кальцинированной соды на другие, менее дорогостоящие щелочные реагенты. Привлекательным вариантом является использование термоактивированных серпентиновых минералов (Кременецкая и др., 2012). Данные продукты представляют собой комплексный магнезиально-силикатный реагент, который обладает кислотонейтрализующей способностью благодаря наличию активного оксида магния. В Оренбургской области, где расположен Гайский ГОК, находится также предприятие по добыче магнезита, в месторождении которого сосредоточены в виде вскрышных пород неограниченные запасы серпентинового сырья. В настоящей работе представлены результаты оценки возможности применения термоактивированных серпентиновых минералов для очистки подотвальных вод Гайского ГОКа.

Химический состав подотвальных вод Гайского ГОКа

Проба подотвальных вод Гайского ГОКа представляет собой раствор цвета ржавчины; значение pH, измеренное после отделения из раствора осадка, составляет величину 2.3. В составе анионов преобладают сульфаты (концентрация SO₄²⁻ – 23.42 г/л), в растворе присутствуют также хлориды и нитраты с концентрацией Cl⁻ – 0.18 и NO₃⁻ – 0.20 г/л.

Результаты анализа с применением метода масс-спектрометрии (масс-спектрометр с индукционно связанной плазмой ELAN-9000 DRC-е (Perkin Elmer, CША)) показали наличие в растворе широкого спектра элементов. Обнаруженные элементы сгруппированы исходя из (гео)химических свойств, а также возможности и целесообразности их утилизации (рис. 1). Следует отметить, что железо и алюминий, являющиеся петрогенными элементами, отнесены к группе металлов в соответствии с техногенным происхождением, а также необходимостью извлечения из раствора и дальнейшей утилизации вследствие экстремально высокой концентрации данных компонентов.



- ТМ Металлы
- ПГ Петрогенные элементы
- РЗ Редкоземельные металлы
- ПМ Переходные металлы
- ВТ Высокотоксичные элементы, яды
- МЛ Металлоиды
- ЩЗ Щелочноземельные металлы
- НМ Неметаллы
- РА Радиоактивные элементы
- ДП Драгоценные и платиновые металлы

Рис. 1. Содержание групп элементов в подотвальных водах Гайского ГОКа.

Fig. 1. The content of groups of elements in the Gaisky GOK basement waters.



Рис. 2. Содержание элементов петрогенного происхождения (*a*) и металлов (*б*) в пробе подотвальных вод Гайского ГОКа.

Fig. 2. The content of elements of petrogenic origin (a) and metals (b) in the sample of the Gaisky GOK basement waters.

В количестве нескольких граммов на литр в растворе присутствуют металлы и петрогенные элементы. Концентрации петрогенных элементов и металлов представлены на рисунке 2. Среди петрогенных элементов наиболее высокие концентрации наблюдаются для магния, в заметных количествах обнаружены натрий и кремний, а кальций и калий практически отсутствуют (рис. 2 а). Что касается металлов, то в этой группе в концентрациях несколько граммов на литр содержатся железо и алюминий, примерно в одинаковом количестве порядка 0.5 г/л – целевые металлы деятельности Гайского ГОКа медь и цинк (рис. 2 б). Концентрации никеля, кобальта, хрома и титана изменяются в пределах 2-8 мг/л. Данные концентрации незначительны по сравнению с медью и цинком, однако являются очень высокими с точки зрения нормативов загрязнения природной среды.

В группе редкоземельных элементов наиболее высокая концентрация отмечена для иттрия (3 мг/л), в три раза меньше церия и неодима (рис. 3). Содержание остальных элементов данной группы на один-два порядка меньше.

Исходя их представленных данных установлен перечень компонентов, концентрации которых определяли в экспериментах по очистке пробы подотвальных вод Гайского ГОКа магнезиальносиликатным реагентом. В качестве контролируемых параметров использовали концентрации железа, алюминия, меди, цинка, кобальта, никеля. Эффективность осаждения редкоземельных элементов оценивали по концентрации иттрия. Определяли также содержание мышьяка и кадмия, которые относятся к группе высокотоксичных элементов (ядов). Поведение компонентов, концентрации которых в исходном растворе менее 1 мг/л, не исследовали.



Рис. 3. Содержание редкоземельных элементов в пробе подотвальных вод Гайского ГОКа. Fig. 3. The content of rare earth elements in the sample of the Gaisky GOK basement waters.
Результаты экспериментов по очистке пробы подотвальных вод

Эксперименты по очистке пробы подотвальных вод Гайского ГОКа выполнены в два этапа. Параметры проведения экспериментов, такие как соотношение реагента и раствора, способ внесения реагента, продолжительность взаимодействия и pH полученных суспензий, представлены в таблице. На первом этапе получены данные, на основании которых можно судить о максимально возможной эффективности очистки данного раствора магнезиально-силикатным реагентом (эксперимент I). Целью второго этапа (эксперимент II) является создание условий для раздельного осаждения компонентов раствора.

Таблица. Условия и результаты эксперимента по очистке пробы подотвальных вод Гайского ГОКа магнезиально-силикатным реагентом.

		Растворы после очистки						
Параметры эксперимента	Исходный			Экспери	мент II			
	раствор	Эксперимент I	II-a	II-b	II-c			
pН	2.32	8.59 3.9 6.8		6.8	8.8			
Способ внесения реагента		Постепенно в течение 1-го часа порциями 5г + 4×1 г	Последовательно от II-а к II-с, раствор отделяли от осадка и вновь добавляли реагент					
Отношение Т/Ж, г/мл		10/200	10/400 10/340		5/270			
Продолжительность взаимодействия, ч		24	2	2	1			

Table. The conditions and results of the experiment on the purification of a sample of the Gaisky GOK basement waters with a magnesia-silicate reagent.





Fig. 4. The concentration of components in the solution before and after purification in experiment I (a) and experiment II (b), the experimental conditions are presented in Table.

На рисунке 4 представлены мультиэлементные диаграммы массовых концентраций компонентов в исходном растворе и в растворах после очистки. В эксперименте I степень очистки растворов более 99 % для железа, алюминия, меди, цинка, мышьяка, кадмия, иттрия и 97-98 % для кобальта и никеля. Низкие остаточные концентрации на уровне нескольких микрограммов в литре получены для мышьяка, кадмия, иттрия. Остаточная концентрация железа составляет величину 6.4 мг/л, уровень концентрации остальных металлов в очищенном растворе соответствует 0.1 мг/л (рис. 4 а).

Эксперимент II показал, что путем изменения дозы реагента, регулируя значение pH, можно добиться раздельного осаждения металлов. В эксперименте II-а получен осадок, состоящий преимущественно из железа. В эксперименте II-b осаждаются алюминий и медь, и на последней стадии – цинк и медь (рис. 4 б).

Таким образом, на основании полученных результатов можно предложить заменить в технологии очистки подотвальных вод Гайского ГОКа дорогостоящую кальцинированную соду на магнезиально-силикатный реагент на основе серпентиновых минералов.

Работа выполнена при поддержке торгово-промышленной палаты г. Новотроицк, Оренбургская обл.

- Гаев А.Я., Погосян Ю.М. О состоянии природных вод Оренбуржья // Тезисы докладов II Международной конференции «Окружающая среда и менеджмент природных ресурсов», Тюмень, 15-17 ноября 2011 г. (под ред. А.В. Соромотина, А.В. Толстикова). Тюмень. Изд-во: Тюменского государственного университета. 2011. С. 154–159.
- 2. Захарова В.Я., Сквалецкий Е.Н. Геоэкологические прогнозы условий разработки Южно-уральских медноколчеданных месторождений // Проблемы региональной экологии. 2011. № 5. С. 34–37.
- Кременецкая И.П., Лащук В.В., Волочковская Е.Ю., Дрогобужская С.В., Морозова Т.А. Применение магнезиально-силикатного реагента для очистки от тяжелых металлов природно-антропогенных водных источников, расположенных в зоне воздействия ОАО «Кольская ГМК» (площадка Мончегорск) // Цветные металлы. 2012. № 7. С. 35–40.
- 4. Медяник Н.Л. Теоретическое обоснование и разработка ресурсовоспроизводящих технологий комплексной переработки техногенных вод медно-цинковых горных предприятий. Автореф. дис. ... докт. технич. наук. М. 2012. 41 с.

Минералогия и металлогенические перспективы Иокирантских полиметаллических проявлений (Карелия, Приладожье)

Иващенко В.И.

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, ivashche@krc.karelia.ru

Аннотация. Детально охарактеризована минералогия рудопроявлений. Методами LA-ICP-MS анализа в сфалерите, галените, халькопирите и пирите определены средние содержания элементов-примесей, среди которых наиболее относительно высокие значения характерны для Au, Ag, Bi, Tl, Sb. Впервые для рудных объектов Карелии установлен Al-F титанит (гротит). Особенности его развития указывают на проявление позднего прогрессивного по температурным условиям процесса, потенциально способного к ремобилизации полиметаллических руд и формированию Au-Ag-сульфидного оруденения кварцево-жильного типа.

Ключевые слова: Карелия, Приладожье, Иокирантские рудопроявления, Al-F титанит (гротит), сфалерит, галенит, золото, серебро.

Mineralogy and metallogenic prospects of the Jokiranta base-metal occurrences, Karelia, Lake Ladoga Region (Priladozhye)

Ivashchenko V.I.

Institute of Geology, KarRC, RAS, Petrozavodsk, ivashche@krc.karelia.ru

Abstract. The mineralogy of the ore occurrences is described in detail. Average impurity element concentrations, in which the highest values are shown by Au, Ag, Bi, Tl and Sb, were estimated by La-ICP-MS methods for sphalerite, galena, chalcopyrite, and pyrite. Al-F titanite (grothite) was revealed in the Karelia ore occurrences for the first time. Its evolution pattern indicates a late process, which is prograde in terms of its temperature conditions and is capable of remobilizing base-metal ores and forming Au-Ag-sulphide mineralization of quartz veined type.

Keywords: Karelia, Priladozhye, Jokiranta ore occurrences, Al-F titanite (grothite), sphalerite, galena, gold, silver.

Иокирантские полиметаллические проявления (Иокиранта, Вайтасаари и др.) приурочены к СЗ обрамлению одноименного гнейсогранитного купола (рис. 1). Они представляют собой верхние уровни скарноворудной системы свекофеннских посторогенных (~1.8 млрд. лет) гранитоидов (Иващенко, 1987). Полиметаллическое оруденение, сопровождающееся флюоритовой, баритовой и шеелитовой минерализацией, сосредоточено в окварцованных эпидотизированных и амфиболизированных пироксеновых скарнах и серпентинизированных кальцифирах, образованных по карбонатным породам сортавальской серии, а также в более низкотемпературных метасоматитах (актинолит, хлорит, пренит, серицит, кварц), развивающихся по ним, и в кварцевых жилах.

Буровыми скважинами (Карельская ГЭ) крутопадающий (40-80° на запад) рудоносный горизонт прослежен по простиранию на 7 км до глубины 150-200 м. Его мощность на севере Иокирантской структуры составляет 60-70 м, на юге – 20-30 м. В пределах этого горизонта установлено 8 линзовидных рудных тел мощностью 5-10 м и протяженностью несколько десятков метров, в составе тел доминирует минеральная ассоциация кислотной стадии (кварц, серицит, карбонат, флюорит, барит, альбит) с реликтами измененных скарновых минералов и полиметаллическим оруденением. Встречаются гнезда (до 1.5×2.0 м) богатых руд с содержанием свинца и цинка > 10 %, вольфрама – до 0.6 %, золота – до 0.25 г/т, а также линзовидно-жильные обособления мощностью до 1 м кварц-флюоритового или баритового состава, в которых сульфиды сосредоточены только в зальбандах. В районе плотины на р. Китенъйоки известна субсогласная мономинеральная баритовая жила мощностью 0.5-1 м, приуроченная к контактовой зоне купольных гнейсогранитов и амфиболовых сланцев сортавальской серии. Барит содержит около 2 % Sr. Амфиболовые сланцы вблизи жилы обильно минерализованы сульфидами, содержат шеелит, а на удалении в 20-30 м рассекаются многочисленными зонами окварцевания, милонитизации и диафтореза.



Рис. 1. Схема геологического строения северной части Иокирантского гнейсогранитного купола.

1 – плагиомикроклиновые граниты; 2 – гнейсограниты и мигматиты по вулканогенно-терригенным образованиям сортавальской и ладожской серий; 3 – мигматиты по основным вулканитам сортавальской серии; 4 – гранат- и андалузитсодержащие кварц-биотитовые сланцы с прослоями кварцитопесчаников (ладожская серия); 5-9 – сортавальская серия: 5 – графитсодержащие кварц-слюдистые и амфиболовые сланцы, 6 – амфиболовые сланцы и полевошпатовые амфиболиты с прослоями кварц-слюдистых сланцев, 7 – плагиофировые базальты и амфиболовые сланцы по ним, 8 – шаровые лавы базальтов, 9 – мраморизованные и скарнированные карбонатные породы, скарны с прослоями сланцев; 10 – рудопроявления: а – редкометальные пегматиты Туоксъярви, б – Иокирантские полиметаллические; 11 – тектонические нарушения; 12 – элементы залегания (сланцеватости) пород.

Fig. 1. Scheme showing the geological structure of the northern Jokiranta gneissose-granite dome.

1 - plagiomicrocline granites; 2 - gneissose-granites and migmatites after the Sortavala and Ladoga Series volcanogenic-terrigenous rocks; 3 - migmatites after mafic volcanics (Sortavala Series); 4 - garnet- and andalusite-bearing quartzbiotite schists with quartzitic-sandstone interbeds (Ladoga Series); 5-9 - Sortavala Series: 5 - graphite-bearing quartzmica and amphibole schists, 6 - amphibole schists and feldspathic amphibolites with quartz-mica schist interbeds,7 - plagiophyric basalts and amphibole schists after them, 8 - basaltic pillow lava, 9 - marbled and skarned carbonate rocks, skarns with schist intercalations; 10 - ore occurrences: a - Tuoksjärvi rare-metal pegmatites, 6 - Jokirantabase-metal occurrences; 11 - tectonic dislocations; 12 - mode of occurrence of (schistosity) rocks.

По результатам геолого-разведочных работ, выполненных Карельской ГЭ в семидесятые годы прошлого века, прогнозные ресурсы Иокирантских проявлений составили для цинка 64700 т, для свинца 54715 т. Рудопроявления признаны неперспективными.

На современном этапе исследований, проведенных в аналитическом центре ИГ КарНЦ РАН с использованием квадрупольного масс-спектрометра X-SERIES 2 Terhmo Scientific, сканирующего электронного микроскопа VEGA II LSH (Tescan) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350, приставки лазерной абляции UP-266 Macro (New Wave Research) к квадрупольному масспектрометру X-SERIES 2 Terhmo Scientific, получены прецизионные минералого-геохимические данные по рудным метасоматитам Иокирантских проявлений, раскрывающие их новые металлогенические перспективы. В минеральном составе рудовмещающих пород Иокирантских проявлений доминируют кварц, кальцит, ферригастингсит, актинолит, хлорит, менее распространены – флюорит, анкерит, цинк-мусковит и др. (табл. 1). Главными рудными минералами являются сфалерит и галенит, второстепенными – халькопирит, пирит, пирротин и др. (табл. 1).

Таблица 1. Видовой минеральный состав Иокирантских полиметаллических проявлений.

Table 1. Mineral composition of the Jokiranta base-metal occurrences.

Главные рудные минералы
Сфалерит (Zn _{0.81-0.98} Fe _{0.02-0.19}), галенит
Второстепенные рудные и акцессорные минералы
Халькопирит, пирит, пирротин, борнит, халькозин, кубанит, магнетит, шеелит, зейрегит, барит (Sr 2 %), молибденит, виллемит, цинкозит, англезит, церуссит, цинкохромит, массикот, гидрогетит, серебро и висмут самородные, гротит (Al 4-4.6 %, F 3.1-3.6 %), апатит (F до 4.6 %), торит.
Минералы рудовмещающих пород
Кварц, кальцит, актинолит (mg# 0.4-0.5), Fe-гастингсит (mg# 0.2-0.5, Cl 0.67 %), эпидот (f 0.10-0.15), диопсид, анкерит, хлорит (mg# 0.4-0.5), калиевый полевой шпат, флюорит, пренит, серицит, цинк- мусковит (Zn до 7 %)

Галенит и сфалерит представлены несколькими генерациями. Сфалерит-I (Fe ~9 %) – темнокоричневый до черного встречается в виде кристаллически-зернистых агрегатов с характерной спайностью. Он рассекается прожилками более светло окрашенного (коричневого) сфалерита-II и галенита. Сфалерит-III (Fe < 2 %) – светло-желтый мелкокристаллический образует рассеянную вкрапленность и микропрожилки. По содержанию элементов-примесей сфалериты разных генераций отличаются несущественно, но наиболее важными в металлогеническом аспекте элементами (Au, Ag, In) обогащен сфалерит-II (табл. 2).

Таблица 2. Средние содержания (г/т) элементов-примесей в главных рудных минералах Иокирантских проявлений (LA-ICP-MS анализ).

Fable 2. Average impurity element concentrations (g/t) in major ore minerals from the Jokiranta occurrences (LA-ICP-MS analysis).									

Элементы	Сфалерит-2 16 ан.	Галенит-1 8 ан.	Халькопирит 9 ан.	Пирит 13 ан.
Mn	335.5	194.5	72.6	80.2
Со	1348.9	263.5	901.1	327.9
Ni	100.48	94.4	46.6	92.3
Cu	25.2	77.8	> 30 %	71.7
Zn	> 50 %	1839.0	129.8	16.8
Ga	15.1	13.6	15.9	19.9
Ge	39.5	27.7	22.8	25.1
As	63.2	84.2	255.6	205.0
Ag	9.2	827.4	21.6	9.8
Cd	21197.5	210.9	31.7	18.2
In	27.0	12.9	6.2	5.3
Sn	7.6	11.3	49.4	47.3
Sb	3.8	494.0	3.2	4.0
Те	2.9	67.4	10.8	5.6
Au	0.4	7.4	1.1	0.6
Tl	2.0	189.5	5.2	2.3
Pb	11713.2	> 80 %	47.7	35.9
Bi	3.5	2374.4	0.7	0.6

Галенит-1 – крупнокристаллический (до 1 см), образует линзовидно-прожилковидные обособления мощностью 2-8 см, в которых сфалерит практически отсутствует. Галенит-2 слагает тонкие (до 0.1 мм) каймы вокруг зерен сфалерита-1.

По результатам LA-ICP-MS анализа в сфалерите-2, галените-1, халькопирите и пирите установлены повышенные и высокие средние содержания ряда рудных элементов (табл. 2). Наиболее характерными для сфалерита являются Cd (2 %), In (27 г/т), Co (1349 г/т); для галенита – Ag (827 г/т), Au (7.4 г/т), Bi (2374 г/т), Sb (494 г/т), Tl (190 г/т); для халькопирита и пирита – Au 1.1, 0.6 г/т и Ag 21.6, 9.8 г/т.

Среди второстепенных рудных минералов Иокирантских проявлений наиболее важное генетическое значение имеют серебро и висмут самородные и гротит - титанит с высокими концентрациями Al и F (первая находка в рудных объектах Карелии).

Впервые гротит был установлен в высокобарных (до 30 кбар) метаморфических породах (Franz, Spear, 1985) и некоторое время считался минералом-индикатором проявления высоких давлений. Однако впоследствии он был обнаружен в разнообразных по условиям формирования породах, в том числе низкобарных – в гранитах и апоскарновых грейзенах (Enami et al., 1993), в метасоматитах золоторудных месторождений (Bax и др., 2009), а нижний температурный уровень его образования хотя и не определен однозначно, но большинством исследователей (Enami et al., 1993; Bax и др., 2009; Авченко и др., 2012 и др.) оценивается около 400 °C. При этом основным фактором, обусловливающем образование гротита в различных минеральных ассоциациях считается активность фтора минералообразующего флюида (Авченко и др., 2012).

Гротит в рудах Иокирантских проявлений образует отдельные линзовидные зерна размерностью от 20-30 мкм до 1-2 мм. Он не является продуктом замещения титансодержащих минералов, а особенности его выделения отчетливо указывают на его наложенный характер. Гротит образовался после хлорита (рис. 2 A), халькопирита и сфалерита первой и второй генераций (рис. 2 Б). Местами он ассоциирует с калиевым полевым шпатом и Zn-мусковитом (рис. 2 В). Содержания Al и F в нем изменяются незначительно (табл. 3).

Согласно хлоритовому (Bourdelle et al., 2013) и Ga/Ge сфалеритовому (Moller, 1985) геотермометрам завершающая стадия формирования полиметаллического оруденения на Иокирантских проявлениях происходила при температуре 135-190°С, то есть значительно ниже температурных условий образования гротита, развивавшегося отчетливо позже хлорита и сфалерита первой и второй ге-



Рис. 2. Формы выделения и минеральные ассоциации гротита в полиметаллических рудах Иокирантских проявлений. BSE-фото. Сру – халькопирит, Ер – эпидот, Grt – гротит, Hl – хлорит, Kfs – калиевый полевой шпат, Q – кварц, Ро – пирротин, Prn – пренит, Sf – сфалерит, Zn-Ms – цинк-мусковит.

Fig. 2. Forms of grothite aggregates and mineral grothite associations in base-metal ores from the Jokiranta occurrences. BSE-photo. Cpy – chalcopyrite, Ep – epidote, Grt – grothite, Hl – chlorite, Kfs – K-potassium feldspar, Q – quartz, Po – pyrrhotite, Prn – prehnite, Sf – sphalerite, Zn-Ms – zinc-muscovite.

нераций (рис. 2 А, Б). Это, вероятно, свидетельствует о двухэтапном формировании рассматриваемых рудопроявлений, по сути, об их полихронно-полигенном происхождении.

Таблица. 3. Химический состав (масс. %) гротита из рудных метасоматитов Иокирантских проявлений.

Table 3. Chemical composition (wt. %) of grothite from the Jokiranta metasomatic rocks.

Компоненты	7390b/9-1	7390b/12-5	7397j/5-2	7390d/4-1
CaO	30.01	27.94	28.28	27.56
Al ₂ O ₃	8.22	7.66	8.97	8.90
TiO ₂	27.11	29.90	27.70	28.73
SiO ₂	32.85	32.48	33.02	32,41
F	3.09	3.55	3.38	3.16
сумма	101.28	101.53	101.35	100.76
-O=F ₂	1.30	1.49	1.42	1.33
сумма	99.98	100,04	99.93	99.43
	Кристаллохим	ические коэфф	ициенты	
Ca	1.14	1.06	1.07	1.05
Al	0.31	0.29	0.34	0.33
Ti	0.65	0.72	0.66	0.68
Si	1.04	1.03	1.04	1.03
F	0.31	0.36	0.34	0.32
OH	0.69	0.64	0.66	0.68
0	4.16	4.12	4.16	4.12

Следовательно, после образования полиметаллического оруденения в обрамлении Иокирантского гнейсогранитного купола был проявлен прогрессивный по температурным условиям процесс, потенциально способный к ремобилизации руд и формированию Au-Ag-сульфидной минерализации кварцево-жильного типа, как в пределах разведывавшегося ранее рудного горизонта, так и во вмещающих его карбонатных породах и амфиболовых и графитсодержащих сланцах. Сходная позиция золотого оруденения с участием гротита установлена на Березитовом месторождении на Дальнем Востоке (Вах и др., 2009; Авченко и др., 2012).

Работа выполнена в рамках темы НИР № АААА-А18-118020290175-2.

- 1. Авченко О.В., Вах А.С., Чудненко К.В., Шарова О.И. Физико-химические условия образования Al-F сфена в рудно-метасоматических породах Березитового месторождения // Геохимия. 2012. № 5. С. 453–469.
- 2. Вах А.С., Авченко О.В., Карабцов А.А., Степанов В.А. Первая находка гротита в золоторудных месторождениях // Докл. РАН. 2009. Т. 428. № 3. С. 353–357.
- 3. Иващенко В.И. Скарновое оруденение олова и вольфрама южной части Балтийского щита (минералогия, петрография, генезис). Л. Изд-во: Наука. 1987. 240 С.
- 4. Bourdelle F., Parra T., Chopin C., Beyssac O. A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions // Contrib. Mineral. Petrol. 2013. V. 165. P. 723–735.
- 5. Enami M., Susuki K., Liou J.G., Bird D.K. Al-Fe³⁺ and F-OH substitutions in titanite and constrains on their P-T dependence // Eur. J. Mineral. 1993. V. 5. P. 219–231.
- 6. Franz G., Spear F. Aluminous titanite (sphene) from the eclogite zome South-Central Tauern Window Austria // Chem. Geol. 1985. V. 50. № 1/3. P. 33–46.
- 7. Moller P. Development and Application of the Ga/Ge-Geothermometer for sphalerite from sediment-hosted deposits // Monograph Series on Mineral Deposits 25. Gebruder Borntraeger, Berlin-Stuttgart: 1985. P. 15-30.

Вариации физических свойств образцов горных пород (упругая анизотропия, плотность) в рельефе земной поверхности (район г. Домашняя, губа Колвица, Кандалакшский залив)

Ильченко В.Л., Сидельникова О.Ф.

Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, vadim@geoksc.apatity.ru

Аннотация. По результатам геоморфологического анализа района горы Домашняя сделаны выводы о местных тектонических событиях в недалеком прошлом, а также об их возможном повторении в скором будущем. Для проверки этого предположения проведены исследования физических свойств (плотность, упругая анизотропия) образцов горных пород, отобранных с земной поверхности. Результаты измерений подтверждают выводы более ранних работ аналогичного содержания: для поддержания стабильных условий в поле напряжений горного массива необходимо наличие обратной зависимости между размерами показателя упругой анизотропии образца горной породы и высотой его точки отбора. Сделан вывод о том, что описанный способ оценки физического состояния пород горного склона можно использовать и в других регионах, где существуют проблемы контроля над склоновыми процессами.

Ключевые слова: геоморфологический анализ, образцы горных пород, высота точек отбора образцов, упругая анизотропия, плотность, склоновые процессы.

Variations in the physical properties of rock samples (elastic anisotropy, density) in the relief of the Earth's surface (Domashny mountains, Kolvitsa Bay, Kandalaksha Bay)

Il'chenko V.L., Sidelnikova O.F.

Geological institute KSC RAS, Apatity, fersman@geoksc.apatity.ru

Abstract. Based on the results of a geomorphological analysis of the Domashnaya mountain district, conclusions are made about local tectonic events in the recent past, as well as about their possible recurrence in the near future. To verify this assumption, studies of physical properties (density, elastic anisotropy) of rock samples taken from the surface were carried out. The results of measurement confirm the conclusions of similar earlier studies: to maintain the stability of the stress field of the rock massif, an inverse relationship must exist between the value of the elastic anisotropy index of the rock sample and the height of its sampling point. It is concluded that the described method of estimation of physical condition of a hillside rocks can be used in other regions with problems of control over sidehill processes.

Key words: geomorphological analysis, rock samples, height of sampling points, elastic anisotropy, density, sidehill processes.

Введение

Предварительными исследованиями физических свойств образцов горных пород из коренных выходов на поверхности Печенгского района (Ильченко, 2009) и Центрально-Кольского мегаблока (Ильченко, 2010) установлена обратная зависимость между размером показателя упругой анизотропии породы и высотой ее точки отбора при отсутствии связи этих параметров с плотностью породы. Эта связь имеет очень простое объяснение: размер показателя упругой анизотропии прямо связан с пространственной анизотропией развитой в образце системы микротрещин: то есть, чем выше показатель анизотропии, тем легче порода разрушается под влиянием внешних факторов; при этом плотность породы – параметр очень консервативный и почти не зависит от ее трещиноватости (и анизотропии). Современная трещиноватость поверхностных горных пород обусловлена разгрузкой от литостатических напряжений (по мере удаления вышележащих породных толщ процессом выветривания) или тектоно-кессонным эффектом (Горяинов, Давиденко, 1979).

Главный участок исследований – гора Домашняя (h = 540.5 м, рис. 1) – часть Колвицкого массива, ограниченная грабеном Кандалакшского залива (C3 простирания) и губой Колвица



Рис. 1. Топография района исследований. Красные точки – места отбора образцов. Fig. 1. Topography of the research area. Red dots are sampling locations.

(ВСВ простирания), в составе Белого моря. Южный фрагмент Лапландского гранулитового пояса (ЛГП) – Колвицкий массив – имеет возраст 2.45 млрд. лет (Митрофанов и др., 1993), в его составе амфиболиты, основные гранулиты и габбро-анортозиты; по справочным данным (Физические..., 1988) эти породы имеют высокую плотность и прочность, а значит – могут, под влиянием геодинамических условий, накапливать больше упругой энергии, которая сможет выделиться в момент разрушения этих пород и определит масштаб разрушения. История ЛГП и Белого моря (в т.ч. Кандалакшский грабен, губа Колвица и др.) всегда была тесно связана с формированием Балтийского щита; кайнозойское обновление этих структур продолжается в настоящее время. Тектоническая впадина Кандалакшского залива наследует рифейский грабен, о чем свидетельствуют активные современные опускания авлакогена с возрождением разломов и проявлением вдоль них многочисленных очагов землетрясений (Балуев и др., 2012). Как и многие возвышенности Колвицкого массива, г. Домашняя имеет уплощенную вершину и довольно крутые, а иногда и обрывистые склоны. Такой рельеф обусловливает развитие опасных склоновых процессов (обрушения, оползни, сели и др.), поэтому подобные объекты следует использовать как натуральные полигоны для проведения методических инженерно-геологических изысканий.

Методика исследования и результаты

Полевые работы в районе горы Домашняя (рис. 1) проведены в августе 2018 г. В ходе геоморфологического анализа района работ (физическая карта), было установлено: горный хребет СВ простирания, в составе 3-х высот: г. Домашняя – т. 571.9 – г. Белая, отделён от губы Колвицкой более низким хребтом (СВ простирания) в составе: г. Зимец, т. 333.2 и два холма (к ЮЗ от оз. Волчье и к С от оз. Домашняя Ламбина). Эти хребты разделяет долина (Домашняя Ламбина – болота Клементьевские – ручей Максимов) СВ простирания. Формы хребтов (в плане) имеют сильное сходство, при этом хр. г. Зимец – уменьшенная копия хр. г. Домашняя; выглядит словно ее бывшая верхняя часть – ниже хр. г. Домашняя на ≈ 200 м, а уровень разделяющей их долины – ниже еще на 150-200 м. По результатам анализа можно предположить, что этот ландшафтный ассамбль сформировался в результате тектонической активизации Кандалакшского грабена (сбросо-сдвиг породного массива хр. г. Зимец на СЗ – в Колвицкую губу) в период дегляциации Балтийского щита (≈ 8-10 тыс. лет назад).

Для изучения физических свойств и петрографии отобраны образцы по двум профилям: 1 – через массив на С берегу оз. Домашняя Ламбина и 2 – от оз. Домашняя Ламбина – через г. Домашняя – т. 571.9 (всего 26 точек), шаг отбора образцов – произвольный (как позволяла обнаженность коренных пород). Петрография образцов изучена в шлифах.

Для определения физических свойств пород из отобранных штуфов были выпилены образцы кубической формы, после чего их грани были пронумерованы (1, 2, 3): направление на грань 3 – вертикаль, направления на грани 1, 2 и 3 взаимно-ортогональны.

Коэффициент анизотропии A для образцов вычислялся из скоростей распространения ультразвуковых продольных волн (V_1 , V_2 , V_3), которые были измерены, соответственно, в 3-х направлениях (1, 2, 3), по формуле:

$$A = I/V_{cp} \times ((V_1 - V_{cp})^2 + (V_2 + V_{cp})^2 + (V_3 - V_{cp})^2)^{0.5} + 100\%,$$

где $V_{cp} = (V_1 + V_2 + V_3)/3$ – средняя скорость распространения продольных волн в образце. Для измерения скорости продольных волн в образцах использован ультразвуковой прибор ГСП УК-10ПМС. Плотность (ρ) образцов измерена методом Архимеда. Итоги измерений и вычислений приведены в Таблице, графическое отражение результатов – на рис. 2.

Обсуждение результатов и выводы

Таблица. Как предполагалось выше, изученная часть Колвицкого массива больше чем наполовину (≈ 58 %) состоит из пород с повышенной плотностью (2.9-3.2 г/см³) и, значит, с повышенной прочностью (и т.д.). При этом встречено много пород с меньшей плотностью (метаанортозиты – 2.7-2.8 г/см³, гнейсограниты и сланцы – 2.6-2.7 г/см³ и гранит-пегматиты – 2.56-2.57 г/см³). Анализ Таблицы снова говорит об отсутствии явной связи между плотностью пород и упругими параметрами (упругая анизотропия, скорость). Самые близкие значения физических свойств имеют образцы микроклиновых пегматитов (№ пп 3 и 23). Хотя и в меньшей мере, но также довольно схожие свойства (близость образцов по *p* и V_p «нарушают» сильные различия в показателях A и т.п.) установлены в метаанортозитах (№ пп 13, 20, 25, 26). Графическое отражение петрофизической ситуации (на рис. 2) снова подтверждает, что самые информативные диагностические параметры напряженного



Рис. 2. Физические свойства образцов (левая шкала).

1 — плотность, 2 — показатель упругой анизотропии, 3 — средняя скорость распространения продольных волн (V_p); правая шкала: высота точек отбора образцов; порядок их нумерации: согласно столбцу № 1 в таблице.

Fig. 2. Physical properties of the samples (left scale).

1 – density, 2 – indicator of elastic anisotropy, 3 – average propagation velocity of P-waves (V_p) ; right scale: height of sampling points; the order of their numbering: according to column N° 1 in the table.

состояния – это показатель упругой анизотропии образца А в паре с высотой его точки отбора Н. Для «спокойных» тектонических условий в массиве необходимо поддержание (от точки к точке по профилю) обратной связи между Н и А, т. е., когда Н – растет, А – сокращается (или наоборот).

Таблица. Физические свойства образцов горных пород и высота их точек отбора.

№ пп	№ образца	Название породы, структура (размер зёрен)	Плотность <i>p</i> (г/см ³)	Скорость (км/с) $V_1, V_2, V_3, Vср.$	Показатель упругой анизотропии, А(%)	Высота точки над уровнем моря (м)
1	2	3	4	5	6	7
1	СОФ-3	Гранат-плагиоклазовый амфиболит с-м/з	3.12	3.78. 3.99. 3.69. 3.82	5.70	130
2	СОФ-4	Амфиболит с-м/з	3.01	3.98. 3.87. 4.29. 4.05	7.64	120
3	СОФ-5	Пегматит кварц- микроклиновый	2.57	3.97. 4.13. 4.22. 4.11	4.36	120
4	СОФ-7	Плагиоамфиболит с-м/з	2.92	3.82. 4.29. 4.08. 4.06	8.20	130
5	СОФ-8	Гранитогнейс с-м/з	2.63	3.02. 3.24. 1.51. 2.59	51.42	140
6	СОФ-9	Амфиболит с-м/з	2.95	4.03. 3.89. 3.95. 3.96	2.51	140
7	СОФ-12	Гнейсогранит с-м/з, лейкократовый	2.79	3.80. 3.81. 3.88. 3.83	1.61	140
8	СОФ-13	Гранатовый амфиболит с-м/з	3.13	4.10. 4.19. 4.07. 4.12	2.14	140
9	МАГ-1	Гранатовый амфиболит с-м/з	3.06	4.11. 4.08. 4.16. 4.12	1.39	130
10	МАГ-4	Габбродолерит с-м/з	3.13	4.18. 4.21. 4.22. 4.20	0.58	140
11	МАГ-5	Габброанортозит с-м/з	2.99	3.47. 3.73. 3.64. 3.61	5.17	140
12	МАГ-17а	Гранатовый амфиболит с-м/з, хлоритизированн.	2.95	3.77. 3.69. 3.78. 3.75	1.87	130
13	СОФ-30	Метаанортозит с-м/з, амфиболизированный	2.71	4.12. 4.04. 3.97. 4.04	2.63	100
14	МАГ-9	Амфиболит с-м/з	3.07	4.27. 4.13. 4.17. 4.19	2.43	400
15	МАГ-10	Сланец м/з, амфибол- кварц- микроклиновый	2.66	3.55. 3.72. 3.37. 3.55	6.97	500
16	МАГ-8	Метаамфиболит м/з, плагиоклаз-гранатовый	3.06	3.39. 2.89. 3.42. 3.23	12.30	510
17	МАГ-11	Метапироксенит разно- зернистый (брекчия?)	3.12	3.91. 3.98. 3.73. 3.87	4.71	520
18	МАГ-7	Гранатовый амфиболит с-м/з	3.18	3.78. 3.61. 3.71. 3.70	3.26	530
19	МАГ-13	Метапироксенит с-м/з	3.24	4.27. 4.20. 3.85. 4.11	2.46	530
20	МАГ-12	Метанортозит, гранат- амфиболизированный	2.78	3.63. 3.75. 3.71. 3.70	2.34	540
21	МАГ-15	Амфиболит м/з сланцеватый,	3.25	3.71. 3.90. 3.70. 3.77	4.23	545
22	СОФ-23а	Гранитогнейс амфибол- микроклиновый с-м/з	2.68	4.74. 4.71. 4.60. 4.68	2.23	550
23	СОФ-23	Микроклин-кварцевый пегматит, графич.стр.	2.59	4.57. 4.76. 4.47. 4.60	4.53	570
24	СОФ-24	Метапироксенит м/з	3.19	3.65. 3.56. 3.72. 3.64	3.12	570
25	СОФ-26	Метаанортозит с-м/з, амфиболизированный	2.83	4.45. 4.52. 4.46. 4.48	1.20	570
26	МАГ-16	Метаанортозит с-м/з, амфиболизированный	2.84	4.20. 4.29. 4.34. 4.28	2.35	570

Table. Physical properties of rock samples and the height of their sampling points.

В нашем случае (рис. 2), на интервале т.т. 1-16 – пологая (нижняя) и крутая (наклонная) части профиля «правильная» обратная связь между высотой точки отбора образца Н и показателем анизотропии А отсутствует. Такое нарушение «правила» означает нарушение равновесия в поле напряжений в данном фрагменте породного массива. На интервале т.т. 14-16 (образцы пород с крутого склона), обратная связь между высотой Н и показателем А также нарушена (параметры Н и А синхронно растут), что предполагает «критическую» ситуацию – частичную нарушенность склоновых пород и их подготовку к разрушению. Далее, с выходом на плато – интервал т.т. 16-26 – «правило обратной связи» вновь начинает работать: по мере роста H, А – сокращается, т.е., здесь ситуация в поле напряжений уже вполне равновесная.

Современное обрамление Кандалакшского залива породными массивами с крутыми и высокими склонами создает угрозу обрушения крупных породных масс в залив. Подобное событие может вызвать волну цунами с разрушениями объектов народного хозяйства на побережье. Таким образом, приведённые результаты можно рассматривать как обоснование инженерно-геологических работ вдоль береговой линии Кандалакшского залива в недалеком будущем (их потребность - в условиях глобального потепления когда-нибудь возникнет). По-видимому, описанный способ оценки напряженного состояния пород горного склона можно использовать в регионах, где существуют проблемы контроля над склоновыми процессами.

Работа выполнена в рамках темы НИР ГИ КНЦ РАН: №0226-2019-0052.

- Балуев А.С., Журавлев В.А., Терехов Е.Н., Пржиялговский Е.С. Тектоника Белого моря и прилегающих территорий. (Объяснительная записка к «Тектонической карте Белого моря и прилегающих территорий» м-ба 1:1500000). Отв. ред. Леонов М.Г. / Труды Геологического института. Вып. 597. М. Изд-во: ГЕОС. 2012. 104 с. ISBN 978-5-89118-570-8.
- 2. Горяинов П.М., Давиденко И.В. Тектоно-кессонный эффект в массивах горных пород и рудных месторождений – важное явление геодинамики // ДАН СССР. 1979. Т. 247. № 5. С. 1212–1215. ISSN 0869-5652.
- Ильченко В.Л. О результатах изучения анизотропии упругих свойств горных пород из зоны Лучломпольского разлома (Печенгский район, Кольский полуостров) / /Физика Земли. 2009. № 3. С. 64–72. ISSN 0002-3337.
- 4. Ильченко В.Л. О вариациях плотности и анизотропии упругих свойств архейских пород в приповерхностном залегании (на примере Центрально-Кольского мегаблока, Балтийский щит) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2010. № 1. С. 73–79. ISSN 0869-7803.
- Митрофанов Ф.П., Балаганский В.В., Балашев Ю.А., Ганнибал Л.Ф., Докучаева В.С., Нерович Л.И., Радченко М.К., Рюнгенен Г.И. U-Pb возраст габбро-анортозитов Кольского полуострова // Докл. РАН. 1993. Т. 331. № 1. С. 95 – 98. ISSN 0869-5652.
- 6. Физические свойства минералов и горных пород при высоких термодинамических параметрах. Справочник / Под ред. д.ф.-м.н. Воларовича М.П. 2-е изд., перераб. и доп. М. Изд-во: «Недра». 1988. 256 с.

Два подхода к прогнозированию минералого-технологических свойств руды: *in situ* versus в режиме реального времени

Калашников А.О.¹, Коноплёва Н.Г.², Иванюк Г.Ю.^{1,2}

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, kalashnikov@geoksc.apatity.ru ² Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, n.konopleva@ksc.ru

Аннотация. Представлено два подхода к предсказанию минералого-технологических свойств руд месторождений, проведено их сравнение. Ядром обоих подходов является построение регрессионных моделей, связывающих химический состав и минералого-технологические свойства руд. Оба метода опробованы на рудах Ковдорского бадделеит-апатит-магнетитового месторождения (Мурманская область).

Ключевые слова: геометаллургическое моделирование, оптимизация переработки руды, умное горнорудное предприятие.

Two approaches to prediction of mineralogical and technological properties of ores: *in situ* versus real-time mode

Kalashnikov A.O.¹, Konopleva N.G.², Ivanyuk G.Yu.^{1, 2}

¹ Geological Institute KSC RAS, Apatity, kalashnikov@geoksc.apatity.ru ² Nanomaterials Research Centre KSC RAS, Apatity, n.konopleva@ksc.ru

Abstract. Two approaches to prediction of mineralogical and techological properties of ores are presented and compared. Development of set of regression models converting chemical composition to mineral and technological properties of ore is a core of the both approaches. Both methods were tested on the Kovdor baddeleyite-apatite-magnetite deposit, the Murmansk Region.

Key words: geometallurgical modelling, mineral processing optimization, intelligent mining.

Оптимизация технологии переработки комплексных руд и повышение качества и разнообразия производимых концентратов напрямую связаны с точностью прогнозирования свойств минерального вещества, поступающего на перерабатывающее предприятие, таких как: содержание рудных минералов и вредных минералов-примесей, их химический состав, средний размер зерен, взаимоотношения с другими минералами и т.п. В настоящее время параллельно развиваются два подхода к прогнозированию качества руды. Первый восходит к традиционному подсчету запасов месторождения – это моделирование распределения в пространстве (in situ) требуемых параметров, в чем-то аналогичное построению рудных тел по содержанию рудных компонентов (т.е. по химическому составу пород). Второй подход состоит в определении требуемых параметров непосредственно в транспортируемой рудной массе – во взорванном выемочном блоке, в кузове самосвала, в рудоприёмнике, т.е. в технологическом рудном потоке в режиме реального времени (Boogaart van den, Tolosana-Delgado, 2018; Lishchuk et al., 2020). Этот подход связан с бурным развитием вычислительной техники и аналитических методов с конца 20-го века, поскольку основан на вычислении нужных параметров по косвенным данным, например, по результатам экспрессного рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) пород. Нашим коллективом развиваются оба подхода. В таблице 1 сравниваются общие схемы реализации этих двух подходов.

Как видно, оба подхода методологически аналогичны. Ядром обоих подходов является п. 3 – создание набора регрессионных моделей, связывающих химический состав пород (результаты разведочного опробования) и минералого-технологические параметры, требуемые технологией обогащения. Главное отличие подходов заключается в различии объемов руды, для которых вычисляются технологические параметры: в первом – для блоков блочной модели месторождения, во втором – для транспортируемых в текущий момент «элементарных объемов» руды. Построение регрессионной модели с приемлемой точностью и оптимальным набором независимых признаков – это самостоятельная исследовательская задача для каждого рудного объекта. По нашим предварительным данным, такая задача может быть решена для большинства эндогенных месторождений (Коноплева и др., 2013; Калашников, Иванюк, 2019а; Коноплёва, Калашников, Иванюк, 2019), поскольку для них характерна высокая взаимосвязанность всех структурно-вещественных параметров (Горяинов, Иванюк, 2001; Иванюк и др., 2009). Тем не менее, возможно, что не для каждого объекта решение существует.

Таблица 1. Сравнение схем реализации двух подходов к прогнозированию минералоготехнологических свойств руды: in situ и «в режиме реального времени».

Table 1. A compar	rison of flowshee	t of the two appr	roaches to pred	liction of mi	neralogical
and te	chnological prop	perties of ores: in	n situ and real-t	ime mode.	0

N₂	In situ	Режим реального времени
1	Разведочное опробование, определе- ние химического состава пород	То же
2	Эталонное опробование с прецизи- онным определением минералого- технологических свойств пород	То же
3	Создание набора регрессионных моде- лей, связывающих (1) и (2)	То же
4	Применение модели (3) к точкам опро- бования (1)	_
5	Интерполяция (4) в блочную модель месторождения	_
6	Задание граничных минералого- технологических параметров в соот- ветствии с требованиями технологии обогащения	То же
7	Определение технологических типов руд в блочной модели (5) по гранич- ным параметрам (6)	Определение технологического типа руд по регрессионной модели (3) в ре- жиме реального времени в элементар- ном объеме руды (например, в кузове самосвала)
8	Визуализация в виде 3D модели техно- логических типов руд	Автоматическая выдача решения о технологическом пути элементарного объема руды (7) администратору руд- ного потока

Пример реализации первого подхода – построение минералого-технологической (геометаллургической) модели Ковдорского бадделеит-апатит-магнетитового месторождения (все технологические ограничения условны) – показан на рисунке 1. В рамках второго подхода нами разработана принципиальная схема реализации процесса, а также создан набор регрессионных моделей для прогнозирования минералого-технологических свойств руды на примере Ковдорского месторождения (Калашников, Иванюк, 2019 а).

Эти два подхода не являются взаимоисключающими, и, по-видимому, наилучший результат будет достигаться при их совместном использовании. Предсказание свойств руды in situ позволяет оптимизировать разработку месторождения на стадии планирования на временных интервалах месяц-год и более. Выдача рекомендаций о технологическом пути руды в режиме реального времени направлена на краткосрочное планирование и повышение точности оперативного управления рудопотоком. В целом, оба этих подхода вписываются в концепцию интеллектуального горнорудного предприятия (Li, Zhan, 2018) и могут стать точкой интеграции геолого-минералогического знания, горнообогатительной технологии и экономического анализа в рамках работы горнорудного предприятия.

Исследования проводились в рамках научной темы ГИ КНЦ РАН 0226-2019-0051, а также были частично поддержаны Российским Научным Фондом, грант 16-17-10173.



Рис. 1. Прогнозирование минералого-технологических свойств руды in situ Ковдорского бадделеит-апатитмагнетитового месторождения: условная блок-схема переработки руды (слева) и геометаллуригческая модель (справа) (по (Иванюк и др., 2017; Калашников, Иванюк, 2019 б)).

Fig. 1. Prediction of mineralogical and technological properties in situ of ores of the Kovdor baddeleyite-apatitemagnetite deposit: a conditional mineral processing flowchart (left) and geometallurgical model (right) (after (Ivanyuk et al., 2017; Kalashnikov, Ivanyuk, 2019 b]).

- 1. Li J.-guo, Zhan K. Intelligent Mining Technology for an Underground Metal Mine Based on Unmanned Equipment // Engineering. 2018. T. 4. № 3. C. 381–391.
- Boogaart K.G. van den, Tolosana-Delgado R. Predictive Geometallurgy: An Interdisciplinary Key Challenge for Mathematical Geosciences // Handbook of Mathematical Geosciences. Cham: Springer International Publishing. 2018. C. 673–686.
- 3. Lishchuk V. и др. Towards integrated geometallurgical approach: Critical review of current practices and future trends // Miner. Eng. 2020. T. 145. C. 106072.
- 4. Горяинов П.М., Иванюк Г.Ю. Самоорганизация минеральных систем. Москва. Изд-во: ГЕОС. 2001. 312 с.
- 5. Иванюк Г.Ю. и др. Самоорганизация рудных комплексов. Синергетические принципы прогнозирования и поисков месторождений полезных ископаемых. Москва: ГЕОКАРТ–ГЕОС. 2009. 392 с.
- Иванюк Г.Ю. и др. Трёхмерное минералогическое картирование Ковдорского фоскорит-карбонатитового комплекса // Юбилейный съезд Российского минералогического общества «200 лет РМО». Санкт-Петербург: РМО. 2017. С. 384–386.
- 7. Калашников А.О., Иванюк Г.Ю. Предсказание состава рудных минералов по химическому составу руды с помощью искусственных нейронных сетей (на примере Ковдорского бадделеит-апатитмагнетитового месторождения, Мурманская область) // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2019 а. Т. S37. № 11. С. 485–492.
- Калашников А.О., Иванюк Г.Ю. Поливариантное 3D геометаллургическое моделирование многокомпонентных месторождений: место встречи геолога, обогатителя и экономиста // Цифровые технологии в горном деле. Апатиты: Горный институт Кольского НЦ РАН. 2019 b.
- 9. Коноплева Н.Г., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Яковенчук В.Н., Михайлова Ю.А. Типоморфизм фторапатита в Хибинском щелочном массиве (Кольский полуостров) // ЗРМО. 2013. № 3. С. 65–83.
- Коноплёва Н.Г., Калашников А.О., Иванюк Г.Ю. Возможность расчёта содержания попутных компонентов в минералах хибинских апатито-нефелиновых руд по данным рядового опробования // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. Т. 16. С. 283–287.

Новые материалы для гетеро- и фотокатализа на основе синтетических титаносиликатных аналогов минералов Хибин

Калашникова Г.О.¹, Тимофеева М.Н.², Селиванова Е.А.¹, Самбуров Г.О.¹, Киселев Ю.Г.¹, Щукина Е.С.¹, Пахомовский Я.А.¹

¹ ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, g.kalashnikova@ksc.ru ² Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, timofeeva@catalysis.ru

Аннотация. Рассмотрена перспектива применения синтетических титаносиликатов в качестве материала для областей фото- и гетерокатализа. Изучена фотокаталитическая активность аналогов минералов линтисита, иванюкита, зорита, коробицынита, ситинакита по отношению к раствору ферроина в видимой части света при $\lambda = 546$ нм. Определено, что наибольшей степенью разрушения органического индикатора обладает смесь IONSIVE-IE+ETS-4+SIV (68.72 %), а также синтетический аналог иванюкита SIV (42.63 %) и коробицынита SKR (31.48 %). Показано, что на основе титаносиликата АМ-4 можно получить перспективный, редкий, осно́вный гетерогенный катализатор для органического синтеза при его обработке раствором кислоты и перехода кристаллической структуры в соединение SL3.

Ключевые слова: титаносиликат, синтетический аналог, минерал, AM-4, SIV, ETS-4, SKR, IONSIVE-IE, анатаз, катализатор, фотокатализ, гетерогенный катализ.

New materials for heterogeneous catalysis and photocatalysis based on synthetic titanosilicate analogues of the Khibiny Mountain minerals

Kalashnikova G.O.¹, Timofeeva M.N.², Selivanova E.A.¹, Samburov G.O.¹, Kiselev Yu. G.¹, Shchukina E.S.¹, Pakhomovsky Ya.A.¹

¹Kola Science Centre RAS, Apatity, g.kalashnikova@ksc.ru

²Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, timofeeva@catalysis.ru

Abstract. The prospect of using synthetic titanosilicate as a material for the area of photo and heterogeneous catalysis was indicated. Photocatalytic activity of analogues of natural minerals lintisite, ivanyukite, zorite, korobitsynite, sitinakite was investigated towards the solution of ferroin in the visible part of light with $\lambda = 546$ nm. It was determined that the highest degree of destruction of the organic indicator had a mixture of IONSIVE-IE, ETS-4 and SIV (68.72 %), as well as a synthetic analogues of ivanyukite SIV (42.63 %) and korobitsynite SKR (31.48 %). It was shown that it is possible to obtain a promising, rare, heterogeneous catalyst for organic synthesis on the basis of titanosilicate AM-4 after its treatment by an acid solution and the transformation of the AM-4 crystal structure to the SL3 compound.

Key words: titanosilicate, synthetic analog, mineral, AM-4, SIV, ETS-4, SKR, IONSIVE-IE, anatase, catalyst, photocatalysis, heterogeneous catalysis.

Введение

В природе существуют десятки титаносиликатов — соединений титана и кремния — с разнообразными нанопористыми структурами и уникальными химическими и физическими свойствами. Такие титаносиликатные минералы как зорит, натисит, иванюкит, линтисит и многие другие чрезвычайно редки и встречаются, как правило, в природе только в виде микроскопических количествах. Однако уникальные свойства этих минералов могут быть воспроизведены в их искусственных копиях - аналогах. Над способами их получения из нестандартных для химической лаборатории исходных компонентов много лет трудятся сотрудники Кольского научного центра РАН (Николаев и др., 2017). Для синтеза аналогов перечисленных минералов в КНЦ РАН используют вторичные технические продукты на основе титансодержащего концентрата.

Синтетические титаносиликаты уже широко используются в промышленности как молекулярные сита для разделения газов и очистки растворов от вредных для экологии примесей. Двумя наиболее яркими примерами таких материалов, которые уверенно заняли свое место на мировом рынке, являются: ETS-4 (синтетический аналог зорита) (Киznicki, 1989) и сорбенты промышленной линейки IONSIVE-IE (синтетический аналог ситинакита) копании UOP LLC, A Honeywell Company, применяемые главным образом для сорбции из жидких радиоактивных отходов изотопов цезия и стронция. Так, IONSIVE-IE был протестирован компанией UOP на примере отходов, накапливаемых в ядерном могильнике «Саванна-Ривер» (США) (UOP LLC, 2020), и местах крупных аварий: АЭС Фукусима Дайичи (Япония) (IAEA Library, 2015), АЭС Три-Майл-Айленд (США) (UOP LLC, 2020).

Кроме сорбционных свойств особого внимания заслуживают каталитические свойства цеолитоподобных материалов, включая фотокатализ. Фотокаталитические процессы в последние годы находят все более широкое промышленное применение для разложения вредных органических соединений, преобразования солнечной энергии в химическую и электрическую, создания сенсоров и устройств нанофотоники, ускорения процессов органического синтеза и других целей. При этом, наиболее распространённым гетерогенным фотокатализатором является анатаз, что связано с его высокой фотокаталитической активностью, высокой химической стабильностью, низкой стоимостью и отсутствием токсичности (Rempel et al., 2015). Однако фотокатализ с использованием анатаза имеет ряд существенных недостатков. Так, ширина запрещенной зоны в анатазе составляет 3.0-3.2 эВ, а поглощение света лежит в УФ-области спектра, поэтому эффективность работы фотокатализаторов на его основе характеризуется малой чувствительностью к видимому свету и составляет менее 10 %. Также наблюдается недостаточно высокий квантовый выход фотопревращения, неудовлетворительная скорость фотокаталитических реакций (Воронова, 2009), низкая удельная поверхность, а также малая адсорбционная способность TiO₂. Ввиду данных причин поиск новых перспективных соединений, способных работать в видимой области света является актуальной задачей современного материаловедения.

Исследование фотокаталитических свойств титаносиликатов

Поскольку большинство исследований посвящено изучению фотокаталитических процессов с участием коммерческого катализатора TiO₂ Degussa P25 (Германия), активность которого часто принимается за эталонную, было решено провести поисковые исследования свойств синтезированных авторами титаносиликатов и установить их пригодность для целей фотокаталитической химии в сравнении с Degussa P25.

Для исследования были выбраны и синтезированы следующие титаносиликты: AM-4 (аналог линтисита), SL3 (синтетический аналог декатионизированной формы линтисита), SL3:Ag, SL3:Cs, ETS-4 (аналог зорита), SKR (синтетический аналог коробицынита), IONSIVE-IE (аналог ситинакита) с примесью SIV (аналога иванюкита), SIV, рутил с небольшой примесью ETS-4 и TiO₂ марки Degussa P25 (70-85 % анатаза и 15-30 % рутила). Эксперименты по фотокаталитической активности проводились по описанной в работе (Седнева и др., 2007) методике обесцвечивания ферроина, хорошо зарекомендовавшей себя при оценке фотокаталитических свойств TiO₂ и ETS-10. Фотокаталитическую активность (ФКА) указанных титаносиликатов определяли в видимой части света при $\lambda = 546$ нм с использованием ярко-красного раствора ферроина. Для этого суспензию, содержащую 0.01 или 0.2 г испытуемого вещества и 15 мл ферроина с концентрацией о-фенантролина 190 мг/л, выдерживали во встряхиваемых стеклянных пробирках при дневном освещении в течение 3 часов. После чего осадок удаляли центрифугированием и трёхкратно измеряли в центрифугатах остаточную концентрацию о-фенантролина (интенсивность окраски) спектрофотометрически по интенсивности максимума поглощения при $\lambda = 546$ нм. Эффективность разрушения индикатора *E* (%), как меру ФКА, рассчитывали по уравнению:

$$E = [(C_0 - C)/C_0] \cdot 100\%,$$

где C_0 и C – начальное и остаточное содержание о-фенантролина в растворе.

Эксперименты показали (табл. 1), что наибольшей фотокаталитической активностью обладает смесь IONSIVE-IE, ETS-4 и SIV, а также монофазные SIV, AM-4 и ETS-4. Активность остальных образцов подобна активности образца сравнения – анатазу фирмы «Degussa». По предварительным предположениям этот результат, в первую очередь, обусловлен микропористым строением кристаллической структуры титаносиликатов по сравнению с компактной структурой TiO₂ (рис. 1), а также более развитой поверхностью их агрегатов. Так удельная площадь поверхности анатаза – 55 м²/г (Воронова, 2009), SL3 – 48.22 м²/г; AM-4 – 57.93 м²/г; SIV–156.92 м²/г.

Таблица 1. Эффективность разрушения ферроина (Е, %) титаносиликатами, TiO₂ и образцом сравнения Degussa P25.

Образец	Навеска, г	E, %
Degussa P25	0.01	5.79
Degussa P25	0.2	4.74
ТіО (рутил)	0.01	6.32
ПО ₂ (рутил)	0.2	5.79
ETS A	0.01	8.95
E15-4	0.2	18.95
AM-4	0.01	12.11
SKR	0.2	31.48
IONSIVE+ETS 4+SIV	0.01	15.79
101051715115-41517	0.2	68.72
SIV	0.01	11.05
51 V	0.2	42.63
SL3	0.01	5.26
SL3:Ag	0.01	5.26
SL3:CsNa	0.01	5.79

Table 1. Efficiency of ferroin destruction (E, %) with titanosilicates, TiO₂ and comparison sample Degussa P25.

Титаносиликат АМ-4 для гетерогенного катализа

Не проявивший хороших показателей по фотокаталитической активности титаносиликат AM-4 и его протонированная форма SL3, при продолжении исследований их свойств совместно с институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, оказался интересным гетерогенным катализатором для реакций синтеза 1.5-бензодиазепина, который используется для производства противосудорожных, анальгетических, седативных, антидепрессивных и снотворных средств (Курченко и др., 2018), а также синтеза 1-метанола-2-пропанола из окиси пропилена и метанола (производство моющих систем, растворителей лаков и красок, гидравлических жидкостей) (Timofeeva et al., 2020).



Рис. 1. Схема зависимости фотоактивности от пористости кристаллического каркаса. Синие октаэдры – ${\rm TiO}_6,$ жёлтые тетраэдры – ${\rm SiO}_4.$

Fig.1. The dependence of photoactivity on the porosity of the crystal framework. Blue octahedra – TiO_6 , yellow tetrahedra – SiO_4 .

В качестве гетерогенных катализаторов в органическом синтезе в настоящее время в основном применяются материалы с цеолитоподобной структурой (Timofeeva et al., 2017) и глины (González et al., 2017). Осно́вные твердые катализаторы достаточно редки, и для исследователей важно расширить ряд простых в использовании и доступных для промышленности вариантов. Исследовательская работа, проведенная совместно с институтом катализа, показала, что для данных целей потенциал применения AM-4 в качестве катализатора может быть расширен за счет его «кислотной» модификации SL3.

Кристаллическая структура AM-4 состоит из двумерных титаносиликатных наноблоков Ti₂Si₄O₁₀(OH)₄, объединенных в единый каркас сшивающими катионами натрия, с образованием широких каналов, занятых внекаркасными катионами натрия и молекулами воды. Кислотная активация данного материала приводит к изменению природы активных центров, что позволяет управлять его каталитическими свойствами. Обработка AM-4 азотной кислотой разной концентрации изменяет свойства его активных центров на более осно́вные, и одновременно повышает поверхностную кислотность материала (табл. 2).

Модифицирование АМ-4 проводили азотной кислотой с концентрацией 0.0625, 0.125 и 0.25 моль/л в течение 30 мин при комнатной температуре. Результаты обработки представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость свойств поверхности и силы основных центров от кислотной обработки АМ-4.

Образец	Na/Si (моль/моль)	$S_{_{ m E} ext{3}T}(M^2/\Gamma)$	$V_{\Sigma} (c M^{3}/\Gamma)$	РА ^а (кДж/моль)
AM-4	1.28	20.1	0.07	1 019
AM-4 + 0.06M HNO ₃	0.31	26.7	0.08	_
AM-4 + 0.13M HNO ₃	0.16	28.7	0.09	_
AM-4 + 0.25M HNO ₃	0.02	30.2	0.1	797

Table 2. Surface properties of the initial and modified with HNO₃ AM-4.

^аРА – сила осно́вных центров в единицах протонного сродства.

Отмечено, что увеличение концентрации кислоты приводит к росту удельной поверхности и пористости системы. Баланс этих двух свойств катализатора важен для многих органических реакций, поскольку позволяет регулировать скорость реакции и выход продукта.

Для синтеза 1.5-бензодиазепина использовали 1.2-фенилендиамин (99.0 %, Sigma-Aldrich), ацетон (Sigma-Aldrich), метанол (Acros Organics).

Максимальный выход 1.5-бензодиазепина при использовании в качестве катализатора обработанный 0.25 М HNO₃ кислотой титаносиликат АМ-4 составил 75.1 % при 50□. Кроме того 0.25 М АМ-4 хорошо подходит для использования его в циклических испытаниях. Образец может быть применен как минимум в трех циклах без изменения своих каталитических свойств.

Выводы

Титаносиликаты, безусловно, являются перспективными материалами для фотокаталитического разложения органических соединений. Поэтому изучение свойств наиболее фотоактивных образцов (IONSIVE-IE, SIV, ETS-4, SKR) целесообразно продолжить. Поскольку, в отличие от анатаза, они способны работать в видимой области спектра, что открывает возможности для получения строительных материалов и покрытий, препятствующих отложению органических загрязнений на их поверхности.

Титаносиликат AM-4 и его декатионизироаванная форма SL3 являются перспективными гетерогенными катализаторами органического синтеза ряда соединений современной медицины. Кроме того, их можно использовать многократно, что может повлиять на стоимость конечного продукта органического синтеза (лекарственного препарата).

Исследования проводились в рамках государственного задания института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710082-8), государственного задания по теме НИР Центра наноматериа-

ловедения ФИЦ КНЦ РАН (НИОКТР АААА-А17-117020110035-5) при финансовой поддержке исследования исходных компонентов для синтеза грантом PhosAgro/UNESCO/IUPAC по программе «Зеленая химия для жизни» 2019, синтеза исходных образцов грантом РФФИ (18-29-12039).

- 1. González B., Trujillano R., Vicente M.A., et al. Two synthesis approaches of Fe-containing intercalated montmorillonites: Differences as acid catalysts for the synthesis of 1.5-benzodeazepine from 1.2-phenylenediamine and acetone // Appl. Clay Sci. 2017. № 146. P. 388–396.
- 2. IAEA Library Cataloguing in Publication Data. The Fukushima Daiichi Accident. Report by the Director General. Vienna: International Atomoc Agency. 2015. 209 p.
- 3. Kuznicki S.M. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. U.S. Patent N°. 4853202. 1989.
- 4. Rempel A.A., Kozlova E.A., Gorbunova T.I., et al. Synthesis and solarlight catalytic properties of titaniacadmiumsulfidehybrid nanostructures // Catalysis Communications. 2015. V. 68. P. 61–66.
- Timofeeva M.N., Kalashnikova G.O., Shefer K.I., et al. Effect of the acid activation on a layered titanosilicate AM-4: The fine-tuning of structural and physicochemical properties // Applied Clay Science. V. 186. 1 March. 2020. 105445. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105445.
- Timofeeva M.N., Prikhod'ko S.A., Makarova K.O., et al. Iron-containing materials as catalysts for synthesis of 1.5-benzodiazepine from 1.2-phenylenediamine and acetone // React. Kinet., Mech. Catal. 2017. № 121. P. 689–699.
- UOP LLC, A Honeywell Company. Efficient treatment of liquid nuclear wastes // UOP Adsorbent Solution Brochure. 2020. 4 p.
- Воронова Г.А. Перспективы применения электровзрывного порошка диоксида титана в фотокатализе // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314. № 3. С. 41–45.
- 9. Курченко Ю.В., Калашникова Г.О., Шефер К.И. и др. Синтез 1.5-бензодиазепина из о-фенилендиамина и ацетона в присутствии титаносиликата АМ-4, модифицированного HNO₃ // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2018. № 12. С. 6-15. DOI: 10.17223/24135542/12/1.
- 10. Николаев А.И., Кривовичев С.В. Природные минералы и их синтетические аналоги как прототипы функциональных материалов: опыт работы Центра наноматериаловедения Кольского научного центра РАН // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 8. С. 7–20. DOI: 10.17223/24135542/8/1.

Первая находка горчичного золота в золоторудных месторождениях Фенноскандинавского щита

Калинин А.А., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А.

Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, kalinin@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Горчичное золото на Оленинском месторождении развивается в зоне гипергенного преобразования руды за счет золотистого серебра (кюстелита) с примесью сурьмы. Нередко зерна горчичного золота имеют блочное строение, обусловленное изменением ориентировки и размера пор в матрице благородных металлов. Для горчичного золота характерна зональность, связанная с частичным выносом и соответствуюцим повышением содержания золота в матрице, а также с неравномерным распределением вещества, выполняющего поры. Микропоры в изученном горчичном золоте выполнены оксидами железа, соединениями сурьмы, таллия, хлоридами, бромидами и сульфидами серебра. Горчичное золото с хлоридами и бромидами в его составе ранее в мировой литературе не описано.

Ключевые слова: Горчичное золото, пояс Колмозеро-Воронья, Оленинское месторождение золота, кюстелит.

The first finding of mustard gold in gold deposits of the Fennoscandian Shield

Kalinin A.A., Savchenko Ye.E., Selivanova E.A.

Geological Institute of the KSC RAS, Apatity, kalinin@geoksc.apatity.ru

Abstract. Mustard gold in the Oleninskoe deposit forms in the zone of hypergenesis, it replaces küstelite with impurities of Sb. The mosaic structure of the mustard gold grains is due to different orientations and sizes of pores in the matrix of noble metals. Zonation in the mustard gold grains is connected with mobilization and partial removal of silver from küstelite, corresponding enrichment of the residual matter in gold, and also with the change in the composition of the substance filling the pores. Micropores in the mustard gold are filled with iron, antimony or thallium oxides, silver chlorides, bromides, and sulfides. Mustard gold with chlorides and bromides was not described earlier.

Keywords: Fennoscandian Shield; mustard gold; Kolmozero-Voronya belt; Oleninskoe deposit; küstelite.

Введение

Горчичное золото формируется в зоне гипергенеза золоторудных месторождений при окислении и разложении содержащих золото минералов – теллуридов, антимонидов и интерметаллидов (Некрасов, 1991, Гамянин и др., 1987, Литвиненко Шилина, 2017 и др.). Оно представляет собой ажурную тончайшую решетку из частиц (глобул) золота с порами исключительно мелкого размера (нередко менее 1 мкм), заполненными чаще всего кислородными соединениями Fe, Te, Pb, Cu, Au, Ag, Sb, Hg. То есть горчичное золото – это многофазное гетерогенное минеральное образование. Свое название это образование получило благодаря цвету, варьирующему от желто-коричневого до кирпично-красного, который обусловлен заполняющими ячейки гидроксидами железа, а также за землистую, рыхлую текстуру.

Поскольку размер глобул золота и пор составляет доли микрона, то микрозондовый анализ горчичного золота дает результат, усредняющий данные по каркасу из благородных металлов и по материалу, выполняющему поры. В составе горчичного золота устанавливаются золото, серебро, железо и другие металлы, а также кислород и, нередко, теллур и сера. Корректно разбраковать полученные данные по минеральным фазам часто невозможно, и по этой причине при анализе состава горчичного золота более важен качественный состав материала. Кроме того, для результатов анализа горчичного золота характерен дефицит суммы, обусловленный не только наличием кислородсодержащих фаз, но и пористостью анализируемого материала.

Выделения горчичного золота, как правило, ассоциируют с самородным золотом – горчичное золото нарастает на поверхность золотин, образует вростки в них, при этом само может обра-

стать поздним высокопробным золотом. Реже отмечаются самостоятельные зерна горчичного золота (Некрасов, 1991).

Наиболее широко горчичное золото распространено в окисленных рудах золото-сурьмяных и золото-теллуридных месторождений (Некрасов, 1991), где оно встречается преимущественно в «кварцевой сыпучке» зоны окисления и вторичного сульфидного обогащения и в «железных шляпах» этих месторождений.

Как уже сказано выше, горчичное золото образуется при разложении теллуридов и антимонидов золота. Возможность развития горчичного золота при разложении калаверита подтверждена экспериментально (Zhao et al., 2009, Okrugin et al., 2014). Может формироваться горчичное золото и за счет богатых серебром сплавов золота и серебра с примесью сурьмы (Некрасов, 1991), но описано такое явление только в одном случае в золото-сурьмяных месторождениях Якутии (Гамянин и др., 1987).

Горчичное золото известно на месторождениях Дальнего Востока России, таких как Агинское, Озерновское, Асачинское, Гачинское на Камчатке (Кудаева, Андреева, 2014, Tolstykh et al., 2019), в Нижне-Мякитском рудно-россыпном поле в Магаданской области (Литвиненко Шилина, 2017), в Куранахском рудном поле (Кудаева, Андреева, 2014) и на месторождениях Сарылахское и Сентачанское (Амузинский и др., 2001) в Якутии. За рубежом горчичное золото описано на месторождениях Донгрин (Petersen et al., 2009) и Сандаованци (Zhao, Pring, 2019) в Китае, на месторождении Криван в Высоких Татрах в Словакии (Makovitsky et al., 2007), на золото-сурьмяном месторождении Харма в Боливии (Dill et al., 1995). В некоторых случаях на горчичное золото приходится до 50% баланса золота (Petersen et al., 2009). Отметим, что перечисленные рудные объекты располагаются в мезозой – кайнозойских металлогенических зонах, где в вулканитах присутствуют эпитермальные месторождения золото-теллуридной и золото-сурьмяной формаций.

Горчичное золото Оленинского месторождения

Оленинское месторождение золота в зеленокаменном поясе Колмозеро-Воронья представляет собой рудный объект, нетипичный по своим минералого-геохимическим характеристикам для докембрийских зеленокаменных поясов. Здесь широко распространены соединения сурьмы, в том числе с серебром и золотом, минералы ряда золото-серебро богаты серебром (три из четырех генераций представлены золотистым серебром – кюстелитом) (Калинин и др., 2017). Попытки отыскать аналоги Оленинского месторождения в докембрийских комплексах мира не увенчались успехом.

Горчичное золото (термин используется ниже для различных вариантов соотношения золота и серебра в минерале, чаще всего состав сплава золота и серебра соответствует электруму) установлено в пробах, отобранных с полотна канавы, вскрывающей основное рудное тело месторождения и из ледниковых образований в борту канавы. Развивается горчичное золото за счет золотистого серебра (кюстелита), содержащего примесь сурьмы 1-3 масс. %. Гипергенное происхождение горчичного золота на месторождении не вызывает особых сомнений (Kalinin et al., 2019)

Как известно, в приповерхностных низкотемпературных условиях серебро более подвижный металл, чем золото, и может быть мобилизован из золото-серебряных сплавов в кислотных условиях в виде комплексных соединений с Cl⁻ или Br⁻ (Пальянова, Колонин, 2007, Пальянова, 2008). По всей вероятности, именно такой процесс реализуется и при формировании горчичного золота на Оленинском месторождении. В исходных зернах кюстелита отношение Au/Ag составляет ~1/3. При выносе серебра и остаточном обогащении золотом образуется тончайшая решетка самородного золота с отношением Au/Ag > 1 с микропорами, заполненными различным материалом.

В зависимости от материала, заполняющего поры (оценка состава минералов выполнена на энергодисперсионном спектрометре Bruker XFlash-5010, установленном на сканирующем микроскопе Leo-1450 методом бесстандартного анализа при помощи программного обеспечения QUANTAX 200), выделены следующие разновидности горчичного золота:

– с кислородными соединениями железа, сурьмы (а также в отдельных случаях таллия, свинца) (рис. 1, А–С);



Рис. 1. Горчичное золото в рудах Оленинского месторождения.

Слева – фотографии аншлифов в отраженном свете, справа – изображения в обратно-рассеянных электронах. MG – горчичное золото, Kü – кюстелит, Gal – галенит, Fr – фрейбергит.

A–C – горчичное золото с кислородными соединениями железа и сурьмы (качественно определены Fe, Sb, Au, Ag, O, в малых количествах присутствуют также Si и Al); D – горчичное золото, представляющее собой смесь электрума и золотосодержащего акантита; E–F – кюстелит с каймой горчичного золота (состав в масс. %: Au 51.0, Ag 41.9, Br 5.2, S 0.8, Sb 0.5, Fe 0.2, Cl 0.2, As 0.2) с бромаргиритом; G–H – горчичное золото (состав в масс. %: Au 33.1, Ag 52.8, Cl 12.8 Br 0.8, S 0.5) с хлораргиритом, с каймой ютенбогардтита (?) (серо-голубой) и хлораргирита (темно-серый).

Fig. 1. Mustard gold in the ores of the Oleninskoe deposit. On the left – photos of polished sections in the reflected light, on the right – back scattered electron images. MG – mustard gold, K – kstelite, Gal – galena, Fr – freibergite. A–C – mustard gold with oxides of Fe and Sb (Fe, Sb, Au, Ag, O, and some Al and Si were defined qualitatively); D – mustard gold, an aggregate of electrum and gold-bearing acanthite; E–F – küstelite with a rim of mustard gold with bromargyrite (mustard gold composition in wt. %: Au 51.0, Ag 41.9, Br 5.2, S 0.8, Sb 0.5, Fe 0.2, Cl 0.2, As 0.2); G–H – mustard gold with chlorargyrite (mustard gold composition in wt.%: Au 33.1, Ag 52.8, Cl 12.8 Br 0.8, S 0.5), with a rim of yutenbogaardtite (?) (gray-blue) and chlorargyrite (dark gray).

- с сульфидами серебра (рис. 1, D);

- с хлоридами и бромидами серебра (рис. 1, E-H).

Горчичное золото с хлоридами и бромидами серебра, заполняющими поры, ранее в мировой литературе не описывалось. В зоне окисления Оленинского месторождения можно наблюдать постепенное замещение кюстелита горчичным золотом с формированием зональных зерен. Серебро, мобилизованное из кюстелита, заполняет поры в горчичном золоте в виде хлораргирита и бромаргирита, частично оно выносится и отлагается во внешних частях зерен горчичного золота в форме сульфидов и хлоридов. Формирующаяся зональность может быть сложной, более сильно измененными могут оказаться как внешние, так и внутренние зоны зерен. Наличие в составе горчичного золота двух фаз (сплава золота и серебра и хлораргирита) подтверждено рентгеновским анализом этих образований.

Зерна горчичного золота с порами, выполненными кислородными соединениями железа и сурьмы, нередко имеют блочное строение. Отдельные блоки отличаются ориентацией и размерами пор. Такое строение может быть связано с неоднородностью исходных зерен кюстелита. Известно, что для обогащенных серебром фаз ряда Au–Ag нередко свойственно неоднородное, часто блочное внутреннее строение, в отличие от гомогенного золота средней и высокой пробности (Сахарова и др., 1982).

Заключение

Горчичное золото – относительно редкое минеральное образование, изученное в эпитермальных месторождения золота золото-теллуридной и золото-сурьмяной формаций в мезозойскокайнозойских вулканических поясах. В докембрийских месторождениях горчичное золото ранее описано не было, и выявлено нами впервые в составе руд месторождения Оленинского в северозападной части зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья. Впрочем, есть определенная вероятность, что горчичное золото присутствует в составе минерализации и некоторых докембрийских золото-теллуридных месторождений. В частности, при описании минерального состава руд метаморфизованного эпитермального месторождения Кутемаярви в южной части Финляндии упоминаются симплектитовые срастания самородного золота с теллуридами (Eilu, 2013), эти срастания также могут оказаться горчичным золотом.

Изученное горчичное золото месторождения Оленинское относится к его редкой разновидности, развивающейся не по теллуридам либо антимонидам золота, а по обогащенным серебром разностям интерметаллических соединений золота и серебра.

Работа выполнена в рамках темы НИР 0226-2019-0053.

- 1. Амузинский В.А., Анисимова Г.С., Жданов Ю.Я., Иванов Г.С., Кокшарский М.Г., Недосекин Ю.Д., Полянский П.М. Сарылахское и Сентачанское золото-сурьмяные месторождения: геология, минералогия, геохимия. М. Изд-во: МАИК «Наука/Интерпериодика». 2001. 218 с.
- 2. Гамянин Г.Н., Жданов Ю.Я., Некрасов И.Я., Леснова Н.В. «Горчичное» золото из золото-сурьмяных руд Восточной Якутии // Новые данные о минералах. 1987. № 34. С. 13–20.
- 3. Калинин А.А., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А. Минералы благородных металлов в Оленинском рудопроявлении золота, пояс Колмозеро-Воронья (Кольский полуостров) // Записки РМО. 2017. №1. С. 43–58.
- Кудаева Ш.С., Андреева Е.Д. Горчичное золото: характеристики, виды и химический состав / Материалы XIII Региональной молодежной научной конференции «Природная среда Камчатки». 15 апреля 2014 г., Петропавловск-Камчатский: Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. 2014. С. 17–30.
- 5. Литвиненко И.С., Шилина Л.А. Гипергенные новообразования золота из россыпных месторождений Нижне-Мякитского рудно-россыпного поля, северо-восток России // Руды и металлы. 2017. № 1. С.17–30.
- 6. Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений // М. Изд-во: Наука. 1991. 302 с.
- 7. Пальянова Г.А., Колонин Г.Р. Геохимическая подвижность Au и Ag в условиях гидротермального переноса и отложения (термодинамическое моделирование) // Геохимия. 2007. № 8. С. 814–828.

- Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования. Новосибирск. Изд-во: СО РАН. 2008. 221 с.
- 9. Сахарова М.С., Горшков А.И., Ряховская С.К, Трубкин Н.В. Новые данные об изоморфной смесимости золота и серебра в самородном золоте и его синтетических аналогах // ДАН СССР. 1982. Т. 264. № 2. С. 457–460.
- 10. Dill H.G., Weiser T., Benhardt I.R., Kilibarda, R. The composite gold—antimony vein deposit at Kharma (Bolivia). Econ. Geol. 1995. V. 90. P. 51–66.
- Eilu, P. Gold mineralisation in southwestern Finland. Geological Survey of Finland, Special Paper 52. 2012. P. 11–22.
- 12. Kalinin A.A., Savchenko Y. E., Selivanova E.A. Mustard Gold in the Oleninskoe Gold Deposit, Kolmozero– Voronya Greenstone Belt, Kola Peninsula, Russia // Minerals. 2019. 9. 786. doi:10.3390/min9120786.
- 13. Makovicky E., Chovan, M.; Bakos, F. The stibian mustard gold from the Krivá `n Au deposit, Tatry Mts., Slovak Republic. N. Jahrb. Miner. Abh. 2007. 184. P. 207–215.
- Okrugin V.M., Skilskaya E., Etschmann B., Pring A., Li K., Zhao J., Griths G., Lumpkin G.R., Triani G., Brugger J. Microporous gold: Comparison of textures from nature and experiments. Am. Mineral. 2014. 99. P. 1171–1174. DOI: 10.2138/am.2014.4792.
- 15. Petersen S.B.. Makovicky E., Juiling L., Rose-Hansen J. Mustard gold from the Dongping Au–Te deposit, Hebei province, People's Republic of China. N. Jb. Miner. Mh. 1999. No. 8. P. 337–357.
- 16. Tolstykh, N.D., Palyanova, G.A., Bobrova O.V., Sidorov E.G. Mustard gold of the Gaching Ore Deposit (Maletoyvayam Ore Field, Kamchatka, Russia). Minerals. 2019. 9. 489. Doi.org/10.3390/min9080489.
- 17. Zhao J., Pring A. Mineral Transformations in Gold–(Silver) Tellurides in the Presence of Fluids: Nature and Experiment. Minerals. 2019. 9. 167. Doi:10.3390/min9030167.
- Zhao J., Bruger J., Gundler P.V., Xia F., Chen G., Pring A. Mechanism and kinetics of a mineral transformation under hydrothermal conditions: Calaverite to metallic gold. Am. Mineral. 2009. V. 94. P. 1541–1555. DOI: 10.2138/am.2009.3252.

Синтез геополимеров на основе золы уноса с применением механоактивации

Калинкин А.М., Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Семушин В.В., Залкинд О.А.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, a.kalinkin@ksc.ru

Аннотация. Изучено влияние механоактивации в центробежно-планетарной мельнице низкокальциевой (3.67 мас. % CaO) высокожелезистой (19.3 мас. % Fe₂O₃) золы уноса ТЭЦ на физико-механические свойства геополимеров, синтезированных на ее основе с применением в качестве щелочного агента жидкого стекла. Показано, что механоактивация существенно повышает реакционную способность золы уноса в геополимерном синтезе и прочность при сжатии геополимеров. На основе механоактивированной низкокальциевой высокожелезистой золы уноса и жидкого стекла с модулем 1.43 могут быть получены геополимеры с прочностью при сжатии 53-78 МПа в возрасте 28-180 сут.

Ключевые слова: зола уноса, геополимеры, механоактивация.

Synthesis of geopolymers based on fly ash using mechanical activation

Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Semushin V.V., Zalkind O.A.

Tananaev Institute of Chemistry -Subdivision of the Federal Research Centre KSC RAS, Apatity, a.kalinkin@ksc.ru

Abstract. The effect of mechanical activation in a centrifugal planetary mill of low-calcium (3.67 wt. % CaO) high-iron (19.3 wt. % Fe_2O_3) fly ash from thermal power plant on the physicomechanical properties of geopolymers synthesized based on it using liquid glass has been studied. It has been shown that mechanical activation significantly increases the reactivity of ash in geopolymer synthesis and the compressive strength of geopolymers. Based on mechanically activated low-calcium high-iron fly ash and liquid glass with a modulus of 1.43, geopolymers with compressive strength of 53-78 MPa at the age of 28-180 days can be prepared.

Key words: fly ash, geopolymers, mechanical activation.

Введение

Разведанные запасы месторождений угля, относящегося к каустобиолитам (горючие полезные ископаемые с большим содержанием углерода органического происхождения), составляют более 3300 млрд. т, а его общие ресурсы мире оцениваются в 16-20 трлн. т (Юдович и др., 2015). Несмотря на активное развитие атомной энергетики с середины 20 века, вклад угля в производимую электроэнергию остается весьма большим: в мире – 40 %, в России – 25 % (Любимова и др., 2019). Высокие температуры, при которых происходит сжигание органической части угля на теплоэлектростанциях (1500-1800°С), приводят к термолизу и плавлению его неорганических минеральных компонентов с образованием твердых дисперсных отходов угольной энергетики – золы уноса и шлака. Минеральный состав золошлаковых отходов представлен в основном стеклофазой, подобной вулканическому стеклу, а также кварцем, муллитом, магнетитом и др. Если в 2005 г. общемировой объем твердых отходов угольных теплоэлектростанций составил примерно 500 млн. т, то в 2015 г. – уже около 750 млн. т, при этом в среднем их утилизация составляет лишь 25 % (Yao et al., 2015). В России количество золошлаковых отходов, занимающих значительные территории и неблагоприятно влияющих на экологическую обстановку, оценивается в 1.5 млрд. т (Делицин и др, 2012). Таким образом, в результате деятельности предприятий угольной энергетики образовались техногенные месторождения зол и шлаков, которые непрерывно пополняются.

Среди большого количества предложенных вариантов утилизации отходов сжигания угля (Yao et al., 2015; Gollakota et al., 2019) главным является строительная индустрия, в которой высококальциевые золы и шлаки могут применяться в качестве вяжущих, а низкокальциевые – как мелкозернистые заполнители бетонов. В последние годы интенсивные исследования проводятся еще в одном направлении – использовании низкокальциевых зол для синтеза геополимерных материалов. Геополимеры относятся к вяжущим щелочной активации, которые получают при взаимодействии алюмосиликатного сырья со щелочным агентом (растворы гидроксида натрия, жидкое стекло). Они рассматриваются в качестве альтернативы портландцементу и имеют большой потенциал для применения в строительной отрасли как эффективные и долговечные цементы и бетоны (Davidovits, 2017; Provis, 2018). Кроме того, геополимеры обладают комплексом ценных физико-химических свойств, что позволяет создавать на их основе материалы для огне- и теплозащиты, очистки сточных вод, матрицы для иммобилизации тяжелых металлов и радиоактивных отходов и др. (Mehta et al., 2016; Tang et al., 2019; Luukkonen et al., 2019). Свойства геополимеров зависят от состава золы, который, в свою очередь, определяется составом сжигаемого угля. В данной работе исследованы физико-механические характеристики геополимеров на основе механоактивированной низкокальциевой высокожелезистой золы уноса с применением в качестве щелочного агента жидкого стекла.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Геополимеры получали с использованием золы уноса, отобранной с электрофильтров Апатитской ТЭЦ (Мурманская обл.) методом гидроудаления. По химическому составу зола является кислой (содержание CaO менее 4 %) и фактически наполовину состоит из оксида кремния. Содержания оксидов алюминия и железа в золе примерно одинаковы и составляют по 19-20 % (таблица). Следует отметить, что обычно низкокальциевые золы ТЭЦ содержат не более 10 мас. % Fe₂O₃.

	ruble. The chemical composition of the ny usi, w. 70.										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SO ₃	С	П.П.П.
49.10	19.69	19.30	3.67	3.34	0.71	1.23	0.51	0.23	0.42	0.89	2.43

Табли	ща. Х	имичес	кий со	став з	олы у	иоса,	Mac.	%.
Fable. '	The c	hemical	compo	sition	of the	e fly as	sh, wt.	%

Минеральный состав золы представлен алюмосиликатной стеклофазой в виде частиц шарообразной формы (микросфер) и спекшихся минеральных частиц неправильной формы с развитой поверхностью (рис. 1 а). Кристаллические фазы золы – α-кварц, муллит, магнетит и гематит. По гранулометрическому составу зола является тонкодисперсной, содержание фракции менее 33 мкм составляет 75 %.

ИК-спектры снимались на Фурье ИК спектрометре Nicolet 6700 FTIR в таблетках бромида калия. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с помощью микроскопа LEO 420 (Karl Zeis).

Механическую активацию (МА) золы проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 (Аввакумов и др., 2009) в воздушной среде при центробежном факторе 40 g; продолжительность МА – до 400 с. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром



Рис. 1. СЭМ изображения исходной золы уноса (а) и золы уноса после 180 с механоактивации (б). Fig. 1. SEM images of the initial fly ash (a) and fly ash after 180 s of mechanical activation (б).





Рис. 2. Зависимость удельной поверхности золы от Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии (R_{ev}) гепродолжительности МА. Для исходной золы, а также ополимеров, полученных с использованием жидкого для золы после180 и 400 с МА указано содержание сте- стекла № 1, в возрасте 1, 7, 28 и 180 сут от содержаклофазы (мас. %).

ния жидкого стекла. Время МА золы – 180 с.

Fig. 2. The dependence of the specific surface area of the Fig. 3. The dependence of the compressive strength (R_{cx}) ash on the duration of mechanical activation. For the initial of geopolymers prepared using ash and water glass N° 1, ash, as well as for the ash after 180 and 400 s of mechani- cured for 1, 7, 28, and 180 days, on the content of water cal activation, the glass phase content (wt.%) is indicated. glass. Ash was mechanically activated for 180 s.

8 мм при отношении массы шаров к массе загрузки 6:1. Удельную поверхность (S₁₁) порошков измеряли методом воздухопроницаемости. Исходную золу и механоактивированную золу (МА-золу) анализировали на содержание стеклофазы методом селективного кислотного растворения золы в 1 %-ном водном растворе HF (Singh et al., 2019). Для этого 0.7 г золы добавляли к 70 мл 1 % раствора НF в тефлоновом стакане и перемешивали в течение 4.5 ч при температуре 20-22°С. Затем суспензию фильтровали, не растворившийся остаток на фильтре промывали дистиллированной водой и сушили при 105 °C 12 ч. Общее содержание стеклофазы определяли по разнице между навеской золы и массой не растворившегося остатка.

При синтезе геополимеров в качестве щелочного активизатора применяли жидкое стекло с модулем 1.43 (№ 1) и 3.18 (№ 2). Порошки исходной или МА-золы вручную смешивали с жидким стеклом, количество которого рассчитывали как мас.% Na₂O в стекле по отношению к массе сухой золы. Для получения теста пластичной консистенции добавляли необходимое количество воды. Водотвердое отношение (В/Т) рассчитывалось как отношение суммарной массы воды в тесте к массе золы. Из теста изготавливали кубики размером 1.41×1.41×1.41 см, которые твердели во влажных условиях (относительная влажность > 95 %) при температуре 20-22 °C. Испытание образцов на сжатие проводились на прессе марки ПГМ-100МГ4А. Величину прочности при сжатии для каждого состава определяли как среднее арифметическое для трех параллельных образцов.

При МА золы происходит уменьшение размеров частиц и разрушение микросфер, причем после 180 с МА по данным СЭМ практически все микросферы разрушены (рис. 1 б).

Нами ранее показано, что в ходе механической обработки высокожелезистой золы в планетарной мельнице наряду с диспергированием происходит уширение рефлексов кварца, муллита, магнетита и гематита в рентгенограммах, связанное с уменьшением размеров кристаллитов и ростом микродеформаций решеток (Калинкин и др., 2018). Поэтому механоактивированные минералы в составе золы, в принципе, также могут оказаться реакционноспособными, что подтверждается данными, приведенными на рисунке 2. Под влиянием МА содержание стеклофазы, под которой понимается общее количество реакционноспособных компонентов как стеклофазы, так и механоактивированных минералов золы, возрастает от 52.2 % в исходной золе до 65.8 % в золе после 400 с МА.



Рис. 4. Зависимость прочности при сжатии (R_{сж}) геополимеров, полученных с использованием жидкого стекла № 1 (а) и № 2 (б), в возрасте 1, 7, 28 и 180 сут от продолжительности МА. Содержание жидкого стекла – 5 мас. % Na₂O. Числа на графике соответствуют отношению В/Т.

Fig. 4. The dependence of the compressive strength (R_{cx}) of geopolymers prepared using water glass No. 1 (a) and No. 2 (6) cured for 1, 7, 28, and 180 days on the duration of mechanical activation. The content of liquid glass is 5 wt. % Na₂O. Numbers in the figure correspond to water to solid ratio.

На рисунке 2 приведена также зависимость удельной поверхности золы от времени МА. Максимальная удельная поверхность достигается после 250-300 с МА, при этом по отношению к исходной золе она возрастает в 4.8 раза; затем вследствие усиления агрегации частиц S_{ул} несколько снижается.

Прочности при сжатии (R_{сж}) геополимеров, полученных с применением золы, механоактивированной 180 с, и жидкого стекла № 1 в зависимости от содержания жидкого стекла в интервале от 2 до 7 мас. % Na₂O представлены на рис. 3. Числа на графике соответствуют отношению В/Т. Отчетливо видно, что для всех сроков твердения максимальные значения R_{сж} соответствуют 5 мас. % Na₂O. Дальнейшие эксперименты по синтезу геополимеров проводились при указанном расходе жидких стекол.

Сравнение ИК спектров исходной золы и геополимеров в 28-сут возрасте на основе исходной и МА-золы (не приведены) показывает, что в результате взаимодействия золы с жидким стеклом происходит смещение полосы антисимметричных валентных колебаний T-O-Si (T = Si, Al) в область низких частот. Этот частотный сдвиг свидетельствует об образовании N-A-S-H геля (натрий содержащего алюмосиликатного гидрогеля) – продукта щелочной активации золы, цементирующего геополимер. Смещение полосы объясняется замещением Si на Al в кремнийкислородных тетраэдрах, ростом содержания тетраэдрически координированного алюминия, а также уменьшением степени полимеризации силикатного (алюмосиликатного) каркаса исходной золы (Lee et al., 2002; Fernandez-Jimenez et al., 2005; Nath et al., 2016; Rozek et al., 2018). Для образцов на основе МА-золы в сравнении с образцом на основе исходной золы это сдвиг выражен в большей степени, что указывает на существенное повышение реакционной способности золы в отношении жидкого стекла в результате MA и, соответственно, на более глубокое протекание геополимерного синтеза.

Анализ прочности при сжатии геополимеров, синтезированных с применением жидкого стекла № 1(рис. 4 а) и № 2 (рис. 4 б) позволил выявить следующие тенденции. Для обоих жидких стекол с увеличением времени МА золы величина R_{сж} растет, причем этот рост отчетливее проявляется при длительном твердении (180 сут) по сравнению с образцами в меньшем возрасте.

МА золы в течение 60 с позволяет получить геополимеры с прочностью в 28-сут возрасте, превышающей аналогичную величину для геополимеров на исходной золе в 4.6 раза (для обоих жидких стекол). При более длительной обработке золы в мельнице эффективность МА падает. Для сравнения: увеличение времени МА до 400 с дает прирост прочности в возрасте 28 сут по отношению к соответствующим геополимерам, синтезированным на основе золы после 60 с МА, только в 1.3 и в 1.4 раза для жидких стекол № 1 и № 2 соответственно.

Повышение модуля жидкого стекла с 1.43 (№ 1) до 3.18 (№ 2) приводит к существенному падению прочности геополимеров при равных продолжительностях МА золы и сроках твердения. МА золы в течение 60-400 с позволяет получить геополимеры с использованием жидкого стекла № 1 в возрасте 28 сут с прочностью 39-53 МПа (рис. 4 а). Для аналогичных геополимеров, синтезированных с применением жидкого стекла № 2, соответствующий интервал составляет 6-8 МПа (рис. 4 б). Снижение прочности геополимеров на высокомодульном стекле, по-видимому, объясняется его меньшей реакционной способностью по отношению к золе в сравнении со стеклом № 1.

Таким образом, на основе механоактивированной низкокальциевой высокожелезистой золы уноса Апатитской ТЭЦ и жидкого стекла с модулем 1.43 могут быть получены геополимеры с прочностью при сжатии 53-78 МПа в возрасте 28-180 сут. Дальнейшие исследования будут направлены на поиск оптимальных составов композиций, включая варьирование модуля жидкого стекла, и температурных режимов геополимерного синтеза.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИХТРЭМС КНЦ РАН № 0226-2019-0068.

- 1. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. Новосибирск. Изд-во: Гео. 2009. 155 с.
- 2. Делицын Л.М., Ежова Н.Н., Власов А.С., Сударева С.В. // Экология промышл. произв. 2012. № 4. С. 15–26.
- 3. Калинкин А.М., Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Залкинд О.А. О гидратации механоактивированной низкокальциевой золы ТЭС. Химия в инт. уст. развития. 2018. Т. 26. № 4. С. 395–402.
- Любимова Н.Г., Линник Ю.Н. Конкурентоспособность угольной генерации в России // Уголь. 2019. № 5. С. 34–38.
- 5. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. М.-Берлин: Директ-Медиа. 2015. 423 с.
- 6. Davidovits J. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers // J. Ceram. Sci. Technol. 2017. V. 8. P. 335–349. DOI: 10.4416/JCST2017-00038.
- Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. // Microp. Mesop. Mater. 2005. V. 86. P. 207–214. Doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.057.
- Gollakota A.R.K., Volli V., Shu C.-M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review // Science of the Total Environment 2019. V. 672. P. 951–989. Doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.337.
- Lee W.K.W., van Deventer J.S.J. Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2002. V. 211. P. 49–66. Doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00237-6.
- Luukkonen T. et al. Application of alkali-activated naterials for water and wastewater treatment: a review // Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 2019. V. 18. P. 271–297. Doi.org/10.1007/s11157-019-09494-0.
- Mehta A, Siddique R. An Overview of geopolymers derived from industrial by-products // Constr. Build. Mater. 2016. V. 127. P. 183–198. Doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.136.
- 12. Nath S.K., Maitra S., Mukherjee S., Kumar Sanjay. Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers // Constr. Build. Mater. 2016. V. 111. P. 758–765. Doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.106.
- 13. Provis J.L. Alkali-activated materials // Cem. Concr. Res. 2018. V. 114. P. 40–48. Doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009.
- Rozek P., Krol M., Mozgawa W. Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers // Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2018. V. 198. P. 283–289. Doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.034.
- 15. Singh G.V.P.B., Subramaniam K.V.L. Effect of active components on strength development in alkali-activated low calcium fly ash cements // J. Sustain. Cem. Based Mater. 2019. V. 8. № 1. P. 1–19. Doi.org/10.1080/216 50373.2018.1520657.
- Tang Z., Li W., Hu Y., Zhou J.L., Tam V.W.Y. Review on designs and properties of multifunctional alkaliactivated materials (AAMs) // Constr. Build. Mater. 2019. V. 200. P. 474–489. Doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.157.
- Yao Z.T. et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash // Earth-Science Reviews. 2015. V. 141. P. 105–121. Dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016.

Проявление геохимической специализации пород питающих провинций в элементном составе донных отложений Иркутского водохранилища

Карнаухова Г.А., Штельмах С.И., Пашкова Г.В., Пантеева С.В.

ФГБУН Институт земной коры CO PAH, Иркутск, karnauh@crust.irk.ru; fotina78@gmail.com; pashkova.gv@yandex.ru; panteeva@crust.irk.ru

Аннотация. Основным источником формирования донных отложений Иркутского водохранилища являются его абразионные берега, сложенные юрскими песчаниками и четвертичными делювиальными суглинками. Из материала абразии берегов в водохранилище формируются три основных типа донных отложений – пески, крупные алевриты и мелкоалевритовые илы. Большая часть поступающих в составе абразионного материала химических элементов концентрируется в донных отложениях водохранилища и проявляется в виде преобладания элементов литофильной и халькофильной групп, что отражает геохимическую специализацию абрадируемых пород, входящих в состав Восточно-Сибирской литофильно-халькофильной геохимической провинции.

Ключевые слова: водохранилище, абразия, донные отложения, элементный состав.

Occurrence of the geochemical specialization of the distributive province rocks in the elemental composition of the bottom sediments of the Irkutsk reservoir

Karnaukhova G.A., Shtel'makh S.I., Pashkova G.V., Panteeva S.V.

(FSBIS) Institute of the Earth's crust SB RAS, Irkutsk, karnauh@crust.irk.ru

Annotation. The Irkutsk reservoir abrasive banks composed of the Jurassic sandstones and the Quaternary deluvial loess loams are the main source of the bottom sediments. Three main types of the bottom sediments form from the abrasion material of banks. The sands, the large silts, and the muds with the small silts belong to these types. The most part of the chemical elements from the abrasive material concentrates in the bottom sediments of the reservoir where the prevalence of the elements of lithophylic and chalcophylic groups is observed. It reflects that the geochemical specialization of the eroding rocks located on the territory of the East Siberian lithophylic-chalcophylic geochemical province.

Keyword: reservoir, abrasion, bottom sediments, elemental composition.

Введение

Одним из масштабных видов деятельности человека стало зарегулирование стока реки Ангары и создание в Иркутской области одного из крупнейших в мире Ангарского каскада искусственных водоемов, включающих Иркутское, Братское, Усть-Илимское и Богучанское водохранилища. Образование водохранилищ изменило природные потоки мобилизации, миграции, распределения вещества литосферы и его геохимический состав в южной части Сибирской платформы. Активизация потоков вещества и его аккумуляция в пределах искусственных водоемов связана с абразией материала, слагающего берега этих водоемов, с составом и свойствами пород, подвергающихся размыву. В задачу исследования входило изучение степени проявления геохимической специализации пород питающих провинций в элементном составе донных отложений Иркутского водохранилища – головного в Ангарском каскаде.

Методы исследования

Основными методами изучения состава пород питающих провинций и донных отложений Иркутского водохранилища являются экспедиционные исследования, лабораторно-аналитические методы, методы расчета, проведенные в период с 1972 по 2018 гг. Отбор образцов донных отложений проводился с борта НИСа грунтоотборной трубкой ПИ–27–II, для работы на малых глубинах с лодки были задействованы грунтоотботники различных модификаций и дночерпатель.

В лабораторных условиях, с использованием оборудования ЦКП ИЗК СО РАН «Геодинамика и геохронология», выполнялось определение гранулометрического состава образцов ситовым, Сабанина, пипеточным и комбинированным методами. При изучении химического состава образцов использовались методы традиционного полного химического анализа и инструментальные методы, в том числе метод количественного спектрального рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), основным преимуществом которого является определение содержаний макро- и микроэлементов в исследуемых образцах без их разрушения.

Результаты и обсуждение

После создания Иркутского водохранилища его берегами стали поверхности и склоны террас реки Ангары. В береговой зоне водохранилища получили распространение новые процессы – абразия, перемещение и аккумуляция продуктов размыва. Интенсивность абразионных процессов находится в прямой зависимости от гидродинамических условий (волновой и уровенный режимы), геоморфологических и инженерно-геологических условий береговой зоны, литолого-геохимического состава размываемых пород. Абразионные берега на Иркутском водохранилище занимают 150 км береговой линии (примерно 54 % от ее общей длины), их образование происходит в отложениях юрского и четвертичного возраста. Согласно материалам, представленным в коллективном труде (Атлас..., 2004), по геохимической специализации породы юрского и четвертичного возраста юга Сибирской платформы входят в состав Восточно-Сибирской литофильно-халькофильной геохимической провинции.

В породах юрского возраста, сложенных полевошпатово-кварцевыми и кварц-полевошпатовыми среднезернистыми с карбонатно-глинистым или глинисто-слюдистым цементом песчаниками присаянской и черемховской свит, берега Иркутского водохранилища формируются по левобережью. В составе песчаников песчаная фракция, представленная кремнеземом, занимает 88.2 %, на алевритовую фракцию приходится 2.53 %, на пелитовую – 9.27 %.

Общим для всех разновидностей юрских песчаников является определенное однообразие их химического состава, незначительное количество водорастворимых солей, связанное с пресноводными условиями осадконакопления, и слабая карбонатность. Песчаники юры относятся к породам Предсаянской литофильной области Восточно-Сибирской литофильно-халькофильной геохимической провинции. Характерным для песчаников является лидирование элементов из литофильной и халькофильной групп. Из породообразующих (%) это SiO₂ (79.44), Fe₂O₃ (5.23), CaO (2.18), MnO (0.75) и TiO₂ (0.26). Среди микроэлементов ведущими являются (мг/кг) V – 55, Cr – 50 из литофильной группы и из халькофильной – Zn (55 мг/кг). В рассеянных элементах наибольшую концентрацию имеют литофильные (мг/кг) Sr – 349, Zr – 210, Ce – 78.

По правобережью берега водохранилища формируются в четверичных делювиальных отложениях, представленных в основном лессовидными суглинками. В составе суглинков преобладает алевритовая фракция (50.3 %), несколько меньше приходится на песчаную фракцию – 46.2 %, доля пелита в суглинках невелика – 3.5 %.

Суглинки относятся к отложениям Ангаро-Ленской литофильно-халькофильной области Восточно-Сибирской литофильно-халькофильной геохимической провинции. Суглинки более обогащены элементами литофильной группы по сравнению с песчаниками. К основным окислам относятся (%) SiO₂ (62.78), Fe₂O₃ (7.30), CaO (2.65), TiO₂ (1.01) и MnO (0.136). Ведущими микроэлементами в литофильной группе являются (мг/кг) Cr – 150, V – 120, а также Ni – 83 из сидерофильной группы. Суглинки менее обогащены рассеянными элементами по сравнению с их содержанием в песчаниках. Среди рассеянных элементов лидируют элементы литофильной группы (мг/кг) Zr – 305, Sr – 180, Rb – 76.

Ежегодно в результате абразии в водохранилище поступает около 240 тыс. т элементов основного состава, из них от размыва юрских песчаников около 190 тыс. т, в том числе более 160 тыс. т силикатов. Гораздо меньше поступление в водохранилище элементов основного состава из четвертичных суглинков. В составе размытого материала в водохранилище поступают и микроэлементы,

составляя около 76 т/год. Среди них лидируют Ni, Zn, Cu, однако, большая часть этих элементов переходит во взвешенное состояние и сбрасывается с водой в нижний бьеф Иркутского водохранилища (Карнаухова, 2018).

Из материала абразии берегов формируются донные отложения Иркутского водохранилища, представленные песками, крупными алевритами и мелкоалевритовыми илами, геохимический состав которых определяется элементным составом терригенных частиц, слагающих породы питающих провинций, и, в той или иной степени, отражающим их геохимическую специализацию.

Пески, входящие в состав донных отложений, вне зависимости от состава исходного материала, являются среднезернистыми. Пески, формирование которых связано с абразией песчаников, более насыщены (%) SiO₂ (68.5) и TiO₂ (1.04). Пески, образованные в результате абразии суглинков, более обогащены (%) Fe₂O₃ (5.63), MnO (0.187), CaO (2.65) при довольно высоком содержании SiO₂ (таблица).

Table. The content of oxides in rocks of coastal ledges and bottom sediments of the Irkutsk reservoir, %.						
Абрадируемая порода	Тип донных отложений	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO
Песчаники	Пески	68.5	4.36	2.61	1.04	0.095
	Крупные алевриты	66.4	5.62	2.37	0.93	0.114
	Мелкоалевритовые илы	26.48	3.93	2.46	0.87	0.078
Суглинки	Пески	51.9	5.63	2.65	0.96	0.187
	Крупные алевриты	32.4	5.54	3.75	0.97	0.281
	Мелкоалевритовые илы	20.1	5.44	2.70	0.91	0.093

и донных отложениях Иркутского водохранилищ, %. Table. The content of oxides in rocks of coastal ledges and bottom sediments of the Irkutsk reservoir. %

Таблица. Содержание окислов в породах береговых уступов

В песках, образованных из песчаников, наиболее активно накапливаются элементы литофильной группы (мг/кг) – Сг (180) и V (100), а также халькофильной – Рb (22), значительно превышая их концентрацию в исходном материале. Более слабо аккумулируются Cu (17) и Co (13) (рис. 1 А). В песках, образование которых связано с размывом суглинков, концентрация элементов литофильной группы в целом соответствует их содержанию в размываемых суглинках береговой зоны. В песчаном материале активно накапливается (мг/кг) Zn (59) и Co (25), а также Ni (62) и Co (25) (рис. 1 Б).

На пески, формирующиеся из размываемых песчаников, приходятся наибольшие концентрации рассеянных литофильных элементов (мг/кг) Zr (490), Sr (310), Th (11), La (45), Nd (46). При этом пески обеднены As – 3.2. В песках же, образующихся из суглинков, выше из литофильной группы содержания Rb (70), Nb (15), а также элементов халькофильной группы – Ga (12), As (4.4) (рис. 2).

Крупные алевриты в своем фракционном составе имеют абсолютное преобладание алевритовой фракции, составляющей 80.9 % при абразии песчаников и 80.0 % – при поступлении из размываемых суглинков. Концентрации микроэлементов в донных осадках на участках размыва песчаников значительно выше исходного материала, а на участках с абразией суглинков – различия с исходным материалом несущественны. Среди других типов осадков, вне зависимости от состава исходного материала, крупные алевриты являются самыми активными накопителями микроэлементов, особенно **Cr**, **V**, **а также Zn**, **Ni**, **Pb**. **При этом на участках размыва песчаников содержание микроэ**лементов незначительно отличается от содержания таковых на участках размыва суглинков. Лишь несколько выделяется V, имея 130 мг/кг, на участках размыва песчаников, против 116 мг/кг – при абразии суглинков (см. рис. 1).

Содержание рассеянных элементов в крупных алевритах в большинстве случаев превышает их концентрацию в исходном материале. Так, при абразии песчаников содержание в осадках составляет (мг/кг) для Zr – 272, Rb – 74, Y – 56, Nd – 34. Крупные алевриты, формирующихся из суглинков, активнее накапливают (мг/кг) Zr (340), Sr (294), Ce (94), чем этот тип осадков на участках



Рис. 1. Распределение микроэлементов в донных отложениях Иркутского водохранилища на участках абразии (мг/кг): А – юрских песчаников, Б – четвертичных суглинков.

Береговой уступ: I – абрадируемая порода; донные отложения: II – пески; III – крупные алевриты; IV – мелкоалевритовые илы.

Fig. 1. Distribution of trace elements in bottom sediments of the Irkutsk reservoir in areas of abrasion (mg/kg): A – Jurassic sandstones, B – Quaternary loams.

Symbols: coastal ledge: I - abraded rock; bottom sediments: II - Sands; III - large silt; IV - fine silt.

размыва песчаников. Присутствие же халькофильных Ga и As одинаково с их содержанием в песках (см. рис. 2).

Мелкоалевритовые илы, образование которых связано с размывом песчаников, имеют минимальное содержание песчаной фракции (1.5 %) и высокое содержание тонкодисперсных частиц (65.4 %). Эти илы обеднены микроэлементами, особенно из литофильной группы, по сравнению с таковыми, образование которых связано с абразией суглинков. Так, ванадий имеет самые низкие концентрации среди всех типов осадков в водохранилище (98 мг/кг). Более активно накапливаются элементы халькофильной группы – Zn (43 мг/кг) и Pb (22 мг/кг).

Мелкоалевритовые илы, образование которых связано с разрушением суглинков, имеют примерно равные содержания алевритовой и пелитовой фракций и довольно высокое содержание песчаной фракции. Содержание окислов, за исключением SiO₂, в этих илах значительно выше таковых, но формирующихся из песчаников. Кроме того, такие илы являются более обогащенными элементами литофильной группы, чем мелкоалевритовые илы на участках размыва песчаников. По концентрации элементов в сидерофильной и халькофильной группах мелкоалевритовые илы приближаются к их содержанию в песках (см. рис. 1).

Особых различий в концентрациях рассеянных элементов литофильной группы в мелкоалевритовых илах, формирующихся как их размываемых песчаников, так и размываемых суглинков, не отмечается. Так, одинаково содержание (мг/кг) Zr (300), Th (8), Nd (32), либо есть некоторое превышение концентраций в мелкоалевритовых илах, образованных из суглинков. Содержание элементов халькофильной группы в мелкоалевритовых илах на участках абразии суглинков несколько превышает их концентрацию в илах, формирующихся из песчаников (см. рис. 2).



Рис. 2. Распределение рассеянных элементов в донных отложениях Иркутского водохранилища на участках абразии (мг/кг): А – юрских песчаников, Б – четвертичных суглинков. Условные обозначения: см. рис. 1.

Fig. 2. Distribution of scattered elements in the bottom sediments of the Irkutsk reservoir in the areas of abrasion (mg/kg): A – Jurassic sandstones, B – Quaternary loams. Symbols: see Fig. 1.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что основным источником поступления осадкообразующего материала в Иркутское водохранилище являются абразионные берега, сложенные юрскими песчаниками и четвертичными делювиальными суглинками, входящими в состав Восточно-Сибирской литофильно-халькофильной геохимической провинции. Из материала абразии берегов в водохранилище формируются три основных типа донных отложений – пески, крупные алевриты и мелкоалевритовые илы. Большая часть поступающих в составе абразионного материала химических элементов концентрируется в донных отложениях водохранилища и отражает геохимическую специализацию пород, слагающих абразионные берега этого искусственного водоема.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 18-05-00101-а, 14-05-00079-а, 11-05-00194-а).

- 1. Атлас. Иркутская область: экологические условия развития. М.–Иркутск: Роскартография. ИГ СО РАН им. В.Б. Сочавы. 2004. 90с.
- 2. Карнаухова Г.А. Изменение гидрохимического состава воды в процессе эксплуатации Иркутского водохранилища // Метеорология и гидрология. 2018. № 7. С. 87–96.

Возраст вероятной астроблемы Ярва-варака: U-(Th)-Pb SHRIMP II данные для бадделеита и циркона

Каулина Т.В.^{1,2}, Лялина Л.М.^{1,2}, Нерович Л.И.¹, Ильченко В.Л.¹, Кунаккузин Е.Л.¹, Борисенко Е.С.¹, Сосновская М.А.²

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, kaulina@geoksc.apatity.ru ² Апатиский филиал МГТУ, Апатиты, kaulina@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Проведено локальное SHRIMP II датирование бадделеита и циркона из пижонитавгитовых диоритов расслоенного массива Ярва-варака, расположенного в Мончегорском районе. Ранее на основе геолого-петрологических исследований была предложена импактная модель происхождения массива. Возраст бадделеита, относящегося к раннему парагенезису породы составляет 2498±6 млн. лет. Возраст циркона, отражающего кристаллизацию поздней гранофировой составляющей равен 2492±3 млн. лет. Полученные данные наряду с геологическими доказательствами импактного происхождения массива Ярва-варака, позволяют утверждать, что на сегодняшний день, астроблема Ярва-варака является самой древней из известных на Фенноскандинавском щите.

Ключевые слова: циркон, бадделеит, импактные структуры, расслоенные интрузии, Мончегорский рудный район.

An age of probable Jarva-varaka astrobleme: U-(Th)-Pb SHRIMP II data for baddeleyite and zircon

Kaulina T.V.^{1,2}, Lialina L.M.^{1,2}, Nerovich L.I.¹, Il'chenko V.L.¹, Kunalluzin E.L.¹, Borisenko E.S.¹, Sosnovskaya M.A.²

¹ Geological Institute of Kola Science Centre of RAS, Apatity, kaulina@geoksc.apatity.ru ² Apatity branch of MSTU, Apatity, kaulina@geoksc.apatity.ru

Abstract. Local SHRIMP II dating of baddeleyite and zircon from pigeonite-augite diorites of the layered Jarva-varaka massif located in the Monchegorsk ore district was carried out. Earlier, an impact origin of the massif was proposed based on geological and petrological studies. An age of baddeleyite related to the early paragenesis of the rock is 2498 ± 6 Ma. An age of zircon, reflecting the crystallization of the late granophyre component, is 2492 ± 3 Ma. The obtained data, along with geological evidence of the impact origin of the Jarva-varaka massif, suggest that today, the Jarva-varaka astrobleme is the oldest known on the Fennoscandinavian Shield.

Key words: zircon, baddeleyite, impact structures, layered intrusions, Monchegorsk ore district.

Введение

Массив Ярва-варака расположен в Мончегорском рудном районе и представляет собой расслоенную интрузию мощностью до 2 км (Докучаева, Борисова, 1974; Расслоенные интрузии..., 2004). Исследования последних лет позволяют предполагать импактное происхождение массива Ярва-варака (Нерович и др., 2015; Нерович и др., 2019). Массив сложен норитами, гиперстеновыми диоритами, пижонит-авгитовыми диоритами, кварцевыми диоритами и гранодиоритами. Возраст кварцевых диоритов составляет 2496±9 млн. лет (Расслоенные интрузии..., 2004), возраст мафитовых норитов – 2550±9 млн. лет (Нерович и др., 2019).

Исследования циркона из мафитовых норитов методом КР-спектроскопии показали, что породы в большом количестве содержат захваченный из вмещающих глиноземистых гнейсов циркон со следами шокового воздействия (Каулина и др., 2017). Полученные данные обусловили необходимость проведения SHRIMP датирования.

В ходе полевых работ 2019 года были отобраны пробы из фельзитовых норитов, пижонитавгитовых диоритов и гранодиоритов массива, а также из вмещающих биотитовых гнейсов. Из всех проб был выделен циркон для изотопного датирования. В пробе биотитовых гнейсов наряду с цир-
коном выделен монацит. Бадделеит обнаружен только в пробе пижонит-авгитовых диоритов, поэтому датирование было начато именно с этой пробы.

Методика изучения и датирования акцессорных минералов

Изучение внутреннего строения минералов проводились на электронном сканирующем микроскопе LEO-1450 с энергодисперсионной приставкой XFlash-5010 Bruker Nano GmbH в Геологическом институте КНЦ РАН, г. Апатиты.

Датирование циркона и бадделеита было проведено на масс-спектрометре SHRIMP-II в Центре Изотопных Исследований Всероссийского Геологического Института им. Карпинского (г. Санкт-Петербург). Процедура U-Pb анализов на масс-спектрометре SHRIMP-II для бадделеита подробно описана в работе (Родионов и др., 2009). Зерна бадделеита и циркона были имплантированы в эпоксидную смолу вместе с зернами стандартов бадделеита Phalaborwa и циркона 91500. Поскольку общепринятого концентрационного стандарта для бадделеита на сегодняшний день нет, концентрации ²³⁸U и ²³²Th в измеренных зернах бадделеита оценивались относительно измеренного концентрационного стандарта циркона 91500 (81.2 ppm U). Поскольку бадделеит относится к минералам с пониженным Th/U отношением, коррекция на обыкновенный свинец осуществлялась по ²⁰⁸Pb-методу (Родионов и др., 2009 и ссылки там).

Результаты и обсуждение

Бадделеит в пробе пижонит-авгитовых диоритов представлен мелкими (60-100 мкм) темнокоричневыми зернами. Во всех зернах обнаружены нарастания или врастания циркона, или образование цирконовых кайм на границе с биотитом и другими минералами (рис. 1).

Циркон в пробе пижонит-авгитовых диоритов представлен длиннопризматическими кристаллами с включениями или скелетными кристаллами в сростках с породообразующими минералами: кварцем, полевыми шпатами, биотитом (рис. 2). Такой состав включений и сростков предполагает образование кристаллов циркона совместно с образованием гранофира (Pl+Kfs+Qtz). Скелетный рост указывает на быструю кристаллизацию расплава. Гранофиры часто встречаются в расслоенных комплексах и представляют собой либо производные кристаллизации остаточной магмы, либо результат плавления кислых пород кровли под термальным воздействием основной магмы интрузивов (Налдретт, 2003; Расслоенные интрузии..., 2004).



Рис. 1. Микрофотографии кристаллов бадделеита (Bdl) с цирконом (Zrn) из пробы пижонит-авгитовых диоритов. SEM, BSE.

Fig. 1. Images of baddeleyite (Bdl) crystals with zircon (Zrn) inclusions and rims from pigeonite-augite diorite. SEM, BSE.



Рис. 2. Микрофотографии циркона из пробы пижонит-авгитовых диоритов. SEM. BSE. Fig. 2. BSE-images of zircon from pigeonite-augite diorite. SEM, BSE.



Рис. 3. U-(Th)-Pb SHRIMP-II данные для бадделеита (а) и циркона (б) из пробы пижонит-авгитовых диоритов. Fig. 3. U-(Th)-Pb SHRIMP-II data for baddeleyite (a) and zircon (б) from pigeonite-augite diorite.

В результате SHRIMP датирования, бадделеит и циркон показали конкордантные возрасты (рис. 3). Бадделеит содержит до 200 ррт урана и очень мало тория (2 ррт). Циркон отличается высоким содержанием урана (1000-1800 ррт) и тория (2500-4100 ррт). Конкордантный возраст бадделеита, определенный по 15 аналитическим точкам, составляет 2502 ± 11 млн. лет (рис. 3 а), средний возраст, рассчитанный по отношению 207 Pb/ 206 Pb равен 2498 ± 6 млн. лет (рис. 3 б). Поскольку, при расчете конкордантного возраста, вероятность результирующей конкордантной точки равна нулю (рис. 3 а), более надежным является расчет среднего возраста по 207 Pb/ 206 Pb отношению (рис. 3 б). Таким образом, за возраст кристаллизации бадделеита принимается значение 2498 ± 6 млн. лет. Возраст циркона по верхнему пересечению дискордии по 10 близконкордантным точкам составляет 2492 ± 3 млн. лет (рис. 3 в) и совпадает со средним возрастом по отношению 207 Pb/ 206 Pb.

В пределах ошибки возрасты бадделеита и циркона перекрываются, но учитывая, что биотит развивается по пироксену, который вместе с плагиоклазом № 47 образует ранний парагенезис породы, а ассоциация кварца, калишпата и олигоклаз-андезина № 30 образует более поздний гранофировый парагенезис, можно предположить более раннюю кристаллизацию бадделеита по сравнению с цирконом в узком возрастном интервале.

Полученный возраст 2498±6 млн. лет пижонит-авгитовых диоритов массива Ярва-варака полностью совпадает с возрастом кварцевых диоритов массива (2496±9 млн. лет – Расслоенные интрузии..., 2004). Кристаллизация гранофира происходила на последнем этапе застывания массива в 2492±3 млн. лет.

Выводы

В результате датирования бадделеита и циркона определен возраст кристаллизации пород массива Ярва-варака в интервале 2498-2492 млн. лет.

Полученные данные наряду с геологическими доказательствами импактного происхождения массива Ярва-варака, позволяют утверждать, что на сегодняшний день, астроблема Ярва-варака является самой древней из известных на Фенноскандинавском щите.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0052.

- Докучаева В.С., Борисова В.В. К вопросу о геологии и петрографии массива Ярва-Варака, Мончегорский р-н // Региональная геология, металлогения и геофизика. Апатиты. Изд-во: КФ АН СССР. 1974. С. 82–87.
- 2. Каулина Т.В., Нерович Л.И., Бочаров В.Н., Лялина Л.М., Ильченко В.Л., Кунаккузин Е.Л., Касаткин И.А. Рамановская спектроскопия импактного циркона из расслоенного массива Ярва-варака (Мончегорский рудный район, Кольский полуостров) // Вестник МГТУ. 2017. Т. 20. № 1/1. С. 72–82. DOI:10.21443/1560-9278-2017-20-1/1-72-82.
- 3. Налдретт А.Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометальных руд. Санкт-Петербург: СПбГУ. 2003. 487 с.
- Нерович Л.И., Баянова Т.Б., Кунаккузин Е.Л., Базай А.В., Некипелов Д.А. Новые результаты геологопетрографического и геохимического изучения расслоенного массива Ярва-варака, Мончегорский рудный район // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2015. Т. 12. С. 141–146.
- 5. Нерович Л.И., Баянова Т.Б., Кунаккузин Е.Л., Елизаров Д.В., Базай А.В. К проблеме генезиса массива Ярва-варака (Мончегорский рудный район) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КЦН РАН. 2019. № 16. С. 413–417. DOI:10.31241/FNS.2019.16.083
- 6. Расслоенные интрузии Мончегорского рудного района: петрология, оруденение, изотопия, глубинное строение // Ред. Ф.П. Митрофанов, В.Ф. Смолькин. В 2 частях. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 2004. 177 с.
- 7. Родионов Н.В., Беляцкий Б.В., Антонов А.В., Пресняков С.Л., Сергеев С.А. Уран-свинцовый возраст бадделеита (ионный микрозонд SHRIMP-II) и его использование для датирования карбонатитовых массивов // Доклады Академии Наук. 2009. Т. 428. № 2. С. 244–248.

Геохимические особенности раннепротерозойских полифазных интрузий габброидов Северного Приладожья (ЮВ Фенноскандинавского щита)

Кириллова П.А.^{1,2}, Анисимов Р.Л.¹, Галанкина О.Л.¹, Балтыбаев Ш.К.^{1,2}

¹ Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, polinageo94@gmail.com ² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, polinageo94@gmail.com

Аннотация. Ранее опубликованные результаты и полученные новые данные подтверждают полифазность формирования массивов раннеорогенных габброидов Северного домена Приладожья. Эволюция составов пород от ранних фаз к поздним в изученных массивах представляет гомодромный ряд. Геохимические особенности пород поздней фазы внедрения позволяют предполагать для нее источник магмы, отличный от источника магм ранних фаз.

Ключевые слова: габбро, РЗЭ, интрузия, источник, геохимия.

Geochemical features of the Early-Proterozoic polyphase gabbroic intrusions of the Norther Ladoga area (SE of the Fennoscandian Shield)

Kirillova P.A.^{1,2}, Anisimov R.L.¹, Galankina O.L.¹, Baltybaev S.K.^{1,2}

¹Institute of Precambrian geology and geochronology RAS, St.-Petersburg, Russia, polinageo94@gmail.com ²Saint-Petersburg State University, St.-Petersburg, Russia, polinageo94@gmail.com

Abstract. Previously published results and new data confirm of the polyphase formation of early orogenic gabbro intrusions of the Northern Domain in the Ladoga area. The evolution of the rock compositions shows the trend from a mafic to a granitic side. The rocks of the late phase of the intrusion have specific geochemical features and allow us suggest a different magma source than the magma source for the early phases.

Key words: gabbro, REE, intrusion, source, geochemistry.

Введение

Изученные магматические породы находятся на территории Северного Приладожья, где облик геологического строения определяется сочленением докембрийских мегаблоков: 1) архейского Карельского кратона, 2) протерозойского – юго-восточного фрагмента Свекофеннского пояса. Эта область известна как Раахе-Ладожская шовная зона, имеющая важное металлогеническое значение (Simonen et al., 1980).

По ряду признаков шовную зону интерпретировали как систему надвигов (Балтыбаев и др., 1996). При тектоническом районирования территории были выделены два домена: 1) Северный, приуроченый к архейской перикратонной зоне, 2) Южный – относящийся к Свекофеннскому поясу (Балтыбаев и др., 2009).

Рассматриваемые интрузивные комплексы – кааламский и велимякский – находятся в пределах Северного домена. Основу этих комплексов составляют раннеорогенные интрузии габброидов нескольких фаз внедрения. U-Pb данные не выявили значимых различий в возрасте пород разных фаз – все они образовались около 1.89 млрд лет назад (Богачев и др., 1999; Алексеев, 2008).

Строение и состав интрузий

Кааламо. К кааламскому клинопироксенит-габбронорит-диоритовый комплексу относят непосредственно сам одноименный массив Кааламо, площадью ~80 км² и сопровождающие его небольшие сателлиты (до первых км²), а также мелкие тела к западу от массива. В плане Кааламский массив имеет форму овала 12.5 на 6.5 км северо-восточного простирания (рис. 1). Подошва интрузива располагается на глубинах от 2.5 км в западной его части и до 5 км в восточной (Иващенко, Голубев, 2011). Вмещают интрузию метатурбидиты и сланцы ладожской серии, а также амфиболиты сортавальской серии. Контакты массива с боковыми породами секущие, иногда субсогласные.



Рис. 1. Схематические карты Кааламского (а) и Велимякского (б) массивов (Лавров, Кулешевич, 2016; Балтыбаев и др., 2017) с дополнениями.

1 – пироксениты, 2 – габбро, габбро-нориты, 3 – диориты, габбро-диориты, 4 – граниты, 5 – рудные тела, 6 – породы сортавальской серии, 7 – породы ладожской серии, 8 – разломы: а – видимые, б – предполагаемые.

Fig. 1. Schematized geological maps of the Kaalamo (a) and Velimyaky (6) massifs (Lavrov, Kuleshevich, 2016; Baltybaev et al., 2017), as supplemented.

1 - pyroxenites, 2 - gabbro, gabbro-norites, 3 - diorites, gabbro-diorites, 4 - granites, 5 - ore bodies, 6 - rocks of the Sortavala series, 7 - rocks of the Ladoga series, 8 - faults: a - visible, 6 - proposed.

В интрузии есть ксенолиты вмещающих пород. Это разного размера слюдяные гнейсы и сланцы, амфиболовые породы, карбонаты (Саранчина, 1949). Породы кааламского комплекса метаморфизованы совместно с вмещающими породами в условиях от верхов зеленосланцевой до амфиболитовой фаций.

Большинство исследователей выделяют три группы пород, соотносящиеся как интрузивные фазы гомодромной последовательности. К первой фазе относят верлиты, оливиновые клинопироксениты, плагиопироксениты и меланократовые габбро; вторая фаза представлена габброноритами, габбро, меланодиоритами; третья фаза характеризуется более кислыми разностями: диоритами, кварцевыми диоритами, гранодиоритами, тоналитами, плагиогранитами (Иващенко, 2020). С первой фазой связано медно-никелевое оруденение. Составы пород Кааламского массива варьируют от габбро до гранодиоритов (рис. 2 а). На AFM диаграмме эти породы образуют переходный тренд от толеитового ряда к известково-щелочному с ростом кремнекислоты (рис. 26).

Велимяки. Велимякский интрузивный комплекс объединяет собственно массив Велимяки (рис. 1) и интрузивные породы о. Мякисало (Алексеев, 2008). Этот пироксенит-габбро(монцо)диоритовый комплекс исследователями причисляется к кааламской группе интрузивов, хотя данный массив отличается большим разнообразием пород с щелочными составами, наличием титаномагнетитовых и сульфидных руд разной генерации и возраста (Балтыбаев и др., 2017). Велимякский мас-



Рис. 2. Классификационные диаграммы для пород кааламского и велимякского комплексов: а – TAS (Middlemost, 1994), б – AFM (Irvin, Baragar, 1971). Авторские и опубликованные данные (Свириденко и др., 1976; Богачев и др., 1999; Алексеев, Котова, 2010; Иващенко, Голубев, 2011; Лавров, Кулешевич, 2016; Алексеев, Кулешевич, 2017).

Fig. 2. Classification diagrams for the Kaalamo and Velimyaky complexes: a – TAS (Middlemost, 1994), 6 – AFM (Irvin, Baragar, 1971). The author's and published data were used (Sviridenko et al., 1976; Bogachev et al., 1999; Alekseev, Kotova, 2010; Ivashchenko, Golubev, 2011; Lavrov, Kuleshevich, 2016; Alekseev, Kuleshevich, 2017).

сив дифференцирован от перидотитов и пироксенитов до габбро и диоритов (Алексеев, 2008). Площадь его ~ 10 км², имеет овальную форму 3.5 × 2 км. Интрузия прорывает сланцы ладожской серии.

Г.М. Саранчина предполагает последовательность образования пород: перидотиты и пироксениты, габбро-диориты, мангериты и жильные породы сиенитового ряда. Центральную, северную и северо-восточную часть массива слагают метаморфизованные габбро-диориты (Саранчина, 1948). Некоторые исследователи выделяют еще приконтактовые диориты в виде маломощной каймы вдоль западного контакта массива и небольшие оторочки вдоль восточного контакта (Алексеев, Кулешевич, 2017).

Мелкие тела пироксенитов наблюдаются повсеместно. Они чаще амфиболизированы (до амфиболитов). Пироксениты и перидотиты к периферии массива образуют более крупные тела, где к ним приурочены месторождения титаномагнетита.

Мангериты и жильные породы сиенитового ряда распространены в южной части массива. Их магматический генезис оспаривается (Алексеев, Кулешевич 2017), полагая более позднее (постмагматическое) происхождение калиевого полевого шпата.

Составы пород Велимякского массива меняются от габбро и частично перидотитов до монцогаббро и монцонитов (рис. 2 а). На AFM диаграмме породы образуют тренд от толеитового ряда к известково-щелочному с ростом кремнезема (рис. 2 б).

Петрографическая характеристика основных типов пород изученных массивов

Пироксениты – темно-серого цвета, неравномернозернистые (мелко-крупнозернистые), массивные. Местами полностью преобразованы в амфиболиты, структуру можно описать как нематобластовую, также встречаются более мелкозернистые участки с гранобластовой структурой. Минеральный состав: амфибол (80-95%), плагиоклаз (до 10%), может наблюдаться также биотит и хлорит (до 10%), карбонат (до 10%), рудный минерал (до 5%). Кроме того, в породе может отмечаться незначительное количество эпидота, титанита, граната (до 1-2%).



Рис. 3. Спайдер-диаграммы для кааламского и велимякского комплексов (опубликованные и авторские материалы). Нормирование по хондриту (Nakamura, 1974). Серым цветом показано РЗЭ для всех 16 образцов: из велимякского (2 обр., рис. 3 а) и кааламского (14 обр., рис. 3 а, б). Авторские данные показаны на рис. 3 б, где отчетливо видна группа пород с положительной Еи аномалией.

Fig. 3. Spider diagrams for the kaalamo and velimyaky complexes (published and author's data, normalaized to chondrite (Nakamura, 1974)). The gray field shows the REE distribution for all 16 samples from the Velimyaky (2 samples, Fig. 3 a) and Kaalamo (14 samples, Fig. 3 a, 6) complexes. The author's data are shown in Fig. 3 6, where a group of rocks with a positive Eu anomaly is clearly visible.

В Велимякской интрузии пироксениты представлены крупными телами линзовидной и овальной формы, а также, в виде шлировидных, жилоподобных разностей. Вмещающими породами для них являются габбро и диориты. По содержанию породообразущих и второстепенных минералов выделены: плагиоклазсодержащие, биотитовые, роговообманковые и рудные магнетитовые пироксениты.

Габбронориты, габбродиориты – среднезернистые, массивные породы. Их цвет изменяется от темно-серого до беловато-серого (в зависимости от содержания плагиоклаза). Микроскопическая структура может быть описана как офитовая с элементами пойкилитовой, однако в породе отмечаются как первичные минералы (ромбический и моноклинный пироксены), так и замещающие их метаморфические минералы (амфибол, биотит). Минеральный состав: плагиоклаз (50-70%), ромбический пироксен (до 20%), моноклинный пироксен (до 5%), амфибол (до 30%), биотит (до 10%). Согласно литературным данным плагиоклаза от 22 да 82%, амфибола от 3 до 70% (Свириденко и др., 1976). Второстепенные и акцессорные минералы: калиевый полевой шпат, магнетит, апатит; по литературным данным также куммингтонит, минералы эпидот-цоизитового ряда (Свириденко и др., 1976).

Диориты – средне-мелкозернистые породы, внешне очень схожи с габбро. Содержат примерно до 50% плагиоклаза. Темноцветы представлены амфиболом (до 25%) клинопироксеном (до 15%), биотитом (до 10%).

Тоналиты представляют собой породы беловато-серого цвета, мелко-среднезернистые, массивные или неявно директивные. Структура лепидогранобластовая, со следами резорбции. Породы сложены плагиоклазом (55-60%), кварцем (15-30%), биотитом (10-15%), амфиболом (3-15%). Акцессорные и второстепенные минералы представлены калиевым полевым шпатом, цирконом, апатитом, минералами эпидот-цоизитового ряда.

Данные о распределении РЗЭ в породах комплексов были немногочисленны, поэтому представлялось, что содержание РЗЭ у пород примерно одинаковое, а их распределение указывает на относительно слабое фракционирование редких земель. Новые данные позволили выявить группу пород поздней фазы внедрения (диориты, гранодиориты, тоналиты) со своей спецификой (рис. 3). Они, во-первых, с резко выраженной положительной Еи аномалией, во-вторых, при суммарно низком содержании РЗЭ, фракционированы сильнее. Положительная Еи аномалия контролируется содержанием плагиоклаза в породе. В совокупности с данными изотопного состава свинца (авторские неопубликованные данные), выявленный спектр РЗЭ отражает, по нашему мнению, иной источник магмы у поздних фаз интрузий Кааламо и Велимяки.

Выводы

Ранее опубликованные результаты и полученные новые данные подтверждают полифазность формирования массивов раннеорогенных габброидов Северного домена Приладожья. Эволюция составов пород от ранних фаз к поздним в изученных массивах представляет гомодромный ряд. Геохимические особенности пород поздней фазы внедрения позволяют предполагать для нее источник магмы, отличный от источника магмы ранних фаз.

Работа выполнена в рамках темы НИР №0132-2019-00013.

- 1. Алексеев И.А. Геология и рудоносность массива Вялимяки (Северное Приладожье). Дис. канд. ... геол.-минер. наук. СПб. 2008. 184 с.
- 2. Алексеев И.А., Кулешевич Л.В. Благороднометалльная минерализация массива Вялимяки (Северное Приладожье, Карелия) // Тр. КарНЦ РАН. 2017. Сер. Геология докембрия. № 2. С. 60–72. DOI: 10.17076/geo115.
- Балтыбаев Ш.К., Глебовицкий В.А., Козырева И.В., Шульдинер В.И. Мейерский надвиг структура сочленения Карельского кратона и Свекофеннского пояса в Приладожье // Докл. РАН. 1996. Т. 348. № 3. С. 353–356.
- 4. Балтыбаев Ш.К., Левченков О.А., Левский Л.К. Свекофеннский пояс Фенноскандии: пространственновременная корреляция раннепротерозойских эндогенных процессов. СПб.: Наука. 2009. 328 с.
- Балтыбаев Ш.К., Овчинникова Г.В., Глебовицкий В.А., Алексеев И.А., Васильева И.М., Ризванова Н.Г. Каледонское время образования золотосодержащих сульфидных руд в раннепротерозойских габброидах Северного Приладожья // Докл. АН. 2017. Т. 476. № 2. С. 181–185. DOI: 10.7868/S0869565217260139.
- 6. Богачев В.А., Иваников В.В., Козырева И.В. и др. U-Pb цирконовое датирование синорогенных габбродиоритовых и гранитоидных интрузий Северного Приладожья // Вестн. СПбГУ. 1999. Вып. 3. С. 23–33.
- 7. Иващенко В.И., Голубев А.И. Золото и платина Карелии: Формационно-генетические типы оруденения и перспективы. Петрозаводск. Изд-во: Карельский научный центр РАН. 2011. 369 с.
- 8. Иващенко В.И. Кааламский комплекс // Ладожская протерозойская структура (геология, глубинное строение и минерагения) (отв. ред. Н.В. Шаров). Петрозаводск. Изд-во: КарНЦ РАН. 2020. С. 76–85.
- 9. Лавров О.Б., Кулешевич Л.В. Перспективы поисков платиноидов в массивах Кааламского дифференцированного комплекса (Северное Приладожье, Карелия) // Отечественная геология. 2016. №3. С. 46–56.
- Саранчина Г.М. Петрология Вялимякской интрузии и связанное с нею рудопроявление // Изв. Карело-Финск. науч.-исслед. базы АН СССР. 1948. № 2. С. 32–42.
- 11. Саранчина Г.М. Петрология Калаамской интрузии (юго-западная Карелия) // Изв. Карело-Финск. науч.исслед. базы АН СССР. 1949. № 2. С. 57–80.
- 12. Свириденко Л.П., Семенов А.С., Никольская Л.Д. // Интрузивные базит-ультрабазитовые комплексы докембрия Карелии. Л. Изд-во: Наука. 1976. 165 с.
- Irvine T.N., Baragar W.R.A. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. Canadian Journal of Earth Sciences. 1971. V. 8. P. 523–548.
- Middlemost E.A.K. Naming Materials in the Magma/Igneous Rock System. Earth-Science Reviews. 1994. V. 37. P. 215–244. DOI: 10.1016/0012-8252(94)90029-9.
- Nakamura N. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in Carbonaceous and Ordinary Chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1974. V. 38. P. 757–775. http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037 (74)90149-5.
- 16. Simonen A. The Precambrian in Finland // Geol. Surv. Finland Bull. 1980. № 304. 58 p.

Изотопные отношения стронция в системе вода-порода пещеры Шульган-Таш (Капова)

Киселева Д.В.¹, Шагалов Е.С.^{1,2}, Червяцова О.Я.³, Окунева Т.Г.¹, Солошенко Н.Г.¹

¹ Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, kiseleva@igg.uran.ru

² Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

³ Государственный природный заповедник Шульган-Таш, д. Иргизлы, респ. Башкортостан

Аннотация. Изотопы стронция являются маркерами грунтовых вод и чувствительными трассерами процессов их смешения. Изотопный состав стронция в воде зависит только от растворения минералов и ионообменных реакций: при течении через водоносный горизонт вода постепенно приобретает ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr отношение пород, с которыми взаимодействует. На основании изученных отношений ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в системе вода-порода пещеры Шульган-Таш определены три основных источника: современный региональный речной сток, атмосферные осадки и породы (известняк), слагающие гору, в которой образована пещера. Сложная схема включает два тренда смешения: тренд *а* соединяет крайние члены ряда – воду р. Белая и известняк; тренд *b* соединяет атмосферные осадки с известняками. Все вариации содержаний и изотопного состава стронция в новообразованиях пещеры зависят от вклада этих источников. Полученные данные могут быть использованы для характеристики геохимического фона при гидрологических и археологических исследованиях в районе пещеры.

Ключевые слова: взаимодействие вода-порода, изотопы стронция, карстовая пещера, Шульган-Таш (Капова).

Sr isotope ratios in the water-rock system of the Shulgan-Tash (Kapova) Cave

Kiseleva D.V.¹, Shagalov E.S.^{1,2}, Chervyatsova O.Ya.³, Okuneva T.G.¹, Soloshenko N.G.¹

¹ A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, kiseleva@igg.uran.ru

² Ural State Mining University, Ekaterinburg

³ Shulgan-Tash State Natural Reserve, Irgizly, republic of Bashkortostan

Abstract. Strontium isotopes are useful fingerprints of ground water and sensitive tracers of ground water mixing. Sr isotope composition of water is dependent upon only the dissolution of minerals and ion-exchange reactions: when flowing through an aquifer, water gradually acquires the 87 Sr/ 86 Sr ratio of rocks with which it interacts. Based on the studied 87 Sr/ 86 Sr ratios, three principal sources are identified in the water-rock system of the Shulgan-Tash cave: modern regional river runoff, atmospheric precipitation and rocks (limestone) that make up the mountain in which the cave is formed. The complex mixing scenario involves Sr contribution via two mixing trends: *a* trend connects the end-members corresponding to the water from the Belaya river and limestone; *b* trend connects atmospheric precipitation with limestone. All variations in the Sr content and isotope composition in the newly formed minerals are dependent upon the contribution of these sources. The data obtained can be used to characterize the geochemical background during hydrological and archaeological studies in the cave area.

Keywords: water-rock interaction, strontium isotopes, karst cave, Shulgan-Tash (Kapova) Cave.

Введение

Карстовая пещера Шульган-Таш (Капова пещера) – широко известный объект археологических исследований благодаря наскальным рисункам первобытного человека эпохи палеолита, открытым в 1954 г. А.В. Рюминым. Она расположена в одноимённом заповеднике «Шульган-Таш» на территории Бурзянского района республики Башкортостан, Россия. В районе пещеры протекает река Белая, собственно пещера расположена примерно в 150 м выше по течению её правого притока реки Шульган, которая вытекает из пещеры. Пещера представляет собой систему карстовых полостей протяженностью 3050 м, причем 782 м из них – подводные полости, амплитудой 165 м и объемом 180510 м³, расположенных на трех гипсометрических уровнях (Ляхницкий и др., 2006, 2013). Пещера заложена в толще пелитоморфных серых известняков верхнего девона и нижнего карбона. Сульфатные породы в блоке карстующихся пород и в области питания подземной гидросистемы не известны (Ляхницкий, 2006).

Содержание стронция и отношение 87 Sr/ 86 Sr в подземных водах контролируется взаимодействием вода-порода в водоносном горизонте. Различия в 87 Sr/ 86 Sr отношении могут быть обусловлены первичным (атмосферным) привносом, различиями в минералогии пород, через которые проходит вода, а также характеристиками растворения минералов и временем взаимодействия воды и породы. Минералы в породе имеют различные отношения **Rb/Sr**, **a**, следовательно, различные изотопные отношения стронция (Lee et al., 2011). Поскольку изотопное фракционирование стронция при геохимических процессах можно считать пренебрежимо малым, отношения 87 Sr/ 86 Sr широко используются для исследования взаимодействия вода-порода в подземных, термальных и речных водах (Shand et al., 2009; Lee et al., 2011; Loges et al., 2012; Zieliński et al., 2018). Изотопный состав стронция в воде зависит только от растворения минералов и ионообменных реакций: при течении через водоносный горизонт вода постепенно приобретает 87 Sr/ 86 Sr отношение пород, с которыми взаимодействует (Frost, Toner, 2004). Изотопы стронция являются маркерами грунтовых вод и чувствительными трассерами процессов их смешения; их высокая точность позволяет идентифицировать даже малейшие вариации изотопного состава вод (Frost, Toner, 2004).

Цель работы – выявление закономерностей взаимодействия вода-порода в карстовой системе пещеры Шульган-Таш с использованием изотопных отношений стронция ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr.

Материалы и методы

В период полевых работ 2019 года проведён сбор образцов пород, карбонатных новообразованных агрегатов и подземных вод из различных водоёмов и водотоков в пещере Шульган-Таш, а также в ноябре 2019 года отобрана усредненная месячная проба атмосферных осадков (табл. 1). Для сопоставительных целей взята проба воды из реки Белая.

Пробоподготовка и анализ микроэлементного и изотопного состава стронция проведены в блоке чистых помещений с классами чистоты 6 и 7 ИСО (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург). На всех стадиях анализа использовалась ультрачистая деионизованная вода из установки Arium®pro (Sartorius) (18.2 МОм•см⁻¹). Все используемые кислоты дополнительно очищались методом дистилляции при температуре, не доходящей до точки кипения (sub-boiling distillation).

Измерения микроэлементного состава проведены на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре NexION 300S (PerkinElmer). Все измерения проводились в режиме количественного анализа с построением градуировочных кривых (мультиэлементные стандартные растворы PerkinElmer Instruments).

Для изотопного анализа стронций из растворенных проб и воды был хроматографически выделен с использованием смолы Triskem Sr-Spec (Muynck et al., 2009). Элюирование осуществлялось в соответствии с (Streletskaya et al., 2017) согласно протоколу, адаптированному из (Horwitz et al., 1992).

Измерения изотопного состава стронция проводили на мультиколлекторном магнитосекторном масс-спектрометре с двойной фокусировкой Neptune Plus (Thermo Fischer) методом брекетинга (SSB) с использованием NIST SRM 987 (карбонат стронция). Для оценки правильности и долговременной воспроизводимости измерительной процедуры использовали стандарт изотопного состава стронция NIST SRM 987: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.710266±8 (1SD, N=23).

Результаты и обсуждение

Результаты анализа содержания стронция и изотопного отношения 87 Sr/ 86 Sr в исследованных образцах приведены в таблице 1. Соотношение 87 Sr/ 86 Sr и обратного содержания стронция 1/Sr приведены на рисунке 1.

Анализ данных таблицы 1 и рисунка 1 позволяет высказать предположение о наличии древней гидрологической системы с довольно сложной схемой смешения, обусловленной поступлением стронция как минимум из трех главных источников.

Первый – современный региональный речной сток, охарактеризованный на примере вод реки Белая, с максимальным ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr отношением 0.71058 и с промежуточным содержанием стронция 0.2 мг/л.

Второй – атмосферные осадки, характеризующиеся наименьшим ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr отношением 0.70816 и наименьшим содержанием стронция 0.09 мг/л. Третий источник – вмещающие породы (известняки) с промежуточным изотопным отношением 0.70881 и максимальным содержанием стронция 1.09 мг/л.

N₂	Состав пробы	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2SE, abs	Sr, мг/л	
1	Серый известняк	0.70881	0.00002	1.087	
2	Белые прожилки в известняке	0.70873	0.00002	1.065	
3	Кальцитовые натечные коры	0.71034	0.00006	0.859	
4	Кальцитовый мондмильх, зал Хаоса	0.70990	0.00006	0.258	
5	Кальцитовый мондмильх, Верхний зал	0.70963	0.00002	0.110	
6	Гипсовые коры, зал Вестибюль	0.70976	0.00004	2.643	
7	Инфильтрационные воды, зал Хаоса	0.70916	0.00002	0.242	
8	Инфильтрационные воды, Верхний зал	0.70906	0.00004	0.182	
9	Дальнее озеро	0.70916	0.00004	0.258	
10	Карстовый источник Голубое озеро	0.7089	0.00002	0.403	
11	р. Шульган	0.70950	0.00004	0.331	
12	р. Белая	0.71058	0.00004	0.198	
13	Атмосферные осадки, ноябрь 2019	0.70816	0.00002	0.090	

Таблица 1. Изотопные отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr и содержание стронция, мг/л. Table 1. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotope ratios and Sr content, mg/l.



Рис. 1. Соотношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr и 1/Sr в исследованных образцах. Условные обозначения соответствуют номерам проб в таблице 1. Для сравнения нанесена верхняя граница карбонатов верхнего девона и нижнего карбона (которые не расчленены для массива пещеры) (McArthur et al., 2001).

Fig. 1. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs 1/Sr in studied samples. Legend corresponds to the sample numbers in Table 1. Upper limit of Upper Devonian and Lower Carboniferous carbonates (which are nor subdivided for the cave rocks) are given (McArthur et al., 2001).

На тренде смешения *а* лежит точка р. Шульган (характеризующей локальный речной сток), занимающей промежуточное положение (87 Sr/ 86 Sr = 0.70950) между крайними членами ряда – региональным речным стоком и известняком пещеры. Тренд *b* соединяет атмосферные осадки с известняками. Все подземные воды из различных водоёмов и водотоков в пещере по изотопному отношению 87 Sr/ 86 Sr и содержанию стронция укладываются в диапазоны между указанными источниками.

Изотопное отношение в капели с верхнего этажа (0.70906), пониженное по сравнению с капелью из Зала Хаоса (0.70916), можно объяснить бо́льшим влиянием разбавления водой атмосферных осадков, чем на нижних этажах, при котором уменьшается как содержание стронция, так и его изотопное отношение. Это же утверждение справедливо и для монтмильха из разных залов (содержание стронция составляет 0.26 мг/л в Зале Хаоса и уменьшается до 0.11 мг/л в Верхнем Зале). При этом различие в ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr довольно небольшое (0.70990 и 0.70963), но ниже в Верхнем зале.

Дальнее озеро по содержанию стронция (0.26 мг/л) и его изотопному отношению (0.70916) располагается близко к капели из Зала Хаоса, что может свидетельствовать об их гидрохимической однородности. Голубое озеро, расположенное в гроте перед входом в пещеру, имеет ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr=0.7089 и содержание стронция 0.4 мг/л, что может быть обусловлено совместным действием двух факторов: длительным временем нахождения воды в известняке и влиянием атмосферных осадков.

Белые прожилки кальцита в известняке, характеризуются близким изотопным составом и содержанием стронция (0.70873 и 1.07 мг/л, соответственно), что может свидетельствовать о довольно быстром процессе растворения-осаждения вторичного карбоната.

Кальцитовые коры характеризуется максимальным среди пород изотопным отношением ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.71034 и минимальным содержанием стронция 0.86 мг/л, что говорит о более длительной кристаллизации и, возможно, последующей перекристаллизации с выносом первичного известнякового стронция и замещением более радиогенным стронцием вследствие длительной переработки подземными водами с изотопной меткой вод регионального речного стока.

Гипсовые коры со стен имеют максимальное содержание стронция 2.6 мг/л и промежуточный изотопный состав (0.70976) между породами и водой р. Белая, при этом более радиогенный, чем в р. Шульган. Ранние исследования (Червяцова и др., 2018) показали, что гипс кристаллизовался в условиях более сухого и холодного климата, и по изотопному составу серы его происхождение может быть обусловлено либо древним испарительным насыщением природных карстовых вод сульфат-анионом, либо точечной сернокислотной коррозией при локальном окислении сульфидных минералов вмещающих известняков (Ляхницкий, 2006).

Выводы

На основании изученных отношений ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в системе вода-порода пещеры Шульган-Таш определены три основных источника: современный региональный речной сток, атмосферные осадки и породы (известняк), слагающие гору, в которой образована пещера. Сложная схема включает два тренда смешения: тренд *а* соединяет крайние члены ряда – воду р. Белая и известняк; тренд *b* соединяет атмосферные осадки с известняками. Все вариации содержаний и изотопного состава стронция в новообразованиях пещеры зависят от вклада этих источников. Полученные данные могут быть использованы для характеристики геохимического фона при гидрологических и археологических исследованиях в районе пещеры.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-09-00194.

- Ляхницкий Ю.С. Многолетние исследования пещеры Шульган-Таш (Каповой) группой ВСЕГЕИ и РГО как основа спасения ее палеолитической живописи // Изучение заповедной природы Южного Урала. Уфа. Изд-во: ООО Вилли Окслер. 2006. С. 331–382.
- Ляхницкий Ю.С., Юшко А.А., Минников О.А. Рисунки и знаки пещеры Шульган-Таш (Каповой). Каталог. Уфа: «Китап». 2013. 288 с.

- 3. Червяцова О.Я., Потапов С.С., Садыков С.А., Дублянский Ю.В., Мусабиров И.И., Демени А. К вопросу о генезисе субаэральных отложений гипса в пещере Шульган-Таш // Известия Уфимского научного центра РАН. 2018. № 1. С. 58–95.
- 4. Frost C.D. and Toner R.N. Strontium Isotopic Identification of Water-Rock Interaction and Ground Water Mixing // Ground water. 2004. V. 42(3). P. 418–432.
- 5. Horwitz E.P., Chiarizia R., Dietz M.L. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1992. V.10. P. 313–336.
- 6. Lee S.-Gu, Kim T.-K., Lee T.J. Strontium isotope geochemistry and its geochemical implication from hot spring waters in South Korea // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2011. V. 208. P.12–22.
- Loges A., Wagner T., Kirnbauer T., Göb S., Bau M., Berner Z., Markl G. Source and origin of active and fossil thermal spring systems, northern Upper Rhine Graben, Germany // Applied Geochemistry. 2012. V. 27. P. 1153–1169. DOI:10.1016/j.apgeochem.2012.02.024.
- 8. McArthur J.M., Howarth R.J. and Bailey T.R. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS Version 3. Best-fit line to the marine Sr-isotope curve for 0 to 509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age. J. Geol. 2001. V. 109. P. 155–169.
- 9. Muynck D.D., Huelga-Suarez G., Heghe L.V., Degryse P., Vanhaecke F. Systematic evaluation of a strontiumspecific extraction chromatographic resin for obtaining a purified Sr fraction with quantitative recovery from complex and Ca-rich matrices // J. Anal. At. Spectrom. 2009. V. 24. P. 1498–1510.
- Shand P., Darbyshire D.P.F., Love A.J. & Edmunds W.M. Sr isotopes in natural waters: Applications to source characterisation and water-rock interaction in contrasting landscapes // Applied Geochemistry. 2009. V. 24(4). P. 574–586.
- 11. Streletskaya M., Zaytceva M., Soloshenko N. Sr and Nd chromatographic separation procedure for precise isotope ratio measurement using TIMS and MC-ICP-MS methods. Abstracts of European winter conference on plasma spectrochemistry (EWCPS-2017). Sankt-Anton am Arlberg. 2017. P. 319.
- 12. Zieliński M., Dopieralska J., Belka Z., Walczak A., Siepak M., Jakubowicz M. Strontium isotope identification of water mixing and recharge sources in a river system (Oder River, central Europe): A quantitative approach // Hydrological Processes. 2018. P. 1–15. DOI: 10.1002/hyp.13220.

Условия формирования эвдиалитовых руд Ловозерского месторождения и критерии поисков редкоземельных руд, циркония и гафния

Когарко Л.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, kogarko@geokhi.ru

Аннотация. Детальные исследования показали, что смена форм выделения эвдиалита (и времени его кристаллизации) представляет собой новый геохимический критерий рудоносности щелочных магм на редкометальное сырье (эвдиалитовые руды). Сформулирован новый принцип рудоносности щелочных магм: необходимым условием формирования рудного месторождения является ранняя насыщенность щелочных магм в отношении рудного минерала. Если концентрация рудного компонента значительно ниже котектической (насыщения), то насыщение расплава и кристаллизация рудного минерала будет осуществляться на поздних стадиях формирования пород в малом объеме интерстициального расплава, когда явления конвективногравитационной дифференциации и сегрегации минеральных фаз в виде рудных залежей затруднены. Это приводит к рассеиванию рудных компонентов в виде ксеноморфных выделений акцессорных минералов.

Породы дифференцированного комплекса (нижняя зона Ловозерского месторождения), породы Хибинского массива, содержащие ксеноморфный эвдиалит, не перспективны на эвдиалитовые руды. Эвдиалитовые месторождения связаны с верхней зоной Ловозерской интрузии, содержащей идиоморфный ранний эвдиалит. Насыщение исходной магмы в отношении эвдиалита происходит после кристаллизации около 80 % интрузии.

Предложенный критерий применим к крупнейшим щелочным массивам мира. С Илимауссакским массивом (Гренландия), в породах которого кристаллизовался ранний, идиоморфный эвдиалит связано суперкрупное месторождение эвдиалитовых руд, в то время как в Хибинском массиве и щелочном комплексе Пилансберг, породы которых содержат поздний ксеноморфный эвдиалит месторождения этого типа отсутствуют..

Ключевые слова: Ловозёрское редкометальное месторождение, эвдиалитовая руда, формы выделения эвдиалита, насыщенность магмы эвдиалитом.

A New Geochemical Criterion for Rare-Metal Mineralization of High-Alkalic Magmas (Lovozero Deposit, Kola Peninsula)

Academician L. N. Kogarko

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, kogarko@geokhi.ru

Abstract. Detailed studies have shown that a change in the eudialyte occurrence forms (and the moment of its crystallization) is a new geochemical criterion for rare metal ore content in alkalic magmas (eudialyte ores). A new principle of the presence of ores in alkalic magmas has been formulated: a prerequisite for the formation of an ore deposit is early saturation of alkalic magmas with an ore mineral. If the ore component concentration is significantly lower than the cotectic (saturation), then melt saturation and crystallization of an ore mineral will take place at later stages of rock formation in a small volume of the interstitial melt, when the phenomena of convective–gravity differentiation and segregation of mineral phases in the form of ore deposits are hampered. This leads to dispersion of the ore components in the form of xenomorphic grains of accessory minerals. Rocks of the differentiated complex (lower zone of the Lovozero deposit) and rocks of the Khibiny massif contain xenomorphic eudialyte and are not promising for eudialyte ores. Eudialyte deposits are associated with the upper zone of the Lovozero intrusion where euhedral early eudialyte occurs. The initial magma is saturated with eudialyte after crystallization of about 80% of the intrusion. The proposed criterion is applicable to the largest alkalic massifs in the world. The Ilimaussaq massif (Greenland), the rocks of which contain early crystallized, euhedral eudialyte, hosts a superlarge eudialyte ore deposit. Unlike the Khibiny massif and the Pilanesberg alkalic complex, the rocks of which contain late xenomorphic eudialyte, this massif has no deposits of this type.

Key words: rare metal deposits of Lovozero massif, eudialyte ore, morphology of eudialyte, eudialyte saturation of magma.

Разработка геохимических критериев рудоносности природных магм является одной из важнейших задач современной геохимии. Успешное прогнозирование месторождений требует фундаментальных работ по установлению физико-химических параметров концентрирования рудного вещества. Поиск, разведка и, в дальнейшем, оценка запасов магматического рудного сырья тесно связаны с выяснением механизмов кумуляции рудных минеральных фаз в магматической камере и необходимых условий для формирования рудоносных тел и горизонтов.

Настоящая работа посвящена выяснению условий, благоприятных для возникновения магматических месторождений кумулятивного типа и разработке критериев рудоносности щелочных магм, с дифференциацией которых связаны крупнейшие месторождения редких земель, циркония, гафния, ниобия, фосфора и других элементов. Потребление и цены на стратегические металлы значительно выросли в последнее десятилетие в связи с заметным расширением технологий, потребляющих эти металлы. В этой связи щелочные формации можно рассматривать как сырье будущего – сырье 21 века.

Самыми продуктивными формациями на стратегические металлы – REE, Zr, Hf, Nb, Ta, радиоактивные элементы являются щелочные породы и карбонатиты, которые также относятся к ряду щелочных пород. Особый интерес представляют формации агпаитовых нефелиновых сиенитов, к которым приурочены суперкрупные месторождения эвдиалита, лопарита и апатита (Кольский полуостров, Южная Африка, Бразилия, Гренландия). С гигантской Ловозерской интрузией связаны редкометальные эвдиалитовые руды – ценнейший источник тяжелых редких земель, циркония и гафния. Кроме того, эвдиалитовое месторождение представлено комплексными рудами и содержат также марганец, ниобий, скандий, радиоактивные металлы и др.

Ловозерский щелочной массив, расположенный в центральной части Кольского полуострова, занимает площадь в 650 км² и залегает среди архейских гранитогнейсов. Его возраст 360 ± 10 млн. лет (Kramm, Kogarko, 1994). Согласно схеме В.И. Герасимовского и др., (Герасимовский и др., 1966), Ловозерский щелочной массив сформировался в три главные интрузивные фазы.

Нефелиновые и нозеановые сиениты I фазы встречаются в основном в виде ксенолитов. Дифференцированный комплекс (ІІ интрузивная фаза) представляет собой ритмически слоистую мощную (свыше 1500 м) интрузию, сложенную закономерно чередующимися в вертикальном разрезе пластами нефелиновых сиенитов различного состава — уртитами, фойяитами, луявритами, состоящими в основном из нефелина, калиевого полевого шпата и эгирина. Для этих пород в целом характерно увеличение коэффициента агпаитности (средняя величина Кати 1.41) и появление типичных минералов агпаитового парагенезиса: лопарита, виллиомита, содалита, лампрофиллита, рамзаита и др. Комплекс эвдиалитовых луявритов (III фаза) — это пластообразная интрузия мощностью до 450-600 м, прорывающая и перекрывающая породы II фазы. Этот комплекс сложен слаборасслоенной толщей эвдиалитовых луявритов от лейко до меланократовых, причем в породах верхних частей разреза возрастают содержания темноцветных минералов. Эвдиалитовые луявриты отличаются наиболее высоким К_{атт} – 1.50 и максимальным содержанием ZrO₂ – 1.36 мас. %, а также ярко выраженным агпаитовым парагенезисом минералов, особенно в верхних горизонтах (мурманит-ломоносовит, лампрофиллит, рамзаит, ловозерит). Эвдиалит в этих породах становится главным породообразующим минералом. Рудные горизонты, обогащенные эвдиалитом, распологаются в верхней зоне эвдиалитового комплекса, представленного эвдиалитовыми луявритами. В самой верхней зоне в виде линз и слоев, развиты редкометальные руды – эвдиалититы, состоящие на 85-90 % из эвдиалита. Таким образом, в верхней зоне эвдиалитовой интрузии содержание эвдиалита значительно возрастает, вследствие этого вся верхняя часть III интрузивной фазы представляет собой руду на редкие земли, цирконий и гафний.

Мы детально исследовали минералогию и геохимию агпаитовых щелочных пород в вертикальном разрезе Ловозерского месторождения, особое внимание было уделено формам выделения и составу эвдиалита. Проведенные работы (до глубин 2200-2300м общего разреза Ловозерского массива) выявили целый ряд особенностей строения и минерального состава этой интрузии. Наиболее интересным является смена минеральных парагенезисов в вертикальном разрезе. В наиболее глубинных, не выходящих на поверхность зонах дифференцированного комплекса Ловозерского месторождения (скважины 904, 905 и др.) набор породообразующих минералов – нефелин, калиевый полевой шпат и эгирин не меняется, в то время как высокощелочные агпаитовые акцессорные минералы верхней части разреза – эвдиалит и лампрофиллит – заменяютя менее щелочными, близкими к миаскитовым ассоциациями (сфен, мозандритовая группа минералов и циркон). В этой части разреза эвдиалит отсутствует. На этих глубинах главными минералами-концентраторами циркония являются циркон и ловенит.

При движении вверх по разрезу появляются циркониевые минералы – катаплеит, келдышит и, по нашим предварительным данным, армстронгит. С глубины порядка 2100 м в ассоциации нефелин–калиевый полевой шпат–эгирин появляется эвдиалит в ассоциации с паракелдышитом и минералами ловенитовой группы. Во всем интервале глубин дифференцированного комплекса, начиная с 2100 м, эвдиалит кристаллизуется на позднемагматическом этапе, он образует ксеноморфные выделения, приуроченные к интерстициям породообразующих минералов – нефелина, калиевого полевого шпата, эгирина и амфибола (рис. 1).



Рис. 1. Эволюция форм кристаллизации эвдиалита в процессе дифференциации высокощелочной магмы Ловозёрского месторождения.

Fig. 1. Evolution of the forms of eudialite crystallization in the process of differentiation of high-alkalic magma of the Lovozero massif.

Вверх по разрезу (на глубинах порядка 400 м) – в самых нижних зонах третьей интрузивной фазы, эвдиалит становится ранним минералом, образует хорошо оформленные, идиоморфные кристаллы (рис. 1). Формы выделения эвдиалита по идиоморфизму не отличаются от нефелина, полевого шпата, амфибола и эгирина, что указывает на их одновременную кристаллизацию на раннемагматической стадии. Таким образом, петрографические исследования показали, что смена форм выделения главного минерала концентратора циркония – эвдиалита определяется временем кристаллизации этого минерала. Как было показано нами (Kogarko et al., 2002) и другими авторами (Parsons, 1987) формирование многих расслоенных интрузий происходит снизу вверх в результате оседание минералов в процессе кристаллизации и конвективного перемешивания. Однако в некоторых случаях часть кристаллизующихся минеральных фаз всплывает в магматической камере.

Примером подобного процесса являются месторождения апатита Хибинского массива. Очень мелкие кристаллы апатита – в процессе активной конвекции не оседают, а накапливаются в жидкости и по мере остывания интрузии и заполнения магматической камеры кристаллическим осадком апатит вместе с жидкостью поднимается вверх, значительно концентрируется и формируется апатитовое месторождение. Интерстициальный характер эвдиалита во всем разрезе дифференцированного комплекса Ловозерской интрузии свидетельствует о том, что исходная магма не была насыщена в отношении эвдиалита. В целом на основании соотношений объемов дифференцированного и эвдиалитового комплексов, можно заключить, что только после кристаллизации около 85 % всей интрузии, состав остаточного расплава становился насыщенным в отношении эвдиалита и этот минерал становится ликвидусной минеральной фазой. Как ликвидусный минерал эвдиалит выделялся на ранних этапах одновременно с главными породообразующими минералами – нефелином, эгирином, амфиболом и калиевым полевым шпатом.

Наши экспериментальные данные фазовых равновесий в системе эвдиалит–нефелин (Когарко и др., 1988) показали, что концентрация ZrO₂ в расплаве, насыщенном в отношении эвдиалита, составляет 1.5 %. По данным Герасимовского и др. (Герасимовский и др., 1966), среднее содержание ZrO₂ в породах дифференцированного комплекса составляет 0.29 %. Учитывая эту величину и концентрацию насыщения щелочного расплава в отношении эвдиалита – 1.5% ZrO₂, получаем очень близкую величину массы закристаллизовавшегося магматического осадка – 81 % выделившегося перед насыщением расплава эвдиалитом.

Необходимо учитывать, что в процессе дифференциации щелочной магмы кристаллический осадок захватывал несколько процентов расплава, кроме того, цирконий активно концентрировался во фракционирующих пироксенах, содержание ZrO₂ в которых достигает иногда первых процентов. Вследствие этих причин количество кристаллического осадка в остаточном расплаве должно возрасти на несколько процентов для достижения насыщенности в отношении эвдиалита.

Интересно отметить, что смена форм выделения эвдиалита совпадает с внедрением новой порции щелочного расплава в малоглубинную магматическую камеру. Приповерхностный характер эвдиалитовых луявритов подтверждается широким развитием порфировидных луявритов. Мы полагаем, что формирование эвдиалитового комплекса происходило при очень невысоких давлениях, что способствовало расширению поля кристаллизации эвдиалита и формированию эвдиалитовых руд – главного сырья на тяжелые редкие земли, цирконий и гафний. На основании приведенных фактов можно заключить, что смена форм выделения эвдиалита (и времени его кристаллизации) представляет собой новый геохимический критерий рудоносности щелочных магм на редкоэлементное сырье (цирконий, гафний, тяжелые редкие земли). Эвдиалит, в отличие от лопарита и апатита, заметно обогащен тяжелыми редкими землями (рис. 2). Крупный объем руд эвдиалитового комплекса и обогащенность тяжелыми редкими землями свидетельствует об их высокой экономической ценности.



Puc. 2. Распределение REE в эвдиалитах рудоносного эвдиалитового комплекса. Fig. 2. REE distribution in eudialites of the ore-bearing eudialite complex.

Из полученных данных следует, что рудоносными зонами гигантской Ловозерской интрузии могут быть только те, которые содержат идиоморфный (кумулятивный) эвдиалит. Дифференцированный комплекс Ловозерской интрузии (глубина около 2300 м) не перспективен на этот тип редкометального сырья.

Таким образом, необходимым условием появления магматических редкометальных месторождений кумулятивного типа является ранняя котектическая насыщенность расплава в отношении рудного минерала. В этом случае отмечается идиоморфизм рудных минералов. Если концентрация рудного компонента значительно ниже котектической, то явления конвективно-гравитационной дифференциации и сегрегации минеральных фаз затруднены, что приводит к рассеиванию рудных компонентов в виде ксеноморфных выделений акцессорных минералов. Кристаллизация рудного минерала в этих случаях будет осуществляться на поздних стадиях формирования пород в малом объеме интерстициального расплава.

Принцип ранней котектической насыщенности магмы в отношении рудного минерала как необходимое условие возникновения магматических руд кумулятивного типа может быть распространен на другие магматические комплексы. В качестве примера можно привести эвдиалитовое месторождение интрузии нефелиновых сиенитов Гренландии – комплекс Илимауссак в породах которого эвдиалит представлен ранними идиоморфными выделениями – то есть исходная магма была насыщена эвдиалитом на самых ранних стадиях. В массиве агпаитовых нефелиновых сиенитов Пилансберг (Южная Африка) эвдиалит выделялся на более поздних стадиях и в этом массиве эвдиалитовые руды отсутствуют. Исходный щелочной расплав Хибинского массива (Кольский полуостров) не был насыщен на ранних этапах в отношении эвдиалита и, несмотря на довольно высокие содержания ZrO₂ эвдиалитовые руды отсутствуют во всех интрузивных комплексах Хибинского массива.

Работа выполнена в рамках темы по государственному заданию № 0137-2019-0014.

- 1. Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н., Поляков А.И., Саприкина Т.В., Балашов Ю.А. Геохимия Ловозерского щелочного массива. М. Изд-во: Наука. 1966. 392 с.
- Когарко Л.Н., Лазуткина Л.Н., Кригман Л.Д. Условия концентрирования циркония в магматических процессах. М. Изд-во: Наука. 1988. 120 с.
- Kogarko L.N., Williams C.T., Wooley A.R. Chemical Evolution and Petrogenetic Implications of Loparite in the Layered, Agpaitic Lovozero Complex, Kola Peninsula, Russia // Mineral. and Petrol. 2002. V. 74. P. 1–24.
- 4. Kramm U., Kogarko L. Nd and Sr Isotope Signatures of the Khibina and Lovozero Agpaitic Centers, Kola Alkaline Province, Russia // Lithos. 1994. V. 32. P. 225–242.
- 5. Parsons I. Origin of Igneous Layering. Dordrecht: Reidel. 1987. 561 p.

Донные осадки озера Тикозеро: предварительные результаты литологического, микропалеонтологического и хронометрического изучения

Колька В.В.¹, Толстобров Д.С.¹, Корсакова О.П.¹, Денисов Д.Б.², Косова А.Л.², Толстоброва А.Н.¹

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, kolka@geoksc.apatity.ru ² Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Anamumы

Аннотация. В статье рассматриваются предварительные результаты изучения донных осадков озера Тикозеро, расположенного в бассейне озера Имандра в Мурманской области России. Донные осадки этого озера являются уникальным природным архивом, позволяющим восстановить историю развития региона в голоцене. В результате работ разрез донных осадков изучен литологическими, микропалеонтологическими методами, проведено радиоуглеродное датирование выделенных слоев. Выполнено сопоставление полученных данных по донным осадкам Тикозера с разрезом торфов, расположенном на его берегу и изученном ранее.

Ключевые слова: литология, диатомовый анализ, радиоуглеродное датирование, голоцен.

Bottom sediments of Lake Tikozero: preliminary results of lithological, micropaleontological, and chronometric studies

Kolka V.V.¹, Tolstobrov D.S.¹, Korsakova O.P.¹, Denisov D.B.², Kosova A.L.², Tolstobrova A.N.¹

¹ Geological Institute, Kola Sciens Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, kolka@geoksc.apatity.ru 2 Institute of the Industrial Ecology Problems of the North, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity

Abstract. The article discusses preliminary results of the study of bottom sediments of the Lake Tikozero located in the Lake Imandra basin, Murmansk Region, Russia. The small lake bottom sediments are a unique natural archive that allows us to restore the history of the region development during the Holocene. As a result of the work, the section of the lithological sequence of bottom sediments was studied by lithological, micropaleontological methods; radiocarbon dating of the selected layers was carried out. The obtained data on bottom sediments were correlated with data from a peat section located on the Tikozero coast and previously studied.

Key words: lithology, diatom analysis, radiocarbon dating, Holocene.

Введение

Донные отложения (д.о.), формирующиеся в озерных котловинах, являются замечательными и уникальными природными архивами. Непрерывная их седиментация на протяжении десятков тысяч лет позволяет проследить хронологию трансформации озера и проводить палеогеографические и палеоэкологические реконструкции значительного по площади региона. Актуальность этих исследований в бассейне озера Имандра связана с недостаточной изученностью плейстоценголоценовых палеогеографических обстановок в Кольском регионе, несмотря на то, что изучением развития территории в поздне- и послеледниковое время в пределах Имандровской депрессии занимаются на протяжении многих лет (Лаврова, 1960; Никонов, 1964, и др.).

В течение последнего десятилетия в пределах бассейна оз. Имандра проведены исследования донных отложений нескольких малых озер (Николаева и др., 2015, Толстоброва и др., 2016 и др.). В результате этих работ получены новые литологические и микропалеонтологические данные, проведено радиоуглеродное (¹⁴C) датирование литологических последовательностей донных осадков. Изучение донных осадков оз. Тикозеро продолжают серию комплексных исследований малых озер бассейна оз. Имандра.

Озеро Тикозеро (абсолютная отметка 128.0 м н.у.м.) располагается на восточном берегу оз. Экостровская Имандра (рис. 1), имеет вытянутую форму. Судя по конфигурации и самого оз. Тикозеро, и ближайших к нему заливов Экостровской Имандры, Тик-губы, Тупик-губы, губы Сумтедлухт, его депрессия имеет тектонически предопределенную форму с четко очерченными прямоли-



Рис. 1. Район исследования (а) и положение озера Тикозеро в депрессии озера Имандра (б). Fig. 1. The study area (a) and location of Lake Tikozero in the depression of Lake Imandra (b).

нейными берегами, с простиранием СЗ-ЮВ. Размеры озера 5500 × 700 м, площадь 3.85 км². Отбор керна проводился в западной части озера (67°56′20.6″ с.ш. 32°47′02.3″ в.д. с глубины 0.55 м.

Литологическая последовательность донных осадков озера Тикозеро

В разрезе донных отложений вскрыта следующая последовательность осадков (описание снизу вверх, глубина указана от поверхности воды в озере) (рис. 2):

1) 135-110 см – песок серый, тонкозернистый, неслоистый / неотчетливо слоистый. Граница с вышележащим слоем резкая, отчетливая;

2) 110-102 см – гиттия коричневая, слоистая / неотчетливо слоистая, с минеральными частицами. В нижней части слоя отмечаются линзы серовато-белого цвета. В интервале 102-103 см обнаружены включения алеврита (?) темно-серого цвета;

3) 102-97 см – гиттия коричневая, без минеральных частиц. В нижней части на глубине 100-102 см – гиттия монотонная, коричневая с сероватым оттенком, из-за появления минеральных частиц. В интервале 97-100 см – гиттия с неотчетливой косой слоистостью. Границы с выше- и нижележащими слоями неровные;

4) 97-90 см – гиттия коричневая, слоистая, неотчетливо слоистая, по структурно-текстурным признакам похожа на гиттию в интервале 102-110 см. В данном интервале отмечаются темно-серые включения алеврита (?). Граница с вышележащим слоем неровная, резкая;

5) 90-87 см – гиттия с минеральными частицами, изменение цвета от коричневого до сероватокоричневого. На глубине 87 см – серый прослой алеврита и тонкозернистого песка.

6) 87-55 см – гиттия темно-коричневая, монотонная, рыхлая, без включений.

Диатомовые комплексы донных отложений оз. Тикозеро

По всему разрезу отмечается преобладание бентосных форм и обрастателей. Массовые виды – представители рода Brachysira (*Brachysira zellensis* (Grun.) Round & Mann, *B. brebissonii* Ross). Планктонные диатомеи встречались единично, преимущественно виды рода Cyclotella.

Развитие диатомовой флоры началось с самого начала формирования водоема. В низах песков (интервал 130-134 см) обнаружены единичные створки диатомовых водорослей. Выше (интервал 130-110 см) отмечено увеличение видового богатства диатомовых водорослей. Преобладающими являются *Sellaphora pupula* (Kütz.) Mereschkovsky и *Brachysira zellensis*.

Выше (интервал 110-102 см), наблюдаются изменения в составе диатомовых комплексов, увеличилось видовое богатство. Преобладают бентосные формы и обрастатели (*Brachysira zellensis*, виды рода Cymbella). Отмечено присутствие *Mastogloia lacustris*.

В органогенных осадках (интервал 110-90 см) увеличивается доля *Frustulia saxonica* Rabenh., а также доля видов рода Cyclotella. Отмечено появление *Caloneis obtusa* (W.Smith) Cl., а также *Brachysira follis* (Ehrb.) Rossin Hart. Эти изменения указывают на уменьшение глубины водоема и снижение pH в этот период.



Рис. 2. Литологическая последовательность и фото донных осадков озера Тикозеро.

1 – гиттия; 2 – алеврит; 3 – песок; 4 – слоистость; 5 – неотчетливая слоистость; 6 – интервал отбора пробы на ¹⁴С датирование.

Fig. 2. Lithological sequence and photo of Lake Tikozero bottom sediments.

1 – gyttja; 2 – silt; 3 – sand; 4 – lamination; 5 – weak lamination; 6 – sampling interval for ¹⁴C dating.

В интервале 87-86 см отмечается увеличение доли видов рода Pinnularia, бентосного вида *Diploneis finnica* (Ehrb.) Cl., единично отмечены створки планктонного вида *Aulacoseira alpigena*. Отмечено высокое содержание минеральных частиц, ломаных створок диатомей. В интервале 75-74 см преобладают ацидофильные виды: *Brachysira zellensis, B. brebissonii* R. Ross и *Frustulia saxonica,* отмечено появление видов рода Staurosira, доля которых увеличивается в верх по разрезу В интервале 60-61 см доминирует *Brachysira brebissonii*, встречаются створки с нарушенной морфологией панциря. Вероятно, увеличение доли представителей семейства Fragilariaceae наряду с появлением аберрантных форм свидетельствует о некоторых последствиях антропогенного загрязнения и эвтрофирования на современном этапе развития водоема.

На протяжении всего периода накопления отложений, в озере развивалась типично пресноводная диатомовая флора, значения **pH были околонейтральными и слабокислыми.** Доминировали обрастатели и бентосные виды, планктонные формы встречались единично. Водоем был мелководным, выраженные гидродинамические процессы не выявлены. Очевидно, в озере развивалась высшая водная растительность, служащая субстратом для эпифитных диатомей (представителей Achnanthidiaceae). Отмечен некоторый тренд уменьшения глубины озера на протяжении голоцена. Предварительные результаты показали, что необходим анализ с более высоким разрешением (послойно), для выявления этапов изменения условий седиментации и времени отделения Тикозера от оз. Имандра. Целесообразным представляется реконструкция значений pH для оценки процессов заболачивания приозерной низменности и водосборной территории.

Радиоуглеродное датирование

Датированы пять образцов из всех выделенных слоев органического материала. Результаты приводятся на рисунке 2. Радиоуглеродное датирование проведено в лаборатории геоморфологических и палеогеографических исследований полярных регионов и Мирового океана Института наук о земле СПбГУ по традиционной методике.

Обсуждение полученных результатов и их сопоставление с данным по разрезу торфяника на берегу оз. Тикозеро

В 1995 году был подробно изучен разрез торфа, отобранный на берегу оз. Тикозеро с целью отнесения его к стратотипу голоценовых отложений Кольского полуострова (Семенова и др., 2002). По полноте изучености, выраженности палинологических характеристик слоев авторы посчитали его эталонным местным стратотипом голоцена. По месту нахождения разреза свиту, соответствующую по объему голоцену, было предложено называть тикозерской. Разрез (1.55 м) был подробно изучен спорово-пыльцевым анализом и хорошо датирован (10¹⁴С датировок). Изучение донных осадков малого озера в непосредственной близости от тикозерского стратотипа позволило сравнить наземный (разрез торфа) и озерный (разрез донных осадков озера) природные архивы и дополнить данные по тикозерской свите. Сравнение десяти ¹⁴С датировок из торфов и пяти ¹⁴С датировок из д.о. показало хорошую их сходимость. Литологическая последовательность разреза д.о. состоит из шести слоев (рис. 2), которые имеют отчетливые границы, различные текстуры и по хронологии соответствуют пяти палинозонам выделенным в разрезе торфа (Семенова и др., 2002).

<u>Слой 1</u> (интервал 135-110 см, рис. 2) соотносится с интервалом 165-157 см в торфяном разрезе и палинозоной 1. Характер споровопыльцевых спектров здесь соответствует пребореальному периоду голоцена (Семенова и др., 2002). Диатомовая флора, найденая в осадках слоя 1, характерна для суровых климатических условий арктических водоемов, с промерзанием водоема до дна, коротким вегетационным периодом при низких температурах, а также обедненностью воды питательными веществами (снеговым питанием). В начале пребореала происходила быстрая фронтальная дегляциация Фенноскандинавского ледника в районе оз. Имандра и отступание края ледника на запад. Полученные данные показывают, что во второй половине пребореала в Имандровской депрессии уже существовал общирный континентальный бассейн пра-Имандры. Конфигурация его береговой линии менялась в сторону сокращения площади и образования на побережье изолированных малых озер. Именно в это время (вторая половина, конец пребореала) мелководный залив Экостровской Имандры, в котором проходила седиментация песков слоя 1 (рис. 2), отделился и превратился в мелководное оз. Тикозеро. Резкий перерыв в осадонакоплении минерагенной части разреза (слой 1) и органогенной части (слои 2-6) свидетельствуют об этом.

<u>Слои 2, 3</u> (интервал 110-97 см., рис. 2) литологически представлены гиттией слоитой и неслоистой, с наличием минеральной фракции, которая может в некоторых частях интервала отсутствовать. Между слоями обнаруживается литологическое несогласие, которое, вместе с наклонной слоистостью, может свидетельствовать о изменении гидродинамических условий в водоеме в это время. Здесь наблюдается изменение в составе диатомовых комплексов, увеличивается их видовое богатство. Преобладают бентосные формы и обрастатели (*Brachysira zellensis*, виды рода Cymbella), что характеризует мелководность бассейна. Отмечено присутствие *Mastogloia lacustris*.

Для этих интервалов получены две ¹⁴С датировки (рис. 2), которые свидетельствуют о том, что слои формировались в бореальное время голоцена. Слои 2 и 3 д.о. оз. Тикозеро по времени формирования соотносятся с интервалом торфа (157-138 см) в торфяном разрезе, где выделена палинозона 2 (Семенова и др., 2002) для которой характерно резкое сокращение присутствия кустарничковой березы и доминирование пыльцы сосны и древовидной березы.

<u>Слой 4</u> (интервал 97-90 см, рис. 2), которым завершается седиментация плотной гиттии, формировавшейся на минеральном субстрате с бореала. Выше с отчетливым литологическим несогласием начинает накапливаться более рыхлая и более светлая гиттия серо-коричневого цвета. В данном интервале отмечаются темно-серые включения окатышей алеврита (?). Присутствие диатомового вида *Caloneis obtusa* (W.Smith) Cl., бентосного ацидофила, специфичного для засушливых периодов, а также *Brachysira follis* (Ehrb.) Rossin Hart. может свидетельствовать о временном пересыхании или значительном обмелении с последующим обводнением озера и проявлением бурных гидродинамических условий в нем. Этой гидродинамической активизацией можно объяснить образование окатышей алеврита в гиттии, и выраженное литологическое несогласие на границе с вышележащим слоем. Кроме резкого и неровного контакта между слоями 4 и 5 об этом свидетельствуют датировки из этих слоев. Образцы для датирования, отобранные над этой границей и под ней на незначительном расстоянии, показывают разницу во времени формирования этих интервалов более 2500 лет.

Интервал слоя 4 в последовательности д.о. по хронологическим данным можно сопоставить с интервалом 138-48 см в торфяном разрезе (Семенова и др., 2002) и относится к 3 палинозоне, которая соответствует атлантическому периоду голоцена. Для палиноспектров этой палинозоны основной доминантой являются пыльца сосны (до 70 %), березы древовидной (10-25 %), характерно постоянное присутствие пыльцы широколиственных (вяза, липы, дуба). Интервалы д.о. и торфа хорошо сопоставляются по данным хронометрии.

<u>Слой 5</u> (интервал 90-87 см, рис. 2) представлен боле светлой серовато-коричневой гиттией с минеральными частицами, количество которых увеличивается вверх по разрезу и на верхней границе формирует тонкий прослой алеврита, тонкозернистого песка. В вехней части интервала и сразу над ним (87-86 см) отмечается увеличение доли видов рода Pinnularia, бентосного вида *Diploneis finnica* (Ehrb.) Cl., единично отмечены створки планктонного вида *Aulacoseira alpigena*. В образце отмечено высокое содержание минеральных частиц, ломаных створок диатомей. Это может свидетельствовать о значительной гидродинимической активности в озере в это время.

Датировка, полученная из этого интервала свидетельсвует, что он формировался в суббореальное время голоцена. Согласно данным споровопыльцевого анализа в это время отмечается тренд на похолодание, т.к. в палиноспектрах уже отсуствует пыльца широколиственныхи уменьшается количество древовидной березы.

<u>Слой 6 (</u>интервал 87-55 см, рис. 2) представлен гиттией темно-коричневой, монотонной, рыхлой, без включений. Согласно с радиоуглеродной датировкой и данными споропыльцевого анализа по разрезу торфа (Семенова и др., 2002) этот интервал формировался в суббореальное время. Данные диатомового анализа свидетельствуют о влиянии процессов эвтрофикации в озере и возможного антропогенного влияния на заключительных этапах формирования донных осадков.

Полевые работы и аналитические работы выполняются в рамках гранта РФФИ 18-05-60125 Арктика «Крупные озера Арктики в условиях глобальных и региональных изменений окружающей среды и климата», сопоставление с разрезом торфяников проведено для выполнения темы НИР 0226–2019–0054 лаборатории №43 Геологического института КНЦ РАН.

- 1. Лаврова М.А. Четвертичная геология Кольского полуострова. М.- Л. Изд-во: АН СССР. 1960. 234 с.
- 2. Николаева С.Б., Лаврова Н.Б., Толстобров Д.С., Денисов Д.Б. Реконструкция палеогеографических обстановок голоцена в районе озера Имандра (Кольский регион): результаты палеолимнологических исследований // Труды Карельского научного центра РАН. 2015. № 3. С. 34–47.
- 3. Никонов А. А. Развитие рельефа и палеогеография антропогена на западе Кольского полуострова. М-Л. Изд-во: Наука. 1964. 181 с.
- Семенова Л.Р., Савельева Л.А., Арсланов Х.А., Джиноридзе Е.Н., Чернов С.Б. Максимов Ф.Е., Тертычная Т.В., Колька В.В., Корсакова О.П. Стратотип голоценовых отложений на Кольском полуострове (г. Апатиты) // Сборник материалов Третьего Всероссийского совещания по изучению четвертичного периода, Смоленск. Т. 2. Смоленск. Изд-во: СГПУ. С. 62–63.
- 5. Толстоброва А.Н., Толстобров Д.С., Колька В.В., Корсакова О.П. История развития озера Осиновое (Кольский регион) в поздне-постледниковое время по материалам диатомового анализа донных отложений // Труды Карельского научного центра РАН. 2016. Серия Лимнология. № 5. С. 106–116.

Минералогия и металлогенический потенциал (Pt, Pd, Au, V) протерозойских габбродолеритовых интрузивов Куолисма и Мотко (Карелия)

Коневин К.А., Иващенко В.И.

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, ivashche@krc.karelia.ru

Аннотация. Дана краткая геологическая характеристика габбродолеритовых интрузивов. Приведены результаты минераграфических и микрозондовых исследований благороднометалльного оруденения проявлений Куолисма и Мотко. Проведен их сравнительный анализ. Выделены главные минеральные рудные ассоциации и обоснованы выводы об условиях их образования. Определены минералого-геохимические индикаторы оруденения металлов платиновой группы в протерозойских габбродолеритовых интрузивах. Дана прогнозная оценка ресурсов благородных металлов.

Ключевые слова: Карелия, протерозой, габбродолеритовые интрузивы, титаномагнетитовые руды, фаялит, минералы платины и палладия, золото, Cl-амфибол, Cl-биотит.

Mineralogy and metallogenic potential (Pt, Pd, Au, V) of the Proterozoic Kuolisma and Motko gabbro-dolerite intrusive units, Karelia

Konevin K.A., Ivashchenko V.I.

Institute of Geology, KarRC, RAS, Petrozavodsk, ivashche@krc.karelia.ru

Abstract. The gabbro-dolerite intrusive units are briefly described geologically. The results of the mineragraphic and microprobe studies of noble-metal mineralization at the Kuolisma and Motko occurrences are reported. Their comparative analysis was done. Major mineral ore associations were identified and conclusions regarding the conditions of their formation were drawn and supported by available evidence. The mineralogo-geochemical indicators of platinum-group metal mineralization in the Proterozoic gabbro-dolerite intrusive units were identified. Prognostic appraisal of noble-metal resources was done.

Keywords: Karelia, Proterozoic, gabbro-dolerite intrusive units, titanomagnetite ores, fayalite, platinum and palladium minerals, gold, Cl-amphibole, Cl-biotite.

Металлы платиновой группы (МПГ) являются стратегическим минеральным сырьем, широко используемым во многих отраслях промышленности и в валютно-банковском секторе современной мировой экономики. Российской Федерации для сохранения лидирующих позиций на мировом рынке платиноидов необходимо наращивать их минерально-сырьевую базу, в том числе и за счет новых нетрадиционных источников. К таким могут относиться комплексные (Fe, Ti, V) руды с сопутствующими Pt, Pd, Au, Cu, Sc ряда месторождений Карелии в габбродолеритовых силлах протерозойского возраста.

К настоящему времени в Карелии этот тип оруденения представлен двумя месторождениями (Койкарское – «Викша», Пудожгорское,) и несколькими проявлениями (Куолисма, Мотко и др.). Суммарные прогнозные ресурсы МПГ в рудных объектах этого типа составляют ~ 900 т, а на месторождении «Викша» разведаны (компания «Полиметалл») запасы в количестве 213 млн. т. руды со средним содержанием ∑ Pt, Pd, Au – 0.98 г/т (Корнеев и др., 2019).

Проявления (пр.) Куолисма и Мотко локализованы в одноименных протерозойских габбродолеритовых интрузивах в Центральной Карелии. Протяженность интрузивов до 15-20 км, мощность 250-350 м. Интрузивы имеют отчетливое дифференцированное строение от пироксенитов и меланократовых габбродолеритов к габбродолеритам, габбродиоритам с участием гранофиров и обособлением в приподошвенной части титаномагнетитового горизонта (четко выражен в Мотко, слабо в Куолисме) и сопряженного с ним благороднометалльного оруденения (Коневин, Иващенко, 2019). Все породы имеют повышенные содержания Fe и Ti. Степень дифференциации данных интрузий и характер распределения в них рудной минерализации имеют некоторые отличия, определяемые, вероятно, их морфологическими различиями: Куолисма – трещинная интрузия, Мотко – пластовая. Однако в петрографическом, петрохимическом и минералого-геохимическом аспектах, они, так же как и оруденение, связанное с ними, проявляют больше сходства, чем различий. Более того, в результате проведенных нами минераграфических и микрозондовых исследований руд сравниваемых проявлений (аналитический центр ИГ КарНЦ РАН, сканирующий электронный микроскоп VEGA II LSH-Tescan с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 в) установлены общие для них типоморфные минеральные ассоциации и минералы-индикаторы благороднометалльного оруденения.

Минеральный состав пород и руд пр. Куолисма более разнообразен, чем пр. Мотко (табл. 1). Отмечаются также различия в распространенности вторичных минералов (альбита, кварца, хлорита, пренита) и в железистости фемических минералов, особенно существенные для главного породообразующего минерала в обоих проявлениях – хлорсодержащего Fe-гастингсита (табл. 1, рис. 1), являющегося минералом-индикатором благороднометалльного оруденения.

Рудная минерализация проявлений представлена тремя последовательно образовавшимися минеральными ассоциацииями – ильменит-титаномагнетитовой, медно-сульфидной и благородно-металльной (табл. 1).

Куолисма	Мотко						
Минералы Fe, Ti							
Ильменит (MnO 0.1-6.08 %), магнетит (TiO $_2$ 0.81-3.33, $\rm V_2O_5$ 1.38-3.26 %)	Магнетит, ильменит (MnO 3.1-7.5 %)						
Минералы Cu, Ni, Co, Bi, Te, Se, Pb, Zn, Mo							
Халькопирит, зигенит, борнит, пирит, пирротин, галенит, галенит (Se 2-20 %), клаусталит, сфалерит (Fe 4-10 %), мо- либденит	Пирит, халькопирит, халькозин, ковеллин, анилит, зигенит, галенит, галенит (Se 5-7 %), арсенопирит, сфалерит (Fe 1.8 %), воль- фрамит (Mn 10 %), Cu ₈ Sn ₂ , Cu ₆ Zn ₄						
Минералы Pt, Pd, Au, Ag							
Сперрилит, сперрилит (Rh 4 %), торнрусит, мертиит-1, па- ларстанид, теллуропалладинит, меренскит, котульскит, котульскит-соболевскит, бреггит, койоненит, платина, фер- роплатина, гессит, золото, серебро, (Pd,Ag) ₂ (Te,Sn), Pd ₈ SnPb	Сперрилит, котульскит, мертиит-1, мертиит-1 (Те 9 %), мончеит-меренскит, золото, Pd_2Te , (Ru,Os,Ir) _{1+x} S ₂ , NiCuIrPt						
Второстепенные и акцессорные минералы							
Циркон, бадделеит, торит, апатит (F 3 %), титанит (Al 4.3 %, Mg 1.7 %, V 0.8 %), паризит, монацит, алланит, чильманит (Се)	Барит, титанит, циркон, торит, шеелит, паризит						
Минералы рудовмещающих пород							
Fe-гастингсит (Mg# 0.12-0.25, Cl 0.1-0.87 %), плагиоклаз (№ 19-53), биотит (Mg# 0.13-0.28, Cl 0.2-0.6 %), альбит, кварц, калишпат, пренит, хлорит (Mg# 0.38-0.88), эпидот (f 0.17-0.22), фаялит, ферросилит, грюнерит (Mg# 0.12-0.16), пижонит (Mg# 0.48-0.52), авгит (Mg# 0.50-0.58), актинолит (Mg# 0.65-0.70)	Fe-гастингсит (Mg# 0.39-0.46, Cl 0.4-0.8 %), авгит (Mg# 0.60-0.70), плагиоклаз, альбит, калишпат, эпидот (f 0.24-0.32), актинолит, диопсид (Mg# 0.75-0.80), кварц, хлорит						

Таблица 1. Минеральные ассоциации БМ оруденения проявлений Куолисма и Мотко. Table 1. Mineral associations of noble-metal mineralization in the Kuolisma and Motko occurrences.

Согласно расчетам в программе ILMAT 120 (Lepage, 2003), образование ильменитмагнетитовой ассоциации происходило при температуре 466-643 °С и фугитивности кислорода – $\log O_2$ (-18)-(-23) на пр. Куолисма и 378-468 °С и $\log O_2$ (-18)-(-27) на пр. Мотко. Исходный титаномагнетит этой ассоциации представлен преимущественно октаэдрическими кристаллами со структурами распада твердого раствора, в которых на пр. Куолисма магнетитовая фаза в большинстве случаев полностью замещена биотитом (Mg# 0.13-0.28, Cl 0.2-0.6 %) и грюнеритом (Mg# 0.16-0.20), а на пр. Мотко практически полному замещению титанитом подверглась ильменитовая фаза. Это, ве-



Рис. 1 Состав пироксенов (А) и амфиболов (Б) рудоносных дифференциатов габбродолеритовых интрузивов Куолисма (1) и Мотко (2).

Fig. 1. Composition of pyroxenes (A) and of amphiboles (B) from the ore-bearing differentiates of the Kuolisma (1) and Motko (2) gabbro-dolerite intrusive units.

роятно, обусловлено различиями физико-химических условий образования магнетит-ильменитовой ассоциации в сравниваемых интрузивах, на что указывают вышеприведенные данные по температуре и фугитивности кислорода. В последующем тренд этих различий, по-видимому, сохранялся, приводя в одном случае к замещению только магнетита, а в другом – ильменита.

В целом породы интрузива Мотко претерпели гораздо более интенсивные постмагматические преобразования, в том числе и наложенные метаморфические. Первичные минералы (пироксен, основной плагиоклаз) в них отмечаются только в виде реликтов, а широкое развитие получили хлорсодержащий гастингсит и альбит.

Габбродолериты интрузива Куолисма сохранились лучше. В них в значительных количествах присутствуют ферросилит, пижонит (со структурами распада твердого раствора) авгит и почти стехиометричный по составу фаялит (рис. 1). Последний повсеместно замещается ферросилитом, а тот – хлорсодержащим феррогастингситом. Фаялит встречается также совместно с ильменитом, образуя с ним чередование удлиненных выделений, напоминающих ламелли в структурах распада твердого раствора.

Медно-сульфидная минеральная ассоциация, в которой доминирует халькопирит, является индикаторной для нахождения здесь же минералов металлов платиновой группы (МПГ) и золота. Особенно четко это выражается при появлении в рудах кроме халькопирита также борнита, ковеллина и халькозина. Необычным представляется появление в этой ассоциации таких минералов как молибденит и вольфрамит.

Благороднометалльная минерализация, представленная минералами МПГ (табл. 1), золотом и серебром самородными и гесситом, ассоциируется с сульфидами меди и хлорсодержащим Feгастингситом. Эти минералы отмечаются в халькопирите (рис. 2 г, е), магнетите, титаните (рис. 2 з), часто выделяются на границе разных минеральных фаз (рис. 2 а,б.д), реже образуют сростки (рис. 2 и) и микропрожилки (рис. 2 ж). На пр. Куолисма доминируют сперрилит и станниды и стибиоарсениды палладия (табл. 1, 2), на пр. Мотко котульскит и сперрилит. Размерность этих минералов преимущественно 3-8 мкм, реже – до 20-30 мкм. Ассоциация благороднометалльной минерализации с сульфидами и хлорсодержащим амфиболом свидетельствует о ее образовании в гидротермальнометасоматическую стадию. Микронные размеры выделений минералов МПГ затрудняют их точную диагностику и получение корректных микрозондовых анализов. Возможно, вследствие этого часть благороднометалльных фаз не удалось идентифицировать, хотя по составу (табл. 1) некоторые из них соответствуют неназванным минеральным фазам из международных минералогических баз данных.

Средние содержания \sum МПГ, Au в рудах пр. Куолисма и Мотко около 1 г/т, в отдельных пробах до 3 г/т. Прогнозные ресурсы благородных металлов на пр. Мотко составляют 62 т (Коневин, Иващенко, 2019), на пр. Куолисма, как предполагается, могут быть несколько больше.



Рис. 2. Платинометалльная минерализация пр. Куолисма (А-Е) и Мотко (Ж-И), BSE фото.

Ab – альбит, Aln – алланит, Amf – амфибол, Au – золото, Brg – бреггит, Bt – биотит, Cpy – халькопирит, Ep – эпидот, Fs – ферросилит, Ilm – ильменит, Kfs – калиевый полевой шпат, Mgt – магнетит, Mrt-1 – мертеит-1, Q – кварц, Pl – плагиоклаз, Pt – платина, Ru,Os – фаза (Ru,Os,Ir)_{1+x}S₂, Sf – сфалерит, Spr – сперрилит, Tpl – теллуропалладинит, Trn – торнрусит, Ttn – титанит.

Fig. 2. Noble-metal mineralization of the Kuolisma (A-E) and Motko (\mathcal{W} - \mathcal{H}) occurrences, BSE –photo. Ab – albite, Aln – allanite, Amf – amphibole, Au – gold, Brg – breggite, Bt – biotite, Cpy – chalcopyrite, Ep – epidote, Fs – ferrosilte, Ilm – ilmenite, Kfs – alkali feldspar, Mgt – magnetite, Mrt-1 – merteite-1, Q – quartz, Pl – plagioclase, Pt – platine, Ru,Os – phase (Ru,Os,Ir)_{1+x}S₂, Sf – sphalerite, Spr – sperrylite, Tpl –telluropalladinite, Trn – törnroosite, Ttn – titanite.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Pt			58.83						50.63	88.03	
Pd	72.22	29.06		79.77	73.10	38.80	41.11	59.62	30.49		62.22
Bi		15.90				37.67	15.43			0.59	
Te		55.04		13.47		23.52	45.23	28.02			37.78
Sb					21.66						
Sn	19.78							12.36			
Fe										11.38	
As	8.00		41.17	6.76	5.24						
S									18.88		
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Коэффициенты кристаллохимической формулы											
Pt			1.06						0.46	0.68	
Pd	4.99	1.05		11.89	11.02	1.02	0.97	6.34	0.51		8.63
Bi		0.29				0.47	0.18			0.01	
Te		1.66		1.68		0.51	0.85	2.48			4.37
Sb					2.85						
Sn	1.23							1.18			
Fe										0.31	
As	0.78		1.94	1.43	1.12						
S									1.04		

Таблица 2. Состав благороднометалльных минералов пр. Куолисма и Мотко. Table 2. Composition of noble-metal minerals from the Kuolisma and Motko occurrences.

Примечание. 1 – паларстанид, 2 – меренскит, 3 – сперрилит, 4 – торнрусит, 5 - мертиит-1, 6 – промеж. фаза котульсит-соболевскит, 7 – котульскит, 8 – койоненит, 9 – бреггит, 10 – ферроплатина, 11 – теллуропалладинит.

Работа выполнена в рамках темы НИР № АААА-А18-118020290175-2.

- 1. Коневин К.А., Иващенко В. И. Благороднометалльный потенциал интрузива Мотко // Горный журнал. 2019. № 3. С. 35–38.
- 2. Корнеев А.В., Вихко А.С., Фатов Н.В., Иващенко В.И. Месторождение Викша первый крупный промышленно-перспективный платинометалльный рудный объект на территории Карелии // Горный журнал. 2019. № 3. С. 31–34.
- 3. Lepage L.D. ILMAT: an excel worksheet for ilmenite-magnetite geothermometry and geobarometry. Comput. Geosci. 2003. V. 29 (5). P. 673–678.

Сравнение состава нефелиновых сиенитов краевой и центральной частей Хибинского массива

Коноплёва Н.Г.¹, Пахомовский Я.А.^{1,2}, Яковенчук В.Н.^{1,2}, Михайлова Ю.А.^{1,2}, Иванюк Г.Ю. ¹ Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, Anamumы, n.konopleva@ksc.ru ² Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, geoksc@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Нефелиновые сиениты краевой (хибиниты) и центральной (фойяиты) частей массива имеют идентичный состав. Тренды изменения состава нефелиновых сиенитов от края массива к его центру, а также симметричное относительно кольцевой зоны фоидолитов распределение практически всех компонентов их минерального и химического состава свидетельствуют в пользу дифференциации единого тела фойяитов под воздействием формирующегося комплекса пород Главного кольца.

Ключевые слова: Хибинский массив, нефелиновые сиениты, фойяиты, хибиниты, фоидолиты.

Comparison of nepheline syenites composition in the outside and central parts of the Khibiny massif

Konopleva N.G.¹, Pakhomovsky Ya.A.^{1,2}, Yakovenchuk V.N.^{1,2}, Mikhailova Yu.A.^{1,2}, Ivanyuk G.Yu.

¹Nanomaterials Research Centre KSC RAS, Apatity, n.konopleva@ksc.ru ²Geological Institute KSC RAS, Apatity, geoksc@geoksc.apatity.ru

Abstract. Nepheline syenites of the outside (khibinite) and central (foyaite) parts of the massif have identical composition. Trends of changes in the composition of nepheline syenites from the edge of the massif to its center and a symmetric distribution of practically all components of their mineral and chemical composition relative to the annular zone of foidolite indicate the differentiation of a single body foyaites under the influence of the emerging rock complex of the Main ring.

Key words: Khibiny massif, nepheline syenite, foyaite, khibinite, foidolite.

Наиболее распространёнными породами Хибинского массива (рис. 1) являются нефелиновые сиениты – фойяиты, слагающие около 70 % площади массива. Тело фойяитов разделено на две приблизительно равные части Главной кольцевой зоной фоидолитов (мельтейгит-уртитов), окаймлённых оторочкой обогащённых калием нефелиновых сиенитов (рисчорритов) и/или неравнозернистых нефелиновых сиенитов («лявочорритов»). Во внешней относительно Главного кольца части массива расположена еще одна полукольцевая зона (Малая дуга) мельтейгит-уртитов, малиньитов и мелкозернистых щелочных и нефелиновых сиенитов (фенитов) с ксенолитами вулканогенноосадочных пород.

Для объяснения концентрически-зональной структуры массива предложено множество генетических схем, основные из которых можно условно разделить на три группы, базирующиеся на сходных положениях: 1) формирование единой интрузии хибинитов-фойяитов с последующим внедрением расплавов по кольцевому разлому (Ферсман, 1931, 1941; Куплетский, 1932, 1937; Гуткова, 1934; Сняткова и др., 1983; Иванюк и др., 2009); 2) многофазная интрузия с формированием от периферии к центру всё более молодых породных комплексов (Елисеев, 1939; Зак и др., 1972; Галахов, 1975; Арзамасцев, 1998); 3) многофазная интрузия с формированием от центра к периферии всё более молодых породных комплексов (Антонов, 1934; Влодавец, 1935).

В данной статье мы сравним состав нефелиновых сиенитов краевой и центральной частей массива – хибинитов и фойяитов, чтобы понять, насколько обоснованно ряд исследователей относят их к разным интрузивным фазам. Материалом для сравнения послужили результаты изучения образцов пород, отобранных по профилю A-B-C-D-E-F от западного края массива (точка A) через Малую дугу (B) и западную часть Главного кольца (C) к центру массива (D) и далее через месторождение Коашва (E) к южному краю массива (F).



Рис. 1. Схема геологического строения Хибинского массива (Сняткова и др., 1983, с упрощениями). Fig. 1. Simplified geology map of the Khibiny massif (after Snyatkova et al., 1983.).

В соответствии с классификацией *QAPF* Международного союза геологических наук (Классификация..., 1997) условная граница нефелиновых сиенитов с фоидолитами проходит по линии $Fsp_{60}Nph_{40}$, а со щелочными сиенитами – по линии $Fsp_{90}Nph_{10}$ (рис. 2). По цветовому индексу М нефелиновые сиениты подразделяются на фойяиты¹ (< 30 % темноцветных минералов), малиньиты (30-60 %) и шонкиниты (> 30 %).

На классификационной диаграмме видно, что количественное соотношение полевого шпата, нефелина и темноцветных минералов в составе нефелиновых сиенитов (хибинитов-фойяитов) по профилю A - F варьирует в широких пределах, однако поля их составов полностью перекрываются (рис. 2), и по минеральному составу хибиниты (в среднем $Fsp_{45}Nph_{40}M_{15}$) ничем не отличаются от фойяитов(в среднем $Fsp_{44}Nph_{40}M_{16}$), равно как и по содержанию основных петрохимических компонентов (рис. 3) и среднему химическому и минеральному составу (рис. 4).Приведённые в работах предыдущих исследователей поля составов и данные о средних содержаниях компонентов нефелиновых сиенитов также мало различаются (Куплетский, 1937; Зак и др., 1972; Галахов, 1975). Поэтому ключевым моментом в нашем исследовании стало выявление характера зональности массива в целом и нефелиновых сиенитов в частности.

¹ Для обозначения лейкократовой разновидности нефелиновых сиенитов используется термин фойяит, поскольку в указанной классификации корневое название нефелиновых сиенитов и название их лейкократовой разновидности совпадают, что не совсем удобно. К тому же термин фойяит был впервые использован для описания лейкократовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива (Ramsay, Hackman, 1894)



Рис. 2. Минеральный состав нефелиновых сиенитов по профилю А– F.

Fig. 2. Modal composition of nepheline syenites along the A–F profile.



Puc. 3. Химический состав нефелиновых сиенитов. Fig. 3. Chemical composition of nepheline syenites.



Рис. 4. Сопоставление среднего химического (мас. %) и минерального (об. %) состава хибинитов-фойяитов по профилю А–В–С–D–Е–F.

Fig. 4. Comparison of the average chemical (wt. %) and mineral (vol. %) composition of khibinite and foyaite along the A–B–C–D–E–F profile.



Рис. 5. Вариации содержания щелочных полевых шпатов (Fsp), нефелина (Ne) и темноцветных минералов (M) в нефелиновых сиенитах по профилю *A* – *F*.

Fig. 5. Variation of alkaline feldspar (Fsp), nepheline (Ne), and dark coloured minerals (M) contents along the A - F profile.

Содержание главных породообразующих минералов в нефелиновых сиенитах изменяется по разрезу A-F постепенно от периферии к центру массива с явно выраженной реакцией на зоны Малой дуги (точка *B*) и Главного кольца (точки *C* и *E*).

Доля щелочных полевых шпатов в составе породы уменьшается к контакту с фоидолитами пропорционально мощности последних в разрезе (рис. 5): менее интенсивно в районе рудопроявлений Поачвумчорр и Пик Марченко (точка C,) и более интенсивно в районе месторождения Коашва (точка E). Это изменение компенсируется возрастанием содержания нефелина в точке C и темноцветных минералов в точке E. В первом случае это приводит к образованию переходных к уртитамлейкократовых нефелиновых сиенитов или даже полевошпатовых уртитов, по своей структуре ещё соответствующих фойяитам, во втором – мезократовых нефелиновых сиенитов и малиньитов. Последовательное увеличение содержания полевого шпата к краевым частям массива (за счёт темноцветных минералов) и к его центру (за счёт нефелина) приводит к появлению здесь щелочных сиенитов – умптекитов (точка A) и пуласкитов (точка D).

Графики изменения химического состава нефелиновых сиенитов по указанному профилю (рис. 6) отражают ту же тенденцию. Часть элементов (K, Cl, Fe³⁺, Mn, Li) имеют более или менее выраженные тренды изменения от краевой части массива к центру. На фоне этих трендов проявлены локальные максимумы или минимумы концентраций элементов в нефелиновых сиенитах, примыкающих к зоне Главного кольца и, в меньшей степени, Малой дуги. Изменение же концентраций большинства компонентов характеризуется кривыми, симметричными относительно Главного кольца, которое явно контролирует состав нефелиновых сиенитов (хибинитов-фойяитов). Изменения в их составе начинаются за 2-5 км от контакта с фоидолитами, причём, чем мощнее фоидолитовая толща, тем шире ореол изменения нефелиновых сиенитов.

По характеру концентраций все элементы в составе хибинитов-фойяитов можно условно разделить на две группы:

Элементы, одинаково реагирующие на зону Главного кольца в обоих участках её пересечения, к которой приурочены либо максимальные содержания элементов (Ti, Fe²⁺, Mg, Ca, C, Cl, F), либо минимальные (Si, H, Li). Для Fe²⁺ и C **наиболее интенсивные экстремумы приходятся на нефе**линовые сиениты близ южного (рудного) сектора Главного кольца, а для Ca – вблизи западной (слаборудной) его части и Малой дуги. Для Cl и Li эти изменения происходят на фоне монотонных трендов концентраций от периферии к центру массива.



Рис. 6. Изменение состава нефелиновых сиенитов (ат. % от бескислородной части) по профилю A – F. Fig. 6. Variation of the chemical composition of nepheline syenites along the A – F profile.

Элементы, по-разному реагирующие на близость Главного кольца в его западном (слаборудном) и южном (рудном) секторах. Содержание Al, Na, Pu Sr возрастает в нефелиновых сиенитах по мере приближения к безрудному сектору Главного кольца и Малой дуге (Sr), а в нефелиновых сиенитах близ рудного сектора Главного кольца, наоборот, уменьшается. Концентрации Cs, Rb и REE_2O_3 уменьшаются при приближении к безрудному сектору Главного кольца и Малой дуге (Rb), но возрастают в нефелиновых сиенитах близ южного (рудного) сектора. Изменение концентраций Mn, Fe³⁺, K иZr в западной части массива происходит постепенно, практически без какой-либо реакции на Малую дугу и Главное кольцо. В южной же части массива при сохранении указанных трендов происходит значительное обогащение нефелиновых сиенитов этими элементами в районе Коашвинского месторождения.

Таким образом, никаких различий в составе нефелиновых сиенитов (хибинитов-фойяитов) краевой и центральной частей массива, свидетельствующих в пользу их многоактного формирования, не обнаружено. Напротив, наличие более или менее явно выраженных трендов изменения состава нефелиновых сиенитов от края массива к его центру, а также симметричное относительно кольцевой зоны фоидолитов распределение практически всех компонентов в их минеральном и химическом составе *противоречат* гипотезе о многофазном происхождении комплекса нефелиновых сиенитов (массивные хибиниты, трахитоидные хибиниты, фойяиты) и свидетельствуют в пользу того, что все перечисленные породы – результат дифференциации единого тела фойяитов под воздействием формирующегося комплекса пород Главного кольца.

Исследования проводились в рамках научной темы ГИ КНЦ РАН 0226-2019-0051.

- 1. Антонов Л.Б. Апатитовые месторождения Хибинской тундры // Хибинские апатиты. Т. VII. Л. Изд-во: Госхимтехиздат. 1934. С. 1–197.
- 2. Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Глазнев В.Н., Раевский А.Б. Глубинное строение и состав нижних горизонтов Хибинского и Ловозерского комплексов, Кольский полуостров: петролого-геофизическая модель // Петрология. 1998. Т. 6. № 5. С. 478–496.
- Влодавец В.И. Пинуайвчорр-Юкспорр-Расвумчорр // Труды Арктического института. Т. 23. Л. Изд-во: Главсевморпути. 1935. С. 5–55.
- 4. Галахов А.В. Петрология Хибинского щелочного массива. Л. Изд-во: Наука. 1975. 256 с.
- Гуткова Н.Н. К минералогии горы Юкспор (Хибинские тундры) // Материалы по петрографии и геохимии Кольского полуострова. Ч. 5. Труды СОПС. Серия Кольская. Вып. 8. Л. Изд-во: АН СССР. 1934. С. 7–105.
- 6. Елисеев Н.А., Ожинский И.С., Володин Е.Н. Геологическая карта Хибинских тундр // Труды Ленинградского геологического управления. Вып. 19. Л.-М. Изд-во: ГОНТИ. 1939. 68 с.
- Зак С.И., Каменев Е.А., Минаков Ф.В., Арманд А.Л., Михеичев А.С., Петерсилье И.А. Хибинский щелочной массив. Л. Изд-во: Недра. 1972. 176 с.
- Иванюк Г.Ю., Горяинов П.М., Пахомовский Я.А., Коноплёва Н.Г., Яковенчук В.Н., Базай А.В., Калашников А.О. Самоорганизация рудных комплексов. Синергетические принципы прогнозирования и поисков месторождений полезных ископаемых. М. Изд-во: ГЕОКАРТ – ГЕОС. 2009. 392 с.
- 9. Куплетский Б.М. Петрография Кольского полуострова. Изд-во: АН СССР. 1932.
- Куплетский Б.М. Петрографический очерк Хибинских тундр // Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. Изд-во: АН СССР. 1937. С. 13–48.
- Сняткова О.Л., Михняк Н.К., Маркитахина Т.М., Принягин Н.И., Чапин В.А., Железова Н.Н., Дуракова А.Б., Евстафьев А.С., Подурушин В.Ф., Калинкин М.М. Отчет о результатах геологического доизучения и геохимических поисков на редкие металлы и апатит масштаба 1:50000, проведенных в пределах Хибинского массива и его обрамления за 1979-83 гг. Фонды Мурманкомприроды. 1983.
- 12. Ферсман А.Е. Геохимические дуги Хибинских тундр. ДАН СССР. Серия А. № 14. 1931. С. 367–376.
- 13. Ферсман А.Е. Полезные ископаемые Кольского полуострова. М.-Л. Изд-во: АН СССР. 1941. 345 с.

Формы миграции химических элементов в радоновых водах месторождения «Горводолечебница» (г. Новосибирск)

Корнеева Т.В.¹, Новиков Д.А.^{1,2}

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, KorneevaTV@ipgg.sbras.ru

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск

Аннотация. Впервые приводятся результаты изучения форм миграции элементов в радоновых водах месторождения «Горводолечебница» (юг Западной Сибири). Показана ведущая роль системы водапорода в этих процессах. На месторождении развиты радоновые воды преимущественно гидрокарбонатного кальциевого и гидрокарбонатного кальциево-магниевого состава с величиной общей минерализации от 144 до 1741 мг/дм³ (²²²Rn = 163.2-1276.5 Бк/дм³). Результаты расчета миграционных форм и индексов насыщения относительно основных породообразующих минералов с использованием программных комплексов WATEQ4f и Visual Minteq 3.0 показали, что элементы мигрируют преимущественно в виде свободных катионов, гидрокарбонатных, карбонатных форм и гидроксокомплексов. Установлено, что воды, с общей минерализаций до 600 мг/дм³ являются ненасыщенными по отношению к карбонатным минералам. С ростом общей минерализации от 600 до 1800 мг/дм³ наблюдается увеличение индексов насыщения, что приводит к пересыщению подземных вод относительно арагонита, кальцита и доломита. Не наблюдается насыщения вод относительно гипса и ангидрита. Выявлена степень насыщения радоновых вод ферригидритом, частично гриналитом, сидеритом, а также в единичных случаях тальком.

Ключевые слова: микроэлементы, радоновые воды, формы миграции, индексы насыщения, месторождение радоновых вод «Горводолечебница», город Новосибирск, Западная Сибирь.

Migration Forms of chemical elements in radon waters of the Gorvodolechebnitsa field, Novosibirsk

Korneeva T.V.¹, Novikov D.A.^{1,2}

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB of RAS, KorneevaTV@ipgg.sbras.ru ² Novosibirsk State University

Abstract. Results obtained in the investigation of the forms, in which the elements migrate in radonrich waters of the Gorvodolechebnitsa field (the southern part of West Siberia), are reported for the first time. The leading part of the water – rock system in these processes is demonstrated. Radon-rich waters mainly with calcium hydrocarbonate and calcium-magnesium hydrocarbonate composition, with total mineralization 166 to 1555 mg/dm³ (²²²Rn = 163.2-1276.5 Bq/dm³) are developed at the field. Results of the calculations of migration forms and saturation indices with respect to the major rock-forming minerals involving software packages WATEQ4f and Visual Minteq 3.0 showed that the elements migrate mainly in the form of free cations, hydrocarbonate, carbonate forms and hydroxo complexes. It was revealed that waters with total mineralization up to 600 mg/dm³ are unsaturated with respect to carbonate minerals. With an increase in total mineralization from 600 to 1800 mg/dm³, an increase in saturation indices is observed. This causes groundwater supersaturation with respect to aragonite, calcite and dolomite. No water saturation with respect to gypsum and anhydrite is observed. The degree of saturation of radon-rich waters with ferrihydrite, partially with greenalite, siderite, and with talc in isolated instances was revealed.

Keywords: microelements, radon waters, distributions forms, saturation indices, Gorvodolebnitsa radon field, Novosibirsk, Western Siberia.

Радоновые воды имеют широкое распространение на Земле с максимальными к настоящему времени концентрациями радона до 182000 Бк/дм³ (Duenas et al., 1998; Horvath et al., 2000; Bohm, 2002; Gurler et al., 2010 и др.). Ранее в научной литературе отмечалось, что Новосибирские радоновые воды в России являются наименее изученными (Гусев, Вериго, 1984). История их изучения связана с широкомасштабными поисками на уран в Центральной Сибири, которые были начаты еще в 1945 году СУ «Енисейстрой» МВД СССР и открытием затем Березовской экспедицией Пригородного месторождения в окрестностях города Новосибирска (Долгушин, Царук, 2015).


Рис. 1. Местоположение района исследований. Fig. 1. Location of the study region.

Месторождение «Горводолечебница» расположено в густо застроенном Центральном районе города Новосибирска (рис. 1) и приурочено к одноименному массиву верхнепалеозойских гранитов, залегающих на глубинах около 50 метров. Трещинно-жильные воды относятся преимущественно к гидрокарбонатному кальциевому типу (по классификации С.А. Щукарева) кислородно-азотных слабоминерализованных (до 1741 мг/дм³) холодных вод с концентрацией радона до 1276.5 Бк/дм³. В гидрогеологическом разрезе, как и в целом города Новосибирска, можно выделить два водоносных комплекса (Новиков и др., 2018; Сухорукова, Новиков, 2018). Первый объединяет четвертичные отложения, а второй – породы палеозойского фундамента. Такие гидрогеологические условия часто развиты в прибортовых районах артезианских бассейнов (Novikov, Sukhorukova, 2015; Novikov, 2017).

Воды четвертичных отложений пресные, с величиной общей минерализации 344-1841 мг/дм³, по показателю pH (6.9-8.0) воды относятся к нейтральным и слабощелочным. Содержание радона в воде находится в диапазоне 163-389 Бк/дм³. Установлено два обогащенных радоном источника, разгружающихся в долине реки Каменка: родник №1 и колодец №2, в которых концентрации радона достигают 389 Бк/дм³ и 229 Бк/дм³ соответственно. Химический тип воды четвертичных отложений относится к гидрокарбонатно-хлоридному кальциевому типу. К водонасыщенным зонам экзогенной и тектонической трещиноватости верхнепалеозойских гранитов приурочены минеральные радоновые воды, которые характеризуется нейтральными и слабощелочными значениями pH от 6.8 до 7.8. Воды гидрокарбонатного кальциевого состава относятся к пресным с величиной общей минерализации, изменяющейся в интервале 144-1741 мг/дм³. Концентрация радона в палеозойских гранитах на месторождении варьирует в пределах от 1075 до 1216 Бк/дм³.

В микроэлементном составе повышены содержания (мкг/дм³): Sr до 10580, Mn до 2100, Ba до 1260, Co до 200, Ti до 110, Mo до 88, Ni до 32, Cu до 11, Be до 1.1. С ростом общей минерализации в растворе также накапливаются микроэлементы (мкг/дм³): Cr до 6.7 и Ag до 0.2. Для сравнения в изученном ранее Заельцовском месторождении радоновых вод расположенном северо-западнее



Рис. 2. Зависимость форм миграции элементов от общей минерализации. Fig. 2. Dependence of the elements migration forms on total mineralization.

от района исследований концентрации ряда микроэлементов значительно ниже и составляют (мкг/дм³): Sr до 4700, Mn до 1300, Mo до 31, Ni до 9.7 и т.д. (Корнеева, Новиков, 2018; Новиков и др., 2019; Novikov, Korneeva, 2019).

Гидрогеохимические условия радоновых вод, сложившиеся в пределах месторождения «Горводолечебница», определили основные формы нахождения элементов в растворе – простые катионные, гидрокарбонатные, карбонатные и гидроксокомплексы (рис. 2). С увеличением обшей минерализации, простые катионные формы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} уменьшаются. Так как содержания бария (2 класс опасности) в некоторых пробах превышают значения ПДК в 2-6 раз, а его свободная катионная форма нахождения наиболее подвижна, то этот элемент способен мигрировать на большие расстояния, попадать в поверхностные воды. Формы бериллия (1 класс опасности) представлены в виде нейтрального гидроксокомплекса $Be(OH)_2$ (98.8 %), а его концентрация также превышает ПДК в 5.5 раз. В радоновых водах Fe(II) не имеет строгой зависимости от минерализации и формы его нахождения представлены в виде Fe^{2+} , $FeHCO_3^+$, $FeCO_3^0$. Fe(III) мигрирует в форме двух гидроксокомплексов $Fe(OH)_2^+$ и $Fe(OH)_3^0$.

Марганец, так же, как и железо (II) мигрирует в основном в форме свободных ионов и в меньшей степени в форме карбонатных и гидрокарбонатных комплексов. Химические формы миграции тяжелых металлов никеля и меди представлены в виде карбонатных (NiCO₃⁰, CuCO₃⁰) и гидрокарбонатных (NiHCO₃⁻,CuHCO₃⁻) комплексов, свободных катионов (Ni²⁺, Cu²⁺). Помимо вышеупомянутых форм миграции, для меди характерна также нейтральная гидроксидная форма нахождения Cu(OH)₂⁰ (рис. 3). В немногочисленных пробах, содержащих серебро, расчетные формы миграции этого благородного металла представлены различными хлоридными комплексами AgCl⁰, AgCl₂⁻ и свободными ионами Ag⁺.

Полученные результаты по формам миграции химических элементов позволяют дать прогнозную оценку по направленности процессов аутигенного минералообразования в системе вода – порода. Зависимость значений индексов насыщения минеральных фаз относительно величины минерализации вод для карбонатных минералов (кальцит, доломит и арагонит) и сульфатных минералов (ангидрит и гипс) показаны на рисунке 4. Установлено, что воды, с общей минерализаций до 600 мг/дм³ являются ненасыщенными по отношению к карбонатным минералам, что ранее отмеча-









Рис. 4. Индексы насыщения радоновых вод к ряду минеральных фаз относительно их общей минерализации.

Fig. 4. Saturation indices of radon waters to different mineral phases relative to their total mineralization.

лось С.Л. Шварцевым для вод зоны гипергенеза (Шварцев, 1996). С ростом общей минерализации от 600 до 1800 мг/дм³ наблюдается увеличение индексов насыщения, что приводит к пересыщению подземных вод относительно арагонита, кальцита и доломита.

Карбонатные минералы, как правило, являются реакционноспособными, и результаты геологоразведочных работ указывают на их наличие в водовмещающих отложениях (Росляков и др., 2001). Следовательно, наиболее вероятная интерпретация заключается в том, что карбонатные и алюмосиликатные минералы находились в контакте с подземными водами в течение длительного периода времени. Это указывает на то, что конгруэнтное растворение карбонатных минералов и гидролиз алюмосиликатов играет первостепенную роль во вкладе Ca^{2+} , Mg^{2+} и HCO_3^- в радоновых водах месторождения «Горводолечебница». Очевидно, что и инконгруэнтное растворение алюмосиликатных минералов также оказывало существенное влияние на высвобождение этих ионов.

Железо- и магнийсодержащие минеральные фазы в радоновых водах не имеют строгой зависимости с их минерализацией. Так, повсеместно воды пересыщены относительно ферригидрита, и частично гриналита, сидерита, а также в единичных случаях талька, что может приводить к их осаждению из раствора. Значения индексов насыщения магнезита колеблются в области равновесия, однако при величинах общей минерализации вод от 500-1000 мг/дм³ наблюдается их рост, что может сопровождаться процессами аутигенного минералообразования.

Индексы насыщения гипса и ангидрита также увеличиваются с ростом минерализации вод, при этом пересыщения не достигается, что указывает на отсутствие растворимых сульфатных минеральных фаз в водовмещающих породах. Поэтому логичным продолжением исследований по направленности процессов в системе вода – порода будет детальное литолого-минералогическое изучение вмещающих пород, в первую очередь аутигенных минералов.

Исследования проводились при финансовой поддержке проекта ФНИ № 0331-2019-0025 и Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-45-540004.

- 1. Гусев В.К., Вериго Е.К. Радоновые воды Колывань-Томской складчатой зоны, их использование и охрана // Изменение природных условий под влиянием деятельности человека. 1984. С. 99–107.
- 2. Долгушин А.П., Царук И.И. Урановорудный потенциал Центрально-Сибирского региона // Разведка и охрана недр. 2015. № 10. С. 28–34.
- Корнеева Т.В., Новиков Д.А. Механизмы накопления микроэлементов в радоновых водах Заельцовского месторождения (юг Западной Сибири) // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. Новосибирск. Изд-во: ИПЦ НГУ. 2018. С. 270–276.
- 4. Новиков Д.А., Сухорукова А.Ф., Корнеева Т.В. Гидрогеология и гидрогеохимия Заельцовско-Мочищенского проявления радоновых вод (юг Западной Сибири) // Геодинамика и тектонофизика. 2018. Т. 9. № 4. С. 1255–1274. DOI: 10.5800/GT-2018-9-4-0394.
- 5. Новиков Д.А., Деркачев А.С., Сухорукова А.Ф. Гидрогеохимия Заельцовско-Мочищенского проявления радоновых вод // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2019. Т. 2. № 1. С. 125–132. DOI: 10.33764/2618-981X-2019-2-1-125-132.
- Росляков Н.А., Щербаков Ю.Г., Алабин Л.В., Нестеренко Г.В., Калинин А.Ю., Рослякова Н.В., Васильев И.П., Неволько А.И., Осинцев С.Р. Минерагения области сочленения Салаира и Колывань-Томской складчатой зоны. Новосибирск. Изд-во: СО РАН, филиал «Гео». 2001. 243 с.
- Сухорукова А.Ф., Новиков Д.А. Гидрогеология Заельцовско-Мочищенского проявления радоновых вод (г. Новосибирск) // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. Новосибирск: ИПЦ НГУ. 2018. С. 473–480.
- 8. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология. М. Изд-во: Недра. 1996. 423 с.
- 9. Bohm C. Radon in Wasser-Uberblick fur den Kanton Graubunden // Jahresbericht Naturforschende Gesellschaft Graubunden. 2002. V. 111. P. 49–79.
- Duenas C., Fernandez M.C., Enraquez C., Carretero J., Liger E. Natural radioactivity levels in Andalusian spas // Water Research. 1998. V. 32 (8). P. 2271–2278. DOI: 10.1016/S0043-1354(97)00472-7.
- 11. Gurler O., Akar U., Kahraman A. Measurements of radon levels in thermal waters of Bursa, Turkey // Fresenius Environmental Bulletin. 2010. V. 19 (12). P. 3013–3017.
- Horvath A.D., Bohus L.O., Urbani F., Marx G., Piroth A., Greaves E.D. Radon concentrations in hot spring waters in northern Venezuela // Journal of Environmental Radioactivity. 2000. V. 47(2). P. 127–133. DOI: 10.1016/S0265-931X(99)00032-6.
- 13. Novikov D.A. Hydrogeochemistry of the Arctic areas of Siberian petroleum basins // Petroleum Exploration and Development. 2017. V. 44 (5). P. 780-788. DOI: 10.1016/S1876-3804(17)30088-5.
- Novikov D.A., Sukhorukova A.F. Hydrogeology of petroleum deposits in the northwestern margin of the West Siberian Artesian Basin // Arabian Journal of Geosciences. 2015. V. 8 (10). P. 8703–8719. DOI: 10.1007/ s12517-015-1832-5.
- 15. Novikov D.A., Korneeva T.V. Microelements in radon waters of the Zaelsovsky field (the southern part of West Siberia) // Journal of Physics: Conference Series. 2019. P. 012096. DOI: 10.1088/1742-6596/1172/1/012096.

О воспроизводстве арктического гольца в водоемах бассейна озера Имандра

Королева И.М., Терентьев П.М., Зубова Е.М.

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Anamumы, koririn@yandex.ru, pterentjev@mail.ru, seelewolf84@yandex.ru

Аннотация. Прослежены изменения состава ихтиофауны малых озер Хибинского горного массива от допромышленного периода по настоящее время. Исследованы особенности биологии, естественного воспроизводства арктического гольца *Salvelinus alpinus* L. в озерах Малый и Большой Вудъявр. В первом из них, где обитает мелкая форма гольца, икрометание происходит в октябре. Абсолютная плодовитость для самок этой популяции – 420 икринок. У гольцов из крупных озер этот показатель варьирует в среднем от 1.600 до 2.400 икринок. На основании высокой доли нерестящихся или готовых к нересту особей с сентября по октябрь, высказывается предположение о ежегодном нересте гольцов в данной популяции. В оз. Большой Вудъявр по данным 1930 г. наблюдался нерест гольца, который в последующих исследованиях, начиная с 2006 г, ни разу не отмечался. Вероятно, поддержание численности гольца в нем происходит за счет ската рыб из оз. Малый Вудъявр. В перспективе создания центра подготовки дайверов на оз. Мал. Вудъявр и возможного риска утраты популяции гольца предлагаются меры по обеспечению ее сохранения.

Ключевые слова: Хибины, арктический голец, малые озера, воспроизводство, плодовитость, подготовка дайверов, Субарктика.

Reproductive success of the Arctic charr in small lakes of the Imandra Lake basin

Koroleva I.M., Terentjev P.M., Zubova E.M.

Institute of the North Industrial Ecology Problems of Kola Science Centre, Apatity, koririn@yandex.ru, pterentjev@mail.ru, seelewolf84@yandex.ru

Abstract. The results of long-term observations of changes in the composition of the fish community in small lakes in the Khibiny Mountains are presented. The study has been carried in Lakes Bolshoy and Malyy Vudjavr. The biological characteristics, reproduction of the Arctic charr *Salvelinus alpinus* L. were monitored through a long-term study (from 2006 to 2019) of two subarctic lakes. A small (dwarf) charr form lives in Lake Malyy Vudjavr. Spawning takes place here in October. Absolute fecundity for females of this population is 420 eggs, which is 5-6 times lower than the ones to large form. Based on the high proportion of spawning fish, we suggest that fish spawn annually. In Lake Bolshoy Vudjavr, we have never observed spawning. It is assumed that the abundance of charr in it occurs due to the migration of fish from Lake Malyy Vudjavr. Establishment of a divers training center carries the risk of loss of char population. Measures to conserve this population are proposed.

Key words: Khibiny, Arctic charr, small lakes, reproduction, fecundity, diver training, Subarctic.

Арктический голец это сложный комплекс экологических форм разной степени обособленности, вплоть до признания этих форм самостоятельными видами. Предметом наших исследований являлись пресноводные озерные гольцы, обитающие в водоемах Хибинского горного массива бассейна озера Имандра. Первые сведения об имандровских гольцах приводятся Ф.В. Крогиус (1926). В составе ихтиофауны озера они указаны как *Salvelinus alpinus var salvelinus* L. На основе анализа собственных данных по морфологии и остеологии, Колюшев А.И. отнес гольцов и палий Кольского полуострова к политипическому виду S. alpines и назвал их *Salvelinus alpines lepechini* (Gmelin) (Рыбы Мурманской области, 1966), там же была подтверждена целесообразность сохранения для него номенклатурного статуса в качестве подвида. В дальнейшем было принято озерного гольца водоемов бассейна оз. Имандра считать принадлежащим к *S. alpinus complex* и именовать как *Salvelinus alpinus alpinus* (L.) (Моисеенко и др., 2002). При этом отметим, что в Атласе пресноводных рыб России (2003) по-прежнему указывается, что в крупных озерах Кольского полуострова (Имандра, Умбозеро, Ловозеро) обитает палия *Salvelinus lepechini* (Gmelin, 1788). В материалах комплексных общих лимнологических исследований 1930 г., рыбы, обитающие в оз. Большой Вудъявр, именуются как палии, особо отмечается их яркая брачная окраска (Паллон, 1940).

Арктический голец населяет многие озера и реки Мурманской области (Берг, 1948; Ихтиофауна..., 2005). Наряду с семгой, кумжей, сигами относился к наиболее ценным для промысла видам, несмотря на сравнительно невысокую долю в уловах. В середине XX века произошло сокращение численности гольца в интенсивно облавливаемых водоемах озерно-речной системы р. Пиренга (Lukin, 2013). В Имандре депрессивному состоянию запасов гольца, помимо перелова, способствовали загрязнение акватории промышленными стоками. Определенный вклад внесла деятельность Кольской АЭС, приведшая к изменению термического режима, что негативно сказалось на миграциях холодолюбивого гольца, и потере части нерестилищ и кормовых угодий по причине осушения мелководий. Настоятельно рекомендовалось «безотлагательно разработать методику искусственного воспроизводства этих ценных рыб...и значительно увеличить их запасы в Имандре и Умбозере» (Рыбы..., 1966). Основой рыбоводных работ могли бы стать исследования Колюшева А.И. (1973), подробно изучившего особенности созревания половых желез, состава овоцитов и плодовитости гольцов и палий крупных озер Кольского полуострова – Имандра и Умбозеро. Отмечалось, что имея низкую плодовитость, голец не в состоянии компенсировать элиминацию части популяции за счет естественного воспроизводства. В настоящее время в Имандре и Пиренгских озерах голец встречается значительно реже, что подтверждается собственными контрольными обловами и опросными данными рыбаков-любителей.

В водоемах Хибинского горного массива, расположенных в бассейне Имандры, голец является важнейшим компонентом ихтиофауны. Вследствие незначительных размеров, водоемы никогда не имели промыслового значения, и представляют интерес для ихтиологических исследований с одной стороны, как типичные озера для горных областей Хибинского массива, с другой как объекты мониторинга влияния загрязнения от предприятий добычи и переработки апатит-нефелинового сырья. Озера соединяются порожистыми речками и имеют общий сток через р. Большая Белая, вытекающую из оз. Большой Вудъявр (Б. Вудъявр) (площадь озера 3.61 км²) и впадающую в оз. Имандра. Можно предположить, что водоемы заселены генетически однородными популяциями и наблюдающиеся различия объясняются экологическими условиями конкретного местообитания.

В оз. Б. Вудъявр в 1930-х гг. прошлого столетия голец (палия) являлся вторым по численности видом после сига. Встречались преимущественно мелкие особи, но известны случаи поимки экземпляров до 2.5 кг. Нерест происходил в первой декаде октября, по натурным наблюдениям икрометание осуществлялось в воронках родников, об окончании процесса можно было судить по появлявшимся на дне воронки небольшим удлиненным буграм. Температура воды в родниках колебалась в пределах 2.5-3.5 °С. Для оз. Б. Вудъявр рассматривалась возможность вселения ряпушки, как кормового объекта для гольца и кумжи, с целью увеличения их численности и дальнейшей организации спортивной рыбалки. Наличие непромерзающих речек позволило бы построить опытный рыбоводный завод для разведения гольцов (палий) и кумжи. После запуска обогатительной фабрики со спуском флотационных вод оз. Б. Вудъявр было обезрыблено. В оз. Малый Вудъявр (М. Вудъявр) (площадь озера 1.55 км²) были обнаружены кумжа и палия, последняя численно преобладала (Паллон, 1940).

Повторные ихтиологические исследования на этой группе озер были возобновлены в 2005 г. Собственные наблюдения показали, что в оз. Б. Вудъявр в период с 2005 по 2007 гг. голец являлся монодоминантом. После самопроизвольного вселения европейской корюшки (первые сведения о ее появлении датируются 2013 годом), доля гольца (по массе) снизилась до 54 %. Начиная с 2015 г. в контрольных уловах стали регистрироваться кумжа и девятииглая колюшка. Основу уловов дают мелкие особи массой от 150 до 250 г, единично попадаются рыбы массой более 0.5 кг (примерно 10 %). Несмотря на близкие к датам 1930 г. сроки наблюдений (сентябрь – октябрь), готовые к нересту или уже отнерестившиеся особи в уловах отсутствовали. Единственным исключением стала пойманная 10 октября 2019 г. самка с гонадами IV стадии развития. Абсолютная плодовитость этой самки массой более килограмма равнялась 2870 штук икринок.

В оз. М. Вудъявр в сетных уловах присутствовал исключительно голец, в его желудках встречалась девятииглая колюшка (Королева, Постнова, 2008). В 2019 г. в озере был пойман один экземпляр налима. Арктический голец представлен здесь мелкой (карликовой) формой. Длина тела по Смиту изменялась от 9.2 до 26.3 см, среднее значение 15.2 см. В уловах доминировали особи с длиной тела 13-16 см. Вес гольцов колебался в пределах 5-293 г, преобладали особи массой от 20 до 100 г.

Вудъяврские гольцы, вероятно, не смогут при необходимости послужить основой маточного стада для искусственного воспроизводства и зарыбления водоемов по причине их малочисленности. Хотя, имея приоритетом сохранение уникального местного генофонда, эту возможность не следует сбрасывать со счетов. Кроме того, при практически полном отсутствии современных сведений о воспроизводстве озерного гольца в этом регионе, представляется целесообразным опубликовать имеющиеся данные.

Гольцы, как и другие представители рода Salvelinus, являются полицикличными рыбами с единовременным осенним нерестом. Визуально пол у них можно определить в конце 2-го года жизни (1+), когда происходит переход овоцитов на ранние ступени периода плазматического роста (I стадия зрелости половых желез). Характерной особенностью полового цикла является сохранение на протяжении всего жизненного цикла рыбы асинхронности роста овоцитов.

В крупных озерах гольцы становятся половозрелыми в четырехлетнем возрасте при длине тела около 30 см и массе около 400 г (Рыбы..., 1966). В оз. М. Вудъявр гольцы нерестились при значительно меньших размерах. У самцов масса в среднем составляла 43 г при длине AC 14.6 см, минимальные показатели – 20 г и 12 см. Средний вес самок был вдвое выше, чем у самцов и равен 85 г, по средней длине различия не так велики – 18 см. Минимальные размеры готовой к икрометанию самки составили 31 г при длине 14.4 см. В соотношении полов, обычно доминируют самцы (таблица).

Таблица Соотношение н	ерестящихся и п	ропускающих	нерест гольцов
В 03.	Малый Вудъявр	, экз. (%).	1

	Самк	И	Самцы		
Период	Незрелые или пропускающие	Нерестовые	Незрелые или пропускающие	Нерестовые	
29.09.2006	14 (14)	17 (16)	1 (1)	70 (68)	
23.10.2015	13 (34)	8 (21)	6 (16)	11 (29)	
10.10.2019	2 (10)	4 (21)	3 (16)	10 (53)	
Всего экз.	29	29	10	91	

Table. The ratio of spawning and spawning loaches in Lake Malyy Vud'javr, n (%).

Нерест у гольцов в крупных озерах происходит в сентябре и при оптимальных условиях продолжается 2-2.5 недели. Для горных озер процесс размножения сдвигается на середину осени. В 2015 г. мы наблюдали текучих особей в последней декаде октября. Данный феномен объясняется аномально теплой для региона погодой, температура воздуха сохранялась на уровне +5°C. Весьма вероятно, что в оз. М. Вудъявр гольцы нерестятся ежегодно, о чем свидетельствует практически полное отсутствие в уловах особей, достигших типичных для данной популяции необходимых для созревания размеров, с гонадами на II, II–III стадиях развития в период нереста.

Обитание в суровых условиях субарктики, при коротком вегетационном периоде и низких температурах воды, у многих лососевых рыб приводит к сравнительно небольшой индивидуальной плодовитости гольцов (палий). Средний диаметр икринок старшей генерации у гольцов озер Кольского полуострова перед нерестом (IV–V стадия зрелости) колеблется от 4.3 до 5.0 мм, близкие величины мы получили и для гольца оз. М. Вудъявр – 3.4-4.3 мм. Для гольца оз. Умбозеро средняя плодовитость равнялась 1600 икр., для имандровского гольца указывались средние величины от 1940 до 2400 икринок. Количество икринок с возрастом и ростом рыб увеличивалось от 955 до 8045 шт. (Колюшев, 1973; Моисеенко и др., 2002). У самок гольца из оз. М. Вудъявр абсолютная

плодовитость в среднем составила 420 икринок с колебаниями от 194 до 763 икринок. Эту величину следует признать крайне малой и свидетельствующей о высокой уязвимости популяции к изъятию рыбы.

Остается открытым вопрос о сроках нереста, структуре нерестового стада, плодовитости гольца из оз. Б. Вудъявр. Преобладание в нем некрупных особей на протяжении всего периода наблюдений подтверждает предположение, что оз. М. Вудъявр является основным водоемом, позволяющим за счет ската рыбы через р. Вудьяврйок постоянно пополнять и поддерживать популяцию гольца оз. Б. Вудъявр (Терентьев, 2008).

Учитывая полученные результаты, следует привлечь внимание государственных органов и общественности, к необходимости принятия незамедлительных мер к сохранению популяции арктического гольца в оз. М. Вудъявр. В рамках проекта «Подводная география Кольского полуострова» планируются подводные исследования наиболее перспективных мест объектов научнопросветительского туризма. Первым на очереди стоит оз. М. Вудъявр. С 2019 г. на нем уже проводится фестиваль подводных профессий «Погружение в Арктику». В перспективе – создание в Хибинах центра подготовки дайверов, с тренировками, как в бассейне, так и на самом озере (Соколов, 2019). В планах Центра арктических компетенций – работа не только с водолазами-профессионалами, но и организация обучения дайверовов-любителей, что приведет к круглогодичной антропогенной нагрузке на водоем. Несомненно, что наличие тренировочной площадки для погружения будет служить источником беспокойства и стресса для рыб, не исследовано влияние попадания загрязняющих веществ, смываемых с оборудования, на качество воды. В условиях очень ограниченной акватории и небольшого объема воды в озере, это может стать значимым и ощутимым негативным фактором для гидробионтов. Но, принимая во внимание локальное расположение площадки, главную опасность будет представлять неконтролируемый вылов гольца. Известно, что браконьерский облов озера как сетями, так и на удочку всегда имел место, но в свете создания центра подготовки дайверов, естественно ожидать развития инфраструктуры и увеличение числа туристов. Возрастающий антропогенный пресс может оказаться катастрофическим для рыбного населения обоих озер Б. Вудъявр и М. Вудъявр.

Вместе с тем, цивилизованный подход к хозяйствованию, основанный на всеобщем осознании необходимости сохранения этого уникального водоема, способен реально обеспечить его защиту. Строгий и действенный контроль, при наличии постоянного персонала на водоеме, за соблюдением запрета на вылов гольца, сохранение в чистоте берегов озера, эффективная система очистки неизбежных хозяйственно-бытовых стоков – вот некоторые меры, позволяющие обеспечить его привлекательность в целях научно-просветительского туризма в Хибинах.

В этой связи разработка мер по сохранению репродукционного потенциала гольцов и сведения к минимуму экологического ущерба становится одним из главных направлений природоохранной деятельности. Представляется уместным возвращение к обозначенной в 1930-х гг. задаче – обеспечения искусственного воспроизводства гольцов озер Б. Вудъявр и М. Вудъявр на основе создания небольшого по объемам рыбоводного предприятия. С учетом всё возрастающего запроса на спортивное рыболовство это может быть очень перспективно.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0045 (полевые работы на озерах Б. и М. Вудъявр) и частично поддержана из средств гранта РФФИ 18-05-60125 Арктика (интерпретация результатов по оз. М. Вудъявр) и РНФ № 19-77-10007 (интерпретация результатов по оз. Б. Вудъявр).

- 1. Атлас пресноводных рыб России в 2-х томах. Изд-во: Наука. 2003. Т. 1. 379 с.
- 2. Берг Л.С. Рыбы пресных вод СССР и сопредельных стран. Л. Изд-во: АН СССР. 1948. Т. 1. 466 с.
- 3. Ихтиофауна малых озер и рек Восточного Мурмана: биология, экология, ресурсы. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 2005. 264 с.
- 4. Колюшев А.И. Материалы по созреванию проходных гольцов и палий (р. Salvelinus) озер Имандра и Умбозеро // Вопр. ихтиологии. 1973. Т. 13. Вып. 4 (81). С. 633–645.

- Королева И.М., Постнова С.В. Морфологические показатели и особенности питания гольца озерно-речной системы реки Белая (Кольский полуостров) // Матер. Всерос конф. с междунар. участием «Экологические проблемы северных регионов и пути их решения». Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 2008. С. 221–225.
- 6. Крогиус Ф.В. Ихтиологические работы на озере Имандра // Труды Мурман. биол. станции. 1926. Т. 2, Вып. 1. С. 150–152.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Е.А., Сандимиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шаров А.Н., Шарова Ю.Н., Королева И.М. (под ред. Моисеенко Т.И.) Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. М. Изд-во: Наука. 2002. 403 с.
- 8. Паллон Л.О. Ихтиофауна горных озер района города Кировска // Материалы к изучению вод Кольского полуострова. 1940. Сб. 1. Рукопись. Апатиты. Фонды КНЦ РАН. 406 с.
- 9. Рыбы Мурманской области. Мурманск. Мурман. кн. изд-во. 1966. 336 с.
- 10. Соколов А.Г. Исследуя глубины. В Заполярье создан центр подготовки арктических водолазов и дайверов // Российская газета – Экономика Северо-Запада. № 159 (7917) 23.07.2019.
- 11. Терентьев П.М. Ихтиофауна горных озер в условиях разноуровневого загрязнения (на примере бассейна р. Большая Белая) // Глубокая переработка минеральных ресурсов. Сб. матер. IV школы молодых ученых и специалистов 6-8 ноября 2007 г. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 2008. С. 212–218.
- 12. Lukin A.A. The present State of an Arctic Charr *(Salvelinus alpinus L.)* population in Lake Imandra Subjected to Over Fishing // Journal of Ichthyology. 2013. V. 53. N°. 10. P. 1–5.

Очистка сточных вод ООО «Ловозерский ГОК» от ионов фтора методом химической коагуляции

Красавцева Е.А. ^{1,2}, Жилкин Б.О. ³, Макаров Д.В. ¹, Светлов А.В. ¹, Горячев А.А. ^{1,2} ¹ ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, mdv_2008@mail.ru, antonsvetlov@mail.ru ² ЛПТиТБА ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, e.krasavtseva@ksc.ru, a.goryachev@ksc.ru ³ АФ МГТУ, Anamumы, b_zhilkin@mail.ru

Аннотация. Очистка сточных вод горнодобывающих предприятий остаётся актуальной проблемой на протяжении многих лет. В данной работе рассмотрена возможность очистки сточных вод рудника «Карнасурт» ООО «Ловозерский ГОК» от ионов фтора методом химической коагуляции. Эксперименты проводились как на модельных растворах, так и на сточной воде, отобранной из выпуска предприятия в реку Сергевань. Удалось добиться снижения концентрации фторид-ионов до уровня ПДК, вместе с тем необходимо искать пути оптимизации расхода реагентов.

Ключевые слова: горно-обогатительный комбинат, шахтные воды, методы очистки сточных вод, загрязняющие вещества, ионы фтора, предельно допустимая концентрация (ПДК).

Wastewater treatment of the Lovozersky GOK LLC from fluorine ions by chemical coagulation

Krasavtseva E.A.^{1,2}, Zhilkin B.O.³, Makarov D.V.¹, Svetlov A.V.¹, Goryachev A.A.^{1,2}

¹Institute of North Industrial Ecology Problems of FRC KSC RAS, Apatity, mdv_2008@mail.ru, antonsvetlov@mail.ru

² Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic of FRC KSC RAS, Apatity, e.krasavtseva@ksc.ru, a.goryachev@ksc.ru ³ AB MSTU, Apatity, b zhilkin@mail.ru

Abstract. Mining enterprises wastewater treatment has been a significant problem for many years. In this paper, a possibility of the fluorine ions removal from the Karnasurt mine wastewater (Lovozersky GOK LLC) by chemical coagulation was considered. The experiments were carried out both on model solutions and on wastewater taken from the enterprise discharge into the Sergevan river. It was possible to achieve a decrease in the concentration

of fluoride ions to the MPC level, however, it is necessary to find ways to optimize the reagents consumption. **Key words:** mining and processing plant, mine water, wastewater treatment methods, pollutants, fluoride ions, maximum permissible concentration (MPC).

Введение

В настоящее время проблема обезвреживания и очистки сточных вод является одной из наиболее значимых и отражена во многих федеральных программах РФ. Важнейшее направление экологизации современного производства – разработка и внедрение технологически эффективных и экономически обоснованных способов очистки сточных вод (Дударев и др., 2014).

В Мурманской области сосредоточены несколько крупных горнодобывающих предприятий, в результате деятельности которых образуются сточные воды с повышенным содержанием различных загрязняющих веществ, в том числе – фтора. В настоящее время очистка стоков остаётся актуальной проблемой, поскольку зачастую они сбрасываются в водоёмы культурно-бытового (ПДК_{хпкб} = 1.5 мг/л) и рыбохозяйственного назначения (ПДК_{рбх} = 0.75 мг/л) без надлежащей или после недостаточной очистки.

В работе рассматриваются сточные воды рудника «Карнасурт» (ООО «Ловозерский ГОК»), расположенного в центре Мурманской области в нескольких километрах южнее поселка Ревда. На данный момент очистка стоков производится в два этапа. На первом – за счет гравитационного осаждения взвесей в шахтных выработках, которые выведены из эксплуатации. Предприятием выполнен анализ притока дренажных вод. Установлено, что часть вод рудника представлена услов-

но чистыми дренажными водами, имеющими первичное загрязнение, сопоставимое с требованиями ПДК_{рбх}. Выполнено разделение вод на условно чистые, и воды из зоны активных выработок. Последние необходимо отстаивать, в том числе и с применением химической коагуляции, для интенсификации процесса. Перед вторым этапом осаждения шахтные воды снова объединяются и организованно, последовательно, направляются в два прудка-отстойника уже на поверхности. После итогового отстаивания очищенные воды направляются в реку Сергевань, являющуюся притоком первого порядка озера Ловозеро, которое имеет высшую категорию водоема рыбохозяйственного назначения.

Повышенное содержание ионов фтора в сточных водах предприятия объясняется лёгкой растворимостью виллиомита (фторида натрия) – минерала, входящего в состав пород рудника.

Фтор является одним из опасных химических веществ, которые, как известно, вызывают крупномасштабные проблемы со здоровьем при употреблении питьевой воды (Ayoob, 2006; Maiti et al., 2011).

Известны и достаточно широко применяются на практике различные способы очистки сточных вод предприятий от фтора: химическое осаждение и коагуляция, ионный обмен, электрокоагуляция и мембранные процессы – у каждого из них есть свои преимущества и недостатки.

Удаление фтора из воды может быть достигнуто различными физико-химическими и биологическими методами, однако одни только биологические методы могут быть неэффективными, лучший результат достигается при комплексном подходе (Mekonen, 2001). Было показано, что адсорбционное удаление фтора является эффективной стратегией (Liu et al., 2010; Tripathy et al., 2006). Хотя активированный уголь, полученный из различных ресурсов биомассы, традиционно использовался в качестве адсорбента для удаления фтора, необходимы исследования, чтобы найти альтернативные адсорбенты, такие как глинистые минералы, которые являются природными, возобновляемыми и экологически устойчивыми (Bergaya, 2013; Srinivasan, 2011). Из-за своей низкой стоимости, высоких сорбционных свойств и потенциала ионного обмена глинистые материалы считаются надежными адсорбентами (Crini, 2006). Реагентная очистка сточных вод уже была недавно рассмотрена в работах (Беликов и др., 2018; Maкаров и др., 2019).

В данном случае для обесфторивания растворов использовался метод коагуляции в сочетании с флокуляцией. Коагуляция в традиционном или модифицированном исполнении – это эффективный способ очистки сточных вод от примесей, находящихся в мелкодисперсном или эмульгированном состоянии.

Затраты на реализацию метода невелики, они могут существенно уменьшаться при использовании недорогих реагентов, а в лучшем случае – отходов или побочных продуктов производств.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выступали модельные растворы с разным содержанием ионов фтора (10 и 100 мг/л), шахтная вода (10.85 мг/л фтор-ионов), отобранная с выпуска на реку Сергевань из рудника «Карнасурт».

Рассмотрены следующие реагенты: флокулянты – «Магнафлок 333», «Праестол 2515»; коагулянты – полиоксихлорид алюминия («Аква-Аурат-30»), хлорид железа (FeCl₃).

Измерение pH осуществляли с помощью иономера И-160-МИ. Определение концентрации фтор-ионов в воде проводили потенциометрическим методом с использованием электродной системы, состоящей из фторидного ионселективного электрода ЭЛИС-131F и вспомогательного хлорсеребряного электрода Эср-10103. Остаточное содержание ионов хлора, алюминия и железа определяли по методикам ПНД Ф 14.1:2:4.157-99, ПНД Ф 14.1:2:4.139-98. Метод капиллярного электрофореза для определения массовой концентрации неорганических анионов основан на их миграции и разделении под действием электрического поля вследствие их различной электрофоретической подвижности. Идентификацию и количественное определение анализируемых анионов проводят косвенным методом, регистрируя ультрафиолетовое поглощение на длине волны 254 нм («Капель-103P/103PT/104/104T/104M») или 374 нм («Капель-105/105М»), используя в качестве ведущего электролита хроматный буферный раствор. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии основан на измерении резонансного поглощения света свободными атомами определяемого металла при прохождении света через атомный пар исследуемого образца, образующийся в пламени.

Результаты

На начальном этапе эксперименты проводились на модельных фторсодержащих растворах фторида натрия (10, 100 мг/л F⁻). Варьировали вид и расход коагулянта от 50 до 150 мг/л, вид флокулянта, время взаимодействия составляло 30 мин. Результаты представлены в таблице 1.

Анализ полученных результатов показал целесообразность использования в качестве коагулянта для дальнейших экспериментов с шахтной водой полиоксихлорида алюминия (Аква-Аурат 30). Вероятно, недостаточная степень обесфторивания модельных растворов хлорным железом объясняется сильным снижением pH растворов (Савельев и др., 2018). Остаточные концентрации железа, алюминия и хлор-ионов не превышают предельно допустимых значений.

Таблица 1. Коагуляционная очистка модельных растворов от фтора.

Модельный раствор фторида натрия, 10 мг/л по фтору												
Вид флокулянта		Праестол 2515				Магнафлок 333						
Вид коагулянта	Акв	Аква-Аурат 30 Хло			Хлорид железа		Аква-Аурат 30			Хлорид железа		
Расход коагулянта, мг/л	50	100	150	50	100	150	50	100	150	50	100	150
С _F - _{кон.} , мг/л	2.99	1.4	0.6	8.81	8.46	7.72	2.60	0.92	0.25	9.25	7.73	6.6
рН кон.	6.15	5.57	5.13	3.89	3.51	3.33	5.44	5.46	5.19	3.40	3.13	3.07
Модел	пьный	раство	ор фто	рида н	атрия	ı, 100	мг/л г	ю фто	ру			
Вид флокулянта		Π	Граесто	ол 251	5			Ν	Іагнаф	олок 33	33	
Вид коагулянта	Аква-Аурат 30 Хлорид железа Аква-Аурат 30 Хлорид желе					елеза						
Расход коагулянта, мг/л	50	100	150	50	100	150	50	100	150	50	100	150
С _F - _{кон.} , мг/л	77.3	68	59.8	83.8	77.5	70.3	77.9	67.0	45.1	84.1	75.1	67.2
рН	6.71	6.92	6.73	4.88	4.66	4.48	6.27	6.39	6.22	4.59	4.27	3.98

Table 1. Coagulation treatment of model solutions from fluorine.

Представляло интерес изучить влияние температуры на эффективность очистки стоков. Поэтому провели две серии экспериментов с шахтной водой комнатной температуры и предварительно охлаждённой до 4 ° С. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Коагуляционная очистка шахтных вод рудника Карнасурт от фтора.

Table 2. Coagulation treatment of mine water of the Karnasurt mine from fluorine.

Шахтная вода комнатной температуры									
Вид флокулянта	Праестол 2515 Магнафлок 333					333			
Расход коагулянта, мг/л	50	100	150						
С _F - _{кон.} , мг/л	4.15	2.75	1.34	4.38	3.52	2.12			
рН кон.	6.62	6.39	5.74	6.62	6.39	5.74			
Шахтная вода, охлаждённая до 4°С									
Вид флокулянта	Праестол 2515 Магнафлок 333					333			
Расход коагулянта, мг/л	50	100	150	50	100	150			
С _F - _{кон.} , мг/л	5.89	3.5	1.67	6.09	3.39	1.7			
рН кон.	7.01	6.44	5.73	7.12	6.65	6.38			

Опыты с использованием флокулянта и коагулянта продемонстрировали возможность использования метода коагуляции для очистки воды от ионов фтора. В некоторых случаях удалось добиться снижения концентрации фтор-ионов в воде до уровня ПДК (1.5 мг/л для питьевой воды). Влияние температуры минимально.

К минусам метода можно отнести большой расход реагентов, необходимость разработки схем утилизации осадков.

Рассматривается схема разделения сточных шахтных вод рудника «Карнасурт» для сокращения объемов загрязненных рудничных вод и повышения в них концентраций загрязнителя, что повысит эффективность извлечения фтор-ионов известными и отработанными методами, а очистка условно грязной воды до ПДК не потребуется (Красавцева и др., 2019).

Заключение

Наиболее перспективными направлениями очистки воды от фтора для вод горнорудных предприятий представляются комбинированные технологии, позволяющие с высокой эффективностью и необратимо удалять фтор в широком диапазоне концентраций, включающие химическое осаждение, коагуляцию и сорбционные процессы.

Для высоких исходных концентраций фтора порядка 100 мг/л эффективны технологии химического осаждения, коагулянты и флокулянты, ввиду достаточно высокой стоимости, можно использовать для менее концентрированных растворов. На стадии предварительной очистки можно применять известь, магнезит и другие **Ca**, **Mg содержащие реагенты, получаемые из отходов мест**ных горнодобывающих предприятий (карбонатит, брусит и т.д.). Для дальнейшего снижения концентрации ионов фтора возможно использование коагулянта полиоксихлорида алюминия в сочетании с флокулянтами «Праестол 2515» и «Магнафлок 333» с целью интенсификации процесса коагулирования, при малом расходе которых вторичного загрязнения стоков не произойдёт.

Важно отметить, что реализуемая на предприятии схема отвода поступающих в рудник дренажных вод (условно чистых), за счет перехвата до смешения с загрязненными водами в выработках, позволяет значительно снизить объемы очищаемых вод. В этом случае появится возможность проведения очистки в отработанных пространствах рудника известными и отработанными методами. Необходимо, учитывая водный баланс рудника, производить снижение концентраций фтора до тех значений, что при смешении с условно чистой дренажной водой будут давать значения безопасные для окружающей среды.

Работа выполнена в рамках тем НИР №№ 9-18-2514, 0226-2019-0011 и частично поддержана из средств гранта РФФИ (проект №18-05-60142 Арктика).

- 1. Беликов М.Л. Локшин Э.П. Очистка сточных вод от фтора соединениями железа и алюминия // Цветные металлы. 2018. № 1. С. 39–43.
- 2. Дударев В.И., Баранов А.Н., Филатова Е.Г., Минаева Л.А. Деманганация сточных вод электрохимическим способом // Вестник ИрГТУ. 2014. № 4. (87). С. 124–127.
- Красавцева Е.А., Светлов А.В., Горячев А.А., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Очистка сточных вод от фтора // Сб. материалов междун. совещания «Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в XX веке (Плаксинские чтения – 2019)». 2019. С. 402–405.
- 4. ПНД Ф 14.1:2:4.157-99. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природных, питьевых и очищенных сточных вод с применением системы капиллярного электрофореза «Капель».
- 5. ΠΗД Φ 14.1:2:4.139-98. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии.
- Савельев С.Н., Савельева А.В., Фридланд С.В. Исследование коагуляционно-флокуляционной очистки сточной воды производства органического синтеза // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21. № 1. 173с.

- 7. Ayoob S., Gupta A.K. Fluoride in drinking water: a review on the status and stress effects // Critical reviews in environmental science and technology. 2006. 36. P. 433–487. http://dx.doi.org/10.1080/10643380600678112.
- Bergaya F., Lagaly G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science // Developments in Clay Science. 2013. 5. P. 1–19. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8.
- Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review // Bioresource Technology. 2006.
 97. P. 1061–1085. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001.
- Liu H., Deng S., Li Z., Yu G., Huang J. Preparation of Al–Ce hybrid adsorbent and its application for defluoridation of drinking water // Journal of Hazardous Materials. 2010. 179. P. 424–430. http://dx.doi.org/10.1016/j. jhazmat.2010.03.021.
- 11. Maiti A., Basu J.K., De S. Chemical treated laterite as promising fluoride adsorbent for aqueous system and kinetic modeling // Desalination. 2011. 265. P. 28–36. http://dx.doi.org/ 10.1016/j.desal.2010.07.026.
- Makarov D.V., Svetlov A.V., Goryachev A.A., Masloboev V.A., Minenko V.G., Samusev A.L., Krasavtseva E.A. Mine waters of the mining enterprises of the murmansk region: main pollutants, perspective treatment technologies // Mine Water: Technological and Ecological Challenges Proceedings of International Mine Water Association Conference. 2019. P. 206–211.
- 13. Mekonen A. Integrated biological and physiochemical treatment process for nitrate and fluoride removal // Water Research. 2001. 35. P. 3127–3136. http://dx.doi.org/10.1016/ S0043-1354(01)00019-7.
- Srinivasan R. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water // Advances in Materials Science and Engineering. 2011. 1. 17. http://dx.doi.org/10.1155/2011/872531.
- Tripathy S.S., Bersillon J.L., Gopal K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alumimpregnated activated alumina // Separation and Purification Technology. 2006. 50. P. 310–317. http://dx.doi. org/10.1016/j.seppur.2005.11.036.

Физико-химическая трансформация гидропонного вермикулитового субстрата в процессе многолетней эксплуатации и проблемы экологии

Кременецкая И.П.¹, Иванова Л.А.², Числов М.В.³, Зверева И.А.³, Васильева Т.Н.¹

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН», Anamumы, i.kremenetskaia@ksc.ru

² Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н.А. Аврорина КНЦ РАН, Апатиты, ivanova la@inbox.ru

³ Ресурсный центр «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», Научный Парк, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, irina.zvereva@spbu.ru

Аннотация. Изучена трансформация вермикулитового субстрата в процессе длительной эксплуатации в гидропонной теплице. Изменение свойств вермикулита исследовано методами рентгенофазового и синхронного термического анализа с привлечением данных о гидрофизических свойствах и химическом составе. Полученные результаты показали, что длительное взаимодействие с водными растворами исходного вермикулитового субстрата, содержащего примесь флогопита, приводит к упорядочиванию чередования флогопитовых и вермикулитовых слоев и образованию смешаннослойной минеральной фазы. Положение и интенсивности низкотемпературных пиков на кривых нагревания исходного и отработанного вермикулита практически совпадают, что свидетельствует об отсутствии ионного обмена магния на другие катионы. Характерной особенностью отработанного вермикулита является появление в газовой фазе продуктов разложения органического вещества, содержащего серу, азот и углерод. Отработанный вермикулит удовлетворяет нормативным требованиям по содержанию тяжелых металлов и может быть использован для улучшения структуры почвы.

Ключевые слова: гидропонные технологии, вермикулитовый субстрат, физико-химическая трансформация, утилизация отходов.

Physico-chemical transformation of hydroponic vermiculite substrate in the process of long-term operation and environmental problems

Kremenetskaya I.P.¹, Ivanova L.A.², Chislov M.V.³, Zvereva I.A.³, Vasilieva T.N.¹

¹I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and MineralRaw Materials, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, i.kremenetskaia@ksc.ru

²N.A. Avrorin Polar-Alpine Botanical Garden-Institute, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, ivanova la@inbox.ru

³ Centre of Thermal Analysis and Calorimetry, Research Park of Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, irina.zvereva@spbu.ru

Abstract. The transformation of vermiculite substrate during long-term operation in a hydroponic greenhouse was studied. The change in the properties of vermiculite was studied by X-ray phase and synchronous thermal analysis using data on hydrophysical properties and chemical composition. The results showed that prolonged interaction with aqueous solutions of the original vermiculite substrate containing phlogopite admixture leads to the ordering of the alternation of phlogopite and vermiculite layers and the formation of a mixed-layer mineral phase. The position and intensities of the low-temperature peaks in the heating curves of the initial and spent vermiculite practically coincide, which indicates the absence of ion exchange of magnesium for other cations. A characteristic feature of spent vermiculite is the appearance in the gas phase of the decomposition products of organic matter containing sulfur, nitrogen, and carbon. Spent vermiculite meets the regulatory requirements for heavy metals and can be used to improve soil structure.

Key words: hydroponic technologies, vermiculite substrate, physicochemical transformation, waste disposal.

Введение

В современных условиях для успешного ведения промышленного растениеводства важен поиск и применение новых эффективных способов выращивания растений, которые бы гарантировали оптимальный рост растений, обеспечивали население питанием и не нарушали экологическое равновесие. Широкое распространение в растениеводстве получили гидропонные теплицы с использованием вспученного вермикулита. После термообработки вермикулит приобретает такие свойства, как стерильность, благоприятные механические, гидрофизические и физико-химические свойства (Иванова, 2006).

Однако деградация субстратов, изменение их водно-физических свойств, механическое, химическое и биогенное вырождение, накопление продуктов жизнедеятельности растений при длительной эксплуатации субстратов в гидропонике (Asaduzzaman, Asao, 2012) зачастую являются причиной неудовлетворительного роста и развития растений и обусловливают возникновение экологических проблем, связанных с образованием отходов в виде отработанных гидропонных субстратов (Talukder et al., 2019). Таким образом, важным аспектом успешного внедрения вермикулитопоники является разработка способов утилизации отходов (Gwynn–Jones et al., 2018), что предопределяет необходимость проведения исследований по изучению изменения свойств вермикулита после многолетней эксплуатации в качестве гидропонного субстрата для выращивания растений.

Объект исследования

Исследованы материалы на основе вермикулита Ковдорского месторождения комплексных руд (г. Ковдор, Мурманская обл.). Размер частиц исходного вермикулита 10-20 мм. Данный образец обозначен как VRn. С целью применения в гидропонной теплице исходный вермикулит был подвергнут обжигу в лабораторной электрической вращающейся печи, полученный материал обозначен как VE. Отработанный вермикулит (VH) эксплуатировался в качестве гидропонного субстрата в течение 15 лет. Для проведения исследований образец VH был очищен от растительных остатков, промыт и высушен при температуре 105 °C. Исследован также вермикулит, полученный после обжига отработанного гидропонного субстрата (образец VHе).

Гидрофизические характеристики образцов вермикулита

Гидрофизические свойства образцов представлены в таблице 1. Насыпная плотность является одним из наиболее важных показателей качества термовермикулита (Нижегородов, 2014). Её увеличение почти в четыре раза для VH (0.40 г/см³) по сравнению с исходным значением (ρ (VE) = 0.11 г/см³) отражает совокупность процессов механического разрушения и возможной структурной трансформации минеральных фаз. Следует отметить, что свойства VH могут быть частично восстановлены путем повторной термообработки. Отработанный вермикулит приобрел способность вспучиваться, т.е. увеличиваться в объеме при нагревании. Коэффициент вспучивания составляет для природного вермикулита величину 5.9, а для отработанного вермикулита данный показатель закономерно меньше (2.2).

Образец	Насыпная плотность, г/см ³	Коэффициент вспучивания	ппп ₁₀₀₀ , %	Водопоглощение, мас. %	Гигроскопичность, мас. %
VRn	0.65	5.9	17.4	13	1.5
VE	0.11	—	8.3	209	6.0
VH	0.40	2.2	12.4	93	5.6
VHe	0.18	_	8.0	130	5.0

Таблица 1. Гидрофизические характеристики образцов вермикулита.

Table 1. Vermiculite samples hydrophysical characteristics.

Примечание: ппп₁₀₀₀ – потери при прокаливании при 1000 ° С.

О превращениях вермикулита можно судить на основании совокупности данных о водопоглощении, гигроскопичности и потерях при прокаливании. Наиболее существенные изменения наблюдаются для водопоглощения. Данный показатель является важной характеристикой гидропонного субстрата, поскольку отражает способность материалов удерживать питательный раствор (Putra, Yuliando, 2015). В процессе многолетней эксплуатации водопоглощение уменьшилось в два раза, т.е. произошла существенная деградация термовермикулита как гидропонного субстрата. После повторной термообработки водопоглощение увеличилось, но осталось меньше по сравнению с VE.

Гигроскопическая влага (количество сорбированной воды) является недоступной для растений. Данный показатель не претерпел существенных изменений в процессе использования термовермикулита, что свидетельствует о сохранении структуры трехслойных талькоподобных пакетов (Хвостенков и др., 1967). Об этом же свидетельствует и то факт, что потери при прокаливании при 1000 ° C (ппп₁₀₀₀) образцов VE and VHe отличаются незначительно (8.3 % для VE и 8.0 % для VHe).

Фазовый и химический состав образцов вермикулита

Согласно данным рентгенофазового анализа, исходный материал VE содержит помимо вермикулита заметную примесь флогопита. На дифрактограмме VE кроме рефлексов вермикулита (ISDD, 74-1732) присутствует серия отражений, характерных для флогопита (ISDD, 85-2274) (рис. 1). В отработанном в гидропонике образце VH сохранилась примесь флогопита, а вместо характерного для вермикулита отражения d=14.4 Å появился дублет, который свидетельствует о том, что в процессе эксплуатации термовермикулита в теплице в качестве субстрата для гидропоники произошли изменения структуры вермикулита. Как правило, такое сочетание отражений (d=12.0 и 13.2 Å) указывает, с одной стороны, на появление упорядоченности в переслаивании флогопит-вермикулитовых слоев (d=12.0-12.4 Å) (Нырков, 2009) с другой – на весьма вероятный процесс ионного обмена, который может иметь место при использовании вермикулита для гидропоники в насыщенной среде питательного раствора. Об этом говорит появление нетипичного для чисто магниевого вермикулита отражения d=13.7 Å (Тарасевич, 1988).

В работе (Kalinowski, Schweda, 2007) экспериментально моделировали процесс выветривания вермикулита с примесью флогопита при взаимодействии с растворами HCl при pH 2–5. В условиях, приближенным к условиям закисления природных вод, исследованы закономерности превращения смеси исходных минералов в однородную фазу с регулярным переслаиванием слоев, которая характеризуется межплоскостным расстоянием 12.0 Å. В той же работе показано, что в результате взаимодействия вермикулита с раствором HCl при pH > 3 происходит инконгруэнтное растворение вермикулита с образованием фазы, обогащенной по алюминию. Алюминий мигрирует из тетраэдрического слоя в октаэдрический, что приводит к образованию новой фазы с межплоскостным расстоянием 13.92 Å. Описание аналогичной фазы в геологических образцах вермикулита приведено в работе (Harraz, Hamdy, 2010).



Рис. 1. Дифрактограммы образцов вермикулита VE и VH (+ вермикулит, о флогопит).

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of VE and VH vermiculite samples (+ vermiculite, \circ phlogopite).

Для уточнения данных РФА исследовано поведение образцов VE и VH при нагревании (рис. 2). Соотношение интенсивностей низкотемпературных эффектов удаления воды, а именно слабое проявление второго эффекта, который обусловлен удалением воды из гидратной оболочки межслоевых ионов магния, подтверждает наличие значительной примеси флогопита в исходном образце (Harraz, Hamdy, 2010).

Положение и интенсивности низкотемпературных пиков на кривых нагревания VE and VH практически совпадают, что свидетельствует об отсутствии ионного обмена магния на другие катионы. В то же время, уменьшение потери массы в интервале температур 100-150 и 150-220 °C для VH по сравнению с VE говорит об изменении состава октаэдрического слоя. Результаты ДСК в области высоких температур (более 800 °C) отличаются для отработанного вермикулита по сравнению с исходным появлением эндоэффекта и сни-



Рис. 2. Результаты термического анализа образцов VE иVH.



жением интенсивности экзоэффекта, который связан с разрушением кристаллической структуры.

Наиболее вероятной причиной появления эндоэффекта является процесс разложения органического вещества, которое накапливается в процессе эксплуатации вермикулитового гидропонного субстрата. Об увеличении количества фазы, способной к разложению с образованием газообразных веществ, свидетельствуют данные о потерях массы и о составе газовой фазы. Потери массы в интервале температур 800-900°C для образца ЛА-3 составляют 2 % от массы образца, что в два раза больше по сравнению с данными для исходного вермикулита. В исходном вермикулите высокотемпературные потери массы связаны преимущественно с удалением гидроксильной воды, т.е. с разрушением структуры минерала. Характерной особенностью отработанного вермикулита является появление в газовой фазе, помимо воды, продуктов разложения органического вещества, содержащих серу и азот, а также увеличение по сравнению с исходным вермикулитом количества СО и СО₂.

Таким образом, в процессе эксплуатации вспученного вермикулита в теплице происходят незначи-

тельные структурные изменения гидропонного субстрата и накопление в нем органического вещества. Результаты химического анализа отработанного вермикулита показали, что существенного изменения химического состава в процессе эксплуатации не происходит. Естественный химический состав и структурированность отработавшего в гидропонике вермикулита дают возможность дальнейшего его использования в качестве разрыхлителя почвы, улучшающего ее водный и воздушный режимы.

Заключение

Результаты настоящего исследования показали, что в процессе многолетней эксплуатации термовермикулита в гидропонной теплице происходит как механическое разрушение, так и изменение его кристаллической структуры. Особенностью исследованного термовермикулита является наличие в нем флогопита. В результате длительного воздействия раствора солей и органических кислот происходит образование новой фазы с регулярным чередованием вермикулитовых и флогопитовых слоев. Кроме того, наблюдается миграция алюминия из тетраэдрического слоя в октаэдрический, что также приводит к образованию новой фазы.

В отмытом от органических остатков отработанном вермикулите обнаружено наличие органического вещества, что свидетельствует об образовании органоминеральных комплексов на поверхности вермикулита. Данное свойство отработанного вермикулита является полезным при его использовании в качестве компонента почвы. Вермикулитовый субстрат, не пригодный для дальнейшего использования в защищенном грунте, но обладающий комплексом благоприятных физикохимических и биологических свойств, может быть использован для улучшения структуры почвы. Полевой эксперимент показал, что отработанный вермикулит оказывает положительное воздействие на рост и развитие картофеля.

Таким образом, показано, что вермикулитопоника позволяет возвратить в природную среду ранее изъятый ее фрагмент (минерал вермикулит) в нетоксичном состоянии. Это дает основание считать гидропонную технологию с использованием вермикулита безотходной и экологически безопасной. Термический анализ выполнен в Ресурсном центре «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного Парка СПбГУ.

- 1. Иванова Л.А., Котельников В.В., Быкова А.Е. Физико-химическая трансформация минерала вермикулита в субстрат для выращивания растений // Вестник МГТУ. 2006. № 9(5). С. 883–889.
- 2. Нижегородов А.И. Исследование процессов теплоусвоения вермикулита и переноса теплового излучения в электрических модульно-спусковых печах для обжига вермикулитовых концентратов // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 11-12. С. 40–47.
- 3. Нырков А.А. Кристаллохимическая классификация и номенклатура гидрослюд // Минералогический сборник. 2009. № 59. Вып. 2. С. 170–176.
- 4. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев. Изд-во: Наукова думка. 1988. 248 с.
- 5. Хвостенков С.И., Туркин А.Ф., Тимошенко О.М. Дегидратация и регидратация вермикулита // Геология, свойства и применение вермикулита. Л. Изд-во: Наука. 1967. С. 41–54.
- Asaduzzaman Md., Asao T. Autotoxicity in beans and their allelochemicals. // Scientia Horticulturae. 2012. V. 134. P. 26–31.
- 7. Gwynn–Jones D. et al. Can the optimisation of pop–up agriculture in remote communities help feed the world? // Global Food Security. 2018. V. 18. P. 35–43.
- 8. Harraz H.Z., Hamdy M.M. Interstratified vermiculite-mica in the gneiss-metapelite-serpentinite rocks at Hafafit area, Southern Eastern Desert, Egypt: From metasomatism to weathering // Journal of African Earth Sciences. 2010. V. 58. P. 305–320.
- 9. Kalinowski B.E., Schweda P. Rates and nonstoichiometry of vermiculite dissolution at 22 °C // Geoderma. 2007. V. 142. P. 197–209.
- 10. Putra P.A., Yuliando H. Soilless Culture System to Support Water Use Efficiency and Product Quality: A Review // Agriculture and Agricultural Science Procedia. 2015. V. 20153. P. 283–288.
- Talukder Md.R. Asaduzzaman Md., Tanaka H., Asao T. Electro-degradation of culture solution improves growth, yield and quality of strawberry plants grown in closed hydroponics. // Scientia Horticulturae. 2019. V. 243. P. 243–251.

Высокоразрешающие Рамановские исследования предкристаллизационных кластеров в растворе KNO₃, связь с колебаниями аниона NO₃⁻

Кряжев А.А., Камашев Д.В.

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, kryazhev@geo.komisc.ru

Аннотация. В статье, с помощью Рамановской спектроскопии, детально исследован основной пик 1050 см⁻¹ колебаний аниона NO₃⁻ в кристаллобразующих растворах KNO₃ с различной концентрацией при изменении температуры. Обнаружена асимметрия пика, что свидетельствует о присутствии нескольких частотных компонент в его составе. Проведен анализ, который показал наличие трех Гауссовых компонент отвечающих за структурные единицы раствора, к которым предположительно относятся свободные, гидратированные и объединенные в кластеры анионы NO₃⁻. Показано относительное отношение между гидратированными и объединенными в кластеры анионами при изменении температуры и концентрации раствора.

Ключевые слова: предкристаллизационные кластеры, зародышеобразование, агрегация вещества, Рамановская спектроскопия растворов, метастабильная область, насыщенный раствор.

High-resolution Raman studies of the pre-crystallization clusters in KNO_3 solution, association with NO_3^- anion fluctuations

Kryazhev A.A., Kamashev D.V.

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar, kryazhev@geo.komisc.ru

Abstract. In the article, by Raman spectroscopy, the main peak 1050 cm^{-1} of NO₃⁻ anion oscillations in KNO₃ crystal-forming solutions with different concentrations and temperature was studied in details by Raman spectroscopy. The peak asymmetry, which indicates the presence of several frequency components in its structure, was detected. The analysis showed the presence of three Gaussian components, which may be responsible for the structural units of the solution such as free, hydrated and clustered NO₃⁻ anions. Relative ratio of the hydrated to clustered anions for solution with different temperature and concentration was shown.

Key words: precrystallization clusters, nucleation, substance aggregation, Raman spectroscopy of solutions, metastable area, saturated solution.

Введение

В настоящее время Рамановская спектроскопия или спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является мощным инструментом для исследования различных веществ. Свое широкое распространение она получила благодаря возможности изучать разнообразные объекты в различных агрегатных состояниях, при этом являясь неразрушающим методом. КР спектроскопия с успехом используется в геологии и минералогии, геммологии, биологии и медицине, криминалистике, а также в различных отраслях промышленности.

Цель данной работы заключалась в исследовании агрегации вещества в предкристаллизационные кластеры при различных условиях в водном кристаллообразующем растворе KNO₃ методом Рамановской спектроскопии в рамках кватаронной концепции самоорганизации вещества (Асхабов и др., 1998). Для этого отдельно, в высоком разрешении, исследован основной пик 1050 см⁻¹ аниона NO₃⁻ у растворов с различной концентрацией и температурой.

Схема эксперимента

В данной работе все спектры комбинационного рассеяния света были получены на модернизированном спектрометре ДФС-24 фирмы ЛОМО. В качестве источника возбуждающего излучения использовался зеленый полупроводниковый лазер 532 нм мощностью 50 мВт, обладающий полушириной спектральной линии < 0.1 нм. При исследовании растворов в луч лазера вводилась кювета с вертикальным капилляром объемом 0.04 мл. Также, непосредственно на кювету был приклеен цифровой термодатчик DS18B20, а на основание установлен автоматический PID регулируемый нагревательный элемент. Это позволяло поддерживать необходимую температуру исследуемой жидкости в интервале от комнатной и до 80 °C с точностью ≤ 0.1 °C. На выходе спектрометра был установлен фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), сигнал с которого, через усилитель, регистрировался с помощью ЭВМ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В качестве модельного объекта использовался водный раствор KNO₃. Выбор данного вещества обусловлен наличием в спектре раствора мощного пика 1050 см⁻¹, связанного с симметричными валентными колебаниями аниона NO₃⁻ и отсутствием полос в этой области у растворителя. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода.

Растворы KNO₃ подготавливались путем взвешивания перекристаллизованной XU соли и разбавлением её в воде таким образом, чтобы точки насыщения соответствовали температурам 10° C и 40° C. Подготовленные растворы вводились в кювету через шприцевой фильтр с диаметром пор 0.2 µm для фильтрации от возможных грубых загрязнений, при этом кювета и растворы предварительно нагревались до температуры ~ 80° C чтобы избежать кристаллизации в процессе ввода. Измерения проводились при охлаждении растворов в интервале температур от 60° C до 25° C с шагом 10° C по 5-ти различным значениям температуры в массиве. Таким образом, один из растворов всегда находился в недосыщенном состоянии, а второй проходил стадии от недосыщения до пересыщения с понижением температуры. В пересыщенном растворе, при температурах ниже точки насыщения, контролировалось и не допускалось спонтанное образование кристаллов в кювете. Настройки аппаратуры оставались неизменными в ходе всех измерений.

Было обнаружено смещение, изменение, а также проведен математический анализ формы пика 1050 см⁻¹ аниона NO,⁻ при изменении температуры и концентрации в модельной кристаллообразующей среде. За основу было взято предположение, что в растворе присутствуют свободные, гидратированные и объединенные в кластеры также гидратированные анионы NO₂⁻ (Rusli I.T. et al., 1989). Они имеют разную структуру, что должно приводить к определенной форме исследуемого пика отвечающего за их колебания. Хотя различия и незначительны, но удалось обнаружить выраженную асимметрию пика 1050 см⁻¹. Это означает, что он состоит из нескольких частей связанных с анионами. Согласно предположению, минимальное количество компонент должно равняться трем (Frost R.L. et al., 1982), где высокочастотная часть (с меньшей длиной волны) отвечает за колебания свободных анионов, среднечастотная – за колебания гидратированных анионов, а низкочастотная (с большей длиной волны) – за колебания анионов объединенных в кластеры. Разложение на три Гауссовы компоненты точнее всего аппроксимировало полученные пики, что позволяет утверждать о верности предположения (рис. 1). Также показано, что влияние изменения температуры на смещение и полуширину пика 1050 см⁻¹ незначительны, имеют линейный тренд к уменьшению с ростом температуры и не оказывают влияния на форму пика связанную со структурными компонентами раствора.

Проанализировано соотношение трех Гауссовых компонент пика 1050 см⁻¹. Так высокочастотная компонента, которой соответствуют свободные анионы, всегда слабо выражена, что говорит об их отсутствии или очень малом количестве. Средне- и низкочастотные компоненты, отвечающие за гидратированные и объединенные в кластеры анионы соответственно, ярко выражены и по-разному соотносятся между собой. В растворе всегда находящемся в недосыщенном состоянии среднечастотная компонента больше низкочастотной, что говорит о преобладании гидратированных анионов, но при этом кластеры тоже присутствуют.

У раствора, проходящего стадии от пересыщения до недосыщения за счет повышения температуры, в пересыщенном состоянии преобладает низкочастотная компонента. Далее до точки насыщения их соотношение слабо меняется, а после начинает повышаться среднечастотная часть. Это свидетельствует о преобладании кластеров в пересыщенном растворе, постепенно разрушающихся с повышением температуры (рис. 2).



Рис. 1. Рамановский пик 1050 см⁻¹ водного раствора KNO₃ при различных температурах и результаты его раскладки на три Гауссовы компоненты. Для раствора с точкой насыщения при T = 10 ° C.

Fig. 1. 1050 cm⁻¹ Raman peak of KNO₃ aqueous solution with different temperatures and its peak fitting results into the three Gaussian components. For solution with $T = 10 \degree C$ saturation point.



Рис. 2. Рамановский пик 1050 см⁻¹ водного раствора KNO₃ при различных температурах и результаты его раскладки на три Гауссовы компоненты. Для раствора с точкой насыщения при T = 40 ° C.

Fig. 2. 1050 cm⁻¹ Raman peak of KNO₃ aqueous solution with different temperatures and its peak fitting results into the three Gaussian components. For solution with $T = 40 \degree C$ saturation point.



Рис. 3. Изменение отношения относительной интенсивности гидратированной к кластерной компонент пика 1050 см⁻¹ (а) и их положения на шкале длин волн (б) для растворов с различной концентрацией при изменении T раствора от ~ 25° C до 60° C.

Fig. 3. Relative intensity change of the hydrated to clustered 1050 cm⁻¹ peak components and their wavelength positions for solutions with different concentration and temperature change from $\sim 25 \,^{\circ}$ C to $60 \,^{\circ}$ C.

Замечено, что в растворе с точкой насыщения при T = 10 °C с увеличением температуры NO_3^- гидратированная компонента снижает свой вклад до температуры ~ 40 °C, в отличии от другого раствора. После этого отношение остается неизменным, а также происходит небольшой сдвиг в сторону высоких частот. Такое поведение можно объяснить уменьшением влияния первой и разрушением второй, слабосвязанной гидратной оболочки вокруг анионов, которая присутствует в данном растворе из-за избытка молекул воды. В концентрированном растворе частоты компонент также меняются и повышается доля гидратированых анионов из-за разрушения кластеров после прохождения точки насыщения при увеличении температуры. Необходимо отметить, что интенсивность компонент, в данном случае, не является количественной величиной, а лишь качественно указывает на преобладание друг над другом предполагаемых структурных единиц раствора. Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рисунке 3.

Таблица 1. Положение и отношение относительных интенсивностей Гауссовых компонент пика 1050 см⁻¹ аниона NO₃⁻.

Table 1. Wavelength positions	and relative inter	nsities ratio of	1050 cm ⁻¹ 1	NO ₂
anion Gau	issian peak com	ponents.		5

Т ₁ ,°С	I _{гидр} /I _{кл} , насыщение при 10°С	Пикгидр ₁ , см ⁻¹	Пиккласт ₁ , см ⁻¹	T₂,°C	I _{гидр} /I _{кл} , насыщение при 40°С	Пикгидр ₂ , см ⁻¹	Пиккласт ₂ , см ⁻¹
25.1	1.45	1049.32	1050.40	25.4	0.96	1050.00	1050.91
30	1.35	1049.03	1050.39	30	1.04	1049.91	1050.97
40	1.31	1049.02	1049.89	40	0.96	1049.74	1050.39
50	1.31	1048.88	1049.96	50	1.09	1049.71	1050.49
60	1.31	1048.84	1049.53	60	1.25	1049.51	1050.37

Выводы

Таким образом, моделируя кристаллообразующий процесс и благодаря высокому разрешению, удалось засечь асимметрию пика 1050 см⁻¹ и проанализировать его компоненты, что дает право утверждать о наличии предкристаллизационных кластеров в растворе. Обнаружено, что в данных исследуемых растворах всегда имеются кластерные ассоциации, даже если раствор недосыщен. Показано изменение отношения между гидратированными и объединенными в кластеры анионами при изменении температуры и концентрации раствора. В недосыщенном растворе всегда преобладает гидратированная компонента, которая увеличивает свой вклад с понижением температуры, что может быть связано с образованием второго гидратного слоя. С повышением температуры отношение компонент практически не меняется, что говорит о стабильном состоянии структурных единиц раствора. В растворе проходящем стадии от пересыщения до недосыщения, за счет повышения температуры, гидратированная компонента возрастает только после точки насыщения, когда начинается разрушение кластерных ассоциаций, а при понижении температуры отношение становится примерно одинаковым. Все это говорит о нарастании и последующей стабилизации предкристаллизационных кластеров, вплоть до достижения критической температуры и спонтанному образованию кристаллов. В дальнейшем планируется исследовать и сравнить пики колебания аниона NO₃⁻ и ОН-групп у соединений с различными ионными радиусами катионов.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП «Геонаука» и финансовой поддержке гранта РФФИ 19-05-00460.

- 1. Асхабов А.М., Рязанов М.А. Кластеры «скрытой» фазы кватароны и зародышеобразование // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 630–633.
- 2. Frost R.L., James D.W. Ion-ion interactions in solution // Chem. Soc., Faraday Trans., 1982. 78: 3223-3279.
- 3. Rusli I.T., Schrader G.L., Larson M.A. Raman spectroscopic study of NaNO₃ solution system solute clustering in supersaturated solutions // Journal of Crystal Growth. 1989. V. 97. P. 345–351.

Минеральные ассоциации золото-медно-сульфидных кварцкарбонатных жил в габбро-долеритах месторождения строительного камня Чевжавара (Южная Карелия)

Лавров О.Б., Кулешевич Л.В.

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, petrlavrov@list.ru; kuleshev@krc.karelia.ru

Аннотация. Золото-медно-сульфидное оруденение в габбродолеритах месторождения строительного камня Чевжавара приурочено к кварц-карбонатным жилам, секущим пологозалегающие породы силла. Оруденение представлено несколькими минеральными типами: 1 – магнетит-пиритовым, 2 – пиритхалькопиритовым и 3 – гематит-халькозиновым. В краевых частях пирит-халькопирит-кварц-карбонатных жил развивается скарнирование: образуются зональные гранаты гроссуляр-андрадитового ряда, кальцит, эпидот, реже амфибол, кварц. Рудная минерализация продуктивных золото-медно-сульфидных жил 2 типа представлена пиритом, халькопиритом, борнитом, Se-борнитом, Se-галенитом, клаусталитом, золотом, баритом. Содержание золота достигает 8-31 г/т. Жилы 3 типа содержат гематит, халькозин, халцедон, кварц, в них встречается тонкодисперсное золото. Рудные минералы прорастают стильпномеланом. Локально развиты жилы кальцита и амфибол-асбеста. Типоморфными элементами рудной минерализации являются Cu, Au, Co, Se, Zn, Fe (в окисленной форме).

Ключевые слова: сульфиды меди, золото, клаусталит, палеопротерозой габбродолериты, метасоматиты, Карелия.

Mineral associations of gold-copper-sulphide quartz-carbonate veins in gabbro-dolerites from the Chavzhavara building stone deposit, Southern Karelia

Lavrov O.B., Kuleshevich L.V.

Institute of Geology, KarRC RAS, Petrozavodsk, petrlavrov@list.ru; kuleshev@krc.karelia.ru

Abstract. Gold-copper suphide mineralization in the gabbro-dolerites of the Chevzhavara building stone deposit is confined to quartz-carbonate veins cutting the gently dipping rocks of the sill. The mineralization consists of several mineral types: 1 – magnetite-pyrite, 2 – pyrite-chalcopyrite, and 3 – hematite-chalcosine. Skarn formation evolves on the margins of pyrite-chalcopyrite-quartz-carbonate veins, so that zonal grossular-andradite series garnet, calcite, epidote and lesser amphibole and quartz are formed. The ore mineralization of productive gold-copper-sulphide veins of type 2 is represented by pyrite, chalcopyrite, bornite, Se-bornite, Se-galena, clausthalite, gold and barite. Gold concentration is up to 8-31 g/t. Veins of type 3 contain hematite, chalcosine, chalcedony and quartz; finely dispersed gold is occasionally encountered. The ore minerals are intergrown by stilpnomelane. Calcite and amphibole-asbestos veins occur locally. Cu, Au, Co, Se, Zn and Fe (in oxidized form) are the typomorphic elements of ore mineralization.

Keywords: copper sulphides, gold, clausthalite, Paleoproterozoic, gabbro-dolerites, metasomatic rocks, Karelia.

Введение

Месторождение строительного камня Чевжавара разрабатывается ПАО «Прионежская горная компания». Габбро-долериты образуют пологозалегающий силл (PR₁ ld), внедрившийся в карбонатную толщу туломозерской свиты (PR₁ jt). В западном борту разрабатываемого карьера зафиксированы деформации и встречаются разнообразные жилы, секущие силл. Они приурочены к системе трещин с ведущими направлениями простирания ССВ и ЗСЗ. Среди них встречаются как рудные – медно-сульфидные, так и безрудные жилы (рис. 1).

Методы исследования

Минеральный состав рудных и нерудных ассоциаций прожилков и метасоматитов изучался с использованием электронного сканирующего микроскопа VEGA II LSH (Tescan) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy-350 (ИГ КарНЦ РАН). Микрокомпонентный состав руд и измененных пород определялся методами количественного химического или ICP-MS-анализов в аналитическом центре ИГ КарНЦ РАН (г. Петрозаводск).

Результаты исследования

<u>Жилы 1 типа (</u>рис. 1) содержат крупнокристаллический пирит и магнетит. Нерудная ассоциация жил представлена кальцитом и эпидотом. В зальбандах жил по раздробленным и измененным породам развивается эпидот и хлорит. Кристаллы хорошо ограненного кубического пирита размером 1-3 см выделяются в центральной части жил на контакте с белым крупнокристаллическим кальцитом. В зальбандах жил на границе с вмещающей породой образуется магнетит, встречается хлорит.



Рис. 1. Сульфидные жилы участка Чевжавара.

а – пирит в эпидот-кальцитовой жиле 1 типа, б – гранат-кальцитовый скарн (жилы 2 типа), в – халькопиритборнитовая руда (жилы 2 типа), г – гематит-халькозиновая руда (жилы 3 типа). Образцы из коллекции музея геологии докембрия ИГ КарНЦ РАН.

Fig. 1. Sulphide veins of the Chevzhavara prospect.

<u>Жилы 2 типа</u> медносульфидные (рис. 1 в). Они представлены халькопиритом, пиритом, борнитом, кальцитом, эпидотом, кварцем. В краевых частях наиболее крупных сульфидно-кварцкарбонатных жил развивается скарнирование (рис. 1 б, 2).

Минеральная ассоциация скарнов (рис. 1 б, 2) представлена кальцитом, гранатом, эпидотом, реже встречается доломит. Гранат зональный: в центре – Са-Fe-Al (гроссуляр-андрадит), в кайме – существенно Fe-Ca (андрадит) (рис. 2, а-е). Он часто содержит включения и выглядит как «нафаршированный» (рис. 2, в-г). Нерудные минералы могли быть так называемыми «затравками». Мелкозернистая рудная вкрапленность в скарновых ассоциациях жил представлена пиритом (5-20 %), реже встречаются халькопирит, сфалерит, галенит и более крупные гнездовые выделения барита. Метакристаллы пирита содержат включения граната и кальцита. Галенит и кварц (рис. 2 е) образуются позднее совместно с кварцем и секут скарны.

Рудная ассоциация богатых сульфидных жил (рис. 1 в, рис. 3), секущих скарны, представлена преимущественно халькопиритом, пиритом, борнитом. Кристаллы пирита кубического габитуса, цементируются халькопиритом, содержат повышенные концентрации Со. По микротрещинкам в пирит проникают мелкозернистые примеси.

К микротрещинкам в нем приурочено тонкозернистое золото (рис. 3, б-г). Состав золота (Au 83.53-44.73 %) меняется от серебристого (Ag 16.47-27.08 %) до электрума (Ag от 30.0-34.81 до 47.12 %) по содержанию серебра.

Халькопирит с краев и по микротрещинкам замещается борнитом-1 (Cu_5FeS_4). В более крупных зернах борнита-1 по кристаллографическим направлениям выделяются пластинчатые включения халькопирита (рис. 3, д-ж). Это свидетельствует о метастабильном состоянии борнита, избытке железа в его составе и распаде с выделением пластинок халькопирита. Распад происходит при снижающейся температуры от 300 до 170 °C (Т устойчивости). По борниту незначительно развивается халькозин.





а-б – зональные гранаты, в-г – гранат с включениями кальцита, кварца, эпидота и сульфидов, д – метакристаллы пирита (белый) с включениями граната, е – тонкие кварцевые прожилки кварца (черный) с галенитом (белый), секущие гранат и кальцит.

Fig. 2. Veined skarn association.

Более «светлый борнит» представлен селенсодержащей разновидностью (рис. 3, ж-и). Растворимость селена в нем достигает 4-5 %, а избыток селена выпадает в форме мельчайших включений селенидов и более крупных зерен в кайме и гнездах. Состава, так называемого устойчивого эскеборнита (CuFeSe₂), очевидно, достигнуто не было. По-сути, сейчас мы наблюдаем распад эвтектики с образованием мельчайших «червеобразных и каплевидных» выделений клаусталита (рис. 3, з-и).

В галените, образующим самостоятельные мелкие зерна в ассоциации с обособленными и более крупными зернами клаусталита, содержится до 2.6-7.3 % Se. Его можно отнести к селеногалениту. В ассоциации с галенитом иногда встречается маложелезистый светло-коричневый сфалерит (Fe до 2.6-4.93 %).

Содержание рудогенных элементов в пирит-борнит-халькопиритовых жилах составляет Cu 5-22.3 %, в г/т: Ni 60, Co 180, Zn 108-418, Se 50-148, Pb 44-83, Ag 1-3, Au 0,06-1,06 (по данным ICP-MS). По данным пробирного анализа установлено 8-31 г/т Au (выполнено в AO «Иргиредмет»).

Рудная минерализация сечется тонкими прожилками с пластинками стильпномелана.

<u>Руды третьего типа</u> представлены богатыми гнездами и жилами халькозина в ассоциации с гематитом и гетитом (рис. 4). Эти жилы и гнезда образуются на более поздней низкотемпературной стадии после основных сульфидов. При отношении меди и серы в халькозине как 66:36 (дигенит) –62.6:37.4 (анилит) – 65.84:34.16 (джарлеит) его можно отнести в среднем к дигениту Cu_{1,8}S, с верхней температурой устойчивости ~83 °C. В этих богатых прожилково-гнездовых рудах иногда встречаются тонкодисперсные селениды и гораздо реже тонкодисперсное золото. Своеобразное секреционное зарастание неоднородных гнездово-жильных полостей (рис. 4, а-б) происходит от краевой части к центру с чередованием зон: сначала тонкодисперсного халцедона, проросшего гематитом, затем гематита и в центре халькозина. Морфологически образования выглядят в виде «трубочек». Поздний игольчатый гетит сечет халькозин (рис. 4 в).

<u>Нерудные жилы</u> представлены крупнокристаллическим кальцитом в срастании с амфиболасбестом, либо исключительно амфибол-асбестом.

Обсуждение и выводы

Золотосодержащие медно-сульфидные жилы прослеживаются во всех палеопротерозойских структурах Карелии, иногда образуя небольшие месторождения или проявления меди и золота, такие как Воицкое, Шуезерское, Ондозерское, Муезерское, Кеч, Кончезерская группа и другие (Кулешевич и др., 2010; Кулешевич, Лавров и др. 2009; Кулешевич, Лавров, 2010; 2012). На проявлении Чевжавара золото приурочено к пирит-халькопирит-борнитовым жилам, содержащим Se-галенит и клаусталит. Золото тяготеет к микротрещинкам в пирите и относится к серебристому золоту и электруму. Сульфидной минерализации предшествовало образование жильных скарновых (андрадит-



Рис. 3. Халькопирит, борнит, селениды и золото в пирит-халькопиритовых рудах.

а – халькопирит замещается борнитом, пирит с галенитом (темно-серый с белыми точками, справа);
 б, в, г – золото в пирите; д, е – борнит с пластинками халькопирита; ж – соотношения халькопирита, борнита-1
 и борнита-2 с клаусталитом (белый);
 з, и – распад борнита-1 с выделением клаусталита (белый).

Fig. 3. Chalcopyrite, bornite, selenides, and gold in pyrite-chalcopyrite ores.



Рис. 4. Гематит-халькозиновые жилы.

а – халькозин (белый), гематит (серый); б – гематит, халцедон; в – прорастание халькозина (светлый) гетитом (темно-серый).

Fig. 4. Hematite-chalcosine veins.

кальцитовых ассоциаций). Наличие гранат-кальцитовых жильных скарнов, магнетит-пиритовых, борнит-пирит-халькопиритовых, гематит-халькозиновых рудных ассоциаций, распад селенсодержащего борнита и соотношение Cu:S в халькозине, позволяет говорить о достаточно широком температурном интервале образования жил, снижающемся от условий скарнирования до ~ 83-70 °C.

Работа выполнена в рамках темы НИР № АААА-А18-118020290084-7.

- 1. Кулешевич Л.В., Голубев А.И., Лавров О.Б. Палеопротерозойские золотосодержащие медные месторождения и проявления Карельского кратона // ДАН. Т. 432. № 3. 2010. С. 376–380.
- Кулешевич Л.В., Лавров О.Б., Голубев А.И. Золотосодержащее медносульфидное месторождение Воронов Бор и перспективы медносульфидных проявлений Карелии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 9. 2009. С. 26–47.
- 3. Кулешевич Л.В., Лавров О.Б. Рудник Воицкий Аu-Cu-S-кварцевое месторождение в Северо-Выгозерской палеопротерозойской структуре Карелии // Полезные ископаемые Карелии. 2010. С. 116–130.
- 4. Кулешевич Л.В., Лавров О.Б. История открытия и минералогия Воицкого рудника (Карелия) // Записки РМО. № 5. 2012. С. 59–67.

Минеральные ассоциации низкотемпературных жил и зон окисления проявления Кондобережская (Онежская структура, Карелия)

Лавров О.Б., Кулешевич Л.В.

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, petrlavrov@list.ru; kuleshev@krc.karelia.ru

Аннотация. Район дер. Кондобережская в Онежской палеопротерозойской структуре известен тем, что здесь в результате поисковых работ, проводимых ПО «Северкварцсамоцветы» в 80-е годы прошлого века, было открыто уникальное для докембрия проявление пестроцветных яшм и карнеол-агатов. Проявление приурочено к шунгитоносным породам заонежской свиты людиковия. Карнеол-агаты представлены концентрически зональными оранжево-красными обособлениями размером до 30 см. При обследовании западного участка проявления выяснилась, что карнеол-агатовая минерализация приурочена к СЗ зоне окварцевания по шунгитоносным породам. С ней связаны несколько (сульфидно-кварцевых) минеральных ассоциаций: 1 – низкотемпературная гидротермальная полиметаллическая, представленная селенидно-полисульфидным парагенезисом; 2 – гидротермальная окисная, представленная гематитом, карнеол-агатом, аметистом, горным хрусталем, кальцитом и баритом. Заключительный этап минералообразования проявился в формировании вторичных минералов, типоморфных для зон окисления: самородных селена и серы и других более редких минералов. Самородный селен встречается в виде продуктов окисления клаусталита PbSe.

Ключевые слова: самородный селен, сульфиды, гематит, гетит, карнеол, редкие минералы, зона окисления, палеопротерозой, Онежская структура, Карелия.

Mineral associations of low-temperature veins and oxidized zones of the Kondoberezhskaja occurrence (Onezhskaja structure, Karelia)

Lavrov O.B., Kuleshevich L.V.

Institute of Geology, Karelian Research Centre, RAS (KarRC RAS), Petrozavodsk, petrlavrov@list.ru; kuleshev@krc.karelia.ru

Abstract. The Kondoberezhskaya village area, located in the Paleoproterozoic Onega Structure, is famous for a unique Precambrian multi-coloured jasper and carneol-agate occurrence discovered as a result of prospecting conducted by Severquartzsamotsvety Company in the 1980s. The occurrence is confined to shungite-bearing rocks occurring as part of the Ludicovian Trans-Onega suite. Carneol-agates occur as concentrically zonal orange-red aggregates up to 30 cm in size. The study of the West Prospect has shown that carneol-agate mineralization is confined to a NW-trending silicification zone after shungite-bearing rocks. There are several sulphide-quartz mineral associations associated with it: 1 - a low-temperature base-metal association consisting of selenide-polysulphide paragenesis; 2 - a hydrothermal oxide association composed of hematite, goethite, carneol-agate, amethyst, rock crystal, calcite and barite. Secondary minerals, such as native selenium, sulphur and other more scarce minerals typomorphic for oxidation zones, were derived at the final stage of mineral formation. Native selenium occurs as oxidation products of clausthalite, PbSe.

Keywords: native selenium, sulphides, hematite, goethite, carneol, rare minerals, oxidation zone, Paleoproterozoic, Onega Structure, Karelia.

Введение

Район дер. Кондобережская в Онежской палеопротерозойской структуре известен тем, что здесь в результате поисковых работ, проводимых ПО «Северкварцсамоцветы» в 80-е годы прошлого века, было открыто уникальное для докембрия проявление пестроцветных яшм и карнеол-агатов. Проявление приурочено к шунгитоносным породам заонежской свиты людиковия. Карнеол-агаты представлены концентрически зональными оранжево-красными обособлениями размером до 30 см. При обследовании западного участка проявления выяснилась, что карнеол-агатовая минерализация приурочена к СЗ зоне окварцевания по шунгитоносным породам. К югу от Великой губы с 18 века известны проявления аметиста (о. Волкостров) и барита (о. Южный Олений). Авторами изучался материал кварцевых жил, секреций и обломочного материала (минералы группы кварца, сульфиды, селениды, оксиды) с проявления Кондобережская (первичная и вторичная рудная минерализация).

Методы исследования

Минеральный состав рудных и нерудных ассоциаций жил изучался с использованием электронного сканирующего микроскопа VEGA II LSH (Tescan) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy-350 в аналитическом центре ИГ КарНЦ РАН (г. Петрозаводск). Фотографии сделаны с образцов и аншлифов из коллекций музея геологии докембрия (ИГ КарНЦ РАН).

Результаты исследования

Рудная минерализация кварцевых жил. В районе поселка Великая Губа (участок Кондобережская) вмещающие толщи представлены породами людиковийского надгоризонта. Район является юго-восточным флангом Святухинско-Космозерской зоны складчато-разрывных деформаций (Онежская..., 2011) и характеризуется различными типами полезных ископаемых (рис. 1): уранванадиевыми рудами (месторождение Космозеро, проявления Южно-Космозерское, Великая Губа, Яндомозеро), Великогубским шунгитовым и полиметаллическим проявлениями (Минерально..., 2006), а также находками карнеол-агатов (Кондобережская) (Гутцайт, 1987).

В геологическом строении района Великой Губы принимают участие шунгитоносные толщи палеопротерозойского возраста, прорванные силлами габбродолеритов (PR₁ld). Вмещающие породы секутся кварцевыми жилами, образующими штокверки. Вдоль побережья залива накопился постледниковый обломочный материал недальнего переноса, представленный обломками местных пород и жил.



Рис. 1. Схема размещения проявлений в юго-восточной части Святухинско-Космозерской СРД (район пос. Великая Губа).

1 – U-V; 2 – шунгитовые; 3 – сульфидные полиметаллические; 4 – кварц-самоцветное сырье; 5 – барит; 6 – участок Кодобережская.

Fig. 1. Distribution scheme of occurrences in the southeastern Svyatuknino-Kosmozero SRD (Velikaya Guba area).



Рис. 2. Клаусталит, самородные селен, сера и более редкие селениды (проявление Кондобережская). А – пирит замещается гематитом, клаусталит (1); б – клаусталит в гематите, замещающем пирит; в-г – клаусталит (белый) частично замещен селеном (светло-серый); д – тиррелит (1) (Cu,Co,Ni)₃Se₄ с каймой кадмоселита CdSe и реликтами клаусталита (белый); е – сфалерит (белый), по трещинкам выделяется сера (1).

Fig. 2. Clausthalite, native selenium, sulfur and more scarce selenides (Kondoberezhskaya occurrence).

Жилы выполнены кварцем, реже кальцитом и баритом. Они содержат сульфиды и селениды. Среди рудной минерализации жил можно выделить несколько типов: 1 – низкотемпературную гидротермальную полиметаллическую, представленную кварцем, пиритом, сфалеритом, халькопиритом, марказитом, галенитом, клаусталитом и более редкими селенидами; 2 – окисленную гидротермальную ассоциацию, представленную гематитом, гетитом, карнеол-агатом, баритом, кальцитом. В зоне окисления образуются различные окисленные минералы. Среди вторичных минералов зоны окисления (3 тип) установлены самородный селен, сера, пластинчатый ковеллин, англезит, ярозит, коркит, лимонитовые смеси (гематит-гетитовые).

1 тип минерализации. В ассоциации с кварцем более всего распространен пирит, он содержит примесь Со 1-4 %. Пирит дробится и замещается лимонитом (гематитом и гетитом). Халькопирит встречается реже. Он образуется после пирита и при окислении замещается пластинчатым ковеллином. Сфалерит представлен двумя генерациями, которые отличаются по составу примесей: 1) содержит Fe в количестве до 6-8.4 %, 2) содержит Cd до 4 %, но без Fe. Галенит тонкозернистый, ассоциирует с клаусталитом сечет пирит, содержит до 1-3 % Se. При окислении галенит замещается англезитом.

Селениды представлены преимущественно клаусталитом PbSe (рис. 2). При замещении пирита гематитом, клаусталит начинает постепенно замещаться самородным селеном. При этом в новообразованном минерале-селене сохраняются мельчайшие реликты клаусталита, они же встречаются и в сплошых гематит-гетитовых агрегатах.

Среди селенидов выделяются весьма редкие срастания тиррелита (Cu,Co,Ni)₃Se₄ (Se 71.09-72.62 %, Cu 11.86-9.55 %, Fe 1.86-1.91 %; Co 7.58-8.02 %, Ni 5.74-6.02 %, Cd до 3.75 %), и кадмоселита CdSe



Рис. 3. Минералы зоны окисления (проявление Кондобережская).

А – срастание гематит-гетит (почки), б – гематит (белый) в срастании с зональным карнеолом, в – зоны в карнеол-агате, г – игольчтый гетит с включениями клаусталита с селеном (1-3), пирит (4), д – гематит (серый), сечется коркитом (белые тонкие прожилки), е – ярозит (1) в срастании с тонкодисперсным кварцем (черный), слева (белый) сфалерит.

Fig. 3. Oxidation zone minerals (Kondoberezhskaja occurrence).



Рис. 4. Карнеол-агаты (проявление Кондобережская). Fig. 4. Carneol-agates (Kondoberezhskaja occurrence).

(Se 41.05 %, Cd 58.95 %), развитого в кайме (рис. 2 д). В них также иногда встречаются реликты клаусталита. Эти редкие находки были сделаны О.Б. Лавровым.

Низкотемпературная окисная гидротермальная ассоциация 2 *типа* представлена гематитом, гетитом, карнеол-агатом, аметистом, горным хрусталем, баритом, кальцитом. Наблюдаются срастания в виде почек гематита и гетита (рис. 3 а) и их срастания с карнеолом (рис. 3 б). В коричневооранжевых карнеол-агатах (рис. 3 в) отдельные зоны выделяются разным соотношением включений гидрооксидов железа (до 3-7.5 %) с примесью Al (0.2-0.38 %). В рудных образцах встречается кварц и карнеол с вростками гетита.

Район дер. Кондобережская в Онежской палеопротерозойской структуре с 80-х годов прошлого века известен проявлением пестроцветных яшм и карнеол-агатов, разведанных ПО «Северкварцсамоцветы» (Гутцайт, 1987). Уникальные (древнейшие в России) карнеол-агаты представлены концентрически зональными оранжево-красными обособлениями размером до 30 см. Внутренние полости секреций обычно зарастают аметистом и кварцем различной окраски (рис. 4).

В зоне окисления были обнаружены вторичные минералы: самородный селен Se, сера S, минералы ряда коркита-кинтореита $PbFe_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$ – $PbFe_3(PO_4)_2(OH)_6$, установлен ярозит KFe_3(SO_4)_2OH)_6, пластичатый ковеллин. Минерал селен практически на 100 % состоит из одного элемента. Он всегда развивается по клаусталиту. Самородная сера по трещинкам выделяется в сфалерите (рис. 2 е). Галенит обычно замещается англезитом, но среди вторичных минералов встречаются белые прожилки редкого фосфато-сульфата – коркита (P 3.21-3.88 %, S 6.05-6.90 %, Fe 23.11-27.13 %, Pb 25.05-26.65 %, O 22.0-24.06 %) (рис. 3 д) Весьма необычным является ярозита в србствнии с тонкодисперсным кварцем (рис. 3 е), его состав: Fe 7,15%, S 20,07 %, K 11,34 %, Fe 17.02 %, O 37.24 %.

Заключение

Кварцевые жилы содержат ассоциацию сульфидов и селенидов. При смене обстановки минералообразования ассоциация сульфидов замещается сменяется оксидами – гематитом, гетитом, тонкодисперсными разновидностями кварца (карнеол-агатом) и затем на более поздней стадии полости опять зарастают кварцем. В окисленном типе руд при частичном замещении пирита гематитом и гетитом клаусталит частично сохраняется и затем замещается самородным селеном. При гипергенном изменении сфалеритовых агрегатов образуется сера. При изменении полисульфидных агрегатов образуются ярозит и коркит. Типоморфными элементами рудной минерализации являются Fe, Zn, Cu, Co, S, Se, Ba, P.

Проведенные авторами исследования в районе пос. Великой Губы предполагают более позднее образование карнеолов в близповерхностных условиях, при повышенных концентрациях гидроксидов железа. Впервые для Карелии были обнаружены в зоне окисления самородный селен и сера, а также другие гидросульфато-фосфатные минералы.

- Гутцайт Г.Я. Отчет о результатах поисковых работ, проведенных в Карельской АССР на участке Кондобережском в 1985-87 г.г. Северное производственное объединение «Северкварцсамоцветы». Л. 1987.
- 2. Минерально-сырьевая база Республики Карелия. 2006. С. 278.
- 3. Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) (Отв. ред. Глушанин Л.В., Шаров Н.В., Щипцов В.В.). Петрозаводск. 2011. 431 с.

Космический полет СГ-3 в недра планеты Земля

Лобанов К.В., Горностаева Т.А., Прокофьев В.Ю., Чичеров М.В.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, lobanov@igem.ru

Аннотация. Кольская сверхглубокая скважина (СГ-3) – выдающееся достижение советской науки и техники, пробурена в кристаллических породах в рамках программы «Изучение недр Земли и сверхглубокое бурение». СГ-3 пройдена с полным отбором керна и достигла глубины 12262 м, что позволило изучить глубинное строение земной коры и пересмотреть интерпретацию данных глубиных сейсмических исследований. Получены новые сведения по температурному градиенту, составу и физическим свойствам пород на глубоких горизонтах. СГ-3 вскрыла новые рудные тела медно-никелевых руд. Выявлены 6 типов рудной минерализации по всему разрезу скважины.

Ключевые слова: Кольская сверхглубокая скважина, глубинная структура земной коры, медноникелевые руды, рудная минерализация.

SG-3 space flight into the bowels of the planet Earth

Lobanov K.V., Gornostaeva T.A., Prokofiev V.Yu., Chicherov M.V.

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS, Moscow, lobanov@igem.ru

Abstract. The Kola super deep borehole (SG-3) is an outstanding achievement of Soviet science and technology, it was drilled in the crystalline rocks as part of the program "Study of the Earth's interior and super-deep drilling". SG-3 was drilled with full core sampling and reached a depth of 12262 m, which allowed us to study the deep structure of the Earth's crust and revise the interpretation of deep seismic data. New data on the temperature gradient, composition, and physical properties of rocks at deep horizons were obtained. SG-3 uncovered new ore bodies of copper-nickel ores. 6 types of ore mineralization were identified throughout the borehole section.

Key words: Kola superdeep borehole, deep structure of the Earth's crust, copper-nickel ores, and ore mineralization.

Проблема изучения континентальной земной коры с помощью сверхглубокого бурения возникла в СССР в начале 60-х годов. Главной задачей являлась возможность получить с больших глубин породы необходимые для познания эндогенных процессов и связанных с ними месторождений полезных ископаемых. Научные основы программы сверхглубокого континентального бурения были определены на совместном заседании Президиума АН и коллегии Министерства геологии и охраны недр СССР под председательством академика М.В. Келдыша, а сама программа была утверждена в 1962 г. Н.С. Хрущевым на основании решения Совета Министров СССР по докладу академика Д.И. Щербакова. Содержание последующих более широких программ изучения глубинных недр СССР с помощью сверхглубоких скважин и региональных геотраверсов во многом определили результаты проходки Кольской сверхглубокой скважины.

Программа сверхглубокого бурения развивалась одновременно с программой освоения космоса и была как бы космическим полетом в недра планеты Земля, что сопоставимо как по объемам научных исследований, разработке нового оборудования и финансированию. Результаты научного бурения во многом оказались неожиданными и заставили пересмотреть теоретические представления, которые до этого казались очевидными и незыблемыми (Кольская сверхглубокая..., 1984, 1998).

Для организации, координации и руководства работами по этой программе в 1963 г. был образован Межведомственный научный совет по проблеме «Изучение недр Земли и сверхглубокое бурение», который объединил около 200 ученых и специалистов около 40 организаций различных министерств и ведомств. Программой работ на 70-е годы намечались: разработка модели строения земной коры и верхней мантии, а также новых методов прогноза месторождений полезных ископаемых, составление прогнозных карт с количественной оценкой природных ресурсов и запасов и



Puc. 1. Схема размещения региональных геотраверсов и сверхглубоких скважин СССР. Fig. 1. Schematic map of regional geotravers and super-deep wells of the USSR.

определение направления поисковых и разведочных работ на основные виды полезных ископаемых в перспективных районах страны.

В программе предложен новый технический и методический подход к изучению регионального глубинного строения земной коры и верхней мантии, основанный на комплексировании данных сверхглубокого и глубокого бурения, а также сейсмического глубинного зондирования и других геофизических и геохимических методов (рис. 1).

Место заложения СГ-3 в 1968 г. было выбрано Межведомственной комиссией для решения практической задачи по определению перспектив нижних горизонтов Печенгского рудного поля в отношении медно-никелевых руд. СГ-3 была заложена в северо-западной части Кольского полуострова, где развиты древнейшие на Земле рудоносные тектонические структуры раннего протерозоя и архея. К бурению этой скважины, проектная глубина которой составляла 15 километров, приступили 24 мая 1970 г., а к 1990 г. скважина должна была достигнуть глубины 13 км.

Целью бурения СГ-3 являлось изучение глубинного строения докембрийских структур Балтийского щита, типичных для фундамента древних платформ, и оценка их рудоносности. Основные задачи работ были следующие:

1. Изучить глубинное строение никеленосного Печенгского комплекса и архейского кристаллического основания Балтийского щита, выяснить особенности проявления на больших глубинах геологических процессов, включая процессы рудообразования.

2. Выяснить геологическую природу сейсмических границ в континентальной земной коре и получить новые данные о тепловом режиме недр, глубинных водных растворах и газах.

3. Получить максимально полную информацию о вещественном составе горных пород и их физическом состоянии, вскрыть и изучить пограничную зону между «гранитным» и «базальтовым» слоями земной коры.

4. Усовершенствовать имеющиеся и создать новые технологии и технические средства для бурения и комплексных геофизических исследований сверхглубоких скважин.

На основании результатов глубинного сейсмического зондирования по профилю Баренцево море-Печенга-Ловно предполагалось, что под центральной и северо-восточной частями Печенгской структуры верхняя граница «базальтового» слоя находится на наименьшей глубине (Кольская сверхглубокая..., 1984). Скважина расположена на Северном крыле с таким расчетом, пересечь на отметке 4.7 км контакт раннепротерозойских вулканитов с архейскими гнейсами кольской серии, в интервале 7.5-8.5 км вскрыть поверхность Конрада и проникнуть внутрь «базальтового» слоя. По состоянию на 01.05.1991 г глубина скважины составляла 12262 м. Бурение осуществлялось с полным отбором керна. Результаты научного бурения во многом оказались неожиданными и заста-


Рис. 2. Формализованный разрез Кольской сверхглубокой скважины с зонами тектонических нарушений (Лобанов и др., 2010).

Fig. 3. Formalized section of the Kola superdeep borehole with zones of tectonic disturbances.

вили пересмотреть теоретические представления, которые до этого казались очевидными и незыблемыми (Кольская сверхглубокая... 1998).

В результате проходки СГ-3 были опровергнуты более ранние представления о строении земной коры в районе Печенгской структуры. В реальности раннепротерозойские породы простирались до глубины 6842 м и только потом сменились архейскими гранито-гнейсами. Базальтовый слой вообще не был обнаружен – до самой рекордной глубины находятся архейские породы. Установлено, что уплотненные гранито-гнейсы при сейсмологических исследованиях воспринимались геофизиками в качестве более плотных, по сравнению со стандартными породами (рис. 2).

Петрофизические исследования глубоких горизонтов континентальной земной коры были выполнены многими исследователями на образцах керна СГ-3. Они позволили провести интерпретацию геофизических данных и сопоставить физические параметры горных пород больших глубин с аналогами на поверхности. Самым эффективным методом оказался структурно-петрофизический анализ, который базируется на определении и сравнении абсолютных значений плотности, объемной анизотропии упругих свойств (скоростей ультразвуковых волн, модулей упругости и др.), пористости, параметров насыщения пород и руд и используется в комплексе с детальным геологическим картированием, тектонофизическими и микроструктурными исследованиями.

Разрез СГ-3 опроверг двухслойную модель земной коры и показал, что сейсмические разделы в недрах – это не границы слоев из пород разного состава. При высоком давлении и температуре свойства пород, резко меняются, так, что гранито-гнейсы, содержащие большое количество тел метаморфизованных гипербазитов, по своим физическим характеристикам становятся похожи на базальты. Поднятые на поверхность с глубины образцы пород испытали декомпрессию и меняли петрофизические параметры. Начиная с 9 километров, толщи оказались очень пористыми и буквально напичканы трещинами, по которым циркулировали водные растворы. Вместо «поверхности Конрада» (кровля базальтового слоя) был выявлен субгоризонтальный «коровый волновод», своеобразная зона разуплотнения, перемещение тектонических блоков по этим зонам обеспечило чешуйчато-надвиговое строение всего Лапландско-Печенгского блока. Новые данные были получены при оценке температур на больших глубинах. Предполагалось, что в гранито-гнейсовом фундаменте температура с глубиной растет незначительно (примерно на 8-10 °C на 1 км). Реальная температура в СГ-3 на глубине 10 км достигла 180 °C, а на глубине около 12 км – 240 °C, вместо ожидаемых 120 °C.

В разрезе СГ-3 рудная минерализация установлена на всем интервале в 12 км. В зависимости от сочетаний рудных элементов, форм их нахождения и минеральных парагенезисов в разрезе выделены 6 основных типов рудной минерализации: 1) сульфидная медно-никелевая и платинометальная, 2) сульфидная железная, 3) оксидная железная, 4) оксидная железо-титановая, 5) сульфидная медно-цинковая и 6) самородная золотая. Первые четыре типа сопоставимы с оруденением в протерозойской Печенгской структуре и ее архейском обрамлении по минеральному составу, характеру вмещающих пород и генезису (Лобанов и др., 2019) (рис. 3).

Неожиданным результатом изучения разреза СГ-3 стало открытие повышенных содержаний золота в интервале 9500-11000 м сложенном амфиболитами и гнейсами архейского возраста (2.6-2.8 млрд. лет), метаморфизованными в условиях амфиболитовой фации (Козловский и др., 1988). Оно было обнаружено с помощью нейтронно-активационного анализа, и подтверждено результатами минераграфических исследований. В интервале 410 м содержания золота превышают 0.1 г/т, а местами достигают 1-6.7 г/т. В шлифах из керна обнаружены мельчайшие выделения самородного золота представленного (размером до 10 мкм) чешуйками и зернами неправильной формы в биотите, роговой обманке, плагиоклазе. Золото не образует срастаний с другими рудными минералами и содержит до 26 % серебра.

Верхняя граница золотоносного интервала совпадает с крупным разломом (9500-9700 м), который проявлен в керне скважины резким переходом от пологозалегающих биотит-амфиболитовых гнейсов к крутопадающим железистым кварцитам, горнблендитам, тальк-тремолит-флогопитовым сланцам и дайкообразному телу среднепротерозойских порфировидных гранитов лицко-арагубского комплекса (1.76 млрд. лет). Золотая минерализация пространственно совпадает с зонами регрессивных изменений, что говорит о ее структурном контроле (Лобанов и др., 2013).

Детальные минералогические исследования проводилось в ИГЕМ РАН с помощью сканирующей аналитической электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп JSM-5610LV + ЭДС INCA-450). Поиск золотосодержащих включений проводился в режиме отраженных электронов. Обнаружены частицы золота с серебром, палладием и висмутом размером несколько микрон в ассоциации с халькопиритом. Найдены частицы золота размером до 10 микрон с содержанием серебра до 12 мас. %, которые фиксировались по трещинам в роговой обманке (Лобанов и др., 2019)..

Изучение флюидных включений в кварцевых прожилках из керна в этом интервале выявило включения 4 типов: 1) газовые включения плотной углекислоты (раман-спектроскопия показала наличие в углекислоте по всему изученному разрезу примеси азота (3.3-1.9 мол. %)); 2) двухфазовые



Рис. 3. Вертикальная рудная зональность в разрезе Кольской сверхглубокой скважины. Fig. 3. Vertical ore zonality in the section of the Kola superdeep borehole.

включения водно-солевых растворов с температурой гомогенизации 137-228 °С и концентрацией солей 21.6-30.2 мас. %-экв. CaCl₂; 3) трехфазовые включения хлоридных рассолов, гомогенизирующиеся в жидкость при температурах 123–381 °С, с концентрацией солей 25.9-45.4 мас. %-экв. NaCl, и 4) включения углекислотно-водно-солевых флюидов, с температурой гомогенизации 203–356 °С, концентрацией солей 3.4-18.8 мас. %-экв. NaCl и углекислоты 1.3-7.1 моль/кг р-ра. Максимальные концентрации золота установлены во включениях 3 и 4 типов (Прокофьев и др., 2019).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 55 «Арктика – научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития» и РФФИ (грант № 18-05-70001) «Изучение геологических и геодинамических обстановок формирования крупных месторождений стратегических металлов Арктической зоны России: выводы для прогнозирования и поисков новых месторождений».

Литература

- 1. Козловский Е.А., Губерман Д.М., Казанский В.И. Рудоносность глубинных зон древней континентальной земной коры (по материалам Кольской сверхглубокой скважины) // Советская геология. 1988. № 9. С. 3–11.
- 2. Кольская сверхглубокая. Исследование глубинной структуры континентальной коры бурением Кольской сверхглубокой скважины (под ред. Е.А. Козловского). М. Изд-во: Недра. 1984. 490 с.
- Кольская сверхглубокая: Научные результаты и опыт исследований (под. ред. Орлова В.П., Лаверова Н.П.) М. Изд-во: МФ «ТЕХНОНЕФТЕГАЗ». 1998. 260 с.
- 4. Лобанов К.В., Казанский В.И., Кузнецов А.В., Жариков А.В. Интегральная геодинамическая модель Печенгского рудного района на основе корреляции геологических, петрологических и петрофизических данных по Кольской сверхглубокой скважине и опорному профилю на поверхности // Совре-

менные проблемы рудной геологии, петрологии, минералогии и геохимии. ИГЕМ РАН. Москва. 2010. С. 258-300.

- Лобанов К.В., Казанский В.И., Чичеров М.В. Золотая минерализация в разрезе Кольской сверхглубокой скважины и на поверхности в Печенгском рудном районе // Материалы международной конференции «Золото Фенноскандинавского щита». Петрозаводск. КНЦ РАН. 2013. С. 121–125.
- 6. Лобанов К.В., Чичеров М.В., Чижова И.А., Горностаева Т.А., Шаров Н.В. Глубинное строение и рудообразующие системы Печенгского рудного района (арктическая зона России) // Арктика: Экономика и Экология. 2019. № 3. С. 107–122.
- 7. Прокофьев В.Ю., Лобанов К.В., Пэк А.А., Чичеров М.В., Боровиков А.А. Минералообразующие флюиды золотоносного интервала Кольской сверхглубокой скважины //Докл. Академии наук. Геохимия. 2019. Т. 485 № 6. С. 736–740.

Роль импактов в строении континентальной коры раннего докембрия: современные представления

Лобач-Жученко С.Б.¹, Каулина Т.В.²

¹ Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Slobach-Zhuchenko@mail.ru ² Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, kaulina@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Падение астероидов является фундаментальным процессом в солнечной системе и важным инструментом, влияющим на развитие Земли. На основе обзора литературных данных обсуждается влияние импактных процессов на формирование Земной коры на ранних этапах ее развития. Несмотря на мощную метеоритную бомбардировку в архее, в настоящее время известны единичные кратеры докембрийского возраста, поскольку морфологические следы метеоритных ударов практически не сохранились в связи с последующими геологическими событиями. Рассмотрены методы распознавания древних импактных структур на основе геофизических данных и данных о химическом составе пород. Обсуждается роль плюмов в развитии земной коры и их связь с импактными процессами, также рассматриваются дискуссионные вопросы геологии, связанные с составом, временем и механизмом образования континентальной коры.

Ключевые слова: импактные структуры, плюмы, континентальная кора, докембрий.

The role of impacts in the structure of the Early Precambrian continental crust: modern views

Lobach-Zhuchenko S.B.¹, Kaulina T.V.²

¹ Institute of Precambrian geology and geochronology, Sain-Petersburg, Slobach-zhuchenko@mail.ru ² Geological Institute of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, kaulina@geoksc.apatity.ru

Abstract. The fall of asteroids is a fundamental process in the solar system and an important tool that affects the development of the Earth. Based on a review of literature data, the influence of impact processes on the formation of the Earth's crust at the early stages of its development is discussed. Despite the powerful meteorite bombardment in the Archean time, only several Precambrian craters are known at present, since the morphological traces of meteorite craters were erased with later geological processes. The most useful methods of recognition of ancient impact structures are based on geophysical data and the chemical composition of rocks. The role of plumes in the development of the Earth's crust and their relationship with impact processes are discussed, as well as controversial questions of geology related to the composition, time, and mechanism of the continental crust formation.

Key words: impact structures, plumes, continental crust, Precambrian.

«Earth as an Evolving Planetary System» K.C. Condie

Введение

Падение астероидов является фундаментальным процессом в солнечной системе и важным инструментом, влияющим на развитие Земли (Reimold, Jourdan, 2012, Кузьмин и др., 2016). О масштабе этого процесса можно судить по каталогу импактных структур с возрастом моложе 2 млрд. лет, где приведены 1082 структуры; около 400 из которых выделены с достаточным обоснованием (Lyapidevskaya, Gusiakov, 2010).

После образования Земли (4.56 млрд. лет назад) в первые 100 млн. лет сформировались Fe-Ni ядро, мантия и кора Земли, образовалась Луна. Результаты изучения Луны показали, что аккреция космического материала и активная бомбардировка ее поверхности продолжались после ее отделения, на Земле они были еще более активными. Морфологические следы бомбардировки, имевшие место в первые сотни миллионов лет, на Земле практически не сохранились, что связано с проявлением эндогенных процессов, эрозией поверхности, наложением импактных структур друг на друга в связи с их многочисленностью и большими размерами кратеров. В настоящее время известны единичные импактные кратеры или продукты удара докембрийского возраста: структура Марбл Бар в Западной Австралии, имеющая возраст ~3.46 млрд. лет (Glikson et al., 2016), различного возрас-

та сферулы в осадках кратона Каапвааль в Южной Африке и осадках бассейна Фортескью в Западной Австралии, указывающие на многократность импактных событий в интервале времени от 3.47 до 2.65 млн. лет (например, Byerly et al., 2002); импактная структура Маниитсок в ЮЗ Гренландии (~3 млрд лет – Garde et al., 2012). Несмотря на внимание, уделенное исследователями импактным событиям раннего этапа развития Земли (Koeberl, 2006: Reimold, Gibson, 2006; Glikson, 2013; Кузьмин и др., 2016 и др.), задача влияния древних импактов на происхождение и строение раннедокембрийской коры остается актуальной.

Методы изучения импактов. Критерии

В результате последних 50-летних исследований установлены геофизические, минералогические, геохимические и структурные критерии ударов метеоритов (Glikson, 2005; Koeberl, 2006; McCall., 2009; Reimold and Jourdan, 2012 и ссылки там). Многие признаки шокового метаморфизма в древних структурах не сохраняются. Для распознавания древних импактов представляют интерес геофизические данные и данные о химическом составе пород. Магнитная съемка обнаруживает в ряде случаев кольцевую структуру под кратерами; некоторые структуры, например Попигайская, характеризуются большой отрицательной гравитационной аномалией (Macaйтис и др., 1975). Сейсмические методы демонстрируют существенную перестройку глубинного строения коры, вызываемую ударами астероидов. Так, например, для кратера Чиксулуб (Morgan et al., 2000) установлено поднятие нижней коры и границы Мохо в центре структуры к поверхности основания кратера и увеличение мощности верхней коры под внешним кольцом кратера (рис. 1). На значительные изменения глубинного строения указывает и структура кратеров. В центре кратера Вредефорт (возраст 2020 млн. лет) выходят архейские гнейсограниты, а платформенные осадки и вулканиты супергрупп Трансвааль и Витватерсранд, бывшие на месте кратера и сохранившиеся вокруг кратера, уничтожены ударом метеорита, их мощность оценивается > 35 км (James et al., 2003).

Другим важным критерием является состав продуктов плавления при взаимодействии импактора и мишени. На химический состав влияют состав мишени, условия (P, T°C, fO₂) плавления, контаминация поднимающегося расплава породой мишени, его последующая дифференциация, примесь материала импактора. На примере структуры Садбери изучена роль контаминации и дифференциации импактного расплава с образованием норит-гранофировой расслоенности (Therriault et al., 2002 и др.). В экспериментах (Шумилова и др., 2018) показана ликвация импактного расплава при сверхвысоких давлениях с обособлением в силикатном стекле углерода и рудного компонента, что представляет интерес, в том числе, при интерпретации рудных скоплений.



Рис. 1. 2D разрез через трехмерную томограмму сейсмических скоростей через центр кратера Чиксулуб (Morgan et al., 2000).

Fig. 1. A 2D slice through a 3D velocity tomogram across the center of the Chicxulub crater (Morgan et al., 2000).



Рис. 2. а – Фотография лунного кратера Crisium. Показано положение составов с оливином разной железистости: X – mg#~65, ◊ – mg# ~90 (Corley, 2016).

б – вариации составов пород четырех небольших кратеров: Crisium, Humorum, Nectaris и Roche (Corley, 2016).

Fig. 2. a – Photo of the Crisium lunar crater. Rocks with olivine of different iron contents are shown: X – mg $\# \sim 65$, \Diamond – mg $\# \sim 90$ (Corley, 2016).

b-variations in rock composition of four small craters: Crisium, Humorum, Nectaris, and Roche (Corley, 2016).

Для определения участия в расплаве вещества импактора используются Fe и элементы платиновой группы (Palme et al., 1978; Glikson, 2014 и ссылки там), а также изотопный состав элементов (Koeberl et al., 2012). Определение изотопного состава Cr в хромите сферулы позволило установить, что импактор имел состав углистого хондрита (Kyte et al., 2003). Установление аномалии отношения ¹⁸²W/¹⁸⁴W относительно PM для пород пояса Исуа (ЮЗ Гренландия), древнейших пород Лабрадора и пояса Нувуагиттук (CB Канады) свидетельствует об участии в их составе метеоритного вещества (Touboul et al., 2014). Время формирования этих пород около 3.8 млрд лет, что поддерживает модель поздней добавки внеземного материала (Late veneer model). Возраст древнейших формаций близок к времени Late Heavy Bombardment (LHB) 3.95-3.85 млрд. лет назад.

На особенности химического состава импактных пород одним из первых обратил внимание В.Л. Масайтис, отметивший обогащение расплава калием по сравнению с породами мишени. В брекчиях Попигайской астроблемы определены химические составы для двух бомб, содержащих в центре мишени – тоналит, окаймленный импактным расплавом состава кварцевого диорита (Masaitis, 1994). Сравнение данных ясно показывает, что расплав, образованный из тоналита, обогащен K, Al, Fe. Подобная картина наблюдается для состава конденсата в экспериментах при высоком давлении (Яковлев и др., 1988).

К. Кобером с соавторами (Koeberl et al., 2012) рассмотрены зависимости состава импактитов от различных факторов. В частности, показана связь импактного расплава с размером кратера. Многие особенности импактных расплавов находят объяснение в рамках экспериментов по дифференциации элементов при испарении в результате высокоскоростного удара, имитирующего импактный процесс (Яковлев и др., 1988; Яковлев, Люль, 1992).

Некоторые дискуссионные проблемы геологии, не находящие однозначного объяснения при использовании только эндогенных механизмов

Одной из важных дискуссионных проблем является состав, *время и механизм образования* континентальной коры. Ван Тинен с соавторами методом численного моделирования, с учетом высокотемпературных условий и вязкости ранней Земли, показал, что динамика архея была отличной от современной и характеризовалась эпизодами быстрого проникновения больших объемов нижней мантии в верхнюю (Van Thienen et al., 2004). Адекватный вывод получен из анализа изотопных данных (Næraa et al., 2012; Dhuime et al., 2012; Griffin et al., 2014; Вревский и др., 2010), которые пока-

зали основополагающую роль плюмов в геодинамике Земли и отсутствие до 3.0-3.2 мдрд. лет действия механизма плейт-тектоники.

Согласно модели японских исследователей (ABEL bombardment model – Maruyama, Ebizuzaki, 2017), Земля имела базальт-анортозитовую кору уже 4.55 млрд. лет назад, а 4.37-4.20 млрд. лет назад подверглась бомбардировке, которая явилась триггером субдукции первичной коры. Бомбардировка также сопровождалась привносом биогенных элементов, обеспечивших появление гидросферы и атмосферы. Исходное существование анортозитовой коры согласуется с обнаружением кислого материала на Марсе (Wray et al., 2013).

Большим вкладом в восстановление не сохранившейся ранней коры явилась находка и датирование древнейшего (4.4-3.0 млрд. лет) детритового циркона в осадках Джек Хилс и Маунт Нарриер в Западной Австралии (Compston, Pidgeon, 1986). Данные о строении и составе циркона, изотопии Hf и O¹⁸, минеральных включений (SiO₂ и KFsp) и температуры кристаллизации привели к выводу об образовании на этапе 4.4-4.5 млрд лет коры гранитного состава (Amelin, 1999; Harrison et al., 2008; Cavoise et al., 2005; Maas et al., 1992; Menneken et al., 2007 и др.) как результат первичной дифференциации (Valley et al., 2006). Высказано предположение, что кора была основного состава, а циркон кристаллизовался из фракционатов гранитоидного состава (Darling et al., 2009). Отмечается возможное происхождение гадейского циркона из дифференцированного импактного расплава (Griffin et al., 2014; Kenny et al., 2016). Возможность образования коры гранитного состава следует из результатов экспериментов по испарению элементов при высокоскоростном ударе в базальтовую мишень. В ходе эксперимента возникает кислый конденсат, который, учитывая огромные масштабы процесса, мог сформировать гранитоидную кору (Яковлев и др., 1988). Присутствие в гадейском цирконе включений SiO, и KFsp дало основание для заключения о малоглубинном (менее 100 км) происхождении гранитов – источника циркона. Глубинность формирования гранитного расплава стала дискуссионной в связи с обнаружением в цирконе алмаза (Menneken et al., 2007; Nemchin et al., 2008), хотя достоверность их идентификации у некоторых исследователей вызывает сомнение (Dobrzhinetskaya et al., 2014). Детальное изучение структуры алмаза и ее сравнение с другими геологическими типами алмазов (Menneken et al., 2007; Nemchin et al., 2008) убедительно доказывают их магматическое происхождение. Внутреннее строение включений в цирконе, содержащих алмазы (Fig. 5 in Dobrzhinetskaya et al., 2014), в которых обломки алмаза сосуществуют с K-Fsp, находят объяснение в рамках селективного испарения элементов при импакте и соответствует, как отмечено выше, образованию импактных расплавов, обогащенных К₂О и Al₂O₃, что способствует кристаллизации KFsp. Этот механизм объясняет также присутствие включений KFsp в древних зернах циркона на Земле (Lobach-Zhuchenko et al., 2017) и в цирконе лунных брекчий (Liu et al., 2012).

Сохранившиеся реликты гранитоидной коры с возрастом более 3.8 млрд. лет в Гренландии, на Канадском щите и в Антарктиде, имеют тоналит-трондьемитовый состав. Не исключено, что это реликты ранней плагиогранитоидной коры. Двуполевошпатовые граниты, вероятно, являются продуктом дифференциации импактных расплавов или конденсатами селективного испарения элементов в условиях сверхвысоких давлений, возникающих при ударах болидов.

Надо отметить еще две дискуссионные проблемы, которые следует проанализировать, привлекая экстратерригенные процессы: строение гранулитогнейсовых областей, в которых неоднократно метаморфизованные в гранулитовой фации породы выведены на поверхность. Они характеризуются крайней возрастной гетерогенностью, нередко наблюдаемой в одном образце (например, Lobach-Zhuchenko et al., 2017).

Другой проблемой является генезис интрузий необычного состава, типа санукитоидов, или пород с повышенной железистостью. Ниже приведены два рисунка из работы по изучению небольших лунных кратеров (Corley, 2016), которая демонстрирует, что вслед за образованием кратера возникают десятки мелких интрузий, сильно различающихся по железистости (рис. 2 а). Нанесенные на тройную диаграмму составы (рис. 2 б) демонстрируют сосуществование сингенетичных пород широкого спектра составов.

Работа выполнена в рамках тем НИР №№ 0153-2019-0001 и 0226-2019-0052.

Литература

- 1. Вревский А.Б., Лобач-Жученко С.Б., Чекулаев В.П., Коваленко А.В., Арестова Н.А. Петрологогеодинамические условия образования тоналит-трондъемит-гранодиоритовых ассоциаций и формирование континентальной коры древних кратонов // Геотектоника. 2010. Т. 44. № 4. С. 20–38.
- 2. Кузьмин М.И., Яромолюк В.В., Эрнст Р. Тектоническая активность Земли на ранних этапах (4.56-3.4 (2.7?)) ее эволюции // Геология и геофизика. 2016. № 5. С. 815–832.
- 3. Масайтис ВЛ., Михайлов М.В., Селивановская Г.В. Попигайский метеоритный кратер. Москва: Наука, 1975. 124 с.
- 4. Шумилова Т.Г., Исаенко С.И., Макеев Б.А., Зубов А.А., Шанина С.Н. и др. Ультравысокобарная ликвация импактного расплава // ДАН. 2018. Т. 480. № 1. С. 90–93. DOI:10.7868/s0869565218130182.
- 5. Яковлев О.И., Файнберг В.С., Казначеев Е.А., Пилюгин Н.Н., Баулин Н.Н. и др. Экспериментальное изучение испарения при высокоскоростном ударе // Геохимия. 1988. № 12. С. 1698–1707.
- 6. Яковлев О.И., Люль А.Ю. Геохимия микроэлементов в ударном процессе // Геохимия. 1992. № 3 С. 323–337.
- Amelin Y., Lee D-Ch., Halliday A., Pidgeon R. Nature of the Earth's earliest crust from hafnium isotopes in single detrital zircons // Nature. 1999. V. 399. P. 252–255. DOI: 10.1038/20426.
- 8. Cavosie A.J., Valley J.W. Wilde S.A. Magmatic δ18O in 4400–3900 Ma detrital zircons: a record of the alteration and recycling of crust in the Early Archean // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. V. 235. P. 663–681.
- 9. Compston W., Pidgeon R.T. Jack Hills, evidence of more very old detrital zircons in Western Australia // Nature. 1986. V. 321. P. 766–769.
- Corley L.M. Lunar olivine exposures: origins and mechanisms of transport. A final report for the degree of master of science in geology and geophysics. Department of geology and geophysics. University of Hawai'i at Mānoa. 2016. 13 p.
- 11. Darling J., Storey C., Hawkesworth C. Impact melt sheet zircons and their implications for the Hadean crust // Geology. 2009. V. 73. P. 927–930. DOI: 10.1130/G30251A.1.
- Dhuime B., Hawkesworth C., Storey C. A change in geodynamics continental growth 3 billion years ago // Science. 2012. V. 335. Is. 6074. P. 1334-1336. DOI: 10.1126/science.1216066.
- Dobrzhinetskaya L., Wirth R., Green H. Diamonds in Earth's oldest zircons from Jack Hills conglomerate, Australia, are contamination // Earth and Planetary Science Letters. 2014. V. 387. P. 212–218. DOI: 10.1016/j.epsl.2013.11.023.
- Garde A.A., McDonald I., Dyck B., Keulen N. Searching for giant, ancient impact structures on Earth: The Mesoarchaean Maniitsoq structure, West Greenland // Earth and Planetary Sci. Lett. 2012. V. 337–338. P. 197–210.
- 15. Glikson A.Y. Geochemical and isotopic signatures of Archaean to early Proterozoic extraterrestrial impact ejecta/fallout units // Aust J Earth Sci. 2005. V. 52. P. 785–799.
- 16. Glikson A.Y. The Archaean: Geological and Geochemical Windows into the Early Earth. 2014. Springer. 238 p.
- 17. Glikson A.Y. The asteroid impact connection of planetary evolution. 2013. Springer-Briefs, Dordrecht, 150 p. DOI: 10.1007/978-94-007-6328-9.
- Glikson A., Hickman A., Evans N., Kirkland C., Park J. et al. A new 3.46 Ga asteroid impact ejecta unit at Marble Bar, Pilbara Craton, Western Australia: A petrological, microprobe and laser ablation ICPMS study // Precambrian Research. 2016. V. 279. P. 103–122. DOI:10.1016/j.precamres.2016.04.003.
- 19. Griffin W.L., Belousova E., O'Neill C., O'Reilly S., Malkovets V. et al. The world turns over: Hadean–Archean crust–mantle evolution // Lithos. 2014. V. 189. P. 2–15. DOI: 10.1016/j.lithos.2013.08.018.
- 20. Harrison T.M., Schmitt A.K., McCulloch M.T., Lovera O.M. Early (4.5 Ga) formation of terrestrial crust: Lu-Hf, δO, and Ti thermometry results for Hadean zircons // Earth and Planetary Sci. Lett. 2008. V. 268. P. 476–486.
- 21. James D. E., Niu F., Rokosky J. Crustal structure of the Kaapvaal craton and its significance for early crustal evolution // Lithos. 2003. V. 71. P. 413–429.
- 22. Kenny G.G., Whitehouse M.J., Kamber B.S. Differentiated impact melt sheets may be a potential source of Hadean detrital zircon // Geology. 2016. V. 44. No 6. P. 435-438. doi:10.1130/G37898.1.
- 23. Koeberl C. The record of impact processes on the early Earth: A review of the first 2.5 billion years. In: Reimold WU, Gibson RL (eds) Processes on the Early Earth. Geological Society of America, Boulder, Special Paper. 2006. V. 405. P. 1–22.
- 24. Koeberl C., Claeys P., Hecht L., McDonald I. Geochemistry of impactites // Elements. 2012. V. 8. P. 37-42.
- Kyte F., Shukloyukov A., Lugmair G., Lowe D., Byerly G. Early Archean spherule beds: Chromium isotopes confirm origin through multiple impacts of projectiles of carbonaceous chondrite type // Geology. 2003. V. 31. P. 283–286.

- Liu, D., Jolliff B.L., Zeigler R.A., Korotev R.L., Wan Y., Xie H. et al. Comparative zircon U–Pb geochronology of impact melt breccias from Apollo 12 and lunar meteorite SaU 169, and implications for the age of the Imbrium impact // Earth and Planetary Sci. Lett. 2012. V. 319–320. P. 277–286. DOI:10.1016/j.epsl.2011.12.014.
- 27. Byerly G.R., Lowe D.R., Wooden J.L., Xie X. An Archean Impact Layer from the Pilbara and Kaapvaal Cratons // Science. 2002. V. 297. DOI:10.1126/science.1073934.
- Lobach-Zhuchenko S.B., Kaulina T.V., Baltybaev S.K., Balagansky V.V., Egorova Yu.S. et al. The long (3.7–2.1 Ga) and multistage evolution of the Bug Granulite–Gneiss Complex, Ukrainian Shield, based on the SIMS U–Pb ages and geochemistry of zircons from a single sample. Geological Society, London, Special Publications. 2017. V. 449. P. 175–206. http://doi.org/10.1144/SP449.3.
- 29. Lyapidevskaya Z.A., Gusiakov V.K. Catalog and database on the Earth impact structures. Bull. Nov. Comp. Center, Math. Model. in Geoph. 2010. V. 13. P. 79–91.
- Maas R., Kinny P.D., Williams I.S., Froude D.O., Comston W. The Earth's oldest known crust: a geochronological and geochemical study of 3900–4200 Ma old detrital zircons from Mt Narryer and Jack Hills, Western Australia // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 1281–1300.
- 31. Maruyama S., Ebisuzaki T. Origin of the Earth: a proposal of new model called ABEL // Geoscience Frontiers. 2017. V. 8. No 2. P. 253-274. doi: 10.1016/j.gsf.2016.10.005.
- 32. Masaitis V.L. Impactites from Popigai crater, in: B.O. Dressler, R.A.F. Grieve, V.L. Sharpton (Eds.), Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution, Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 1994. V. 293. P. 152–162.
- 33. McCall C.J.H. Half a century of progress in research on terrestrial impact structures: a review // Earth Science Reviews. 2009. V. 92. P. 99–116.
- Menneken M., Nemchin A., Geisler T., Pidgeon R., Wilde S. Hadean diamonds in zircon from Jack Hills, Western Australia // Nature. 2007. V. 448. P. 917–920. DOI:10.1038/nature06083.
- 35. Morgan J., Warner M., Collins G.et al. Peak-ring formation in large impact craters: geophysical constraints from Chicxulub // Earth and Planetary Sci. Lett. 2000. V. 183. P. 347–354.
- 36. Nemchin A., Whitehouse M., Menneken M., Geisler T., Pidgeon R., Wilde S. A light carbon reservoir recorded in zircon-hosted diamond from the Jack Hills // Nature. 2008. V. 454. P. 92–95. DOI:10.1038/nature07102.
- 37. Næraa T., Schersten A., Rosing M., Kemp A., Hoffman J. et al. Hafnium isotope evidence for a transition in the dynamics of continental growth 3.2Ga ago // Nature. 2012. V. 485. P. 627–630. DOI:10.1038/nature11140.
- Palme H., Janssens M. J., Takahasi H., Anders E., and Hertogen J. Meteorite material at five large impact craters // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1978. V. 42. P. 313–323.
- 39. Reimold W.U., Jourdan F. Impact! Bolides, craters, and Catastrophes // Elements. 2012. V. 8. P. 19-24.
- Reimold W.U, Gibson R.L. (eds) Processes of the Early Earth: Geological Society of America Special Paper. 2006. V. 405. P. 22–31.
- 41. Therriault A.M., Fowler A.D., Grieve R.A.F. The Sudbury Igneous Complex: A Differentiated Impact Melt Sheet // Economic Geology. 2002. V. 97. P. 1521–1540.
- 42. Touboul M., Liu J., O'Neil J., Puchtel I., Walker R. New insights into the Hadean mantle revealed by 182W and highly siderophile element abundances of supracrustal rocks from the Nuvvuagittuq Greenstone Belt, Quebec, Canada // Chemical Geology. 2014. V. 383. P. 63–75. DOI:10.1016/j.chemgeo.2014.05.030.
- 43. Valley J.W., Cavosie A., Wilde S. What have we learned from pre-4 Ga zircons? // Geochim Cosmochim Acta. 2006. V. 70. Doi:10.1016/j.gca.2006.06.1241.
- 44. Van Thienen P., van den Berg A.P., Vlaar N.J. Production and recycling of oceanic crust in the early Earth // Tectonophysics. 2004. V. 386. P. 41–65. Doi:10.1016/j.tecto.2004.04.027.
- 45. Wray J., Hansen S., Dufek J. Swayze G., Murchie S. et al. Prolonged magmatic activity on Mars inferred from the detection of felsic rocks // Nature Geoscience. 2013. V. 6. P. 1013–1017. Doi: 10.1038/ngeo1994.

Первые результаты экспериментального электромагнитного зондирования земной коры на полуостровах Средний и Рыбачий

Любчич В.А., Шипилов Э.В., Юрик Р.Ю.

¹ Полярный геофизический институт, Мурманск, lubchich@yandex.ru

Аннотация. Работа посвящена изучению строения литосферы и структуры осадочного чехла электромагнитными геофизическими методами полуостровов Рыбачий и Средний. В тектоническом отношении они входят в зону перехода от кристаллического архейского Балтийского щита к Западно-Арктической платформе, что вызывает интерес с точки зрения исследования закономерностей строения литосферы в исследуемой области. В ходе проведения эксперимента FENICS-2019 по электромагнитному зондированию земной коры с помощью промышленных ЛЭП были выполнены измерения электромагнитного поля. По результатам работ были построены геоэлектрические разрезы для верхней части литосферы исследуемого района.

Ключевые слова: литосфера, осадочный чехол, электромагнитное зондирование.

The first results of the experimental Earth's crust sounding on the Rybachy and Sredny Peninsulas

Lubchich V.A., Shipilov E.V., Yurik R.Yu.

¹Polar Geophysical Institute, Murmansk, lubchich@yandex.ru

Abstract. The article is devoted to studying the lithosphere and the geological structure of the sedimentary cover of the Rybachy and Sredny Peninsulas by using electromagnetic geophysical methods. This segment of continental margin represents the transition zone from the Archean crystalline Baltic Shield to the West-Arctic platform. In this regard, the investigated area is of interest in terms of solving the problem of determining regularities of changes of the deep structure of the lithosphere in this transition region. During the experimental work in the project FENICS-2019 on electromagnetic sounding of the Earth's crust by using industrial power lines, the measurements of the electromagnetic field were performed. Based on the results of experimental measurements, the geoelectric sections were constructed for the upper part of the lithosphere of the studied area.

Key words: lithosphere, sedimentary cover, electromagnetic sounding.

Введение

В качестве объекта для постановки исследований выбраны полуострова Рыбачий и средний входящие в состав зоны перехода от Восточно-Европейского кратона к Западно-Арктической платформе, что вызывает интерес с точки зрения решения задач изучения закономерностей изменения глубинного строения литосферы в исследуемой области. Эти вопросы всегда относились к фундаментальным проблемам геологической науки и являются актуальными с позиций познания глубинного строения Земли.

В плане экспериментальных исследований переходной области методами электромагнитного зондирования выполненные работы позволяют построить обобщенный геоэлектрический разрез земной коры до глубин порядка 30 км, а также оценить влияние зон тектонических разломов, обладающих повышенной электропроводностью, на результаты интерпретации измеренных данных.

В плане геологической интерпретации полученные данные дают возможность выделения основополагающих границ раздела земной коры, оценки мощности земной коры и характера ее изменчивости в пределах исследуемого района, на основе чего становится возможным составление глубинной модели строения переходной области.

Так как сведения о строении глубинных уровней литосферы до сих пор остаются весьма скудными и во многом предположительными, исследования с использованием метода электромагнитного зондирования с мощным контролируемым источником проведены впервые, и полученные результаты будут иметь большое значение для получения новых знаний о глубинном строении земной коры. В практическом отношении материалы исследований могут быть использованы для обоснования закономерностей образования и размещения полезных ископаемых, в том числе для оценки углеводородного потенциала осадочных бассейнов.

Вместе с тем полученные результаты в дальнейшем позволят более обоснованно подойти к геодинамическим реконструкциям эволюции региона.

Описание эксперимента

В 2019 году в ходе проведения эксперимента FENICS-2019 по электромагнитному зондированию земной коры Балтийского щита с помощью промышленных ЛЭП расположенных на Кольском полуострове, сотрудниками Полярного геофизического института были выполнены измерения электромагнитного поля в пределах полуостровов Рыбачий и Средний. Основной задачей проведенных экспериментальных работ являлось изучение строения литосферы и структуры осадочного чехла в зоне перехода от Балтийского щита к Западно-Арктической платформе (рис. 1).



Рис. 1. Схема тектонических элементов Балтийского щита и прилегающей части Западно-Арктической платформы (Шипилов и др., 2017; Шкарубо, Шипилов, 2007). На врезке – схема расположения пунктов регистрации электромагнитного поля и излучающей антенны генератора.

Обозначения на тектонической схеме: Восточно-Европейская платформа. Балтийский щит. I – мегаблок Кольского Беломорья: I-1 – Гирвасский блок; II – Лапландский мегаблок: II-1 – Гранулитовый блок, II-2 – Хихнаярвинский блок; III – Верхнетуломская зона: III-1 – Аллареченско-Солозерский блок, III-2 – Южно-Печенгский блок, III-3 – Нотозерский блок; IV – Центрально-Кольский мегаблок: IV-1 – Чудзъяврский блок, IV-2 – Заимандровский блок, IV-3 – Нясюкский блок, IV-4 – Северо-Печенгский блок; V – Титовско-Поросозерская шовная зона: V-1 – Титовская подзона; VI – Мурманский мегаблок: VI-1 – Северо-Мурманский блок, VI-2 – Южно-Мурманский блок; VII – Кильдинско-Святоносская перикратонная область;

Западно-Арктическая платформа: VIII – Кольско-Финмаркенский мегаблок.

Тектономагматические зоны: СЯ – Сальнотундровско-Яурийокская, К – Корватундровская, СВ – Солозерско-Волчьеозерская, Аккаярви-Пыршинская, АЛ – Ара-Лицкая. Разломы и нарушения: ГЛ – Главный Лапландский надвиг, ПВ – Пороярви-Волчетундровский шов, К – сброс Карпинского, ТРК – линеамент Троллефьорд-Рыбачий-Кильдин (сдвиго-надвиг), В – Волшепахский сдвиг.

Fig. 1. The scheme of tectonic elements of the Baltic Shield and the adjacent part of the West Arctic Platform (Shipilov et al., 2017; Shkarubo, Shipilov, 2007). The inset shows the location of the electromagnetic field registration points and the transmitting antenna of the generator.

В качестве одной из антенн контролируемого источника электромагнитных волн использовалась промышленная ЛЭП длиной 130 км, имеющая субширотную ориентацию. В данной линии генерировались электромагнитные поля в интервале частот 0.382-94.22 Гц. В качестве контролируемого источника электромагнитного поля использовался экспериментальный образец мощного генератора, разработанный в ПГИ (Терещенко Е.Д. и др., 2008). Измерения электромагнитных полей производилось в двух пунктах, расположенных в южной части полуострова Рыбачий и на полуострове Средний в окрестности буровой скважины «Пограничная-1». Схема расположения пунктов регистрации электромагнитного поля и излучающей антенны генератора приведена на рисунке 1. С помощью индукционного магнитометра, разработанного в ПГИ, на поверхности Земли измерялись взаимно ортогональные горизонтальные магнитные и электрические компоненты поля. За ось Х принято направление на север вдоль магнитного меридиана. Длина приемных электрических антенн составляла 100 м. Аналоговые сигналы с магнитных датчиков и приемных электрических линий обрабатывались цифровой системой регистрации и сбора данных, основанной на шестиканальном 22-битном аналого-цифровом преобразователе с частотой дискретизации 1024 Гц (Филатов М.В. и др., 2011). Данная система регистрации и сбора данных обеспечивает привязку измерений к мировому времени по сигналам спутниковых навигационных систем ГЛОНАСС/GPS.

Экспериментально измеренные значения отношения амплитуды полного горизонтального электрического поля к полному горизонтальному магнитному полю были пересчитаны через кривые нормального поля в значения кажущегося сопротивления среды. Графики зависимости кажущегося сопротивления р_k от частоты *f* представлены на рисунке 2.

Обсуждение результатов эксперимента

Полученная для пункта регистрации на полуострове Рыбачий кривая кажущегося сопротивления (рис. 2 а) соответствует трехслойной среде с наличием проводящего слоя, расположенного между высокоомным фундаментом и слоем с относительно повышенным удельным сопротивлением в верхней части разреза. Данная кривая зависимости кажущегося сопротивления от частоты электро-



Рис. 2. Графики зависимости кажущегося сопротивления ρ_k от частоты электромагнитного поля *f*: а – для точки наблюдения на полуострове Рыбачий, б – для точки наблюдения на полуострове Средний. Кривая 1 соответствует экспериментально измеренным данным, кривая 2 соответствует теоретически рассчитанным данным по результатам модельных вычислений.

Fig. 2. Graphs of the dependence of the apparent resistance ρ_k on the frequency of electromagnetic field: a – for the registration point on the Rybachy Peninsula, b – for the registration point on the Sredny Peninsula. Curve 1 corresponds to experimentally measured data, and curve 2 corresponds to data based on the results of model calculations.



Рис. 3. Графики зависимости действующего сопротивления среды ρ' от действующей глубины z', построенные по результатам дифференциальной трансформации Молочного-Ле Вьета (кривые 1), и подобранные одномерные модели геоэлектрического разреза среды (кривые 2): а – для точки наблюдения на полуострове Рыбачий, б – для точки наблюдения на полуострове Средний.

Fig. 3. Graphs of the dependence of the effective resistance of the medium ρ' on the effective depth z', obtained from the results of the differential Molochnov-Le Viette transformation (curves 1), and selected one-dimensional models of the geoelectric section of the medium (curves 2) : a – for the registration point on the Rybachy Peninsula, b – for the registration point on the Sredny Peninsula.

магнитного поля была трансформирована в график зависимости действующего сопротивления среды ρ' от действующей глубины z' с помощью дифференциальной трансформации Молочного-Ле Вьета:

$$z' = \sqrt{\rho_k} / (\omega \mu);$$

 $\rho'(z') = \rho_k * (1 + m/2)^2$ для нисходящей ветви кривой $\rho_k;$
 $\rho'(z') = \rho_k / (1 - m/2)^2$ для восходящей ветви кривой $\rho_k,$

где параметр *m* определяется наклоном кривой кажущегося сопротивления в двойном логарифмическом масштабе

$$m = \frac{d\log\rho_k}{d\log\sqrt{1/f}}$$

Применение дифференциальной трансформации Молочного-Ле Вьета к полученным экспериментальным данным является достаточно формальным, так как на низких частотах не выполняется условие аппроксимации электромагнитного поля плоской волной. Но для верхней части геоэлектрического разреза, представленной низкоомным осадочным чехлом, такая трансформация является оправданной и может дать важную информацию о литологическом строении и мощности осадочного чехла.

На рисунке 3 а представлены результаты дифференциальной трансформации Молочного-Ле Вьета для экспериментальной точки, расположенной на полуострове Рыбачий. Из рисунка видно, что на глубине порядка 670 м наблюдается максимум действующего сопротивления среды, с дальнейшим ростом глубины просматривается понижение действующего сопротивления, а с глубины порядка 6 км отмечается повышение сопротивления, вероятно обусловленное влиянием кристаллического фундамента. Также на рисунке 3 а приведена подобранная одномерная геоэлектрическая модель среды, состоящая из проводящего верхнего слоя до глубины 600 м с сопротивлением порядка 7-300 Ом·м, относительно высокоомного слоя с сопротивлением 5000 Ом·м в пределах глубин 600-1000 м, слоя с относительно пониженным сопротивлением 1000 Ом·м в пределах глубин 1000-2000 м, слоя с сопротивлением 5000 Ом·м в пределах глубин 2000-6000 м и высокоомного основания с сопротивлением 50000 Ом·м. На рисунке 2 а приведена соответствующая теоретическая кривая кажущегося сопротивления (кривая 2) для подобранной модели среды, которая хорошо совпадает с экспериментально полученной кривой кажущегося сопротивления (кривая 1).

Полученные результаты согласуются с геоэлектрической моделью земной коры на полуострове Рыбачий, построенной в процессе 2D инверсии данных АМТЗ и представленной в работе (Сараев А.К. и др., 2011). В этой модели для южной части полуострова граница фундамента расположена на глубине 5-6 км.

Кривая кажущегося сопротивления для экспериментальной точки на полуострове Средний, представленная на рисунке 26, более соответствует двухслойной кривой, где верхний слой с повышенной электропроводностью расположен над плохо проводящим фундаментом. Дифференциальная трансформация Молочного-Ле Вьета данной кривой, результаты которой представлены на (рис. 36), демонстрирует резкий скачок действующего сопротивления среды на глубине порядка 1100 м. Данный скачок можно объяснить влиянием кристаллического фундамента. На этой же глубине скважина «Пограничная-1» вошла в породы кристаллического фундамента (Куликов Н.В. и др., 2007).

На рисунке 3 б представлена также подобранная одномерная геоэлектрическая модель среды, состоящая из низкоомного верхнего слоя до глубины 1200 м с сопротивлением порядка 5-400 Ом·м и относительно высокоомного основания с сопротивлением 3500 Ом·м. На рисунке 2 б представлена соответствующая модели рассчитанная кривая кажущегося сопротивления (кривая 2), согласующаяся с экспериментальной кривой кажущегося сопротивления (кривая 1).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что использование мощных контролируемых источников электромагнитного поля позволяет получать вполне конкретные параметры геоэлектрического строения земной коры в переходной зоне от кристаллического Балтийского щита к Западно-Арктической платформе, характеризующейся довольно сложным строением и к тому же при наличии мощного низкоомного осадочного чехла.

Работа выполнена в рамках госзадания темы НИР № 0227-2019-0001 и частично поддержана из средств гранта РФФИ (17-45-510956).

Литература

- 1. Куликов Н.В., Коновалов В.А., Медведев С.А., Чигвинцев В.Д. Новые данные о геологическом строении севера Кольского полуострова // Разведка и охрана недр. 2007. № 4. С. 22–25.
- Сараев А.К., Никифоров А.Б., Романова Н.Е., Еремин И.С. Изучение геоэлектрического строения п-ова Рыбачий (Мурманская обл.) по данным аудиомагнитотеллурических зондирований с бесконтактными электрическими антеннами // Вопросы геофизики. Вып. 44. СПб. (Ученые записки СПбГУ; № 444). 2011. С. 133–147.
- 3. Терещенко Е.Д., Григорьев В.Ф., Баранник М.Б., Данилин А.Н., Ефимов Б.В., Колобов В.В., Прокопчук П.И., Селиванов В.Н., Копытенко Ю.А., Жамалетдинов А.А. Повышающий преобразователь и система энергопередачи генератора «Энергия-2» для электромагнитных зондирований и мониторинга очаговых зон землетрясений // Сейсмические приборы. 2008. Т. 44. № 4. С. 43–66.
- Филатов М.В., Пильгаев С.В., Федоренко Ю.В. Четырехканальный 24-разрядный синхронизированный с мировым временем аналого-цифровой преобразователь // Приборы и техника эксперимента. 2011. № 3. С. 73–75.
- 5. Шипилов Э.В., Шкарубо С.И., Ковальчук Е.А. Структура и литологический состав разреза отложений Кольского залива (фиорда) по данным бурения и сейсмоакустики и неотектонические условия его формирования // Арктика: экология и экономика. 2017. № 4 (28). С. 72–82. DOI: 10.25283/2223-4594-2017-4-72-82.
- 6. Шкарубо С.И., Шипилов Э.В. Тектоника Западно-Арктической платформы // Разведка и охрана недр. 2007. № 9. С. 32–47.

Минералы группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения (Кольский полуостров)

Лялина Л.М.¹, Кудряшов Н.М.¹, Селиванова Е.А.^{1,2}, Савченко Е.Э.^{1,2}

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, lialina@geoksc.apatity.ru; nik@geoksc.apatity.ru ² Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, selivanova@geoksc.apatity.ru; evsav@ geoksc.apatity.ru

Аннотация. В статье приведены первые результаты изучения фосфатов группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения, Кольский полуостров. Установлены три разновидности минералов, различающихся внешней и внутренней морфологией, свойствами, структурными параметрами. Высказано предположение о связи параметров элементарной ячейки с составом и изоморфными замещениями по схеме Quensel – Mason.

Ключевые слова: группа трифилина, Колмозерское месторождение, Кольский полуостров.

Triphylite group minerals in spodumene pegmatites of the Kolmozero deposit (Kola Peninsula)

Lyalina L.M.¹, Kudryashov N.M.², Selivanova E.A.^{1,2}, Savchenko Ye.E.^{1,2}

¹ Geological Institute KSC RAS, Apatity, lialina@geoksc.apatity.ru; nik@geoksc.apatity.ru ^{1,2} Geological Institute KSC RAS, Apatity, Nanomaterials Research Center KSC RAS, Apatity, selivanova@geoksc.apatity.ru; evsav@geoksc.apatity.ru

Abstract. The article presents primary results of triphylite group minerals investigation. Triphylite group minerals from spodumene pegmatites of the Kolmozero deposit, Kola Peninsula, have been divided into three types with particular morphology, internal texture, physical properties, and unit-cell parameters. Correlation among chemical composition and unit-cell parameters according the so-called "Quensel – Mason" sequence has been assumed.

Key words: Triphylite group, Kolmozero deposit, Kola Peninsula.

Введение

Группа трифилина объединяет безводные, без дополнительных анионов железо-марганцевые фосфаты главным образом лития, реже натрия, изоструктурные с оливином. Трифилин LiFe²⁺(PO₄)¹ и литиофилит LiMn²⁺(PO₄) образуют изоморфную серию с замещением Fe²⁺ \leftrightarrow Mn²⁺. Гетеровалентный изоморфизм, вызванный окислением двухвалетных катионов железа и марганца и одновременным выщелачиванием лития, т.н. последовательность «Quensel–Mason» (Quensel, 1937; Mason, 1941), связывает трифилин с феррисиклеритом Li_{1-x}(Fe³⁺,Mn²⁺)(PO₄) и далее с гетерозитом (Fe³⁺(PO₄)) и литиофилит с сиклеритом (LiMn²⁺(PO₄)) и далее с пурпуритом (Mn³⁺(PO₄)). Минералы группы трифилина наиболее характерны для гранитных пегматитов, встречаются в гранитах, редко – в гидротермальных кварцевых жилах (Roda-Robles et al., 2014). Международная минералогическая ассоциация (IMA, mindat.org) приводит лишь упоминание о литиофилите в месторождении Полмос (Кольский п-ов), ссылаясь на работу (Gavrilenko, 2001). В действительности же минералы ряда трифилин-литиофилит в сподуменовых пегматитах Колмозера известны давно и результаты их изучения приведены в (Гордиенко, 1970).

Подобно другим фосфатам группа трифилина имеет как теоретическую, так и прикладную значимость (Roda-Robles et al., 2012; Vignola et al., 2008; Dyar et al., 2014; Schmid-Beurmann et al., 2013 и ссылки в них). Результаты электрохимического изучения трифилина (Padhi et al., 1997) вызвали лавинообразный рост исследований и публикаций, посвященных железо-марганцевым фосфатам со структурой оливина. В настоящее время эти соединения рассматриваются в качестве исключительно эффективного катодного материала для литий-ионных батарей (Fehr et al., 2007, Hatert, 2012 и ссылки в них).

¹ Все формулы минералов приведены согласно IMA List of Minerals, January 2020.

Существующие сложности (ограничения) в изучении химического состава минералов группы трифилина как традиционными методами «мокрой» химии, так и локальным микрозондовым анализом, затрудняют диагностику минеральных видов. Поэтому исследователями привлекаются дополнительные косвенные признаки для выделения минерального вида и разделения рядов трифилиналитиофилита (толькос двухвалентными катионами металлов) и феррисиклерита-сиклерита (с двух- и трехвалентными): ассоциирующие минералы, оптические характеристики, а также зависимость структурных параметров от содержания компонентов изоморфных серий. Эта линейная зависимость (правило Вегарда) для минералов группы трифилина работает (Fransolet et. al., 1984, Hatert, 2012), поскольку минералы имеют плотную структуру при одинаковой симметрии и, что немаловажно, ограниченное количество как основных компонентов, так и примесей.

Минералы группы трифилина в сподуменовых пегматитах Колмозерского месторождения – морфология, анатомия, свойства

Месторождение расположено в ЮВ части зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья. Сподуменовые пегматиты представлены крутопадающими (50-70°) жилами, длиной до 1 км. Крупные тела прослеживаются, по данным бурения, на глубину более 500 м. Пегматиты прорывают интрузивное тело габбро-анортозитов Патчемварекского массива с возрастом 2925 ± 7 млн. лет (Кудряшов, Мокрушин, 2011).

Минералы группы трифилина являются распространенными второстепенными минералами сподуменовых пегматитов. Они представлены ксеноморфными зернами и их сростками, размером до 3 мм, часто окруженные каймами бирюзового апатита. Гипидиоморфные призматические кристаллы редки. Цвет различный – светло-серый с желтоватым или зеленоватым оттенком, темно-коричневый или черный. Непосредственно вокруг или вблизи темноокрашенного трифилина могут быть развиты ореолы, пленки и дендриты ржаво-бурого цвета по плоскостям трещин и границам зерен светлоокрашенных минералов. Чаще индивиды «трифилинов» наблюдались в агрегатах сахаровидного альбита, реже – в средне- и крупнозернистых агрегатах кварца, полевого шпата, мусковита, сподумена и группы апатита. Первичная порошковая рентгеновская диагностика 50 образцов показала, что образцы отчетливо разделяются на три группы по параметрам элементарной ячейки (табл. 1). Каждая группа образцов обладает характерными особенностями морфологии, анатомии, физических свойств и химического состава, т.е. является если не минеральным видом, то разновидностью минерала.

Таблица 1. Характеристики минералов группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения, Кольский полуостров.

Характеристика	Разновидности минералов группы трифилина			
	Светлая	Бурая	Черная	
<i>a</i> , Å	10.3991(7)	10.217(9)	10.122(9)	
<i>b</i> , Å	6.0671(4)	6.006(8)	5.956(9)	
<i>c</i> , Å	4.7238(3)	4.776(7)	4.785(8)	
<i>V</i> , Å ³	298.059	293.071	288.472	
FeO (мас. %)	нет данных	12-19	22-23	
MnO (мас. %)		26-34	22-23	

Table 1. Characteristi	c features of triphylite	e group minerals from	spodumene pegmatites
	of the Kolmozero de	posit, Kola Peninsula	

Примечание. Fe и Mn по данным микрозондовых анализов посчитаны как FeO и MnO. Параметры элементарной ячейки определены MHK по 30 отражениям порошковых рентгенограмм, полученных фотометодом на УPC-55, камера PKД 114.6 мм, 40 kV, 15 mA, FeKα_излучение.

Первая разновидность, светлый трифилин, представлены, как правило, мелкими (в среднем 100-150 мкм) гипидиоморфными и ксеноморфными, прозрачными серо-зелеными или желтоватыми зернами и их сростками, рассеянными в агрегатах сахаровидного альбита. Зерна содержат врост-



Рис. 1. Минералы группы трифилина в сподуменовых пегматитах Колмозерского месторождения, Кольский полуостров. РЭМ, ВSE изображения. а, б – идиоморфные и гипидиоморфные кристаллы и сростки светлого трифилина. в – ксеноморфное зерно бурого трифилина. Белые участки по трещинам внутри зерна – выделения Fe-оксида. г – фрагмент зерна (в) с трещинами «усыхания» и минералом группы апатита (Ар). д – гипидиморфный кристалл и сросток индивидов бурого трифилина. е – фрагмент сростка (д) с минералами группы апатита (Ар1 и Ар2). ж – идиоморфный кристалл черного трифилина с включениями альбита (Аb) и апатитовой каймой (Ар). з – ксеноморфное зерно черного трифилина (Trp) в агрегате зерен апатита (Ар).

Fig. 1. Triphylite group minerals in spodumene pegmatites of the Kolmozero deposit, Kola Peninsula. SEM, BSE images.

ки альбита, проявляют внутрифазовую неоднородность, связанную с вариациями химического состава, и часто обрастают каймами апатита (рис. 1 а, б). Светлый трифилин характеризуется наибольшими значениями параметров *a* и *b* элементарной ячейки, и наименьшим параметром с (табл. 1).

Вторая разновидность, бурый трифилин, представлена ксеноморфными зернами, гипидиоморфными кристаллами и их сростками (рис. 1 в, д) коричневого цвета в среднезернистых кварцполевошпат-мусковитовых агрегатах или в сахаровидном альбите. Характерной отличительной особенностью бурого трифилина является развитие густой сети пересекающихся трещин (рис. 1, г, е), подобных трещинам усыхания в осадочных породах. Трещины могут быть заполнены минеральными фазами группы апатита и **Fe-оксидом (рис. 1 в-е). Апатит в трещинах и в каймах, вероятно, раз**личен по составу (рис. 1, е) и отличается от апатита в породе тем, что сильно «горит» под зондом, содержит примеси серы (до 2 % SO₃), мало марганца (до 1 мас. % MnO против 2.5-5.5). Микрозондовые данные позволяют относить бурый трифилин к марганцевым представителям группы. Для бурого трифилина параметры элементарной ячейки имеют промежуточные значения (табл. 1).

Третья разновидность, черный трифилин, представлена гипидиоморфными кристаллами (до 2 мм длиной) и ксеноморфными зернами (рис. 1 ж) темно-коричневого до черного цвета. Для индивидов характерна фазовая неоднородность (включения альбита, кварца) и обрастания каймами и агрегатами зерен апатита (рис. 1 ж, з). Трещиноватость, сходная с трещинами усыхания, проявлена реже и менее резко. В химическом составе установлены примерно равные содержания FeO и MnO. Параметры *a* и *b* наименьшие из трех групп, а параметр *c*, наоборот, наибольший (табл. 1).

Наблюдаемое уменьшение параметров а и b при одновременном увеличении параметра с от светлой разновидности к черной закономерно при увеличении доли Fe³⁺ и Mn³⁺ и соответствующем снижении содержания лития (последовательности Quensel – Mason). Это заключение подтверждается анатомией и физическими свойствами минералов: небольшое увеличение трехвалентного компонента вызывает интенсивную окраску и снижение прозрачности минерала, инициирует растрескивание вещества из-за снижения объема элементарной ячейки. Исходя из табличных значений стандартных электродных потенциалов для полуреакций окисления:

$$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+} (E_0 = 1.509)$$
 и $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} (E_0 = 0.771)$

следует, что при стандартных условиях и наличии окислителя первым окисляется марганец. В буром трифилине содержания Mn существенно выше Fe (табл. 1), что сопровождается наиболее выраженным растрескиванием вещества (рис. 1, г, е). Следовательно, у него должны быть наименьшие параметры элементарной ячейки, связанные с наибольшей степенью окисления. Однако, наименьшие параметры у черного трифилина, что заставляет предполагать наличие в его составе исходно трехвалентного железа.

Заключение

В сподуменовых пегматитах Колмозерского месторождения минералы группы трифилина представлены, как минимум, тремя разными разновидностями или минеральными видами. Минералы проявляют широкие вариации содержания видообразующих элементов, что отражается в их структурных параметрах. Установлены различия во внешней и внутренней морфологии минеральных индивидов и их свойствах, высказано предположение о связи этих параметров с составом и изоморфными замещениями по схеме Quensel – Mason. Установлена тесная парагенетическая связь фосфатов групп трифилина и апатита, представленными, весьма вероятно, несколькими генерациями.

Минералы группы трифилина требуют дальнейшего детального и всестороннего исследования для диагностики минеральных видов, уточнения кристаллического строения и химического состава, установления пределов изоморфных замещений между минеральными видами, генетической реконструкции процессов минералообразования в сподуменовых пегматитах Колмозерского месторождения.

Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0051.

Литература

- 1. Гордиенко В.В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Л. Изд-во: Недра. 1970. 240 с.
- Кудряшов Н.М., Мокрушин А.В. Мезоархейский габбро-анортозитовый магматизм Кольского региона: петрохимические, геохронологические и изотопно-геохимические данные // Петрология. 2011.
 Т. 19. № 2. С. 173–189.
- Dyar M.D., Jawin E.R., Breves E., Marchand G., Nelms M., Lane M.D., Mertzman S.A., Bish D.L., Bishop J.L. Mössbauer parameters of iron in phosphate minerals: Implications for interpretation of martian data // Amer. Mineral. 2014. V. 99. P. 914–942. DOI:10.2138/am.2014.4701.
- Fehr K.Y., Hochleitner R., Schmidbauer E., Schneider J. Mineralogy, Mössbauer spectra and electrical conductivity of triphylite Li(Fe²⁺,Mn²⁺)PO₄ // Physics and Chemistry of Minerals. 2007. V. 34. P. 485–494. DOI: 10.1007/s00269-007-0164-8.
- 5. Fransolet A.-M., Antenucci D., Speetjens J.-M., Tarte P. An X-ray determinative method for the divalent cation ratio in the triphylite-lithiophilite series // Mineral. Mag. 1984. V. 48. P. 373–381.
- Gavrilenko B.V. Ore potential of acidic rocks of the Achean Kolmozero-Voronya zone, NE Baltic Shield. In: Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century. Piestrzynski A. et al. (ed.). 2001. Proceedings of the joint sixth biennal SGA-SEG meeting, Kraków, Poland.
- Hatert F. Iron-Manganese Phosphates with the Olivine- and Alluaudite-Type Structures: Crystal Chemistry and Applications // In Minerals as Advanced Materials II. Sergey V. Krivovichev ed. Springer Heidelberg New York Dordrecht London. 2012. P. 279-291. DOI: 10.1007/978-3-642-20018-2.
- Mason B. Minerals of the Varuträsk pegmatite. XXIII. Some iron-manganese phosphates minerals and their alteration products, with special reference to material from Varuträsk // Geol. Fören. Stockholm Förh. 1941. V. 63. P. 117–175.
- 9. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. Phospho-olivines as positive materials for rechargeable lithium batteries // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 1188–1194.
- 10. Quensel P. Minerals of the Varuträsk pegmatite. I. The Lithium-manganese phosphates // Geol. Fören. Stockholm Förh. 1937. V. 59. P. 77–96.
- 11. Roda-Robles E., Galliski M.A., Roquet M.B., Hatert F., de Parseval P. Phosphate nodules containing two distinct assemblages in the Cema granitic pegmatite, San Luis province, Argentina: paragenesis, composition and significance in the pegmatite evolution // Canad. Mineral. 2012. V. 50. P. 913–931. DOI: 10.3749/canmin.50.4.913.
- Roda-Robles E., Pesquera A., García de Madinabeitia S., Gil Ibarguchi J., Nizamoff J., Simmons W., Falster A., Galliski M.A. On the geochemical character of primary Fe-Mn phosphates belonging to the triphylitelithiophilite, graftonite-beusite, and triplite-zwieselite series: first results and implications for pegmatite petrogenesis // Canad. Mineral. 2014. V. 52. P. 321–335. DOI: 10.3749/canmin.52.2.321.
- Schmid-Beurmann P., Ottolini L., Hatert F., Geisler T., Huyskens M., Kahlenberg V. Topotactic formation of ferrisicklerite from natural triphylite under hydrothermal conditions // Miner. Petrol. 2013. V. 107. P. 501–515. DOI: 10.1007/s00710-012-0250-6.
- Vignola P., Diella V., Oppizzi P., Tiepolo M., Weiss S. Phosphate assemblages from the Bris sago granitic pegmatite, western Southern Alps, Switzerland // Canad. Mineral. 2008. V. 46. P. 635-650. DOI: 10.3749/canmin.46.3.635

Материалы теплоизоляционного назначения из минерального сырья и техногенных отходов

Манакова Н.К., Суворова О.В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, n.manakova@ksc.ru, ov.suvorova@ksc.ru

Аннотация. Обоснована возможность получения высококачественных блочных вспененных материалов на основе кремнеземсодержащих техногенных отходов по низкотемпературной технологии. Исследованы способы улучшения эксплуатационных свойств пеносиликатов путем введения модифицирующих добавок и использования различных технологических приемов. Экспериментально установлены оптимальные составы и технические условия получения вспененных материалов, отвечающих нормативным требованиям, предъявляемым к материалам и изделиям строительным теплоизоляционным, что позволяет рекомендовать их для утепления промышленных и гражданских зданий и сооружений.

Ключевые слова: техногенные отходы, минеральное сырье, модифицирующие добавки, пеностекла, пеносиликаты, блочные вспененные материалы.

Heat-insulating materials from mineral raw materials and industrial wastes

Manakova N.K., Suvorova O.V.

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, e-mail: n.manakova@ksc.ru, ov.suvorova@ksc.ru

Abstract. The possibility of obtaining high-quality block foam materials based on silica-containing industrial wastes using low-temperature technology is substantiated. Methods for improving the operational properties of foam silicates by introducing modifying additives and using various technological methods have been investigated. Experimentally, we selected the optimal compositions and technical conditions for the production of foamed materials that meet the regulatory requirements for materials and products for building insulation. That allows us to recommend them as heat insulators in the construction and reconstruction of industrial and civil buildings.

Key words: industrial waste, mineral raw materials, modifying additives, foam glass, foam silicates, block foam materials.

В настоящее время вопрос переориентации строительной отрасли в сторону неорганических утеплителей является одним из приоритетных. Уникальным теплоизоляционным материалом является пеностекло, которое можно использовать в любых климатических условиях на различных строительных объектах. Пеностекло выпускается несколькими производителями небольшими партиями на производствах невысоких мощностей. Наработан значительный опыт производства и применения этого материала. Тем не менее, пеностекло не стало материалом, применяемым повсеместно, что связано как со сложностями технологии, так и с его высокой себестоимостью. Пеностекольный материал имеет перспективы выхода на строительный рынок не столько за счет снижения себестоимости и рыночной цены, сколько за счет придания ему дополнительных потребительских свойств. Улучшение технических характеристик для более широкого использования таких вспененных материалов в различных отраслях народного хозяйства требует дополнительных исследовательских подходов и технологических решений.

Классическая порошковая технология, разработанная в 30-х годах академиком И.И. Китайгородским, обусловлена высокими производственными затратами, которые связаны, в первую очередь, с использованием специально сваренного стекла, и переставшей отвечать современным требованиям схемой производства, что обеспечивает рыночную неконкурентоспособность пеностекла (Терещенко И.М., 2017, Кетов А.А., 2007, Кетов А.А., 2015).



Рис. 1. Структура (а) и внешний вид (б) пеностекольного материала. Fig. 1. The structure (a) and appearance (b) of foam glass.

Отчасти снижение себестоимости пеностекла возможно при использовании отходов бытового стекла и боя стекольного производства. Главенствующим направлением исследований в области теплоизоляционных материалов является разработка технологий получения материалов на основе отходов промышленности. Такое сырье позволяет снизить себестоимость продукции, а также сохранить запас природных ресурсов (Пат. РФ № 2267468, 2006, Кудяков А.И. и др., 2002, Манакова Н.К. и др., 2019, Суворова О.В. и др., 2019, Тихомирова И.Н. и др., 2008).

В Отделе технологии силикатных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН в течение многих лет проводятся исследования по получению высококачественных строительных материалов, в том числе эффективных теплоизоляционных материалов, с использованием местного минерального и техногенного сырья.

С привлечением стеклоотходов и хвостов обогащения апатито-нефелиновых руд был разработан способ получения пеностекла, которое можно рекомендовать использовать как теплоизоляционный облицовочный материал при строительстве и реконструкции сооружений различного типа (Пат. РФ №2246457, 2005). На рисунке 1 приведены макроструктура и фотография разработанного пеностекла.

В основу его разработки входил анализ диаграммы плавкости системы кварц (SiO₂) – альбит (NaAlSi₃O₈) – пентаоксодисиликат натрия (Na₂Si₂O₅), который позволил определить оптимальные составы и температуры вспенивания шихты. Для получения пеностекла использовался состав, мас. %: стеклоотходы 58.5-64.5, апатит-нефелиновые хвосты 15.0-22.6, кварц 15.5-17.2, газообразователь (мел, сажа или графит) 3.3-4.0, который подбирался таким путем, чтобы при температурах, не превышающих 900 °C, происходило полное плавление шихты, а вязкость силикатного расплава была достаточно высокой и газовые пузырьки при этом не укрупнялись с последующим прорывом газовой фазы. Все компоненты сырьевой смеси представляли собой техногенные отходы (Пат. РФ №2246457, 2005, Лащук В.В., 2007). В разработанном материале использовалась наиболее экологически опасная часть отвальных продуктов горнопромышленного комплекса – наиболее тонкодисперсная.

Технические характеристики пеностекольного материала: плотность 200-400 кг/м³, прочность при сжатии 1.3-1.9 МПа, водопоглощение 1.75-2.95 %, коэффициент теплопроводности 0.07-0.13 Вт/м·К, морозостойкость – не менее 50 циклов.

Поверхность изделий из пеностекла может быть гладкой или имитирующей натуральные каменные материалы. Поверхность материала, который не подвергался дополнительной обработке, имеет серо-зеленую окраску, но она так же может быть покрыта цветной глазурью без ухудшения эксплуатационных характеристик.

Предлагаемый материал имеет относительно высокую прочность и долговечность, обладает высокой огнестойкостью, не подвержен воздействию плесени и вредителей. В отличие от легких (на пористых заполнителях) и ячеистых бетонов характеризуется меньшим показателем водопоглощения. Это обеспечивает стабильность коэффициента теплопроводности в сухих и во влажных условиях эксплуатации.

При переработке апатито-нефелиновых и эвдиалитовых руд месторождений Мурманской области возможно образование значительного количества побочных кремнеземсодержащих продуктов. В связи с этим возникает вопрос их утилизации с получением полезных материалов, в частности строительных. Использование кремнеземсодержащих отходов при получении теплоизоляционных строительных материалов является актуальным на сегодняшний день направлением и открывает обширную область научных исследований. Вместе с тем, известно, что микрокремнезем может использоваться для создания пеносиликатов за счет образования вяжущих композиций со щелочами. Источником порообразующих газов в области пиропластичного состояния в данном случае являются гидратированные полисиликаты натрия, которые образуются при добавлении раствора гидроксида натрия к высокоактивному аморфному кремнезему (Казанцева Л.К. и др., 2012, Пат. РФ № 2300506, 2007). Образующаяся жидкостекольная смесь способна формировать высокопористую систему при относительно низких температурах последующей термообработки.

Для изготовления пеносиликатов использовался кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд, состава, мас. %: SiO₂ 69.90-74.70, TiO₂ 0.78-0.84, Al₂O₃ 0.50-0.91, Fe₂O₃ 2.03-3.07, CaO 0.80-0.91, MgO 0.08-0.45, P₂O₅ 0.04-0.05, Na₂O 0.32-2.53, K₂O 0.23-0.46, ZrO₂ 4.28-4.49.

Жидкостекольная композиция готовилась с использованием технического гидроксида натрия. Для получения пеносиликатов использовалась шихта состава, мас. %: кремнеземсодержащий продукт 68-80, гидроксид натрия (в пересчете на Na₂O) 17-20, апатито-нефелиновые отходы (Хибинские месторождения) 15, минеральные добавки в количестве 5-30 (сверх 100 %). В качестве модифицирующих добавок использовались диопсид и вермикулитовые отходы Ковдорского месторождения, доломит (Сопчеозеро), сунгулит (Хабозеро). После перемешивания к компонентам шихты добавляли раствор гидроксида натрия и методом пластического формования готовили образцы в виде цилиндров, которые затем помещали в керамические разъемные формы. Термообработка проводилась в интервале ранее подобранных для данной системы температур от 600 до 750 °C.

Получены пеносиликаты, обладающие мелкопористой структурой с включениями более крупных пор и прочностью до 2 МПа (Суворова О.В. и др., 2019). По своим теплофизическим свойствам они практически полностью соответствуют требованиям для теплоизоляционных материалов. Применение их в качестве конструкционно-теплоизоляционных материалов возможно при улучшении технических характеристик, в т.ч. и путем совершенствования структуры. Для вспученных теплоизоляционных материалов наиболее оптимальной считается структура, которая состоит из полидисперсных по размеру равномерно распределенных пор, разделенных тонкими плотными одинаковыми по сечению межпоровыми перегородками (Углова Т.К. и др., 2010). Наличие такой структуры обеспечивает получение высококачественных материалов.

Одним из способов регулирования свойств пористых материалов является использование исходных компонентов различной крупности. Более крупные частицы создают своеобразный жесткий каркас, который отвечает за сохранность формы материала и за его прочностные характеристики. Тонкодисперсные и жидкие компоненты заполняют образующееся пространство в его массе. Создания наиболее оптимальной структуры можно достичь использованием твердой фазы в виде нескольких порошков с различной крупностью частиц (Углова Т.К., 2010).

Другое направление корректировки свойств жидкостекольной композиции для получения качественного пеносиликатного материала – его модифицирование посредством введения в состав шихты минеральных добавок. Проанализировав многочисленные литературные источники можно сделать предположение, что введение водостойких и прочных добавок, например апатито-нефелиновых



Рис. 2. Зависимость водопоглощения (W) конечного продукта от количества добавок диопсида (1) или хвостов обогащения вермикулитовых руд (2).

Fig. 2. Dependance of water absorption (W) from the diopside amount (1), from refinement tailings of vermiculite ores (2).

отходов и диопсида, улучшает технические свойства готового продукта (Альперович И.А. и др., 1998, Верещагин В.И. и др., 2002, Верещагин В.И. и др., 2010, Манакова, 2017).

Кроме того, как было показано исследованиями, добавление к составу шихты измельченных диопсида и вермикулитовых отходов, способствует снижению показателя водопоглощения и увеличению водостойкости в 2-3 раза, за счет чего необходимость дополнительной обработки материала гидрофобизаторами отпадает (рис. 2).

Обеспечение максимальных прочностных характеристик ячеистой силикатной матрицы возможно при условии целенаправленного формирования ее макро- и микроструктуры.

На рисунке 3 приведены микроструктура и внешний вид полученных плитных вспененных материалов. Варьирование составом

шихты и подбор оптимального температурного режима позволяют получать материалы с широким диапазоном свойств.

Поверхность среза образца пеносиликата испещрена порами различной формы, преимущественно округлой и овальной. Наряду с мелкими порами в структуре вспененного материала можно визуально распознать включения более крупных пор. Межпоровые перегородки толщиной 1-50 мкм обладают ячеисто-капиллярной структурой с размером ячеек от 0.1 до 20 мкм. Прочность материалов в значительной мере определяется толщиной и прочностью межпоровых перегородок. От состояния каркаса и стенок пор зависят механические свойства материалов.

Таким образом, проведенные исследования в области получения пеностекольных материалов на основе техногенного сырья Кольского полуострова показали успешное применение отходов обогащения апатито-нефелиновых руд и стеклоотходов для получения пеностеклокристаллического материала порошковым методом.



Рис. 3. Микроструктура (а) и внешний вид (б, в) пеносиликатов для изготовления теплоизоляционных материалов (температура термообработки 650 ° C).

Fig. 3. Microstructure (a) and appearance (b, c) of foam silicates for the manufacture of heat-insulating materials (heat treatment temperature $650 \degree C$).

На основе аморфного кремнеземсодержащего продукта переработки эвдиалитовых руд при низких температурах термообработки получены пеносиликаты с относительно равномерной мелко-пористой структурой и стабильными физико-техническими свойствами: плотностью 350-550 кг/м³, прочностью 1.9-6 МПа, водопоглощением 12-14 %, теплопроводностью 0.047-0.104 Вт/м·К.

Для расширения сферы применения материалов изучены различные способы улучшения их свойств. Значительное влияние на основные технические характеристики пеносиликатов оказывают оптимизация технологических режимов их получения и использование модифицирующих добавок в составе шихты. Добавки выполняют функцию и модификатора, и наполнителя, способствуя формированию высокопористой структуры.

Экспериментально установлено, что наиболее эффективным по комплексу свойств получаемых материалов является введение в состав шихты добавок доломита в количестве 5-10 %, сунгулита, диопсида, вермикулитовых отходов в количестве 5-17.5 %.

Разработанные составы и условия синтеза пеносиликатов позволяют создавать материалы с заданными физико-техническими свойствами для применения в различных областях строительной отрасли.

Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0068 и частично поддержана из средств гранта РФФИ (17-43-510364).

Литература

- 1. Альперович И.А. Керамические стеновые и теплоизоляционные материалы в современном строительстве // Строительные материалы. 1998. № 2. С. 22–23.
- 2. Верещагин В.И., Борило Л.П., Козик А.В. Пористые композиционные материалы на основе жидкого стекла и природных силикатов // Стекло и керамика. 2002. № 9. С. 26–28.
- 3. Верещагин В.И., Меньшикова В.К., Бурученко А.Е., Могилевская Н.В. Керамические материалы на основе диопсида // Стекло и керамика. 2010. № 11. С. 13–16.
- 4. Казанцева Л.К., Сереткин Ю.В., Железнов Д.В., Ращенко С.В. Формирование источника порообразующего газа при увлажнении природных алюмосиликатов раствором NaOH // Стекло и керамика. 2012. № 10. С. 37–42.
- 5. Кетов А.А., Пузанов И.С., Саулин Д.В. Тенденции развития технологии пеностекла // Строительные материалы. 2007. № 9. С. 28–31.
- 6. Кетов А.А., Толмачев А.В. Пеностекло технологические реалии и рынок // Строительные материалы. 2015. № 1. С. 17–31.
- 7. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Свергунова Н.А. Технология получения легкого материала на основе микрокремнезема // Строительные материалы. 2002. № 10. С. 34.
- 8. Манакова Н.К., Суворова О.В. Горнопромышленные отходы мурманской области для получения блочных пеносиликатов // Труды Ферсмановской Научной Сессии ГИ КНЦ РАН. 2017. № 14. С. 243–245.
- 9. Манакова Н.К., Суворова О.В. Снижение нагрузки на окружающую среду за счет вовлечения техногенных отходов в получение теплоизоляционных материалов // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 360–363. (DOI:10.31241/FNS.2019.16.072).
- 10. Суворова О.В., Макаров Д.В. Пеностекла и пеноматериалы на основе золошлаковых отходов теплоэлектростанций // Стекло и керамика. 2019. № 5. С. 33-39.
- 11. Суворова О.В., Манакова Н.К. Влияние технологических режимов на свойства и структуру пеносиликатов // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 2. Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов. Сборник трудов III-ой Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 60-летию ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты. 2018. 2. С. 894-897. DOI: 10.25702/KSC. 2307-5252.2018.9.1.894-89.
- 12. Терещенко И.М., Дормешкин О.Б., Кравчук А.П., Жих Б.П. Состояние и перспективы развития производства стекловидных вспененных теплоизоляционных материалов // Стекло и керамика. 2017. № 6. С. 29–32.
- 13. Тихомирова И.Н., Скорина Т.В. Теплоизоляционные материалы на основе кремнеземсодержащего сырья // Строительные материалы. 2008. № 10. С. 58–60.
- 14. Углова Т.К., Новоселова С.Н., Татаринцева О.С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла // Строительные материалы. 2010. № 10. С. 44–46.
- 15. Пат. РФ №2246457 МПК С 03 С 11/00. Шихта для получения пеностекольного облицовочного материала / Калинников В.Т., Макаров В.Н., Суворова О.В., Макаров Д.В., Кулькова Н.М. Ин-т химии и

технол. редких элем. и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2003118339. Заявл. 17.06.03. Опубл. 20.02.05. Бюл. №5.

- 16. Пат. РФ № 2267468 МПК С1 С 04 В 28/26 С 04 В18/14 С 04 В 24/08 С 04 В 111/20. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала / Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю.; Братский государственный технический университет. N 2004109731/03; Заявл. 30.03.2004; Опубл. 10.01.2006. Бюл. №23.
- 17. Пат. РФ №2300506, МПК С 04 В 28/24 С04 В 111/20 С 04 В 111/40 (2006.01). Строительный материал и способ его получения / Н.А. Меркин, Б.В. Писарев, А.Б. Фащевский. №- 2006117011/03; Заявл. 17.05.2006; Опубл. 10.06. 2007. Бюл. №16.
- Лащук В.В., Мельник Н.А., Нестеров Д.П., Нестерова А.А., Усачева Т.Т. Комплексная характеристика хранилищ, содержащих отходы обогащения апатит-нефелиновых руд хибинских месторождений // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2007. №4. С. 305–308.

Геологическое строение Алакурттинской структуры, как части Тикшеозерского зеленокаменного пояса

Матреничев А.В., Матреничев В.А.

АО «Северо-Западное ПГО», Санкт-Петербург, matrenichev@gmail.com

Аннотация. В результате исследований установлено, что Алакурттинская структура является частью Тикшеозерского зеленокаменного пояса и характеризуется двучленным строением разреза. В основании разреза залегают метаосадочные образования, в верхней – метавулканиты. Источником сноса для метаосадков служили гранито-гнейсы фундамента с возрастом зональных цирконов 2820 ± 10 млн. лет для ядер и 2763 ± 6 млн. лет для оторочек (U-Pb, Zr, SHRIMPII). Осадочные образования интрудированы габбро-амфиболитами с возрастом 2700 ± 7 млн. лет (U-Pb, Zr, SHRIMPII).

Ключевые слова:Тикшеозерский зеленокаменный пояс, архей, метаосадки, Фенноскандинавский щит.

Geology of the Alakurtty structure – a part of the Tiksheozero Greenstone Belt

Matrenichev A.V., Matrenichev V.A.

«Severo-Zapadnoe PGO» PLC, matrenichev@gmail.com

Abstract. In this study, we report geology of the newly defined Alakurtty structure as a part of the Tiksheozero Greenstone Belt. The Alakurtty structure has two main units – metasedimentary beds and mafic beds. Granite-gneisses of the Archean basement were the main source for metasediments. The cores of zircons from sediments give 2820 ± 10 Ma and rims give 2763 ± 6 Ma (U-Pb, SHRIMP II). The metasediments are intruded by gabbro-amphibolites with zircons 2700 ± 7 Ma (U-Pb, SHRIMP II).

Key words: Tiksheozero greenstone belt, Archean, metasediments, Fennoscandian Shield.

Введение

Нерасчлененные архейские образования каликорвинского метаморфического комплекса узкой полосой протягиваются в субмеридианальном направлении в Северо-Карельской структурноформационной зоне вдоль границы Карельской гранит-зеленокаменной области с Беломорским подвижным поясом. С одной стороны, по своей структурной позиции каликорвинский метаморфический комплекс связан с образованиями Тикшеозерского зеленокаменного пояса (ТЗП), однако непосредственных взаимоотношений между ними не установлено, с другой, его взаимоотношения с беломорским метаморфическим комплексом неясны.

Биотитовые, двуполевошпат-биотитовые гнейсы и подчиненные им амфиболиты Алакурттинской структуры, залегающие на породах фундамента, были описаны Е.В. Нефедовым при поисковосъемочных работах (Нефедов, 1959ф). В дальнейшем, А.Д. Даином была закартирована куполовидная структура, которая обрамляет Алакурттинский купол, сложенный позднелопийскими диоритоидами (Даин, 1974ф). Биотитовые, двуполевошпат-биотитовые гнейсы и амфиболиты Е.В. Нефедовым и А.Д. Даином рассматривались в качестве образований керетьской и хетоламбинской толщ беломорской серии.

Впервые предположение о том, что Алакурттинская структура каликорвинского метаморфического комплекса является зеленокаменной постройкой было сделано А.М. Ремизовой на основе анализа работ предшественников, которая объединила двуполевошпат-биотитовые гнейсы и амфиболиты в алакурттинскую толщу (Ремизова, 2007).

В данной работе на основании полевых работ, петрографических, геохимических и изотопных исследований обоснована правомерность данного предположения, приводятся новые данные о геологическом строении, составе и происхождении пород алакурттинской толщи.

Геологическое строение

Супракрустальные образования Алакурттинской структуры залегают на породах фундамента – огнейсованных плагиогранитах и тоналитовых гнейсах кестеньгского комплекса (рис. 1).



Рис. 1. Схема геологического строения Алакурттинской структуры. 1 – щелочные интрузии; 2 – граниты, 3 – Куолаярвинская структура; 4, 5 – габбро-амфиболиты; 6, 7-алакурттинская толща: 6 – амфиболиты, 7 – метаосадки; 8, 9 – Беломорский подвижный пояс; 10 – гранитогнейсы фундамента; 11 – основные надвиги; 12 – озера.

Fig. 1. The map of the Alakurtty structure. 1 – alcaline intrusions; 2 – granites; 3 – Kuolayarvi structure; 4, 5 – gabbroamphibolites, 6, 7 – Alakurtty unit: 6 – mafic rocks, 7 – metasediments; 8, 9 – White Sea belt; 10 – basement; 11 – main thrusts; 12 – lakes.

Разрез алакурттинской толщи характеризуется двучленным строением. В основании разреза образования нижней подтолщи сложены метаморфизованными осадочными породами. В настоящее время они представляют собой грубополосчатые двуполевошпатовые биотит амфиболовые гнейсы. Как правило, полосчатая текстура обусловлена чередованием существенно полевошпатовых прослоев и прослоев кварц – биотитовых или кварц – биотит – амфиболовых, причём содержание темноцветных минералов может варьировать в широких пределах (рис. 2). Эта часть разреза насыщена многочисленными мелкими телами базитов и гипербазитов, а также – мелкими телами синколлизионных гранитов.

Наилучшая сохранность первичных признаков осадочных пород характерна для лейкократовых пород с минималь-

ным количеством темноцветных минералов. С увеличением количества биотита и амфибола в породе интенсивность метаморфической перекристаллизации резко возрастает, что связано с повышением количества водосодержащих минералов в породах. В результате структуры и минералогические признаки осадочного генезиса полностью редуцируются.

Среди хорошо сохранившихся реликтов структур осадочных пород преобладают структуры проксимальной части турбидитной системы, для которой характерно широкое развитие средне и грубозернистых плохо сортированных песков. Как правило их текстуры однородные, массивные, редко линзовидные или слабовыраженные градационные. Микроскопически такие структуры определяются по очень низкой гранулометрической зрелости метаосадков и бимодальному распределе-



Рис. 2. Парагнейсы нижней подтолщи алакурттинской толщи с полосчатой текстурой. Fig. 2. Layer structure in metasedimentary gneisses of the Alakurtty unit.



Рис. 3. Микрофотография шлифа № 4527-2. Плохосортированные метапесчанники алакурттинской толщи. А – без анализатора, Б – николи скрещены. Fig. 3. Poorly sorted metasandstones of the Alakurtty unit.

нию гранулометрического состава в них. Наиболее четко структуры плохо сортированных песчаников можно наблюдать в шлифе № 4527-2. Здесь хорошо выделяется бимодальность гранулометрического состава, которая формируется одними и теми же минералами. Крупные грубоокатанные зёрна микроклина по размеру варьируют от 3 мм до 8-10 мм. Более окатанные зерна плагиоклаза в целом несколько меньше по размеру: 2-4 мм. Выделения кварца полностью гранулированы и, как правило, имеют сильно уплощённую форму, но при этом площадь зерен сопоставима с площадью крупных выделений микроклина.

Крупноразмерные зёрна микроклина, плагиоклаза и кварца погружены в мелкозернистую матрицу, сложенную теми же минералами с размером зёрен менее 1 мм (0.8-0.2 мм). В мелкозернистом матриксе заметно преобладает микроклин, значительно меньше в матриксе кварца, а плагиоклаз практически отсутствует (рис. 3).

Структурные особенности в породах дистальных фаций турбидитной системы при метаморфизме сохраняются значительно хуже. Плохая сохранность первичных осадочных структур в этих породах обусловлена повышенной концентрацией водосодержащих минералов в них и как следствие, более высокой интенсивностью метаморфической перекристаллизации, которая полностью стирает ранние структуры.



Рис. 4. Микрофотография шлифа № 4521-1.

Реликты градационной и минеральной микроритмичности в метаосадках алакурттинской толщи. А – **без ана**лизатора, Б-николи скрещены.

Fig. 4. Relicts of granular and mineralogical rhythms in metasediments of the Alakurtty unit.

В редких случаях, (шлиф № 4521-1), сохраняются реликты микроритмичности, которая подчеркивается различием минерального состава градационной слоистости (рис. 4). Здесь выделяются полосы различного минерального состава, где чередуются прослои сложенные однородным среднезернистым агрегатом кварца и биотита с прослоями, сложенными плохо сортированными микроклиновыми песчаниками с бимодальным распределением гранулометрического состава. Такие песчаники характерны для пород проксимальной фации. В результате метаморфической инверсии зернистость первичных алевритовых прослоев значительно увеличилась, что и привело к формированию однородных среднезернистых кварц-биотитовых прослоев. Одновременно с этим, структурно-минералогические преобразования для песчанистых существенно микроклиновых прослоев были минимальны. В песчанистых прослоях сохраняются сильно уплощённые крупные зёрна микроклина, погружённые в относительно мелкозернистый плохо сортированный матрикс микроклинового же состава.

Среди парагнейсов алакурттинской толщи выделяются амфиболиты, гранатовые амфиболиты и амфиболовые сланцы верхней подтолщи, гранитизированные в разной степени. Процессы гранитизации амфиболитов проявлены в развитии по сланцеватости лейкосом плагио- и плагиомикроклиновых мигматитов. Первичные структурно-текстурные особенности в амфиболитах не сохраняются, в связи с этим, вопрос о генезисе этих образований остаётся дискуссионным.

Амфиболиты – темно-серого цвета до черных с зеленоватой побежалостью, мелкосреднезернистые, порфиробластические, с однообразным минеральным составом: обыкновенная роговая обманка, олигоклаз-андезин, кварц, биотит, часто к основной ассоциации добавляются гранат и цоизит. Амфиболиты обладают преимущественно тонкосланцеватыми, реже массивными текстурами. Породы характеризуются мелко-крупнозернистыми, гранонематобластовыми структурами, параллельно-сланцеватыми текстурами.

По химическому составу амфиболиты и гранатовые амфиболиты соответствуют толеитовым базальтам и реже андезибазальтам с содержаниями (масс. %) $SiO_2 = 45-57$ %; $Na_2O + K_2O = 1.5-5$ %; MgO = 5-10 %; $Fe_2O_3 = 10-15$ %; $TiO_2 = 0.5-1.5$ %; $Al_2O_3 = 13-16.5$ %; CaO = 5-12 %; индекс Mg# при этом 0.5-0.7.

Возраст Алакурттинскойструктуры

Для того, чтобы оценить возраст образования алакурттинской толщи были выделены цирконы из метаосадков и прорывающих их интрузий основного состава. Цирконы из метаосадков характеризуются магматическим обликом – удлиненные зерна с хорошо выраженной огранкой, темно серой каймой (в BSE) и осцилляторной зональностью в центральной части. Фигуративные точки полученных возрастов для метаосадков на диаграмме с конкордией ²⁰⁶Pb/²³⁸U – ²⁰⁷Pb/²³⁵U формируют несколько кластеров с возрастами от 2800 до 2750 млн. лет. Через четыре фигуративные точки для темно серых кайм возможно провести дискордию, с верхним пересечением конкордии в 2763±6 млн. лет (СКВО=0.28). Дискордия, проведенная через три фигуративные точки для ядер цирконов характеризуется верхним пересечением с конкордией в значении 2820±10 млн. лет (СКВО=0.27).

Полученные значения возрастов для цирконов характеризуют возраст образования размывающихся гранитоидов фундамента. Следовательно, метаосадки алакурттинской толщи моложе этих значений.

U-Pb изотопный возраст цирконов магматического габитуса из метаморфизованных габброидов, прорывающих метаосадки характеризуется значением 2700±7 млн. лет. Таким образом, интервал времени формирования супракрустальных образований алакурттинской толщи можно оценить 2763-2700 млн. лет.

Обсуждение результатов и выводы

В непосредственной близости от изученной Алакурттинской структуры находятся Каликорвинская и Кичанская структуры, интерпретируемые Р.И. Милькевич как фрагменты ТЗП. В основании разреза Каликорвинской структуры залегают высокомагнезиальные толеитовые метавулканиты с прослоями метаграувакк, которые перекрываются кислыми метавулканитами, по составу соответствующие андезитам и дацитам, U-Pb возраст дацитов по циркону составляет 2785-2766 млн. лет. Такие разрезы характерны для зрелых зеленокаменных поясов Карелии (Милькевич и др., 2007).

Подобные ассоциации пород в пределах ТЗП описаны и в Кичанской структуре (Милькевич и др., 2003, 2007; Калинин и др., 2017). Здесь были выделены три свиты. В основании разреза – верхнеозерская свита, сложенная толеитовыми и коматиитовыми метабазальтами с прослоями метаграувакк. Возраст детритовых цирконов из метаграувакк составляет 2766±21 млн. лет. Выше – Хизоварская свита, сформированная метатуфами и метатуффитами с возрастом 2735±20 млн. лет. Верхняя часть разреза представлена отложениями челозерской свиты – метаандезибазальтамиметаандезитами и метадацитами, с возрастом 2720±4 млн. лет (Левченков и др., 2003).

Возраст образования супракрустальных образований Алакурттинской структуры соответствует времени формирования пород ТЗП в Каликорвинской и Кичанской структурах. При этом, определения возрастов кислых вулканитов Каликорвинской и Кичанской структур характеризуют верхнюю часть разреза ТЗП, а датировки для алакурттинской толщи – нижнюю. Большая часть разреза алакурттинской толщи сложена метаосадочными образованиями нижней подтолщи, амфиболиты (метабазальты?) верхней подтолщи занимают не более 10-20 % объема разреза, а метавулканиты кислого и коматиитового состава отсутствуют.

Строение разрезов, наблюдаемое для Алакурттинской структуры – с большим количеством осадочных образований и небольшим количеством вулканитов характерно для начальных стадий формирования рифтовых систем. Следовательно, можно предполагать, что развитие рифтовой системы ТЗП происходило в направлении с юга на север. Во время формирования коматиитовых и высокомагнезиальных толеитовых вулканитов в Кичанской и Каликорвинской структурах, Алакурттинская структура представляла собой прогиб, в котором происходило интенсивное осадконакопление.

Литература

- Даин А.Д., Иванов А.Н. и др. О результатах комплексных геолого-поисковых работ на медно-никелевые руды, проведенных Алакурттинской партией в Кандалакшском районе Мурманской области в 1971-1974 гг. ФГУ ТФИ по Мурм. обл. 1974.
- 2. Калинин А.А., Астафьев Б.Ю., Воинова О.А., Баянова Т.Б., Хиллер В.В. Геологическое строение и перспективы рудоносности Кичанской структуры Тикшеозерского зеленокаменного пояса (Северная Карелия) // Литосфера. 2017. № 3. С. 102–126.
- 3. Левченков О.А., Милькевич Р.И., Миллер Ю.В., Зингер Т.Ф., Львов А.Б., МысковаТ.А., ШулешкоИ.К. U-Pb возраст метаандезитов верхней части разреза супракрустальных образований северной части Тикшеозерского зеленокаменного пояса (Северная Карелия). 2003. Докл. АН. № 389(3). С. 378–381.
- 4. Милькевич Р.И., Миллер Ю.В., Глебовицкий В.А. и др. Толеитовый и известково-щелочной магматизм в северной части Тикшеозерского зеленокаменного пояса: геохимические признаки субдукционной обстановки // Геохимия. 2003. № 12. С. 1262–1274.
- 5. Милькевич Р.И., Мыскова Т.А., Глебовицкий В.А., Львов А.Б., Бережная Н.Г. Каликорвинская структура и ее положение в системе Северо-Карельских зеленокаменных поясов: Геохимические и геохронологические данные // Геохимия. 2007. № 5. С. 483–506.
- Нефедов Е.В., Попова В.А., Сыромятина Н.Д. и др. О поисково-съемочных работах на редкие металлы, слюду и другие полезные ископаемые в южной части Кандалакшского района Мурманской области в 1958 году. ФГУ ТФИ по Мурм. обл. 1959.
- Ремизова А.М. Отчет по составлению сводной легенды Кольской серии листов Государственной геологической карты Российской Федерации м-ба 1:200 000 (новая серия). ФГУ ТФИ по Мурм. обл. 1994.

Образец рыб – первый зоологический образец в информационной системе L.

Мелехин А.В.¹, Федоров Р.К.², Зубова Е.М.³, Кашулин Н.А.³

¹ ПАБСИ КНЦ РАН, Anamumы, melihen@yandex.ru ² ИСТДУ СО РАН, Иркутск, fedorov@icc.ru ³ ИППЭС КНЦ РАН, Anamumы, seelewolf84@yande.ru; kashulin@mail.ru

Аннотация. В рамках развития информационной системы L., основанной на фреймворке Geoservices, для ИППЭС КНЦ РАН (INEP) в 2019-2020 гг. были проведены работы по включению в ИС рыб. Образец рыб стал первым зоологическим образцом в L. – ранее, мы имели дело только с ботаническими материалами.

Ключевые слова: информационная система, зоологический образец, биология рыб.

Fish sample - the first zoological sample in the L. information system

Melekhin A.V.¹, Fedorov R.K.², Zubova E.M.³, Kashulin N.A.³

¹ PABGI KSC RAS, Apatity, melihen@yandex.ru ² ISDCT SB RAS, Иркутск, fedorov@icc.ru ³ INEP KSC RAS, Apatity, seelewolf84@yande.ru; kashulin@mail.ru

Abstract. As part of the development of the L. information system, based on the Geoservices framework, work was carried out for the inclusion of fish in IP for INEP in 2019-2020. The fish specimen became the first zoological specimen in L. – previously, we only dealt with botanical materials.

Key words: information system, zoological sample, fish biology.

Введение

Информационная система (ИС) L. – это инструмент для внесения, хранения, организации, вывода и анализа всех типов данных (данные по наблюдениям, образцам коллекций, литературе и так далее) по всем группам живых организмов. Целями L. является обеспечение полного цикла работы с биологическими данными: от работы в полевых условиях и в коллекциях до организации и анализа данных по любой группе организмов, по всем возможным источникам. Она предоставляет фактические сведения по видовому составу различных территорий на основе материалов коллекций, данных наблюдений, литературных указаний, коллекций культур. Также в L. можно найти фотографии сотен видов различных групп организмов. Исторически L. является результатом перехода ИС «CRIS» на новую техническую платформу (с Drupal на Geoservices – создан Федоровым P.K. на NodeJS). Исчерпывающую информацию по данным проектам можно узнать на странице ИС L. (https://isling.org).

Анализ имеющейся «Базы данных рыб INEP» формирующуюся с 80-х годов прошлого века (сделанной вначале в СУБД «РЕБУС», затем в локальных файлах «Excel», от которого отказались в пользу «Google Документы»), показал необходимость перехода на более сложные и мощные инструменты организации данных. Группой ихтиологов INEP было принято решение использовать в качестве такого инструмента ИС L.

В рамках развития ИС L. для Лаборатории водных экосистем ИППЭС КНЦ РАН (INEP), в 2019-2020 гг. были проведены работы по включению в ИС данных по рыбам, что стало первым опытом размещения зоологических данных в L., где ранее размещались только ботанические материалы.

Результаты и обсуждение

Одной из важнейших черт ИС L., является направленность на сближение «образца» в ИС (дерева данных об образце) с реальными физическими объектами. Ввиду того, что в подавляющем большинстве случаев мы имели дело с многовидовыми (физически неделимыми на одновидовые) образцами, вся архитектура ИС L. была построена с расчетом на работу с такими образцами.

На этапе анализа предметной области нами было выявлено, что образец рыб уже можно сформировать без внесения изменений в код L., во всяком случае, для решения задач группы ихтиологов INEP.

Хранимый физический образец любой коллекции представлен в нашей ИС как класс, наследующий от класса «Все образцы». Такой образец коллекции называется «Фиксированный образец», он отличаются от «Все образцы» наличием ссылок на место хранения, локальным номером хранения и т.п. Для удовлетворения нужд различных групп исследователей были созданы классы пользовательских образцов (наследующих от «Фиксированный образец»), отличающихся от базового для них класса наличием экологических или географических дополнительных полей, относящихся ко всему образцу в целом (т.е. ко всем видам в образце). Виды в образце – это таблица класса «Базовый вид», включающий поля: вид, дату и имя определения, картинка, комментарий.

В ходе реализации проекта выяснилось, что зоологический образец имеет ряд особенностей, с которыми мы сталкиваемся впервые.

1. Большое динамическое дерево биологических данных (далее здесь для краткости – «биохвост» – совокупность дополнительных данных, помещенных в группу полей таблицы, отсутствующих в базовой таблице).

Рыбный образец как первый представитель действительно биологического образца в нашей системе (можно сказать, что остальные образцы в ИС – флористические и экологические) вскрыл проблему «биохвоста» – ранее небольшие «биохвосты» встречались лишь в образцах печеночников и мхов, но они уместились в стандартный комментарий к виду. Дерево биоданных для вида рыб оказалось не только в десятки полей, но и весьма ветвистым и неоднородным по содержанию. Эти данные могут включать морфологические, размерно-весовые, физиологические, возрастные характеристики, состав питания, состояния внутренних органов, содержание химических элементов в различных органах и тканях и др. Появление большого количества биоданных заставило использовать для видов рыб не «Базовый вид», а новую таблицу «Виды рыб» (наследующую от «Базовый вид»). В связи с тем, что «Виды рыб» содержат массу полей, специфическую для данной биогруппы, для других организмов эту видовую таблицу использовать нецелесообразно.

Поиски решения (или обхода) задачи динамического «биохвоста» позволили сделать следующие выводы:

– «биохвост» должен реализовываться именно через прикрепление к виду даже в «одновидовом» образце рыб – нельзя положить «биохвост» в сам образец, то есть нельзя «закрыть глаза» на потенциальную множественность видов образца (например, появление в образце неотделимого физически паразита). Принятая нами реализация логически непротиворечива и не повлечет за собой неожиданных проблем в будущем;

– вопрос «биохвоста» не решается использованием формата DarwinCore или подобных подходов. Даже при искусственном разделении образца на «одновидовые образцы», динамичность «биохвоста» не позволяет разумно его реализовать внутри строки DarwinCore – эта срока становиться потенциально бесконечной и неудобной для разных групп исследователей – специфические поля каждой биогруппы, различные еще и для каждой группы исследователей, будут все добавляться и добавляться, в результате чего «биохвост» вырастет до неразумных размеров.

На данный момент смена биогруппы «на лету» в списке видов внутри одного образца не реализована, но запланирована как важнейшая перспективная задача, решение которой сделает систему L. «всеядной» даже на уровне образца.

2. Ярко-выраженная биологическая неполнота физического образца.

В случае с образцом рыб (и, вероятно, образцами других животных) данные часто ссылаются на несуществующие объекты: органы рыбы, которые давно утилизированы – хранится только чешуя или плавник и т.п.

Таким образом, образец должен быть виртуальным контейнером, реалистично и при этом, лаконично отражающий состав и структуру физического образца.

Если посмотреть внимательнее на образцы растений, особенно криптогамных, неполнота образца так же характерна для них: мы храним небольшой кусок лишайника длиной 5 см, но в «образце» (в ИС) указан его размер в 30 см. То есть налицо такая же ситуация, как с животными, но выраженная меньше – образец в ИС здесь так же является виртуальным контейнером физической сущности, которой на самом деле нет, как целого объекта (все остальные 25 см лишайника остались в природе).

Технически, неполнота не является проблемой, но именно в процессе анализа образца рыб нам удалось выявить эту теоретическую проблему, которую мы не замечали ранее, что важно для понимания границ образца в процессе проектирования.

3. Направленность зоологических исследований на обработку материала в полевых условиях.

Изучение растений происходит главным образом по гербарным образцам, которые могли пролежать в гербариях десятки лет. Почти все показатели зоологического образца снимаются в природе. При этом, зачастую, регистрируются индивидуальные параметры не по единой для всех образцов схеме, а определяются текущими задачами (например, массовый промер длин рыб) или различными источники получения образцов. Это не только приводит к неполноте и гетерогенности данных хранимого образца, как указывалось выше, но и задает повышенные требования к ошибкоустойчивости и надежности ИС. Ошибкоустойчивость обеспечивается проверкой полей на типы данных (нельзя ввести буквы в числовое поле, например) и невозможность ввода новых значений в списки выбора (например, нельзя «придумать» новый вид рыбы – его можно только выбрать из имеющихся). Надежность хранения данных обеспечивается регулярными резервными копированиями и самой клиент-серверной архитектурой ИС (данные могут быть потеряны только в случае какогото глобального катаклизма).

С учетом вышеизложенных моментов, мы построили из имеющихся элементов L. (без внесения изменений в код) образец рыб, который отвечает следующим требованиям (помимо уже указанных надежности и ошибкоустойчивости):

 – разделение прав на чтение, внесение и изменение (возможно ограничение на чтение, внесение данных по образцам INEP разрешено только группе ихитиологов INEP, возможно изменение только «своих» образцов обычными пользователями и правка всех образцов модератором группы);

– возможность экспорта данных в формате csv;

- возможность печати этикеток для физических образцов;

- есть история изменений;

- возможность массовой правки (модератором) образцов;

– прикрепление изображений и других файлов, как к образцу, так и к видам в образце;

 возможность связывания с другими образцами, в том числе из других групп и другими (внешними) источниками данных;

– включение видов и образцов в общие списки и карты распространения всех групп организмов, содержащихся в L.

Образец рыб содержит около 200 полей, по этой причине его схема не приводится здесь – все они собраны в связанные таблицы:

1. Main page. География и экология, идентификаторы хранимого образца.

2. Species. Содержит вид рыбы с датой и именем детерминатора. К виду внутри образца прикреплены следующие таблицы:

2.1. General characteristics. Основные морфологические показатели.

2.2. Food. Данные о питании (видовой состав и количественные характеристики).

2.3. Morphology. Все данные о морфологии.

2.4. Pathologies. Данные о патологиях.

2.5. Chemistry. Данные о содержании различных металлов в органах и тканях.

Более подробно с образцом рыбы можно познакомиться на странице системы L.

Помимо внесения данных по хранимым образцам рыб, ихтиологи могут пользоваться другими возможностями ИС: внесение данных из литературных источников, наблюдений, данных из сторонних ИС; поиск и анализ открытых данных других исследовательских групп; формирование проектов типа «рыбы региона...». Так же использование L. для организации своих данных позволяет исследователям ссылаться на свободно-доступные первичные данные из публикаций.

Результаты тестирования показывают, что ИС L. может быть использована для организации данных по образцам рыб, а также по любой другой биогруппе. Использование ИС L. обеспечивает высокую степень интеграции данных о рыбах и связанных с ними организмов и позволяет организовывать все необходимые данные по своей группе (без ограничений на географию или источники) внутри одного инструмента – ИС L. Выход из тестового режима, поглощение существующей базы данных и переход группы ихтиологов INEP на использование L. планируется на осень 2020 года.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0045 и частично поддержана из средств гранта РФФИ 18-05-60125 Арктика.

О возможной связи морфологии гальки в районе губы Завалишина с упруго-анизотропными свойствами слагающих её пород (экспериментальные данные)

Мирошникова Я.А., Ковалевский М.В., Тришина О.М., Нерадовский Ю.Н.

Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, mirosnikova@geoksc.apatity.ru; koval@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Впервые изучены петрофизические свойства яйцевидной гальки белокаменных пляжей Кольского полуострова. Яйцевидная галька составляет около 30 % валунно-галечного материала, который представлен обломками древних пород Балтийского щита. Проведена оценка упруго-анизотропных свойств плагиогранитов и кварцевых диоритов, слагающих гальку, с использованием акустополяризационного метода: определена их плотность и средние показатели продольных и поперечных волн. Для определения ориентировки компонентов напряжений были рассчитаны модули Юнга. Полученные результаты показали, что подобные условия сформированных напряжений соответствуют образованию яйцевидной формы гальки.

Ключевые слова: яйцевидная галька, упруго-анизотропные свойства, каменные пляжи, Кольский полуостров.

On the possible connection of the pebble morphology in the Zavalishin Bay area with the elastic-anisotropic properties of rocks composing it (experimental data)

Miroshnikova Ya.A., Kovalevsky M.V., Trishina O.M., Neradovsky Yu.N.

Geological Institute, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, mirosnikova@geoksc.apatity.ru; koval@geoksc.apatity.ru

Abstract. Petrophysical properties of egg-shaped pebbles of the Kola Peninsula white-stone beaches were studied for the first time. Egg-shaped pebbles make up ca. 30 % of the boulder-pebble material, which is represented by fragments of ancient rocks of the Baltic Shield. The elastic-anisotropic properties of plagiogranites and quartz diorites composing pebbles were evaluated using the acoustopolarization method, i.e., their density and average values of longitudinal and transverse waves were determined. The Young's moduli were calculated to determine the orientation of stress components. The obtained results indicated that such conditions of formed stresses correspond to the formation of egg-shaped pebbles.

Key words: egg-shaped pebbles, elastic-anisotropic properties, stone beaches, Kola Peninsula.

Введение

На северном побережье Кольского полуострова, омываемом Баренцевым морем, наблюдаются белокаменные пляжи с уникальной яйцевидной галькой. Особенно они распространены на участке от острова Малый Олений до острова Малый Зеленецкий, где на расстоянии 40 км насчитывается порядка 70 каменных пляжей (Нерадовский и др., 2019; Miroshnikova, Neradovsky, 2019).

Благодаря взаимодействию пород Балтийского щита и прибрежных волн, на берегу Баренцева моря довольно распространены неглубокие каньоны и редкие бухты вдоль рек. Каньоны представляют собой корытообразные углубления в береговой части моря, борта и ложе которых сложены красными породами, вероятно, калиевыми гранитами и эндербитами. Валунно-галечный материал, образующий каменные пляжи, скапливается в ложе каньонов и состоит из обломков пород в основном светлого цвета, вероятно, плагиогранитов, гнейсогранитов, тоналитов и диоритплагиогранитов. Более подробно строение пляжей рассмотрено в статье (Нерадовский и др., 2019). Среди гальки с высокой окатанностью выделяются особые образования яйцевидной формы. На некоторых пляжах они составляют около 30 % валунно-галечного материала. Размеры такой гальки варьируют от 5 см до 1 м, при этом форма остается близка к идеальной геометрии яйца (соотношение длинной и короткой оси 5:4 и 9:5 (Miroshnikova, Neradovsky, 2019)). С чем связана яйцевидная морфология гальки до сих пор неясно.
В данной статье приведены первые экспериментальные исследования упруго-анизотропных свойств пород, слагающих яйцевидные образования на побережье Баренцева моря, с целью установить наличие или отсутствие взаимосвязи этих свойств с морфологией гальки. Для этого на пляже № 45, расположенном в пределах губы Завалишина, были отобраны образцы гальки: Н-1 и Н-2.

Описание методики

Для определения связи морфологии гальки с упруго-анизотропными свойствами слагающих пород из образцов H-1 и H-2 были изготовлены 10 образцов пород в форме куба с ребром размером 2.1-2.6 см. Минеральный состав пород приведен в таблице 1. Плотность пород определяли методом Архимеда. Скорости распространения продольных и поперечных волн определяли с использованием акустополяризационного метода. Наиболее подробно методика проведения определений описана в работах (Горбацевич, 1995; Головатая и др., 2004; Ковалевский, 2007, 2018).

Таблица 1. Минеральный состав и структуры пород гальки района губы Завалишина.

Table 1.	. Mineral	composition	and textur	es of pebble	s in the	Zavalishin	Bay area.
		1		1			2

Номера образцов	Минеральный состав, %	Структура и текстура пород	Название породы
H-1	Pl-48-52, Cpx-8, Mc-1-2, Qz- 15, Bt-18, Hbl-2-3, Czo-1-2, Ap<1, рудн. мин2-3	Мелко-среднезернистая, массивная, гипидиоморфнозернистая	Кварцевый диорит
Н-2	Pl-38-44, Mc-15, Qz-30, Bt- 5, Ms-2-3, Hbl-1-2, Ep-1-2, Ap<1, Ttn<1, рудн. мин1-2	Крупно-среднезернистая, масссив- ная, бластогипидиоморфнозернистая	Плагиогранит

Акустополяриграммы образцов и петрофизические свойства образцов приведены на рисунке 1 и в таблице 2, соответственно. В таблице 2 представлены плотность, квазиматрица скорости V_{ij} , показатели анизотропии A_p и B_s . Результаты измерений величин скоростей распространения продольных (V_p) и поперечных (V_s) волн по всем граням кубического образца приведены в виде квазиматрицы (табл. 2, (Горбацевич, 1995)):

$$V_{ij} = V_{ij} = V_{21} V_{22} V_{23}, ,$$

$$V_{31} V_{32} V_{33}$$
(1)

где V_{11} , V_{22} , V_{33} – скорости распространения продольных колебаний, измеренные в направлениях 1-1', 2-2', 3-3'. V_{12} , V_{13} – скорости распространения поперечных колебаний, измеренные в направлении 1-1' при ориентировке векторов поляризации (ОВП) в направлении 2-2', 3-3'; V_{21} , V_{23} – скорости распространения поперечных колебаний, измеренные в направлении 2-2' при ориентировке векторов поляризации (ОВП) в направлении 2-2' при ориентировке вектора поляризации излучателя поперечных колебаний (ОВП) в направлении 1-1', 3-3'; V_{31} , V_{32} – скорости распространения поперечных колебаний, измеренные в направлении 1-1', 3-3'; V_{31} , V_{32} – скорости распространения поперечных колебаний, измеренные в направлении 3-3' при ОВП в направлении 1-1', 2-2' соответственно.

Показатели анизотропии вычисляли по формулам:

$$A_{p} = \frac{1}{V_{cp}} \cdot \sqrt{(V_{11} - V_{cp})^{2} + (V_{22} - V_{cp})^{2} + (V_{33} - V_{cp})^{2}}, \qquad (2)$$

где $V_{cp} = (V_{11} + V_{22} + V_{33})/3$ – величина средней скорости распространения продольных колебаний в анизотропном образце.

Номера образцов	Наименование породы	Матрица скорости V_{ij} , км/с	ρ _R , г/с ^м 3	$V_{ m PR,}$ км/с	<i>V</i> _{SR,} км/с	A _P	B _s
H1-1	кварцевый диорит	5.28 3.21 3.35 3.27 5.39 3.20 3.57 2.98 4.93	2.54	5.20	3.26	0.06	0.19
H1-2	кварцевый диорит	5.20 3.11 3.13 3.06 5.24 3.21 3.10 3.12 5.11	2.73	5.18	3.12	0.02	0.05
H1-3	кварцевый диорит	5.60 3.26 3.18 3.11 5.18 3.14 3.19 3.20 5.14	2.70	5.31	3.18	0.07	0.03
H1-4	кварцевый диорит	5.29 2.95 2.97 3.14 5.26 3.12 3.06 3.21 4.97	2.70	5.17	3.08	0.05	0.05
H1-5	кварцевый диорит	5.58 3.12 3.24 3.03 5.13 3.02 3.20 3.08 5.15	2.56	5.28	3.11	0.07	0.05
H2-1	плагиогранит	5.27 3.16 3.09 3.52 5.34 3.26 3.00 3.30 5.35	2.63	5.32	3.22	0.01	0.12
H2-2	плагиогранит	5.41 3.34 3.31 3.34 5.18 3.30 3.18 3.24 5.20	2.70	5.26	3.29	0.03	0.02
H2-3	плагиогранит	5.28 3.19 3.19 3.16 5.07 3.14 3.09 3.20 5.03	2.70	5.13	3.16	0.04	0.04
H2-4	плагиогранит	5.44 3.17 3.13 3.09 5.13 3.07 3.08 3.13 5.20	2.78	5.26	3.11	0.04	0.03
H2-5	плагиогранит	5.33 3.18 3.15 3.36 5.10 3.10 3.17 3.25 5.29	2.72	5.24	3.20	0.03	0.08
СРЕДНЕЕ			2.68±0.08	5.24±0.06	3.18±0.07		

Таблица 2. Петрофизические с	свойства гальки	района губы	Завалишина	
(эксперим	ментальные дан	ные).		
Table 2. Petrophysical properties of peb	bles in the Zaval	ishin Bay area	(experimental	data).

Для оценки степени анизотропии образца по скорости поперечных колебаний рассчитывали обобщенный показатель анизотропии *B_s*. Величину *B_s* вычисляли по формулам (Горбацевич, 1995):

$$B_s = \sqrt{B_1^2 + B_2^2 + B_3^2} , \qquad (3)$$

где
$$B_1 = \frac{2 \cdot (V_{12} - V_{13})}{(V_{12} + V_{13})}$$
; $B_2 = \frac{2 \cdot (V_{21} - V_{23})}{(V_{21} + V_{23})}$; $B_3 = \frac{2 \cdot (V_{31} - V_{32})}{(V_{31} + V_{32})}$ - коэффициенты двулучепреломления

поперечных волн, определенных соответственно для направлений 1-1', 2-2', 3-3'. В таблице 2 также даны средние величины скорости продольной волны для образца, рассчитанные как $V_{\rm PR} = (V_{11} + V_{22} + V_{33})/3$. Средние величины скорости поперечной волны определены как $V_{\rm SR} = (V_{12} + V_{13} + V_{21} + V_{23} + V_{31} + V_{32})/6$.

Обсуждение результатов

Анализ результатов определений скорости распространения продольных и поперечных волн, представленных в таблице 2, показывает, что каждая из скоростных характеристик пород содержит определенную (детерминированную) и некоторую случайную (флуктуационную) составляющие. Среднее значение плотности пород составляет 2.68 ± 0.08 г/см³. Средние показатели скорости продольных волн ($V_{\rm PR}$) – 5.24 ± 0.06 км/с, поперечных ($V_{\rm SR}$) – 3.18 ± 0.07 км/с. Анализ коэффициен-



Рис. 1. Акустополяриграммы некоторых образцов гальки: a) – H1-1; b) – H1-2; c) – H2-1; d) – H2-2. Поляризация излучателя и приемника упругих волн: синие (сплошные) линии – векторы параллельны; красные (пунктир) – векторы скрещены.

Fig. 1. Acoustopolarigrams of some pebble samples: a) - H1-1; b) - H1-2; c) - H2-1; d) - H2-2. Polarization of the emitter and receiver of elastic waves: blue (solid) lines - parallel vectors; red (dotted) - crossed vectors.

тов упругости не показывает существенных значений, что позволяет сделать вывод о том, что изученные породы сложены достаточно однородно и механические напряжения в них по разным направлениям сохраняются.

Анализ акустополяриграмм (рис. 1) совместно с анализом скоростных соотношений (Ковалевский, 2018) позволяет отнести все образцы к орторомбическому типу упругой симметрии. Как известно, данный тип симметрии состоит из системы двух взаимноперпендикулярных плоскостей симметрии. В плоскости более сильной анизотропии наблюдаются максимальные значения $V_{\rm PR}$, $V_{\rm SR}$, более слабой – минимальные. При этом если полиминеральная порода формируется в поле напряжений сжатия, то согласно работам (Беликов и др., 1970; Кожевников, 1982; Robin, 1979) максимальной ориентировке силы сжатия отвечают минимальные значения скорости $V_{\rm PR}$ или константы упругости *С*. Для определения ориентировки компонентов палеонапряжений были рассчитаны модули Юнга (*E*) отдельно для каждой породы (табл. 3) по направлениям 1-1 ', 2-2', 3-3'.

Из таблицы 3 видно, что поле палеонапряжений в породах сформировалось одинаково по двум направлениям и в одном направлении определились большие значения. Эпюра таких напря-

жений вписывается в эллипсовидную фигуру. Подобные условия действовавших на породы палеонапряжений способствовали формированию гальки яйцеподобной формы.

> Таблица 3. Значения модулей Юнга для гальки района губы Завалишина. Table 3. Values of the Young's moduli for pebbles of the Zavalishin Bay.

Образен	Модуль Юнга (E) (*10^4), г/(см*сек^2)				
1,	1-1'	2-2'	3-3'		
H-1	6.28	6.29	6.45		
H-2	6.58	6.74	6.60		

Заключение

Исследования петрофизических свойств гальки в районе губы Завалишина показали, что:

– галька сложена массивными плагиогранитами и кварцевыми диоритами Мурманского домена, причём эти породы достаточно однородны, и следы действовавших в них по разным направлениям палеонапряжений сохраняются. Среднее значение плотности пород составляет 2.68 ± 0.08 г/см³, средние показатели скорости продольных волн ($V_{\rm PR}$) – 5.24 ± 0.06 км/с, поперечных ($V_{\rm SR}$) – 3.18 ± 0.07 км/с;

– упругая анизотропия всех образцов относится к орторомбическому типу;

– поля палеонапряжений в образцах формировались одинаково, но в одном направлении определяются большие значения. Это обусловило формирование галек яйцеподобной формы.

Таким образом, изучение петрофизических свойств яйцевидной гальки Баренцева моря показало наличие связи упруго-анизотропных свойств слагающего вещества с морфологией. Это позволяет полагать, что галечник образован из массива горных пород, первоначально находящегося под действием неравносторонних палеосил.

Литература

- 1. Беликов Б.П., Александров К.С. Рыжова Т.В. Упругие свойства породообразующих минералов и горных пород. М. Изд-во: Наука. 1970. 276 с.
- Головатая О.С., Горбацевич Ф.Ф., Ковалевский М.В. Акустополяризационный метод исследования упругих свойств горных пород и минералов (на примере кварца) // КВАРЦ. КРЕМЕНЗЕМ: Материалы международного семинара. – Сыктывкар. Изд-во: Геопринт. 2004. С. 244–246.
- 3. Горбацевич Ф.Ф. Акустополярископия горных пород. Апатиты. Изд-во: Кольского научного центра РАН. 1995. 203 с.
- Ковалевский М.В. К вопросу о разработке методики определения скоростных соотношений упругих волн в задачах акустополярископии // Материалы XVIII молодежной науч. конф. «Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии». СПб. Изд-во: ЛЕМА. 2007. С. 183–185.
- 5. Ковалевский М.В., Горбацевич Ф.Ф. Методика определения скоростных соотношений упругих волн в задачах изучения петрофизических свойств метаморфизованных пород методом акустополярископии // Математические исследования в естественных науках. Труды XV Всероссийской (с международным участием) научной школы. Апатиты. Изд-во: К&М. 2018. С. 102–106. DOI: 10.31241/MIEN.2018.15.14.
- 6. Кожевников В.Н. Условия формирования структурно-метаморфических парагенезисов в докембрийских комплексах. Л. Изд-во: Наука. 1982. 184 с.
- 7. Нерадовский Ю.Н., Мирошникова Я.А., Компанченко А.А. О каменных пляжах Мурманского побережья Баренцева моря // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 663–667. DOI: 10.31241/FNS.2019.16.136.
- Miroshnikova Ya.A., Neradovsky Yu.N. Pebble beaches of the Murmansk coast unique formations of the Kola Peninsula // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. V. 302 (1): 012046. 2019. P. 1–6. DOI:10.1088/1755-1315/302/1/012046.
- 9. Robin P.-Y.F. Theory of metamorphic segregation and related processes // Geohim. and Cosmochim. acta. V. 43. No 10. 1979. P. 1587–1600. DOI: 10.1016/0016-7037(79)90179-0.

Золото-ильменитовые россыпи интрузий ультрабазитов Сихотэ-Алиня: минералогия, геохимия и происхождение

Молчанов В.П.¹, Молчанова Н.Н.²

¹ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, vpmol@mail.ru ² ООО «Гидрометаллург», Владивосток, 631135@mail.ru

Аннотация. Определены основные черты минералогии и геохимии, а также рудный потенциал титаноносных россыпей, пространственно и генетически связанных с Ариадненской интрузией ультрабазитов (Приморье). Изучен состав ильменита, золота и платины, выявлен комплекс попутных стратегических металлов. Полученные данные позволили сделать вывод об участии в россыпеобразовании полигенных и полихронных коренных источников. В качестве поставщика ильменита, платины, медистого и ртутистого золота выступали базит-ультрабазиты. Другим источником питания россыпей, повидимому, послужили кварцево-жильные образования с золото-сурьмянной минерализацией. Углубленные минералого-геохимические исследования ильменитовых россыпей базит-ультрабазитов Сихотэ-Алиня позволят расширить перспективы сырьевой базыюга Дальнего Востока.

Ключевые слова: ильменит, платина, серебристое, медистое и ртутистое золото, титаносные россыпи, ультрабазиты, Ариадненский массив, Приморье.

Gold-ilmenite placers of intrusions of ultrabasites of Sikhote-Alin: mineralogy, geochemistry and origin

Molchanov V.P.¹, Molchanova N.N.²

¹ Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, vpmol@mail.ru ² Limited Liability Company «Hydrometallurg», Vladivostok, Russia, 631135@mail.ru

Abstract. The main features of mineralogy and geochemistry, as well as the ore potential of titanium-bearing placers, spatially and genetically associated with the Ariadne intrusion of ultrabasites (Primorye), are determined. The composition of ilmenite, gold and platinum was studied, a complex of associated strategic metals was revealed. The data obtained allowed us to make a conclusion about the participation of polygenic and polychronous indigenous sources in placer formation. The mafic ultramafites were a supplier of ilmenite, platinum, copper and mercury gold. Another power source of the placers, apparently, was the quartz-vein formation with gold mineralization surmandal. The experience of extracting strategic mineral raw materials from a variety of minerals requires careful study in relation to the conditions of the Far Eastern region.

Key words: ilmenite, platinum, copper gold, mercury gold, titanium-bearing placer, ultrabasites, Ariadnensky massif, Primorsky Region.

Введение

Приморье относится к числу наиболее старых районов золотодобычи России (Анерт, 1928). Благородные металлы здесь добывали задолго до прихода первых русских поселенцев. Интенсивная эксплуатация россыпных месторождений золота на протяжении многих лет привела к истощению их геологических запасов, что не могло не отразиться на резком снижении объемов добычи благородных металлов (БМ). Вместе с тем, есть весомые основания полагать, что минеральносырьевой потенциал региона далеко не исчерпан. Нужны новые подходы к прогнозу, поискам и освоению источников стратегических минеральных ресурсов. Одними из таких альтернативных источников являются комплексные проявления экзогенной минерализации, в которых стратегические металлы являются попутными компонентами. Издавна к стратегическим металлам относят твердые виды полезных ископаемых, существенные для национальной безопасности. Так, золото обеспечивает финансовую безопасность государства. В последние годы другие металлы приобрели критическую важность для многих промышленных отраслей. Перейдя из категории экзотических металлов в стратегические ресурсы, они оказались крайне востребованными технологиями будущего: редкоземельные элементы для производства мобильных телефонов, компьютеров, а титан – для применения в медицине и авиастроении и т.д. В конце прошлого века в рубежной литературе появились понятия «критические металлы» и «критическое минеральное сырье», прочно утвердившееся настоящее в экономике ведущих промышленно-развитых стран. Они включают твердые полезные ископаемые, практически незаменимые для развития наукоемких технологий, но крайне рискованные в своем получении потребителем. Многие из этих критических металлов (титан, металлы платиновой группы, редкоземельные элементы, ниобий, тантал, гафний, ванадий, кобальт, сурьма) присутствуют в рудах и россыпях базитов и гипербазитов Приморья, указывая на необходимость проведение геолого-разведочных работ. Примером тому может послужить Ариадненская интрузия ультрабазитов и сопровождающий ее довольно широкий спектр рудо-россыпепроявлений полезных компонентов. Изучение типоморфных свойств основных и попутных россыпеобразующих минералов, в первую очередь ильменита, самородных золота и платины, позволит не только идентифицировать источники питания россыпей и локализовать участки их максимального распространения, но и оценить возможности извлечения этих полезных компонентов.

Методы исследований

Минералогические исследования осуществлялись с применением электронно-зондового микроанализатора JeolSuperprobe JXA 8100 с системой INCA Energy 350 OxfordInstruments и электронного сканирующего микроскопа EVO-500XVP с системой INCA Energy 350 OxfordInstruments.

Анализ микроэлементного состава проб был выполнен на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7500c (AgilentTechnologies, Япония), оборудованном распылителем Бабингтона, охлаждаемой распылительной камерой Скотта и заземленной горелкой Фассела. Использовались никелевые конусы самплера и скиммера. Определение петрогенных элементов проводилось на атомно-эмиссионном с индуктивно связанной плазмой спектрометре iCAP 6500 Duo (ИСП-АЭС) (ThermoScientific, США).

Технологические исследования были выполнены по традиционной для обогащения ильменитсодержащих песков схеме с предварительным гравитационным обогащением и последующей электромагнитной сепарацией. При этом использовались серийные концентрационные столы и электромагнитные сепараторы мокрого типа.

Объект исследований

Ариадненский массив базит-ультрабазитов, расположенный в среднем течении р. Малиновка (площадь водосбора р. Уссури, притока р. Амур), относится к группе дифференцированных интрузий Ариадненского металлогенического пояса, приуроченных к Самаркинскому террейну юрской аккреционной призмы. В геологическом строении Ариадненского рудно-россыпного узла, совпадающего с контурами одноименного массива, принимают участие верхнеюрские турбидиты и олистостромы аккреционной призмы с включениями позднепалеозойских и нижнемезозойских океанических кремней, сланцев, известняков и базальтов, которые прорваны Ариадненской интрузией базит-ультрабазитов раннемелового возраста. Ее южная часть сложена перидотитами и оливиновыми пироксенитами, к северу преобладают ильменитовые и роговообманковые габбро, переходящие в диориты, монцодиориты и сиениты. Вышеперечисленные стратифицированные и магматические образования, в свою очередь, прорваны поздними гранитоидами, дайками основного и кислого состава позднемелового возраста (Геодинамика..., 2006).

С габброидами связано Ариадненское проявление ильменитовой минерализации. Рудные тела представляют собой залежи сложной морфологии северо-восточного простирания протяженностью до 2200 м при ширине до 400 м, и прослеженные по падению до 400 м. Среднее содержание TiO₂ в них составляет 6.16 %, V₂O₅ – 0.086 %, Fe₂O₃ – 13.28 %, Sc – 0.0045 %. С глубиной в руде отмечается увеличение концентрации Си и Ni, достигающих, соответственно, 0.1 и 0.3 %.В верховьях р. Падь Тодохова широко развита сеть северо-восточных разрывных нарушений, контролирующих положение кварцевых жил с золото-сурьмяной минерализацией Тодоховского рудопроявле-

ния. Большей частью они приурочены к экзоконтакту ультрабазитов с песчаниками и алевролитами. По простиранию они, по данным В.М. Лосива (1990 г.) прослежены до 4000 м, по падению – до 400 м. Главный рудный минерал – антимонит, реже встречаются арсенопирит, пирит, марказит. Содержания основных полезных компонентов варьируют в следующих пределах: Sb – 0.18-23.4 мас. %, (среднее – 2.2 мас. %), Ag – 500-1820 г/т; Au – 0.14-0.74 г/т (среднее – 0.3 г/т).

Ариадненские базит-ультрабазиты продуцируют ряд крупных титаноносных россыпей. Так, судя по материалам Андросова Д.В. и Слободян Е.А. (2017 г.), протяженность россыпей р. Тодохова и ее правого притока руч. Потапова россыпей составляет соответственно 4.8 км и 1.2 км при ширине до 520 м и 280 м, средней мощности продуктивного пласта 7.4 м и содержанием ильменита до 375.5 кг/м³.

Результаты исследований и их обсуждение

Для решения поставленных задач потребовалось выполнить комплекс минералогических и технологических исследований. В пределах изученных россыпей было отобрано пять крупнообъемных проб (р. Падь Тодохова – 3, кл. Потапова – 2) весом до 500 кг, которые и послужили предметами исследований. В процессе технологических исследований исходные пески прошли стадию предварительного концентрационного обогащения с последующей электромагнитной сепарацией. Полученный гравитационный концентрат характеризуется высоким выходом магнитной фракции (93-95 % общей массы) и низким – немагнитной (5-7 %). Основу первой из них составляет ильменит, в небольших количествах фиксируется титаномагнетит. Отличительной чертой материала магнитной фракции является высокий уровень присутствия (до 800 г/т) таких высокотехнологичных металлов, как V, Nb, Nd, Co, Cu. Немагнитная фракция, в сущности, представляет собой смесь анортита, кварца, роговой обманки, сфена и циркона. В незначительных количествах присутствуют монацит, рутил и апатит. Из рудных минералов преобладают сульфиды (единичные зерна пирита, арсенопирита, антимонита и галенита) и самородные металлы (золото, платина, цинк и никель). Составные компоненты фракции можно подразделить на две группы. Первая из них включает дефицитные для промышленности металлы Hf, Ce, Y (до 900 г/т). Во вторую входят Au и Pt, концентрации которых варьируют в пределах 0.5-3.0 г/т.

Особый интерес вызывают первые находки самородных платины и золота в россыпях узла. Для платиновых минералов характерно преобладание твердых растворов Fe-Pt, которые можно отнести, используя известную номенклатуру (Harris, Cabri, 1991) к изоферроплатине. Железистая платина обычно встречается в виде комковатых зерен неправильной или овальной, уплощенной формы, в поперечнике не превышающих 0.1 мм.

Все золотины, выделенные из немагнитной фракции, по особенностям химизма можно разделить на три группы: серебристую, ртутистую и медистую.

Серебристое золото. В первую, наиболее распространенную группу (до 70 % всех изученных образцов) входят низко- и высокопробные, в понимании Н.В. Петровской (1973), разновидности золото-серебрянных соединений. Макроскопически низкопробные фазы – мелкие (менее 0.1 мм) пластинчатые, иногда комковидные частицы желтого цвета. Поверхность золотин – мелкоямчатая, окатанность – средняя, иногда хорошая. Они характеризуются сравнительно узким диапазоном колебаний пробы от 670 до 740 ‰. На периферии зерен довольно часто наблюдаются гипергенные высокопробные оболочки толщиной 30-50 мкм, где концентрации Ag (1.6-1.8 мас. %) значительно понижены по сравнению с центральной частью. Переход от матрицы к кайме резкий и хорошо прослеживается. Появление этих оболочек, по-видимому, связано с выносом примесей из золота в зоне гипергенеза. В отдельных зернах металла наблюдаются мелкие вростки арсенопирита. Химический состав этого минерала (Fe – 32.3, As – 42.6, S – 19.6 мас. %) отличается избытком серы и дефицитом мышьяка по отношению к стехиометрии.

Другая разновидность золото-серебряных соединений характеризуется высокими значениями пробы (до 970-999 ‰). Спорадически в этих золотинах обнаруживается дискретные микроскопические обособления самородного серебра. Их появление, скорее всего, связано с гипергенными преобразованиями низкопробного золота. Высвободившееся при этом серебро отлагалось в виде самостоятельной минеральной фазы.

Широкое развитие в рыхлых отложениях Ариадненского массива золото-серебряных фаз, возможно, является подтверждением участия в россыпеобразовании кварцево-жильных образований Тодоховского проявления золото-сурьмяной минерализации, генетически связанного с поздним гранитоидным магматизмом. Самородное золото подобных образований, по данным Э.М. Спиридонова и П.А. Плетнева (2002), наиболее серебристое в ряду плутоногенных гидротермальных месторождений.

Ртупистое золото. Представлено низкопробными ртутьсодержащими фазами (Au or 53.72 до 55.37 мас. %, Ag or 39.1 до 41.45 мас. %, Hg or 3.47 до 4.31 мас. %). Они характеризуются невысокой гипергенной устойчивостью. Своеобразие вторичных преобразований выразилось в образовании высокопробной пористой диффузионной зоны шириной до 100 мкм, в которой практически полностью отсутствует Hg. Схожие изменения претерпевало гипогенное ртутистое золото в процессе формирования многих россыпей Урала (Мурзин и др., 1987). Отличительными чертами такого золота являются пониженные значения пробы, монолитное (плотное) внутреннее строение, прямая корреляция концентраций Ag и Hg. Подобными характеристиками обладают изученные ртутистые фазы. Это позволяет сделать вывод о синхронной кристаллизации ртути и золота, а не о техногенном «заражении» шлихового золота в процессе эксплуатации россыпей. Таким образом, изложенные данные позволяют уверенно относить изученное ртутистое золото к природным твердым растворам системы Au-Ag-Hg.

Медистое золото. Эта группа состоит из тонких (менее 0.1 мм), относительно изометричных выделений золота ярко-желтого цвета с красноватым оттенком. Типоморфной примесью этих золотин средней пробы (850-900‰) можно считать Си (0.1-3.2 ат. %). В процессе микрозондовых исследований установлен неравномерный характер распределения этого элемента. Размер гомогенных участков редко превышает первые десятки микронов.

Ртутистый и медистый состав самородного золота россыпей, указывает на «ультрабазитовый» тип коренного источника. Так, находки самородного золота с высокими концентрациями Си и Нд неоднократно отмечались в рудо-россыпепроявлениях, тяготеющих к базит-гипербазитам Урала (Сазонов и др., 2002), Приамурья (Молчанов и др., 2001). В пользу этой точки зрения, в нашем случае, свидетельствует близость макросоставов шлихового золота «ультрамафитового» профиля и его аналогов из ультраосновных пород. Факт сохранения геохимических характеристик россыпных золотин первично-магматического генезиса имеет принципиальное значение, поскольку может использоваться при металлогенических построениях, а также оценке перспектив ресурсного потенциала территорий не только юга Дальнего Востока но и других регионов.

В то же время, нельзя до конца исключать гипотетической возможности обогащения самородного золота за счет мафит-ультрамафитов, послужившими боковыми породами для флюидов, формировавших золото-сурьмяную минерализацию. Это взаимодействие могло сопровождаться выносом Au, Cu, Hg из ультраосновных пород, отличавшихся их повышенной концентрацией по сравнению с эдуктом, и с последующем поступлением этих элементов в гидротермальную систему.

Интерпретация полученных материалов приводит к выводу о том, что процесс формирования коренных источников россыпей Ариадненского узла охватывает длительный период времени. Его можно разделить на два этапа. На первом этапе, предположительно (J₂ -K₁), формировались собственно магматогенные ильменитовая и благороднометальная минерализации, связанные со становлением дифференцированного массива гипербазитов. Последующая магматическая активизация на втором этапе (K₂) привела к появлению золото-сурьмяных руд, ассоциирующих с поздними гранитоидными интрузиями. Разрушение вышеупомянутых магматических и рудных образований привело к поступлению в россыпи ильменита и минералов благородных металлов.

Заключение

Результаты проведенных исследований дают основания полагать, что ариадненские базитультрабазиты активно участвовали в формировании россыпей, поставляя в них ильменит, медистое и ртутистое золото, минералы металлов платиновой группы. Находки золотин с включениями арсенопирита отражают факт участия в россыпеобразованиии других коренных источников. Выявленные индикаторные свойства шлихового золота позволяют не только уточнить особенности его генезиса, но и идентифицировать источники питания россыпей и локализовать участки их максимального распространения.

Применение современных технологий обогащения россыпей (Молчанов, 2008) позволит извлечь из них не только титан, золото, платину, но и весь спектр сопутствующих высокотехнологичных металлов (гафний, ниобий, иттрий, тантал, ванадий, неодим, кобальт и т.д.), с соблюдением ресурсосберегающих принципов и без нанесения существенного урона экологической обстановке. Представляется, что комплексное использование титаноносных руд и россыпей, связанных с базитультрабазитами, в значительной мере поможет удовлетворить потребности страны по целому ряду стратегических видов минерального сырья.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-05-00525.

Литература

- 1. Анерт Э.Э. Богатство недр Дальнего Востока. Хабаровск. Изд-во: Книжное дело. 1928. 923 с.
- 2. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России (под ред. А.И. Ханчука). Кн. 1. Владивосток. Изд-во: Дальнаука. 2006. 572 с.
- 3. Молчанов В.П. Возможности ресурсосберегающей технологии извлечения полезных компонентов из техногенных и прибрежно-морских россыпей юга Дальнего Востока России // Экология и промышленность России. 2008. № 5. С. 41–45.
- 4. Молчанов В.П., Зимин С.С., Гвоздев В.И. Роль апогипербазитов в формировании платиноидно-золотых россыпей Гарьского узла (Среднее Приамурье) // Рудные месторождения континентальных окраин. Владивосток. Изд-во: Дальнаука. 2001. Вып. 2. Т. 2.С. 219–232.
- 5. Мурзин В.В., Малюгин А.А. Типоморфизм золота зоны гипергенеза (на примере Урала). Свердловск. Изд-во: УНЦ. 1987. 96 с.
- 6. Петровская Н.В. Самородное золото. М. Изд-во: Наука. 1973. 345 с
- 7. Сазонов В.Н., Мурзин В.В., Огородников В.Н. Золотое оруденение, сопряженное с альпинотипными ультрабазитами (на примере Урала) // Литосфера. 2002. № 4. С. 63–77.
- 8. Спиридонов Э.М., Плетнев П.А. Месторождение медистого золота Золотая гора (о «золотородингитовой» формации). М. Изд-во: Научный мир. 2002. 220 с.
- Harris D.C., Cabri L.J. Nomenclature of platinum-group-elements allous. Review and revision // Can. Miner. 1991. V. 29. P. 231–237.

Сподумен – основной источник лития редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения

Морозова Л.Н., Базай А.В.

Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, morozova@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Сподумен из пегматитов Колмозерского литиевого месторождения представлен тремя генерациями. Сподумен первой, второй и третьей генерации сопоставимы между собой по химическому составу. В сподумене-I и сподумене-II была установлена внутрифазовая неоднородность Внутрифазовая неоднородность проявлена в наличии зон (участков) с высокой и низкой величиной отношения Fe/Mn (10.75-17.57 и 4.63-9.80 соответственно). Методом масс-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) в составе сподумена-II из редкометалльных пегматитов Колмозерского литиевого месторождения было определено содержание редких элементов: Be, Ta, Nb, Cs, Rb, Mn, Ti, Hf, Sr, Ba, Tl, Pb, Th, U, Y, Zr, Zn, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Cd, Sn, Bi. Отличительной особенностью состава сподумена-II являются высокие содержания (ppm) Mn (993.20), Rb (1673.58), Ti (95.20), Bi (85.76), Cu (78.21), Ga (56.36), Sn (55.18), Zn (46.07), Cr (22.16), Nb (10.04). Наличие в составе сподумена-II многочисленных элементов примесей, в болышистве случаев, обусловлено многочисленными минеральными включениями. Содержание лития в сподумене-II, определенное методом ICP-MS, составило 36068.53 ppm, что при пересчете на Li₂O составляет 7.77 мас. %.

Ключевые слова: редкометалльные пегматиты, Кольский полуостров, Колмозерское литиевое месторождение, сподумен, литий.

Spodumene – main Li source in the rare-metal pegmatites from the Kolmozero deposit

Morozova L.N., Bazai A.V.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, morozova@geoksc.apatity.ru

Abstract. Spodumene in the the rare-metal pegmatites from the Kolmozero lithium is represented by three generations. Spodumen-I, II, III have the same chemical composition. Intraphase heterogeneity of spodumene-I and spodumene-II was identified. Intraphase heterogeneity is manifested in the presence of zones (sections) with high and low values of the Fe/Mn ratio (10.75-17.57 and 4.63-9.80, respectively). The content of rare elements: Be, Ta, Nb, Cs, Rb, Mn, Ti, Hf, Sr, Ba, Tl, Pb, Th, U, Y, Zr, Zn, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Cd, Sn, Bi in spodumene-II from rare metal pegmatites of the Kolmozero lithium deposit was determined by mass spectroscopy method with inductively coupled plasma (ICP-MS). The distinctive feature of the spodumene composition is a high content (ppm) of Mn (993.20), Rb (1673.58), Ti (95.20), Bi (85.76), Cu (78.21), Ga (56.36), Sn (55.18), Zn (46.07), Cr (22.16), Nb (10.04). The presence of numerous impurity elements in the spodumene composition, in most cases, is due to numerous mineral inclusions. The lithium content in spodumene, determined by the ICP-MS method, amounted to 36068.53 ppm, which in terms of Li₂O is 7.77 wt. %

Key words: rare-metal pegmatites, Kola Peninsula, Kolmozero lithium deposit, spodumene, lithium.

Введение

Сподумен является одним из основных минералов, который применяется как промышленное сырье для получения лития, а также для производства керамики. Сподумен встречается преимущественно в гранитных пегматитах. Кроме сподумена в гранитных пегматитах отмечаются и другие литиевые минералы, в частности петалит, трифилин-литиофилит, лепидолит, амблигонит и др.

Широко распространен сподумен в редкометалльных пегматитах Колмозерского редкометалльного пегматитового пояса (рис. 1). В литиевых месторождениях Колмозерское и Полмостундровское содержание сподумена составляет 20 % от общего объема жил. Сподумен в жилах редкометалльных пегматитов месторождения Васин-Мыльк (Cs) и Охмыльк (Cs-Ta) распределен в неравномерно, и поэтому рассматривается как попутное сырье для получения лития.

Как показали полевые исследования, размеры сподумена, его цвет и формы выделения достаточно разнообразны (рис. 1, 2). Например, в редкометалльных пегматитах Полмостундровско-



Рис. 1. Сподумен из пегматитов Колмозерского редкометалльного пегматитового пояса. а, б – месторождение Полмостундровское; в, г, д – месторождение Васин-Мыльк; е – месторождение Охмыльк; д – рудопроявление Солдат-Мыльк.

Fig. 1. Spodumene (Spd) in pegmatites of the Kola Rare Metal Pegmatites Belt. a, δ – Polmostundra deposit; B, F, μ – Vasin-Mylk deposit; e – Okhmylk deposit; π – Soldier-Mylk Spd – spodumene; Pl (Ab) – plagioclase (albite); Qz – quartz; Mc – microcline; Tur –tourmaline. го месторождения отмечаются непрозрачные кристаллы сподумена, неравномерно окрашенные в серовато-зеленоватый цвет (рис. 1 а), и полупрозрачные сподумены, неравномерно окрашенные в зеленый и белый цвет (рис. 1 б). В редкометалльных пегматитах месторождения Васин-Мыльк цвет сподумена – зеленоватый, розовый и белый (рис. 1 в, 1 г, 1 д). В редкометалльных пегматитах рудопроявления Солдат-Мыльк цвет сподумена – от серовато-зеленоватого до белого. В данной статье приводятся результаты изучения сподумена из редкометалльных пегматитов Колмозерского литиевого месторождения.

Результаты исследований

Сподумен из редкометалльных пегматитов Колмозерского литиевого месторождения (Гордиенко, 1970; Морозова, 2018; Могоzova, 2019; Морозова, 2019) представлен тремя генерациями (Морозова, Базай, 2019 а; Морозова, Базай, 2019 б). Сподумен первой генерации (Spd-I) отмечается в виде кристаллов уплощенно-призматического облика, минерал серовато-зеленоватого цвета, непрозрачный. Распространен фрагментарно на участках развития блокового микроклин-пертита-I (рис. 2 а). Среди твердофазных (минеральных) включений в Spd-I диагностированы альбит, кварц, мусковит, микроклин. Редко отмечаются включения минералов группы колумбита

Сподумен второй генерации (Spd-II) распространен в центральной части жил пегматитов. Кристаллы Spd-II уплощенно-призматического габитуса – от коротко- до длинно-призматических. Наблюдаются как единичные кристаллы сподумена, так и их скопления. Размеры индивидов могут достигать 1.5 м в длину. Минерал серовато-зеленоватый, непрозрачный. В единичных случаях отмечается полупрозрачный сподумен зеленого цвета (рис. 2 в). Наблюдаются деформированные



Рис. 2. Сподумен из редкометалльных пегматитов Колмозерского литиевого месторождения. а – сподумен-I; б, в – сподумен-II; г – сподумен-III.

Fig. 2. Spodumene (Spd) in rare metal pegmatites of the Kolmozero lithium deposit. a – spodumene -I; δ, B – spodumene -II; Γ – spodumene -III.



Рис. 3. Распределение редких элементов в сподумене из редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения (Morozova et al., 2019).

Fig. 3. Rare elements distribution in spodumene of rare-metal pegmatites from the Kolmozero lithium deposit (Morozova et al., 2019).

(изогнутые) кристаллы сподумена (рис. 2 б). Сподумен второй генерации содержит включения альбита, кварца, мусковита, касситерита, минералов группы колумбита, апатита и граната.

Сподумен третьей генерации представлен кристаллами короткопризматического или изометричного облика размером до 0.5 мм. Сподумен-III, распространенный в мелкозернистой кварцсподумен-полевошпатовой массе (рис. 2 г), был диагностирован при изучении минерала в прозрачных шлифах. Сподумен третьей генерации включений не содержит.

Результаты анализов показали, что составы сподуменов разных генераций, изученных микрозондовым методом, близки между собой. В качестве элементов-примесей микрозондовым методом в минералах трех генераций были определены Fe, Mn, Rb и Na. Кристаллохимические формулы сподумена близки к идеальной – LiAlSi₂O₆.

Состав наиболее распространенного сподумена-II был изучен стандартным химическим анализом и методом масс-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS (Morozova et al., 2019). Очищение сподумена-II от примесей не проводилось.

Содержание лития в сподумене, определенное методом ICP-MS, составило 36068.53 ppm (рис. 3), что при пересчете на Li_2O составляет 7.77 мас. %. Содержание Li_2O , определенное химическим анализом в таком же сподумене варьирует от 7.11 до 8.08 мас. %. Таким образом, различными методами получены сопоставимые содержания лития в изученном сподумене.

Проведенные расчеты показали, что на сподумен приходится 96 % лития от его общего содержания в изученных редкометалльных пегматитах Колмозерского месторождения, на плагиоклаз – 0.85 %, на калиевый полевой шпат – 0.26 %, а на мусковит – 1.88 %.

Анализ распределения редких элементов показал, что в сподумене-II в качестве элементовпримесей наблюдаются: Be, Ta, Nb, Cs, Rb, Mn, Ti, Hf, Sr, Ba, Tl, Pb, Th, U, Y, Zr, Zn, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Cd, Sn, Bi. Наиболее высокие содержания отмечаются (ppm) для Mn (993.20), Rb (1673.58), Ti (95.20), Bi (85.76), Cu (78.21), Ga (56.36), Sn (55.18), Zn (46.07), Cr (22.16), Nb (10.04). Более низкие содержания имеют (ppm) Be (2.94), V (5.97), Pb (1.70), U (1.61), Cs (8.36), Ba (9.37), Ta (5.26), Tl (1.49), Ge (7.28), As (4.43), Sr (8.63), Zr (7,11), Gd (1.03). Содержание Sc, Co, Y, Hf, Th, составляет менее 1 ppm.

Наличие в составе сподумена-II **многочисленных** элементов-примесей, в большинстве случаев, обусловлено многочисленными минеральными включениями в минерале. График распределения редкоземельных элементов для сподумена-II, нормированный на хондрит, характеризуется умеренно дифференцированным спектром ((La/Yb)_N = 7.53) с отрицательной Eu-аномалией (Eu/Eu* = 0.41). Суммарное содержание РЗЭ в сподумене-II составляет 4.07 ppm, что выше, чем в Ab-II, Mc-II и мусковите из пегматитов Колмозерского месторождения.

При изучении минерала была выявлена внутрифазовая неоднородность сподумена первой и второй генерации. Внутрифазовая неоднородность проявлена в наличии участков (зон) разных оттенков серого на BSE изображениях, различающихся по химическому составу. Было установлено, что более светлые зоны по сравнению с темными характеризуются боле высокой величиной отношения Fe/Mn (10.75-17.57 и 4.63-9.80 мас. % соответственно). Центральные части однородных индивидов Spd-II по составу близки к составам зон в неоднородных индивидах Spd-II с высоким отношением Fe/Mn.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что сингенетическая внутрифазовая неоднородность сподумена из редкометалльных пегматитов Колмозерского литиевого месторождения является результатом изменения физико-химических условий минералообразования в процессе эволюции пегматитового процесса и обусловлена изоморфным замещением лития такими элементами-примесями как железо и марганец. Содержание лития в сподумене, определенное методом ICP-MS, составило 36068.53 ppm, что при пересчете на Li₂O составляет 7.77 мас. %

Благодарность

Авторы выражают благодарность ООО «ТД HALMEK-LITHIUM» и Т.Б. Баяновой за организацию полевых работ.

Исследования выполнены в рамках темы НИР № 0226-2019-0053.

Литература

- 1. Гордиенко В.В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Л. Изд-во: Недра. 1970. 240 с.
- 2. Морозова Л.Н. Колмозерское литиевое месторождение редкометалльных пегматитов: новые данные по редкоэлементному составу (Кольский полуостров) // Литосфера. 2018. Т. 18. № 1. С. 82–98. DOI: 10.24930/1681-9004-2018-18-1-082-098.
- Морозова Л.Н., Базай А.В. Сподумен из редкометалльных пегматитов Колмозерского литиевого месторождения (Кольский полуостров) // Записки Российского минералогического общества. 2019 а. Т. 148. № 1. С. 65–78. DOI:10.30695/zrmo/2019.1481.06.
- Морозова Л.Н. Геохимия редких элементов редкометалльных пегматитов Колмозерского пегматитового поля (Кольский полуостров) // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о земле. М. Изд-во: ФГБУН ИГЕМ РАН. 2019. С. 248–251.
- Морозова Л.Н., Базай А.В. Геохимия редких элементов и состав породообразующих минералов редкометалльных пегматитов Колмозерского литиевого месторождения (Кольский полуостров) // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту). Материалы совещания. Вып. 17. Иркутск: Институт земной коры СО РАН. 2019 б. С. 183–185.
- 6. Morozova L.N. The Kolmozero deposit: a unique Li source in the European Arctic of Russia // IOP Conference Series Earth and Environmental Science. 2019. V. 302. № 1. 012047. DOI: 10.1088/1755-1315/302/1/012047
- Morozova L.N., Batalin G.A., Gareev B.I., Trifonov A.A. Rare elements in minerals of pegmatites of the Kolmozero deposit (Kola Peninsula) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. V. 302. № 1. 012048. DOI: 10.1088/1755-1315/302/1/012048.

Кольский редкометалльный пегматитовый пояс: основные черты геологического строения

Морозова Л.Н., Серов П.А., Кунаккузин Е.Л., Борисенко Е.С., Сидоров М.Ю., Иванов А.Н. Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, morozova@geoksc.apatity.ru

Аннотация. В статье кратко освещается геологическое строение пегматитовых полей Кольского редкометалльного пегматитового пояса. Как и пояса редкометалльных пегматитов мира, этот пояс включает редкометалльные месторождения, редкометалльные пегматиты и безрудные пегматиты. Он пространственно связан с зоной сочленения архейских Мурманской и Кольской провинций на северо-востоке Фенноскандинавского щита. Эта линейная структура интерпретируется как транскоровая зона сдвигового течения архейского заложения, испытавшая активизацию в палеопротерозое. Она служила подводящим каналом для рудоносных флюидов, сформировавших пегматитовые поля и месторождения редкометалльных пегматитов: Васин-Мыльк (Cs), Олений хребет (Ta), Охмыльк (Cs-Ta), Полмостундровское (Li), Колмозерское (Li) и Шонгуйское (Be).

Ключевые слова: редкометалльные пегматиты, литий, цезий, бериллий, Кольский регион, Фенноскандинавский щит.

The Kola Rare-Metal Pegmatite Belt: main features of the geological structure

Morozova L.N., Serov P.A., Kunakkuzin E.L., Borisenko E.C., Sidorov M.Yu., Ivanov A.N.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, morozova@geoksc.apatity.ru

Abstract. The article shortly considers the geological structure of pegmatite fields of the Kola Rare-metal Pegmatite Belt. As rare-metal pegmatite belts throughout the world, the belt consists of rare-metal deposits, raremetal pegmatites, and ore-free pegmatites. It is located in the transitional zone between the Archean Murmansk and Kola provinces in the northeastern Fennoscandian Shield. This linear structure is interpreted as a transcrustal shear zone formed in the Archean and reactivated in the Paleoproterozoic. It operated as a channel for ore-forming fluids that formed the pegmatite fields and deposits of rare-metal pegmatites: Vasin-Mylk (Cs), Oleny Ridge (Ta), Okhmylk (Cs-Ta), Polmostundra (Li), Kolmozero (Li), and Shongui (Be).

Key words: rare-metal pegmatite, Kola region, lithium, cesium, beryllium, Kola region, Fennoscandian Shield.

Введение

Крупные промышленные месторождения связаны с пегматитовыми поясами, в которых редкометалльные пегматиты ассоциируют с пегматитовыми жилами без редкометалльной минерализацией (Загорский и др., 1997, и ссылки там). Так, например, крупное литиевое месторождение Вейнебене (Австрия) расположено в Альпийской зоне пегматитов, в которой часть пегматитовых жил не несет редкометалльной минерализации. Пегматитовый пояс Монгольского Алтая содержит месторождение редкометалльных пегматитов Коктогай и, кроме редкометалльных пегматитовых жил, также содержит жилы слюдоносных и безрудных пегматитов. Аналогичными примерами служат Нуристанский, Гиндукушский и Бадахшанский редкометалльные пегматитовые пояса Афганистана, в которых преобладают пегматиты петалит-сподуменового типа, но встречаются и безрудные пегматитовые тела. При этом, например, Нуристанский пегматитовый пояс содержат семь редкометалльных месторождений пегматитов. В России – это Восточно-Саянский редкометалльный пегматитовый пояс длиной до 500 км при ширине от 40 до 70 км, который состоит из редкометалльных и безрудных пегматитов и вмещает Гольцовое, Белореченское и Урикское месторождения сподуменовых пегматитов в его восточной части и Вишняковское месторождение – в северо-западной части. Южно-Сангиленский редкометалльный пегматитовый пояс протяженностью более 120 км содержит Тастыгское месторождение сподуменовых пегматитов. Отличительной чертой этого месторождения является обогащение пегматитов не только Nb, Sn, Be и Ta, что типично для пегматитов сподуменового типа, но и REE, Y, U, Zr, Hf и Pb. Восточно-Забайкальский редкометалльный пегматитовый пояс вмещает Завитинское месторождение, которое было единственным разрабатывавшимся в России месторождением (Загорский и др., 1997; Загорский и др., 2014).

В Кольском регионе расположен Кольский редкометалльный пегматитовый пояс (КРПП), основные черты геологического строения которого излагаются в данной статье. Строение КРПП рассматривается на основе авторских материалов, собранных при изучении пегматитовых полей: Колмозерского, Солдат-Мыльковского, Поросозерского, Полмостундровского, Васин-Мыльк, Охмыльк и Шонгуйского, а также литературных данных.

Результаты исследований

КРПП простирается от оз. Кальмозеро к северо-западу почти до границы с Норвегией и имеет длину более 300 км при ширине от 20 до 45 км. В этом поясе сосредоточены до 95% жил пегматитов с редкометалльной минерализацией (Ве, Та, Nb, Cs, Li), выявленных на Кольском полуострове (Мультимедийный..., 2001). КРПП пространственно совпадает с зоной сочленения архейских Мурманской и Кольской провинций (рис. 1 а). Эта линейная структура давно рассматривается как мобильно-проницаемая зона, заложенная в архее и частично активизированная в палеопротерозое (Земная кора..., 1978). В русскоязычной литературе такие линейные структуры описывались как глубинные разломы. В современных концепциях структурной геологии и тектоники литосферных плит они интерпретируются как транскоровые зоны сдвигового течения (shear zones) на границах крупных блоков земной коры или литосферных плит. Вследствие своей проницаемости они являются каналами, по которым циркулируют рудоносные флюиды, при этом рудные компоненты осаждаются не только внутри этих зон, но и в их бортах (Fractures..., 1999).

Значительную часть зоны сочленения Мурманской и Кольской провинций занимает архейский зеленокаменный пояс Коломозеро-Воронья, и именно в нем локализовано большинство пегматитовых полей (ПП) – Поросозерское, Солдат-Мыльковское, Полмостундровское, Олений хребет, Охмыльк и Васин-Мыльк (рис. 1 б). В непосредственной близости от зоны сочленения находятся еще два пегматитовых поля – Шонгуйское в Кольской провинции (рис. 1 а) и Колмозерское в Мурманской (рис. 1 б).



Рис. 1. Схемы расположения редкометальных месторождений и пегматитовых полей в структуре Кольского региона (а) и зеленокаменном поясе Колмозеро-Воронья (б).

Fig. 1. Scheme of the location of pegmatite fields and rare-metal deposits in the Kola rare-metal pegmatite belt.

Колмозерское ПП имеет протяженностью ~20 км при ширине ~15 км, расположено от Мурманской провинции в непосредственной близости от зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья и ограничено с С–3 и Ю–В Колмозерским и Иоканьгским разломами соответственно (рис. 1). В этом пегматитовом поле расположено Колмозерское месторождение альбит-сподуменовых пегматитов с Ве-**Та-Nb-Li минерализацией, а также мусковит-полевопшатовые пегматиты с Ве-Nb-Та минерали**зацией и полевошпатовые пегматиты с **Ве минерализацией. Альбит-сподуменовые пегматиты зале**гают в архейских метагаббро-анортозитах Патчемварекского массива, мусковит-полевошпатовые – в аналогичных породах массива Безымянный, а полевошпатовые – в архейских метагранодиоритах Колмозерского массива, архейских гранитогнейсах и метагаббро-анортозитах массива Северный (Гордиенко, 1970).

Колмозерское месторождение является одним из самых крупных месторождений лития в России. Оно включет 12 крупных и многочисленные мелкие плитообразные жилы альбит-сподуменовых пегматитов с апофизами, раздувами и пережимами. Крупные жилы имеют длину более 1400 м, мощность от 5 до 65 м и прослеживаются на глубину более 500 м. Основным минералом лития является сподумен (рис. 2 а) с содержанием в породе ~20 %. Берилл и минералы группы колумбита являются акцессорными минералами, но при значительных объемах жил они представляют промышленный интерес как сырье на **Be, Ta и Nb. Альбит-сподуменовые пегматиты секутся дайками габ**бродолеритов предположительно палеозойского возраста. Колмозерское месторождение осложнено сбросом северо-западного простирания (Гордиенко, 1970). U-Pb возраст колумбита-(Mn) составляет 2315 \pm 10 млн лет и интерпретируется как возраст редкометалльных пегматитов (Морозова и др., 2017). Этот возраст предполагает образование этих пегматитов в условиях растяжения земной коры во время раннепалеопротерозойского рифтинга Фенноскандинавкого щита.

Поросозерское ПП залегает в породах зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья рядом с его тектонической границей с Мурманской провинцией примерно в 20 км к северо-западу от Колмозерского месторождения (рис. 1). Это пегматитовое поле включает жилы пегматитов с Ве-Та минерализацией и жилы безрудных пегматитов. В центральной части поля располагается массив турмалиновых лейкогранитов с возрастом 2.73 млрд. лет (Кудряшов и др., 2017), которые при повышенном содержании Li, Nb и Та не содержат рудных минералов и практического интереса не представляют (Гордиенко, 1970).

Солдат-Мыльковское ПП представлено редкометалльными альбит-сподуменовыми пегматитами с Be-Ta-Nb-Li минерализацией и полевоппатовыми пегматитами с Be-Ta-Nb минерализаций, прорывающими породы зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья рядом с его юго-западной тектонической границей с Кольской провинцией (рис. 1). Самая крупная жила альбит-сподуменовых пегматитов имеет длину ~400 м при мощности от 45 до 85 м и прорывает гранатовые амфиболиты зеленокаменного пояса. Жилы полевошпатовых пегматитов имеют длину 50-150 м при видимой мощности 10-20 м и в промышленном отношении интереса не представляют (Гордиенко, 1970; Морозова, 2019).

Полмостундровское ПП расположено в юго-западной краевой части зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья рядом с его тектонической границей с Кольской провинцией (рис. 1). В этом поле выделяют три типа пегматитов: (а) редкометалльные пегматиты с **Be-Ta-Nb-Li минерализаци**ей, образующие Полмостундровское месторождение, (б) кварц-полевошпатовые пегматиты с бериллом и минералами группы колумбита и (в) безрудные кварц-полевошпатовые пегматиты. Одна из кварц-полевошпатовых жил имеет концентрически зональное строение и содержит сподумен, но не представляет промышленного интереса. Вмещающими для пегматитов различного типа являются разные породы зеленокаменного пояса, но жилы редкометалльных пегматитов Полмостундровское кого месторождения залегают только в амфиболитах полмостундровской свиты.

В Полмостундровском месторождении главным породообразующим минералом и соответственно основным минералом лития является сподумен (рис. 2 б), на долю которого приходится ~20 % объема жил. При разработке этого месторождения промышленный интерес могут представлять берилл и минералы группы колумбита. Протяженность жил редкометалльных пегматитов месторождения составляет 1500–1900 м при ширине выхода ~40 м. Жилы имеют плитообразную форму и осложнены раздувами и пережимами. Концентрическая зональность в пегматитоввх жилах от-



Рис. 2. Редкометалльные пегматиты КРПП (месторождения: а – Колмозерское; б – Полмостундровское; в – Васин-Мыльк; г – Шонгуйское); Ab – albite, Be – берилл, Mc – микроклин, Pl – плагиоклаз, Qz – кварц, Spd – сподумен, Tur – турмалин.

Fig. 2. Rare-metal pegmatites of the Kola rare-metal pegmatite belt (deposits: a - Kolmozero, $\delta - Polmostundra$, B - Vasin-Mylk; r - Shongui); Ab – albite, Be – beryl, Mc – microcline, Pl – plagioclase; Qz – quartz, Spd – spodumene, Tur –tourmaline.

сутствует. Структурно-минеральные разновидности пегматитов (комплексы, агрегаты) слагают полосы, линзы и участки, согласные с простиранием жил. Жилы секутся дайками габбродолеритов и пикритов (Мультимедийный..., 2001; Коровкин и др., 2003).

Пегматитовые поля Охмыльк, Олений хребет и Васин-Мыльк расположены в зеленокаменном поясе Колмозеро-Воронья в его юго-западной краевой части рядом друг с другом (рис. 1) и объединяются некоторыми авторами в единое Вороньетундровское пегматитовое поле. Эти три пегматитовых поля включают более 100 пегматитовых жил, более половины которых несут Be-Ta-Nb-Li минерализацию, а также месторождения Cs и Ta (Охмыльк), Ta (Олений хребет) Cs (Васин-Мыльк). Основная часть пегматитовых жил, включая рудоносные, находится в непосредственной близости от юго-западной тектонической границы зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья (рис. 1).

Месторождение Васин-Мыльк является самым крупным месторождение цезия в России, занимает площадь 450×250 м и представлено тремя жилами редкометалльных пегматитов. Жилы имеют длину от 70 до 250 м при видимой ширине выхода от 3 до 15 м и секут амфиболиты полмостундровской свиты зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья. Возраст редкометалльных пегматитов определен в 2454 ± 8 млн. лет (Кудряшов и др., 2015), который, как и возраст колмозерских редкометалльных пегматитов 2315 ± 10 млн. лет (Морозова и др., 2017), указывает на их образование во время раннепалеопротерозойского рифтинга. Строение одной из жил – симметрично-зональное, однако симметрия часто нарушается изменением мощности зон вблизи лежачего и висячего бока жилы или выклиниванием зон по простиранию жилы. Рудные минералы представлены поллуцитом, лепидолитом, сподуменом и минералами группы колумбита (рис. 2 в). Важно подчеркнуть, что месторождение Васин-Мыльк является перспективным в отношении лития и тантала (Мультимедийный..., 2001; Пожиленко и др., 2002).

Шонгуйское ПП расположено к Ю–3 от зоны сочленения Мурманской и Кольской провинции (рис. 1 а) в амфиболитах, слагающих пластообразное тело длиной до 60 км и шириной до 7 км в гли-

ноземистых гнейсах Кольской провинции (Мультимедийный..., 2001). Это поле включает Шонгуйское месторождение редкометалльных пегматитов с рудоразборным бериллом (рис. 2 г), пегматиты с Ве-Та минерализацией и безрудные пегматиты. Месторождение включает пять жил при длине самой крупной жилы ~750 м и мощности ~30 м.

Выводы

Кольский редкометалльный пегматитовый пояс, как и все пояса редкометалльных пегматитов мира, включает редкометалльные месторождения, редкометалльные пегматиты и безрудные пегматиты. Редкометалльные месторождения лития КРПП локализованы рядом с тектоническими границами зоны сочленения архейских Мурманской и Кольской провинций. Эта зона представляет собой транскоровую зону сдвигового течения архейского заложения, испытавшей активизацию в палеопротерозое. Она служила каналом для циркулирования рудоносных флюидов, которые сформировали пегматитовые поля и редкометалльные месторождения. Значительная часть этих полей и месторождений находится в краевых частях архейского зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья.

Благодарность

Авторы выражают благодарность ООО «ТД HALMEK-LITHIUM» и Т.Б. Баяновой за финансирование полевых работ и В.В. Балаганскому за конструктивные замечания и редактирование рукописи.

Исследования выполнены в рамках темы НИР № 0226-2019-0053.

Литература

- 1. Гордиенко В.В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Л. Изд-во: Недра. 1970. 240 с.
- 2. Загорский В.Е. и др. Крупные поля сподуменовых пегматитов в обстановках рифтогенеза и постколлизионных сдвигово-раздвиговых деформаций континентальной литосферы / Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 2. С. 303–322.
- 3. Загорский В.Е., Макагон В.М., Шмакин Б.М., Макрыгина В.А., Кузнецова Л.Г. Редкометалльные пегматиты. Т. 2. Гранитные пегматиты, Новосибирск. Изд-во: Наука. 1997. 285 с.
- 4. Земная кора восточной части Балтийского щита. Л. Изд-во: Наука. 1978. 231 с.
- 5. Коровкин В.А. и др. Недра Северо-запада Российской Федерации. Санкт-Петербург. Изд-во: ВСЕГЕИ. 2003. 754 с.
- 6. Кудряшов Н.М., Лялина Л.М., Апанасевич Е.А. Возраст редкометальных пегматитов месторождения Васин-Мыльк (Кольский регион): результаты геохронологического U-Pb исследования микролита // Доклады АН. 2015. Т. 461. № 4. С. 437–441. DOI: 10.7868/80869565215100205.
- 7. Кудряшов Н.М. и др. Время формирования редкометалльных пегматитов зоны Колмозеро-Воронья: изотопно-геохимические исследования циркона (SHRIMP RG) из турмалин-мусковитовых гранитов // Основные проблемы в учении об эндогенных рудных месторождениях, новые горизонты. Материалы всероссийской конференции, посвященной 120-летию со дня рождения выдающегося российского ученого академика А.Г. Бетехтина. М. Изд-во: ИГЕМ РАН. 2017. С. 95–98.
- Морозова Л.Н. Редкометалльные пегматиты северо-восточной части Кольского пегматитового пояса: геология и геохимия (Кольский полуостров) // Труды XVI Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. Апатиты. Изд-во: К& М. 2019. С. 393–397. DOI:10.31241/FNS.2019.16.079.
- 9. Морозова Л.Н. и др. Редкометалльные пегматиты Колмозерского литиевого месторождения Арктического региона Балтийского щита: новые геохронологические данные // Вестник Кольского научного центра РАН. 2017. № 1. С. 43–52.
- Мультимедийный справочник по минерально-сырьевым ресурсам и горнопромышленному комплексу Мурманской области: цифровой информационный ресурс (под ред. Ф.П. Митрофанова, А.В. Лебедева). Апатиты. Изд-во: ГИ КНЦ РАН. 2001.
- 11. Пожиленко В.И. и др. Геология рудных районов Мурманской области. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 2002. 410 с.
- 12. Fractures, Fluid Flow and Mineralization. Geological Society London Special Publication 155. 1999. 328 p.
- 13. Morozova L.N. The Kolmozero deposit: a unique Li source in the European Arctic of Russia // IOP Conference Series Earth and Environmental Science. 2019. V. 302. № 1. 012047. DOI: 10.1088/1755-1315/302/1/012047.

Численная модель формирования напряжённого состояния Земной коры вдоль профиля SVEKA за счёт денудации

Мягков Д.С.

ИФЗ РАН, Москва, dsm@ifz.ru

Аннотация. В работе рассматривается вопрос о физическом механизме, ответственном за формирование аномальных напряжений горизонтального сжатия в верхней части Земной коры, в том числе на Балтийском щите. В качестве такого механизма может выступать переход вещества верхней части Земной коры из закритического состояния за счёт денудации. Исследование ведётся методом численного моделирования. Рассматривается литосфера Балтийского щита вдоль профиля SVEKA. В рамках текущего исследования создана её геомеханическая модель, для которой методами численного моделирования рассчитано напряжённодеформированное состояние.

Ключевые слова: денудация, геодинамика, математическое моделирование, геомеханика.

Numerical model forming the stressed state of the Earth's crustalong the SVEKA profile due to denudation processes

Myagkov D.S.

IPE RAS, Moscow, dsm@ifz.ru

Abstract. The article reviews the question of the physical mechanism responsible for the formation of anomalous horizontal compression stresses in the upper part of the Earth's crust, including on the Baltic Shield. Such a mechanism may be the transition of the substance of the upper part of the Earth's crust from the supercritical state due to denudation. The study is conducted by numerical simulation. The lithosphere of the Baltic Shield along the SVEKA profile is considered. As part of the current study, its geomechanical model was created, for which the stress-strain state was calculated by numerical simulation methods.

Key words: denudation, geodynamics, mathematical modeling, geomechanics.

Введение

В данной работе исследуется проблема поиска геодинамического процесса, ответственного за формирование наблюдаемого в настоящее время напряжённого состояния Балтийского щита. Особенностью региона является Наличие достаточно большого количества геофизических данных, в первую очередь вдоль профиля SVEKA. В рамках текущего исследования предпринимается попытка поиска геодинамического объяснения данной закономерности методами численного моделирования. Создана численная двумерная модель, профиль которой сонаправлен со SVEKA. Для моделирования используется конечно-разностная схема Уилкинса, усовершенствованная Ю.П. Стефановым для применения в задачах геомеханики.

Создание геомеханической численной модели

Наличие достаточно большого количества геофизических данных вдоль профиля SVEKA (сейсмических, гравиметрических, реологических) (Varentsov et al., 2002; Korja et al., 2006; Glaznev, 2003; Moisio & Kaikkonen, 2004] позволяет создать модель напряженно-деформированного состояния литосферы. Общая структура стартовой модели, сформированная на основе имеющихся геофизических данных (Glaznev, 2003), представлена ниже на рисунке 1. Высота модели – 70 км, длина – 850 км, ориентация – с юго-востока на северо-запад (по профилю SVEKA). Границы между основными телами (слоями) модели основаны на сейсмических данных (Luosto, 1984).

Основные тела (слои) модели и их средние параметры приведены в таблице 1. Земная кора на модели делится на три основных структурных элемента: гранитно-метаморфический слой (верхняя кора), гранулито-базитовый (средняя кора) и отдельный переходный слой нижней коры. Мантийная литосфера вводится отдельным элементом. Плотность слоев подбиралась с использованием грави-

метрических данных (Glaznev et al., 1983). В таблице 1 показана средняя плотность, исключая небольшие отклонения от боковых средних значений (аналогично для скоростей Р и S-волн).

	6 1		5	
Слой	Гранитно- метаморфический	Гранулито- базитовый	Переходный слой	Верхняя мантия
Плотность, г/см ³	2.79	2.98	3.11	3.32
V _p , км/с	6.20	6.73	7.51	8.10
V _s , км/с	3.58	3.85	4.34	4.68
kα	0.05	0.10	0.12	0
Когезия, бар	16	31	38	50

Таблица 1. Средние значения параметров по модельным слоям. Table 1. Average values of parameters for model layers.

Значения когезии и коэффициента угла внутреннего трения приведены в таблице 1 с учетом данных по тепловому полю, по геоэлектрическому разрезу (Korja et al., 2002; Korya, Lahti, Pedersen, 2006; Zhamaletdinov, 2011, Zhamaletdinov, Petrishchev, 2015) и относительно часто используемых значений в аналогичных численных моделях (Rebetsky et al., 2018). Коэффициент угла внутреннего трения был эффективно оценен с учетом влияния жидкости. Мантия рассматривалась как тело с законом пластичности Мизеса, соответственно коэффициент угла внутреннего трения принимался равным нулю.

Модель на рисунке 1 состоит из идентичных ячеек размером 500 × 500 м, общее количество ячеек составляет 238000. Тела модели рассматривались как упрочняющиеся упруго-пластичные с законом пластического течения Друкера-Прагера-Николаевского для коры и Мизеса для мантии (Drukker & Prager, 1975; Nikolaevsky, 1972). Для коровой части помимо параметров, указанных в таблице 1, введен параметр «коэффициент дилатансии», равный 0.3 (Nikolaevsky, 1972). Наличие ледниковых изостатических процессов подъема, который продолжается до настоящего времени, является главной особенностью земной коры в рассматриваемой области. Граница Мохо в центральной части профиля (в области 300-400 км) опускается до глубины 55-60 км со средними значениями 44 км на юго-западе и 38 км на северо-востоке (Pavlenkova, 2006, Sharov & Mitriofanov, 2014). Следует отметить, что перепад высоты рельефа на профиле SVAKA составляет около 200 м, что определяет наличие пониженных значений давления в центральной части модели на рисунке 1.

Результаты моделирования

Напряженно-деформированное состояние модели, которая формируется под действием силы тяжести, было рассчитано на основе выбранных параметров и геометрии, сформированной на рисунке 1. Полученные литостатические напряжения преобладают по величине (за исключением поверхностного слоя модели), и они могут быть дополнены аномальными напряжениями тектонического характера. Метод Уилкинса (Wilkins, 1972), модифицированный для использования в геомеханике в (Stefanov, 2005), был выбран в качестве метода моделирования. Используется численная явная конечно-разностная схема. Задача решается при постановке механики твердого вещества и в двумерном виде (тип напряженного состояния – плоская деформация, промежуточная ось основного напряжения всегда перпендикулярна плоскости профиля). Результаты моделирования воздействия денудационных процессов представлены на рисунке 2.

Верхняя часть (рис. 1) показывает структуру напряженного состояния в виде отношения вертикального и горизонтального нормального напряжения (которое в двумерной формулировке характеризует положение основных осей). За исключением верхнего 3-километрового слоя, нижняя граница которого условно совпадает с кровлей слоя DD, модель находится в сверхкритическом состоянии, и рассматриваемое соотношение определяется как упругой плотностью, так и прочностными свойствами (прежде всего, коэффициентом угла внутреннего трения). В мантии с угловым коэффициентом, равным нулю, соотношение рассматриваемых компонентов регулярно получается равным единице. Земная кора находится в режиме вертикального сжатия, соотношение вертикальных и боковых напряжений в ней возрастает с 1.07 до 1.2. Локальные зоны горизонтального сжатия наблюдаются в некоторых случаях под действием только массовых сил в зонах градиентного рельефа (Rebetsky et al., 2018). В этом случае вся земная кора находится в состоянии вертикального сжатия. Нижняя часть (рис. 1) показывает интенсивность касательных напряжений в форме второго инварианта тензора напряжений. После введение процесса денудации (амплитуда – 600 м) в Верхней коре формируются отчётливо прослеживаемые области преобладания горизонтальных нормальных напряжений над вертикальными (рис. 2). Данная ситуация является достаточно характерной для Балтийского щита.



Рис. 1. (а) Общая геометрия стартовой модели, сформированная путем суммирования петрофизических данных (Glaznev, 2003) и результатов сейсморазведки (Korhonen & Porkka, 1981), (b) отношение вертикальной и горизонтальной нормалей напряжения в модели (результаты моделирования под нагрузкой силами гравитации) и (c) максимальные сдвиговые напряжения в земной коре модели (в виде второго инварианта тензора напряжений до степени 0.5).

Fig. 1. (a) The general geometry of the launch model formed by summarizing the geophysical data (Glaznev, 2003) and the results of seismic exploration (Korhonen & Porkka, 1981), (b) the ratio of vertical and horizontal normal stresses in the model (modeling results under load by mass gravitational forces) and (c) the maximal shear stresses in the core (in the form of the second invariant of the stress tensor to a power of 0.5).



Рис. 2. Отношение вертикальной и горизонтальной нормалей напряжения в модели (результаты моделирования влияния денудации).

Fig. 2. The ratio of vertical and horizontal normal stresses in the model (modeling results of denudation effects).

В случае напряженного гравитационного состояния максимальные величины касательных напряжений наблюдаются в зонах контрастного рельефа в нижней части земной коры. В этом случае эти зоны легко прослеживаются в интервале 250-450 км. Величина интенсивности касательных напряжений при этом достигает 3 Бар. Отметим, что эта область максимального градиента касательных напряжений согласуется с широкой зоной поднятия (от 300 до 250 км) мантийного проводящего слоя, предположительно связанного с астеносферой, в интервале 200-400 км.

Созданная модель является достаточно обобщенной и отражает основные (литостатические) напряжения земной коры по профилю SVEKA и закономерности распределения параметров прочности. Это допускает дальнейшие модификации путем введения геодинамического процесса, который формирует дополнительный аномальный компонент напряженно-деформированного состояния. Воздействие от оси распространения, влияние процесса гляцио-изостазии и денудационно-накопительного воздействия рассматриваются как возможные источники модификации геодинамических процессов. Тем не менее, даже в существующей формулировке корреляция ряда структурных особенностей в напряженном состоянии и в разрезе удельного сопротивления позволяет проанализировать результаты интерпретации геоэлектрических данных с использование тектонофизического подхода.

Выводы

Рассмотрены элементы геодинамического анализа строения земной коры по профилю SVEKA. В случае напряженного гравитационного состояния максимальные величины касательных напряжений наблюдаются в зонах контрастного рельефа в нижней части земной коры. Эти зоны легко прослеживаются в интервале пикетов 250-450 км профиля SVEKA. Величина интенсивности касательных напряжений составляет около 3 Бар. Отметим, что эта область максимального градиента касательных напряжений согласуется с широкой, но довольно слабой зоной поднятия (от 300 до 250-280 км) мантийного проводящего слоя, предположительно связанного с астеносферой. Корреляция ряда структурных особенностей в напряженном состоянии и в разрезе удельного сопротивления литосферы позволяет считать перспактивным направлениес исследований путем интерпретации геоэлектрических данных с использованием тектонофизического подхода. Показано ярко выраженное преобладание аномальных напряжений в верхней части коры в области сноса геоматериала при достаточной амплитуде денудации (в среднем от 0.5 км). Это доказывает, что данный механизм генерации напряжений должен рассматриваться как один из ведущих, ответственных за формирования напряжённо-деформированного состояния в континентальной коре в геодинамических моделях, наряду с «классическими» эндогенными механизмами и должен рассматриваться в качестве самостоятельного источника формирования напряжённо-деформированного состояния в геодинамических моделях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-05-00528, а также в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ – тема ГИ КНЦ РАН № 0226-2019-0052 и темы ЦЭС КНЦ РАН № 0226-2019-0067.

Литература

- 1. Николаевский В.Н. Механические свойства грунтов и теория пластичности // Механика твёрдых деформируемых тел. Т. 6. Итоги науки и техники. М. Изд-во: ВИНИТИ АН СССР. 1972. С. 5–81.
- 2. Ребецкий Ю.Л., Погорелов В.В., Мягков Д.С., Ермаков В.А. О генезисе напряжений в коре островной дуги по результатам численного моделирования // Вестник КРАУНЦ. 2018. № 3. С. 54–73.
- 3. Ребецкий Ю.Л, Сим Л.А., Козырев А.А. О возможном механизме генерации избыточного горизонтального сжатия рудных узлов Кольского полуострова (Хибины, Ловозеро, Ковдор) // Геология рудных месторождений. 2017. Т. 59. № 4. С. 263–280.
- 4. Стефанов Ю.П. Некоторые особенности численного моделирования поведения упругохрупкопластичных материалов // Физ. мезомех. 2005. Т. 8. № 3. С. 129–142.
- Уилкинс М.Л. Расчёт упруго-пластических течений // Вычислительные методы в гидродинамике. 1967. М. Изд-во: Мир. С. 212–263.
- 6. Glaznev V.N. Complex geophysical models of a lithosphere of the Fennoscandian. Apatity. «KaeM». 2003. 252 p.
- Pavlenkova N.I. Structure of the lithosphere of the Baltic Shield according to the DSS / Struktura litosfery Baltiiskogo Shchita po dannym GSZ. Structure and Dynamics of the Lithosphere of Eastern Europe. Moscow. 2006. Geokart, GEOS. (in Russian).
- 8. Korja T. The BEAR Working Group. Lithosphere. Program and Extended Abstracts (Inst. of Seismology, Univ.of Helsinki, Helsinki), Report S-41. 2000.
- 9. Korja T. Lahti I. and Pedersen L. The core conductive structure along the SVEKA profile in the central part of the Baltic Shield // In the book: The structure and dynamics of Eastern Europe. Release 2. Moscow. Geocards Geos. 2006. P. 113–121.
- Sharov N.V. and F.P. Mitrofanov. High-speed heterogeneity of the lithosphere of the Fennoscandian (Baltic) shield / Skorostnye neodnorodnosti litosfery Fennoskandinavskogo Shchita. Reports of the Academy of Sciences. 2014. 454 (2). P. 221–224. (in Russian).
- 11. Varentsov Iv.M., Engels M., Korja T., Smirnov M.Yu. and the BEAR Working Group. 2002. The generalized geoelectric model of Fehnnoscandia: a challenging database for long period 3D modeling studies within Baltic electromagnetic array research (BEAR) // Fizika Zemli. N. 10. P. 64–105.
- Zhamaletdinov A.A. & M.S. Petrishchev. Three_Dimensional Model of ithosphere Electrical Conductivity of the Fennoscandian Shield Based on the Results of the BEAR and FENICS Experiments. ISSN 1028_334X, Doklady Earth Sciences. 2015. V. 463. Part 1. P. 751–756. © Pleiades Publishing, Ltd., 2015. Original Russian Text © A.A. Zhamaletdinov, M.S. Petrishchev. Published in Doklady Akademii Nauk. 2015. V. 463. N. 3. P. 333–338.
- Zhamaletdinov A.A. The New Data on the Structure of the Continental Earth crust Based on the Results of Electromagnetic with the Use of Powerful Controlled Soures // Doklady Earth Sciences. 2011. V. 438. Part 2. P. 798–802.

Первая находка псевдотахилитовой брекчии и другие признаки ударного метаморфизма в породах обрамления массива Ярва-варака (Мончегорский рудный район)

Нерович Л.И.¹, Ильченко В.Л.¹, Каулина Т.В.^{1,2}, Базай А.В.¹, Кунаккузин Е.Л.¹, Мудрук С.В.¹, Борисенко Е.С.¹, Сосновская М.А.²

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, nerovich@geoksc.apatity.ru ² Anamucкий филиал МГТУ, Anamumы

Аннотация. Приведены первые данные по исследованию псевдотахилитовой брекчии и планарных деформаций в породах обрамления массива Ярва-варака. В псевдотахилитовой брекчии угловатые обломки гранитного и гнейсового состава, а также кристаллокласты кварца и плагиоклаза погружены в стекловатый цемент. Цемент брекчии при большом увеличении обнаруживает криптокристаллическое строение и по химическому составу близок к составу глиноземистых гнейсов обрамления, особенно к разностям биотитовых и гранат-биотитовых гнейсов с параметрами метаграувакк. По-видимому, образование псевдотахилитовой брекчии связано с шоковым метаморфизмом этих гнейсов при импактном событии. Находка псевдотахилитовой брекчии в породах обрамления интрузива, а также планарного кварца и структуры "kink-banding" в биотите и клиноцоизите в комплексе с данными о сходстве строения разреза и петрографо-геохимических характеристик пород массива Ярва-варака и импактной структуры Садбери предполагает импактное происхождение массива Ярва-варака.

Ключевые слова: Мончегорский рудный район, импактные структуры, псевдотахилит, ударный метаморфизм.

The first find of pseudotachylite breccia and other signs of shock metamorphism in the country rocks of the Jarva-varaka massif (Monchegorsk ore district)

Nerovich L.I.¹, Il'chenko V.L.¹, Kaulina T.V.^{1,2}, Bazay A.V.¹, Kunakkuzin E.L.¹, Mudruk S.V.¹, Borisenko E.S.¹, Sosnovskaya M.A.²

¹ Geological Institute of Kola Science Centre of RAS, Apatity, nerovich @geoksc.apatity.ru ² Apatity branch of MSTU, Apatity

Abstract. The first data of the study of pseudotachylite breccia and planar deformations in the country rocks of the Jarva-varaka massif are presented. In pseudotachylite breccia, angular fragments of granite and gneiss composition, as well as quartz and plagioclase crystalloclasts, are immersed in glassy cement. Breccia cement at high magnification reveals a cryptocrystalline structure and in chemical composition is close to that of the host alumina gneisses, especially to the biotite and garnet-biotite gneiss varieties with metagraywacke parameters. Apparently, the formation of pseudotachylite breccia is associated with a shock metamorphism of gneisses during an impact event. Findings of pseudotachylite breccia in the host rocks, as well as planar quartz and the "kink banding" structure in biotite and clinozoisite in combination with similarity of the section structure and the petrographic-geochemical characteristics of rocks of the Jarva-varaka massif and impact the Sudbury structure suggests an impact origin of the Jarva-varaka massif, as well.

Key words: Monchegorsk ore district, impact structures, pseudotachilitis, shock metamorphism.

Введение

Разрез массива Ярва-варака, расположенного в северной части Мончегорского рудного района, отличается от других палеопротерозойских расслоенных массивов присутствием во всех породах разреза гранофировой составляющей. Подобные разрезы единичны и широко известен только один подобный комплекс – это Садбери, образование которого связывают с импактным событием (Налдретт, 2003). После того, как было установлено сходство петрографического и геохимического состава пород обоих интрузивов (Нерович и др, 2015), была поставлена задача детально изучить обрамление Ярва-вараки. И в ходе полевых работ 2018-2019 гг. впервые в породах обрамления массива Ярва-варака была обнаружена псевдотахилитовая брекчия и признаки планарных деформаций в минералах.

Результаты

Среди пород обрамления массива Ярва-варака развиты преимущественно глиноземистые гнейсы кольской серии и корово-анатектические гранитоиды S типа. Псевдотахилитовая брекчия наблюдается в пределах северо-восточного фланга массива и узкой полосой протягивается среди глиноземистых гнейсов и гранитов примерно на 50 метров по направлению – C3 330-335°. Ширина выходов в C3 направлении уменьшается от 1 м до 20 см. В этом же направлении, как среди облом-ков, так и среди вмещающих пород возрастает количество массивного кварц-полевошпатового материала. Кроме основной полосы развития брекчии в гнейсах наблюдаются тонкие заливы стекловатого материала.

На настоящий момент более детально изучена относительно более мощная юго-восточная часть площади развития брекчии, где обломки угловатой формы гранитного и гнейсового состава и кристаллокласты кварца и плагиоклаза сцементированы стекловатым цементом (рис. 1). В обломках гнейсов реликты сланцеватости слегка изогнуты, первичная сланцеватость нарушена. Поверхность стекловатого материала гладкая с раковистым изломом, напоминающим поверхность обсидиана. В центре отмечается тонкая вкрапленность сульфидов. Псевдотахилитовая брекчия является характерным объектом импактных структур (Масайтис и др., 1980; French, 1998; Фельдман и др., 2006).

Под микроскопом цемент брекчии имеет оптические характеристики вулканического стекла, без анализатора он бурого цвета с черными пятнами (рис. 2 а, в), с анализатором – изотропный (рис. 2 б, г). В псевдотахилите часто наблюдается так называемая брекчия «грис» или «брекчия



Рис. 1. Полевые фото, обнажение и образцы с юго-восточной части зоны развития псевдотахилитов. Fig. 1. Field photos, outcrops, and samples from the southeastern part of the pseudotachilite development zone.



Рис. 2. Микрофото псевдотахилитовой брекчии без анализатора (а, в) и с анализатором (б, Γ). Fig. 2. Microphotograph of pseudotachilite breccia without analyzer (а, в) and with analyzer (б, Γ)

в брекчии» (рис. 2 б). Ее образование обычно связывают с неравномерно проявленным дроблением импактированных пород (Фельдман, Глазовская, 2018). Из обнажения в юго-восточной части полосы брекчии отобран материал и определен химический состав ее цемента (без обломков): $SiO_2 = 58.88$, $TiO_2 = 0.81$, $Al_2O_3 = 16.46$, $Fe_2O_3 = 2.5$, FeO = 4.55, MnO = 0.1, MgO = 2.71, CaO = 2.96, $Na_2O = 3.59$, $K_2O = 2.62$, $CO_2 = 1.06$, $P_2O_5 = 0.11$, все масс. %. Данный состав характеризуется избыточным содержанием Al_2O_3 и близок к составу глиноземистых гнейсов обрамления в целом и, особенно к разностям биотитовых и гранат-биотитовых гнейсов с параметрами метаграувакк. Можно предположить, что образование псевдотахилитовой брекчии связано с шоковым метаморфизмом этих гнейсов при импактном событии. Отличие составов наиболее выражено в повышенном содержании CO_2 в цементе брекчии.

При микрозондовом исследовании установлена криптокристаллическая структура цемента брекчии, которая характерна и для других псевдотахилитов мира (рис. 3). На рисунке 3 от 3 а до 3 в показано BSE изображение участка брекчии бурого цвета (см. рис. 2) и видно, что кристаллическое строение проявляется только при очень большом увеличении. Участки брекчии черного цвета отличаются присутствием похожих на микролиты игольчатых выделений, которые видны уже при меньшем увеличении (рис. 3 г-е). Игольчатые выделения обычно имеют разноориентированное положение в матрице брекчии (рис. 3 г, д), но редко отмечается и линейная ориентировка выделений (рис. 3 е). Признаков кристалличности не установлено только в очень мелких заливах брекчии в гнейсах, здесь имеются микрофрагменты с признаками флюидальности (рис. 4).

Важным признаком импактитов считают присутствие планарных элементов в минералах, особенно в кварце. Характерной чертой этих элементов является разнообразие ориентировок в одном и том же кристалле (Osinski, Pierazzo, 2012; Фельдман, Глазовская, 2018). В обрамлении масси-



Рис. 3. ВЅЕ изображения псевдотахилитовой брекчии. а-в – из участков бурого цвета, г-е – из участков черного цвета.

Fig. 3. BSE-image of pseudotachilite breccia. a-B - from brown plots, r-e - from black plots.

ва Ярва-варака планарные деформации кварца наиболее ярко проявлены в гранитоидах северозападной части площади развития брекчии (рис. 5), возможно из-за большей крупности зерен по сравнению с гнейсами.

Также в биотите и клиноцоизите из гнейсов и гранитоидов обрамления интрузива часто наблюдаются полосы излома и смятия или иначе – структура «kink banding» (рис. 6), характерная для гнейсов основания Садбери (French, 1998). Кроме того, анализ рамановских спектров циркона из мафитовых норитов Ярва-вараки показал признаки преобразования его и минеральных включений в нем в диаплектовые стекла (Каулина и др., 2017).

Выводы

Находка в породах обрамления массива Ярва-варака псевдотахилитовой брекчии и планарных деформаций минералов в совокупности со сходством строения разреза и петрографо-геохимических



Рис. 4. Микрофото залива псевдотахилитовой брекчии в биотитовых гнейсах (а) и BSE изображение фрагмента залива (б).

Fig. 4. A microphoto of a pseudotachilite breccia bay in biotite gneisses (a) and a BSE image of a bay fragment (6).



Рис. 5. Планарные деформации в кварце из пород обрамления массива Ярва-варака. а, б, в – без анализатора, г – с анализатором.

Fig. 5. Planar deformations in quartz from the rocks of the framing of the Jarva-varaka massif. a, δ , B – without an analyzer, Γ – with an analyzer.

характеристик пород массивов Ярва-варака и Садбери свидетельствуют о сходстве механизмов их образования, а Садбери на сегодняшний день – общепризнанная импактная структура.



Рис. 6. Клиновидные, зубчатые полосы излома и смятия в биотите и клиноцоизите (структура «kink-banding») из гнейсов и гранитоидов обрамления массива Ярва-варака, с анализатором.

Fig. 6. Wedge-shaped, dentate strips of fracture and crushing in biotite and clinokoizite ("kink-banding" structure) from gneisses and granitoids of the framing of the Jarva-varaka massif, with an analyzer.

Благодарность

Авторы благодарят М.В. Наумова, Н.П. Виноградову и Л.И. Константинову за помощь в работе. Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0053.

Литература

- 1. Каулина Т.В., Нерович Л.И., Бочаров В.Н., Лялина Л.М., Ильченко В.Л., Кунаккузин Е.Л., Касаткин И.А. Рамановская спектроскопия импактного циркона из расслоенного массива Ярва-варака (Мончегорский рудный район, Кольский полуостров) // Вестник МГТУ. 2017. Т. 20. № 1/1. С. 72–82. DOI:10.21443/1560-9278-2017-20-1/1-72-82.
- 2. Масайтис В.Л., Данилин А.Н., Мащак М.С., Райхлин А.И., Селивановская Т.В., Шаденков Е.М. Геология астроблем. Л. Изд-во: Недра. 1980. 231 с.
- 3. Налдретт А.Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометальных руд. Санкт-Петербург. Изд-во: СПбГУ. 2003. 487 с.
- Нерович Л.И., Баянова Т.Б., Кунаккузин Е.Л., Базай А.В., Некипелов Д.А. Новые результаты геологопетрографического и геохимического изучения расслоенного массива Ярва-варака, Мончегорский рудный район // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2015. Т. 12. С. 141–146.
- 5. Фельдман В.И., Сазонова Л.В., Козлов Е.А. Ударный метаморфизм некоторых породообразующих минералов (экспериментальные и природные данные) // Петрология. 2006. Т. 14. № 6. С. 576–603.
- 6. Фельдман В.И., Глазовская Л.И. Импактитогенез: учебное пособие. М. Изд-во: КДУ. 2018. 151 с.
- 7. French B.M. Traces of Catastrophe: A Handbook of Shock-Metamorphic Effects in Terrestrial Meteorite Impact Structures. LPI Contribution № 954, Lunar and Planetary Institute, Houston. 1998. 120 pp.
- 8. Osinski G.R., Pierazzo E. Impact cratering: Processes and products. John Wiley & Sons, 2012. 330 p.

Шонгуйские дислокации в структуре основных сейсмогенных зон Кольского региона: проявления, тектоническая позиция, возраст

Николаева С.Б.¹, Шварев С.В.^{2,4}, Родкин М.В.³, Королева А.О.⁴

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, nikolaeva@geoksc.apatity.ru

² Институт географии РАН, Москва, shvarev@igras.ru

³ Институт теории прогноза землетрясений и математической геофизики РАН, Москва, rodkin@mitp.ru

⁴ Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, Москва, alyaska@yandex.ru

Аннотация. Представлены новые результаты сейсмогеологических исследований на севере Кольского региона. Детальное изучение разных типов сейсмодислокаций на ключевом участке близи поселка Шонгуй, позволили уточнить структурную позицию очаговой области палеоземлетрясений, собрать сведения о трещиноватости пород и кинематике блоков для геодинамических реконструкций, определить параметры палеоземлетрясений. Установлено, что комплекс дислокаций сопряжен с крупной субмеридиональной морфоструктурной зоной высшего порядка, в которой в конце позднеледниковья и в голоцене неоднократно происходили сильные землетрясения.

Ключевые слова: палеосейсмодислокации, землетрясения, сейсмогенная зона, Кольский регион, Фенноскандинавский щит.

Shonguy dislocations in the structure of major seismogenic zones of the Kola Region: occurrences, tectonic position, age

Nikolaeva S.B.¹, Shvarev S.V.^{2,4}, Rodkin M.V.³, Koroleva A.O.⁴

¹Geological Institute of Kola Science Center RAS, Apatity, nikolaeva@geoksc.apatity.ru

² Institute of Geography RAS, Moscow, shvarev@igras.ru

³ International Institute of Earthquake Prediction Theory and Mathematical Geophysics RAS, Moscow, rodkin@mitp.ru

⁴ Schmidt Institute of Physics of the Earth of RAS, Moscow, alyaska@yandex.ru

Abstract. The paper presents new results of seismogeological studies in the northern Kola Region. Various types of seismic dislocations near the Shonguy settlement have been thoroughly studied, which allows to specify parameters of possible seismic sources specify the structural position of the focus and collect information on the kinematics of seismogenic blocks. It has been found that the Shongui dislocations are associated with a large morphostructural zone of higher order where strong earthquakes occurred repeatedly at the end of the Late Glacial and during the Holocene.

Key words: paleoseismic dislocations, earthquakes, seismogenic zone, Kola Peninsula, Fennoscandian Shield.

Введение

На протяжении последних десятилетий в региональной геологии выдвинут ряд принципиально важных положений, позволяющих по новому подойти к проблеме тектонической активности и сейсмичности платформенных (щитовых) территорий. Трудами разных исследователей, как в России, так и за рубежом собрано множество свидетельств о следах сильных древних землетрясений в Фенноскандии (Lukashov, 1995, Николаева, 2001, 2013, Morner, 2003, Kukkonen et al., 2010, Родкин и др., 2012, и др.). При этом сама проблема позднеледниковой и голоценовой сейсмичности остается дискуссионной как по вопросам генезиса, так и параметризации палеоземлетрясений.

В настоящем сообщении представлены результаты сейсмогеологических исследований на ключевом участке близи поселка Шонгуй (Кольский регион). Исследования осуществлялись с помощью палеосейсмогеологического метода (McCalpin, 2009) и с применением новых подходов для определения параметров палеоземлетрясений, разработанных специально Фенноскандинавского щита (Родкин и др., 2012). Детальное изучение разных типов сейсмодислокаций позволили уточнить структурную позицию очаговой области палеоземлетрясений, собрать сведения о трещиноватости пород и кинематике блоков, определить интенсивность и возраст событий.

Геолого-структурное положение

Участок исследований входит в состав Центрально-Кольского геоблока, сложенного в основном позднеархейскими гнейсами и гранито-гнейсами и находится вне основных долгоживущих разломных зон Кольского региона (рис. 1 а, б). Главными древними структурообразующими элементами территории являются разломы северо-западной ориентировки (рис. 1 в). Однако, согласно материалам дешифрирования дистанционных данных, существенную роль играют и нарушения CB и ССЗ румбов, обладающие наложенным характером, и, очевидно, более молодым возрастом.

В структуре основных сейсмогенных зон Кольского региона Шонгуйские дислокации приурочены к крупной субмеридиональной морфоструктурной зоне высшего порядка – Центрально-Кольской, где фиксируются системы преимущественно сдвиговых нарушений ССЗ ориентировки (Никонов и др., 2019) (рис. 1 г). Эта зона отделяет собственно Кольский полуостров от материковой части и является швом, восточнее и западнее которого существенно отличаются как элементы тектонического рельефа, так и характер экзогенных процессов (Shvarev, 2018). В отличие от восточного фланга зоны, четко проявляющегося системой эшелонированных разломов (Геодинамическая..., 1991), по-видимому, с существенной сдвиговой составляющей, западный фланг зоны, где находится участок сейсмотектонических нарушений, структурно более неоднородный (рис. 1 д).



Рис. 1. Структурно-тектоническое положение Шонгуйских дислокаций

Разломы: a) 1 – сбросы, 2 – надвиги, 3 – с неопределенной кинематикой, по (Геологическая..., 2001); 6) 4-5 – главные: 4 – надвиги, 5 – с неопределенной кинематикой, 6 – второстепенные, по (Государственная..., 2000); в) 7 – главные, 8 – второстепенные, по (Геодинамическая..., 1991); г) Палеосейсмогенные зоны: 1 – Мурманская, 2 – Центрально-Кольская, 3 – Кандалакшская, по (Никонов и др., 2019); д) Линеаменты, выделенные по материалам дешифрирования космических снимков и ЦМР: 9 – сейсмогенная зона, 10 – прочие линеаменты, 12 – элементы гидрографии, 13 – положение участка исследований.

Fig. 1. Structural position of the Shongui dislocations.

Faults: a) 1 – normal faults, 2 – thrusts, 3 – with unknown parameters (after Geological ..., 2001); b) 4-5 – main: 4 – thrusts, 5 – with unknown parameters, 6 – secondary (after State ..., 2000); c) 7 – major, 8 – secondary (after Geodynamic ..., 1991). d) Paleoseismic zones: 1 – Murmansk, 2 – Central Kola, 3 – Kandalaksha (after Nikonov et al., 2019). e) Lineaments, based on the interpretation of satellite images and DEM: 9 – seismogenic zone, 10 – other lineaments, 11 – hydrographic elements, 12 – location of the study area.

Результаты исследований

Необычное раздробление скальных выходов докембрийских пород на участке у пос. Шонгуй впервые было замечено еще в 90-х годах прошлого столетия сотрудниками ГИ КНЦ РАН. Морфологические особенности нарушений с признаками импульсного образования и сосредоточение их на определенной площади позволило позднее рассматривать эти дислокации как эпицентральную область древних землетрясений (Nikolaeva, 2008). С тех пор участок не исследовался. Изучение Шонгуйских дислокаций возобновилось авторами настоящего сообщения в 2018г.

Морфология участка характеризуется структурно-денудационным рельефом, высотные отметки которого не превышают 220-240 м и только к востоку от него массивы гор поднимаются выше 400-450 м над у.м. Дислокации развиты в скальных выходах гранито-гнейсов, сохранивших следы ледниковой экзарации и физического выветривания. На этом фоне отчетливо выделяется зона деструкции: расколотые ортогональными системами трещин скальные массивы-останцы, участки дробления и повышенной трещиноватости пород, крупноглыбовые обвалы, явления отрыва и горизонтального смещения скальных фрагментов от уступов, блоки отседания от склонов (рис. 2). Они образуют закономерный парагенезис сейсмотектонических, сейсмогравитационных и сейсмовибрационных нарушений, которые тесно сопряжены и коррелируют друг с другом.

Здесь мы сосредоточимся на характеристике наиболее характерного элемента зоны деструкции – скального останца 300 × 300м, обрамленного отвесными уступами высотой от 1.5 до 8-10м. Поверхность останца плоская, на флангах (вблизи уступов) местами ступенчатая, практически лишена обломочного материала. Вертикальные трещины, ровные, уходящие на глубину более 5м, нарушающие поверхность массива, имеют ширину зияния 0.2-0.5м (рис. 2 а). Краевые части уступов, ограничивающих массив, расколоты (рис. 2 б, в), а в основании уступов развиты неравномерно распределенные остроугольные глыбовые обвалы и вывалы - от полного отсутствия, до шлейфа в 20-30 м шириной, с отдельными глыбами, отброшенными и дальше. Отброс глыб от уступов, как показали расчеты, в 1.1-1.9 раз превышает высоту обвальной стенки и свидетельствует о дополнительном (сейсмическом) импульсе.

Морфоструктура останца определяется трещинами и разрывами ССЗ и ВСВ направлений при существенно меньшей роли СВ и ССВ простираний. Эти направления согласуются с выделенными при дешифрировании основными структурообразующими элементами территории (рис. 1 д). Ведущее морфоструктурное направление – ССЗ, которое в большей степени проявляется во внешнем облике массива. Это же направление является основным и в распределении латеральных смещений глыбового материала по периферии массива. При этом четко выделяется максимум в ЮЮВ направлении, что свидетельствует о прохождении сейсмической волны с севера на юг. Аналогичные смещения характерны и для крыльев трещин в массиве, что в совокупности указывает на сдвиговый характер сейсмогенерирующих смещений вдоль зоны ССЗ простирания.

Детальное изучение этого комплекса дислокаций показало, что все они отличаются от нарушений, образованных морозным выветриванием, денудацией или крипом. Несогласованность направления блоковых смещений с направлением движения ледника исключает и водно-ледниковое воздействие. Явления отрыва и смещения отдельных блоков, как в латеральном, так и в вертикальном направлениях, могли возникнуть исключительно при импульсных, моментальных воздействиях.

Изучение направлений блоковых смещений глыбового материала. В пределах останца и по его периферии были произведены замеры и проанализирован 151 случай смещений глыб на субгоризонтальных поверхностях. Смещения отдельных скальных блоков можно описать как следствие получения ими импульса скорости. В смещениях глыб в пределах массива (49 случаев) абсолютное преобладание имеет направление С-Ю (70 %), а по периферии массива (121 случай), обнаруживается преобладание двух систем с азимутами смещений в интервалах 305-5° и 160-220° и 250-280°. Следует отметить, что именно четкие максимумы азимутов с противоположно направленными смещениями характерны для очаговых зон землетрясений. На данном этапе исследований, пока предположительно, можно отнести наблюденные смещения к двум эпизодам сейсмогенных воздействий.

Возраст. Соотношение форм рельефа и палеогеографические реконструкции на объекте и вокруг него позволили сделать вывод об образовании Шонгуйских сейсмодислокаций в результате не-



Рис. 2. Сейсмические проявления в гранито-гнейсах Шонгуйских дислокаций. а – трещины на поверхности массива; б, в – бровка западного уступа с расколами и дроблением (фото С.Б. Николаевой).

Fig. 2. Seismic phenomena in granite-gneisses of the Shongui dislocations.

a - cracks on the surface of the massif; b, c - edge of the western scarp with splits and crushing, (photo by S.B. Nikolaeva).

скольких событий. К настоящему времени определенно устанавливается только два из них. Самое ранее событие соотносится с явлениями разжижения (ликвефакции) и хрупких деформаций (разрывов и микродаек), обнаруженных в тонкослоистых песках и супесях, слагающих 47-метровую террасу в долине реки Кола (Николаева, 2013). Судя по результатам спорово-пыльцевых и диатомовых анализов, образование этих отложений происходило в позднем дриасе (Никонов, 1964). С этими же возрастными оценками согласуется время схода оползня морены со склона под Мурманском ≥ 10000 л.н. (Nikolaeva, 2008).

Более позднее событие определено по калиброванным радиоуглеродным анализам двух образцов почвенно-торфяных слоев, перекрытых скальными глыбами, развитыми в основании уступов останца. Оба образца показали возраст в интервале 192-313 лет назад. Полученные даты отражают время формирования органического материала, захороненного под глыбовыми обвалами, и отвечают нижнему возрастному пределу образования самих глыбовых навалов. При этом наблюдается хорошая корреляция этого возрастного интервала со временем исторического VI-ти балльного землетрясения, которые пережили жители пос. Кола 18 (7 по старому стилю) февраля 1772 года (Мушкетов, Орлов, 1893). Не исключено, что отдельные глыбовые навалы (блоки с неустойчивым положением) и повторное дробление пород могли возникнуть при V-VI-ти бальных сотрясениях этого исторического события, однако основные разрушения массива с латерально перемещенными на несколько метров и запрокинутыми глыбами до 8 м в поперечнике, свидетельствуют о более сильном и более раннем землетрясении.

Типы, масштаб, величины смещенных блоков, а также существующие сейсмологические шкалы (Michetti et al., 2007) позволяют предварительно оценивать силу позднеледникового события на участке не менее чем IX баллов по шкале MSK-64, сила более слабого и более молодого события предварительно оценивается в VI-VII баллов.

Выводы

1. На севере Кольского региона выявлена очаговая область палеоземлетрясений, представленная различными типами дислокаций (сейсмотектоническими, сейсмогравитационными, сейсмовибрационными).

2. Ведущим морфоструктурным направлением является ССЗ при существенно меньшей роли СВ и ССВ простираний. Установлен сдвиговый характер сейсмогенерирующих смещений вдоль зоны ССЗ простирания.

3. Определен возраст двух сейсмических событий с разной интенсивностью и направленностью импульсов: позднеледниковое-раннеголоценовое с $I \ge IX$ баллов и позднеголоценовое с возрастом около 192-313 л.н. с I = VI-VII баллов.

Дальнейшие исследования будут направлены как на уточнение возраста палеоземлетрясений, так и их магнитуды и интенсивности, что возможно, со временем, позволит подойти к вопросу об их периодичности и будет способствовать корректировке карт ОСР Российской Федерации.

Работа выполнена в рамках госзаданий по темам НИР ГИ КНЦ РАН № 0226-2019-0054, ИГ РАН № 0148-2019-0005 и № 0144-2014-00097 ИФЗ им О.Ю. Шмидта РАН.

Литература

- 1. Геодинамическая карта Кольского полуострова. М-б 1:500000 (ред. Е.Я. Шенкман). Мингео СССР. НПО «Аэрогеология». МОМКАГЭ. 1991. 7 л.
- 2. Геологическая карта Кольского региона. Масштаб 1:1000000 (под ред. Митрофанова Ф.П.). Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 2001. 1 л.
- Государственная геологическая карта Российской федерации (новая серия). М-б 1:1000000. Лист R-(35)-37 (Мурманск). СПб., ВСЕГЕИ. 2000.
- 4. Мушкетов И.В., Орлов А.П. Каталог землетрясений Российской империи. Типография Императорской академии наук. Санкт-Петербург. 1893. Т. XXIV. 582 с.
- 5. Николаева С.Б. Палеосейсмические проявления в северо-восточной части Балтийского щита и их геолого-тектоническая позиция // Геоморфология. 2001. № 4. С. 66–74.
- 6. Николаева С.Б. Свидетельства сейсмических событий на побережье Мурмана в позднеледниковье и голоцене (северо-восток Балтийского щита) // Известия РГО. 2013. Т. 145. Вып. 4. С. 53–65.
- Никонов А.А. Развитие рельефа и палеогеография антропогена на западе Кольского полуострова. М-Л. Изд-во: Наука. 1964. 181с.
- Никонов А.А., Шварев С.В., Николаева С.Б., Зыков Д.С., Флейфель Л.Д., Родкин М.В., Королева А.О. Три активные сейсмотектонические зоны высшего ранга на севере Европейской части России: прогрессрепорт // Проблемы тектоники континентов и океанов. Т. 2. Материалы LI Тектонического совещания. М. Изд-во: ГЕОС. 2019. С. 86–92.
- 9. Родкин М.В., Никонов А.А., Шварев С.В. Оценка величин сейсмических воздействий по нарушениям и смещениям в скальных массивах // Геодинамика и тектонофизика. Вып. 3. 2012. С. 203–237. https://doi.org/10.5800/GT-2012-3-3-0072.
- Kukkonen I.T., Olesen O., Ask M.V.S. Postglacial Faults in Fennoscandia: Targets for scientific drilling. GFF 132. 2010. P. 71–81. Doi: 10.1080/11035891003692934.
- 11. Lukashov A.D. Paleoseismotectonics in the northern part of Lake Onega (Zaonezhskij peninsula, Russian Karelia). Geol. Survey of Finland. Nuclear Waste Disposal Research Peport YST-90. Espoo. 1995. 36 p.
- 12. McCalpin, J.P. (Ed.), Paleoseismology, 2nd ed. Academic Press, (International Series, 95) Amsterdam-London. 2009. 615 p.
- 13. Michetti A.M., Audemard F., Azuma T. Intensity scale ESI-2007: Memorie descriptive della carta geologica d'Italia, Rome: APAT. 2007. 74 p.
- 14. Morner N.-A. Paleoseismicity of Sweden: a novel paradigm. Stockholm: P&G-unit, tockholm Univ. 2003. 320 p.
- Nikolaeva S.B. Disastrous Earthquakes in the Vicinites of the Town of Murmansk:Paleoseismological and Geological Evidence // Journal of Volcanology and Seismology. 2008. V. 2. No 3. P. 189–198. Doi: 10.1134/S0742046308030068
- Shvarev S.V. Morphotectonics and exogenous processes of the Kola Peninsula // Practical Geography and XXI Century Challenges. International Geographical Union Thematic Conference dedicated to the Centennial of the Institute of Geography of the Russian Academy of Sciences, 4-6 June 2018. Moscow. Conference Book, Moscow. 2018. P. 598–604.

Миссия астронома Делиль де ла Кроера на Кольском п-ове и его сообщение о землетрясении 1728 г.

Никонов А.А., Флейфель Л.Д.

ИФЗ РАН, Москва, nikonov@ifz.ru

Аннотация. В сообщении анализируется первое и единственное письменное свидетельство о землетрясении 1728 г. на Кольском п-ове. Выявление достаточно сильного землетрясения с эпицентральной областью в пределах крупной Имандровской впадины – факт очень важный, поскольку за период не менее 300 лет сколько-нибудь значимые сейсмические события в районе не фиксировались, и только в период инструментальных наблюдений зарегистрировано несколько локальных толчков с незначительной магнитудой. Вновь вводимое в оборот событие 1728 г., несмотря на недостаточность сведений для точного определения его параметров, заставляет предпринять изменения оценок сейсмического потенциала района.

Ключевые слова: Кольский полуостров, Делиль де ла Кроер, сейсмический потенциал, исторические землетрясения.

The mission of the astronomer Delil de la Croere on the Kola Peninsula and his report on the 1728 earthquake

Nikonov A.A., Fleyfel L.D.

IPE RAS, Moscow, nikonov@ifz.ru

Abstract. The paper analyzes the first and only written evidence of the 1728 earthquake on the Kola Peninsula. The identification of such a serious earthquake with an epicentral region within the large Imandrovskaya Depression is a very significant fact, since no significant seismic events were recorded in the region for at least 300 years, and only a few local tremors with insignificant magnitude were recorded only during instrumental observations. The newly introduced event of 1728, despite the insufficient information to accurately determine its parameters, forces changes in the estimates of the seismic potential of the region.

Key words: Kola Peninsula, Delille de la Croer, seismic potential, historical earthquakes.

Краткие биографические сведения о Делиле де ла Кроере

Имя французского астронома Людовика Делиль де ла Кроера в России известно слабо, даже в кругах академических. По поручению Российской Академии наук он производил астрономические и географические наблюдения в Архангельске и на Кольском полуострове в 1727-1729 гг. О его первой экспедиции, на Кольский п-ов, дошли лишь скупые сведения, поскольку его дневники не публиковались. А его сообщение о землетрясении на Кольском п-ове в 1728 г., лишь упоминалось. Между тем, оно имеет важное значение, и как первое, о котором на Кольском п-ове получены сведения, и поскольку за последующие почти 300 лет о подобных по месту и силе событиях неизвестно.

Упоминания разными исследователями землетрясения 1728 г. со ссылкой на Делиля

В середине XX в. о землетрясении 1728 г. «в Коле и Кандалакше» по наблюдениям Делиля стало известно по публикации Б.И. Петровского (Петровский, 1940), на которую ссылались сейсмологи (Горшков, 1947; Панасенко, 1969), сообщение содержит две фразы: «Первое известное нам землетрясение на Кольском полуострове отметил в своем дневнике французский астроном – профессор Людовик Делиль-де-ла-Кройер в 1728 году. Это землетрясение, очевидно, было неизвестно выдающемуся русскому геологу И.В. Мушкетову (1850-1902 гг.)». Действительно, в каталоге И.В. Мушкетова и А.П. Орлова (1893) событие не отражено. Отсутствует оно и в современных каталогах (Renquist, 1931; Новый ..., 1977; Shebalin, Leydecker, 1997; Землетрясения ..., 2007; Специ-ализированный..., FENCAT).
Делиль на Кольском п-ове и его сведения о землетрясении в дневнике

Письменное свидетельство о его экспедиции опубликовано только в XX-м веке: «Пробыв в экспедиции три года, де ла Кройер дважды совершал рейс от Архангельска к о. Кильдину и в Колу, пересекши Кольский полуостров по р. Туломе и пройдя затем в Кандалакшу, Ковду и Кереть... В Петербурге в декабре 1730 г. он представил в Конференцию дневники своего путешествия, из которых его братом были напечатаны астрономические и барометрические наблюдения. В целом виде его дневники напечатаны не были» (Экспедиции...., 1940). Запись о землетрясении сделана в конце его дневника, когда он вернулся из Колы в Архангельск по завершении работы, во 2-й тетради (Journal..., 1737).

Текст о землетрясении в переводе публикуется впервые.

«К концу августа 1728 г. в г. Коле было слабо ощущавшееся и непродолжительное землетрясение, замеченное некоторыми людьми и среди них господином М.В. Вернезобром, и некоторыми людьми в их домах. Оно не было замечено в той части города, которая непосредственно противостоит западному берегу (реки Колы), что могло быть из-за невнимательности ее обитателей, поскольку сообщают, что в Кандалакше оно испытано как более сильное (но? и?) (относительно?) продолжительное» [перевод К.И. Никоновой].

Здесь, наконец, мы узнаем, хотя и в предельно кратком изложении, реальные сведения о событии – конец августа, два удаленных друг от друга пункта с несколько различной силой. Это очень мало, но дает возможность обдумывать и наращивать варианты толкования. Астроном с помощниками дважды выезжал в Колу из г. Архангельска и оттуда совершил поездку на юг в Кандалакшу, затем далее вдоль Карельского берега через Ковду до Керети. Очень важно, что сведения исходят из двух пунктов Кола и Кандалакша, где он сам побывал и где было русское население. В Ковде и Керети, т.е. южнее Кольского п-ва, он таких сведений не получил. В конце августа и до середины ноября 1728 г. Делиль находился и вел наблюдения, в основном за полярными сияниями, на острове Кильдин, расположенном на расстоянии 70 км к северо-востоку от г. Кола. В его дневнике, в частности, отмечены даты астрономических наблюдений 27 августа, 1 сентября, 21 сентября и далее. Не приходится сомневаться в том, что землетрясение «к концу августа» на острове Кильдин им не ощущалось. Тот факт, что два с половиной месяца спустя, в Коле, ему о таковом сообщили, хотя подобные явления не входили в перечень поручений ему и его интересов, говорит о том, что для Колы оно стало событием памятным. И, вероятно, вспоминая перед отъездом из г. Архангельска о своих работах и полученных сведениях, он вспомнил и рассказ образованного иностранца господина Вернезобра о землетрясении.

Землетрясение ощущалось одновременно в 2-х, в то время единственных с постоянным русским населением, населенных пунктах Кола и Кандалакша на расстоянии около 200 км. В г. Кола сотрясение было одиночное, в то время, когда жители не спали. Ощущалось в домах и, по-видимому, на открытом воздухе. О колебаниях и опрокидывании предметов в домах не сообщалось. При оценке интенсивности надо учитывать, что дома были основательные, бревенчатые с угловыми соединениями в лапу, т.е. по макросейсмической шкале типа В. Основная часть города (с крепостью) располагалась на левом берегу р. Кола, в ее устье, на низкой морской террасе в вершине Кольского залива. Важно, что в Кандалакше сотрясения были несколько сильнее и продолжительнее, т.е. ближе к эпицентру.

Сотрясения в пунктах оцениваются как примерно IV-V балльные, эпицентральную область, где они должны были ощущаться гораздо сильнее, естественно помещать в центре Кольского п-ова, где в ту пору обитали только кочующие лопари. Сила сотрясений тут, скорее всего, оценивается не менее VII баллов.

Заключение

Выявление столь сильного землетрясения с эпицентральной областью в пределах крупной Имандровской впадины – факт очень значимый, и в познании сейсмических закономерностей, и в прикладном отношении. До сего дня в этой области не фиксировались за период не менее 300 лет

сколько-нибудь значимые сейсмические события, и только в период инструментальных наблюдений зарегистрировано несколько локальных толчков с незначительной магнитудой. Вновь вводимое в оборот событие 1728 г., несмотря на недостаточность сведений для точного определения его параметров, заставляет поднять оценки сейсмического потенциала района до значений опасных в долговременном аспекте. Сам же район не просто освоенный в пределах Мурманской области, но выделен как горно-промышленный и научный кластер Заполярья с перспективой активного развития, что и определяет значимость новых данных.

Работа выполнена в рамках темы госзадания ИФЗ РАН.

- 1. Горшков Г.П. О сейсмичности Восточной части Балтийского щита // Тр. Сейсмологического института АН СССР. М. 1947. № 119. С. 12.
- Землетрясения и микросейсмичность в задачах современной геодинамики Восточно-Европейской платформы. Кн. 1. Землетрясения. Петрозаводск. Изд-во: Карельский научный центр РАН. 2007. 381 стр.
- 3. Мушкетов И.В., Орлов А.П. Каталог землетрясений Российской Империи. СПб. 1893. 582 с.
- 4. Новый каталог сильных землетрясений на территории СССР. М. Изд-во: Наука. 1977. 536 с.
- 5. Панасенко Г.Д. Сейсмические особенности Северо-Востока Балтийского щита. Л. 1969. 183 с.
- 6. Петровский Б.И. Землетрясения на Кольском полуострове // Вестник знания. 1940. № 7. С. 8.
- Специализированный каталог землетрясений для задач общего сейсмического районирования территории Российской Федерации. Редакторы В.И. Уломов, Н.С. Медведева. http://seismos-u.ifz.ru/documents/ Eartquake-Catalog. Интернет-ресурс, дата обращения 10.01.2020.
- 8. Экспедиции Академии наук XVIII-XIX веков. М.-Л. 1940. С. 35.
- 9. FENCAT https://www.seismo.helsinki.fi/EQ-search/query.php. Интернет-ресурс, дата обращения 10.01.2020.
- 10. Journal du Voyage fail par L. De Lisle de la Croyere dans les parties Septentrionalles de la Russie. СПб филиал Архива РАН, Р. І. Оп. 50. № 2, 3. Л. С. 260-261.
- 11. Renguist H. Finlands jordskalv // Fennia. 1931. V. 54. № 1. P. 1–113.
- 12. Shebalin N.V., Leydecker G. Earthquake Catalogue for the Former Soviet Union and Borders up to 1988. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. 1997. 135 p.

Геохимический состав амфиболитов Ингозерского массива

Ниткина Е.А., Козлов Н.Е., Козлова Н.Е.

Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, nitkina@geoksc.apatity.ru; kozlov@geoksc.apatity.ru

Аннотация. В статье приведены данные по геологическому строению массива и результаты изучения геохимических особенностей Ингозерского массива. Петро- и геохимические характеристики пород Ингозерского массива сходны с породами тоналит-трондьемит-гранодиоритовых комплексов (TTG) известных на других архейских щитах. Полевошпатовый амфиболит характеризуется распределением редкоземельных элементов соответствующим уровню коматиитовых базальтов.

Ключевые слова: геохимия и геология архейских комплексов ТТГ Кольского региона, U-Pb датирвоание.

Geochemical features of the amphibolites of the Ingozero massif

Nitkina E.A., Kozlov N.E., Kozlova N.E.

GI KSC RAS, Apatity, nitkina@geoksc.apatity.ru; kozlov@geoksc.apatity.ru

Abstract. The article presents the geological data and the results of a geochemical and geochronological study of the Ingozero massif. The petro- and geochemical characteristics of the rocks of the Ingozero massif are similar to the rocks of the tonalite-trondjemite-granodiorite complexes (TTG) known on other Archean Shields. Feldspar amphibolite is characterized by the of rare-earth elements distribution corresponding to the level of basaltic komatiite.

Key words: geochemistry and geology of the Archaean TTG of Kola Region; isotope U-Pb dating.

Ингозерский массив расположен в северной части Беломорского мобильного пояса на СВ Балтийского щита (рис. 1) (Балаганский, 2002) и представляет собой комплекс ТТС (Объяснительная записка..., 1994; Геологическая карта..., 1996; Vetrin et al., 2018). Ингозерский массив (рис. 1) сложен биотитовыми, биотит-амфиболовыми, амфибол-биотитовыми гнейсами, амфиболитами, гранитами, гранодиоритами и пегматитами (Козлов и др., 2006; Батиева, Бельков, 1968).

Цель данной работы – определить геохимические особенности амфиболитов, входящих в состав Ингозерского массива, и по имеющимся данным по геохимии пород массива установить источники формирования пород Ингозерского массива.



Рис. 1. а – Схематическая карта Кольского полуострова (Балаганский, 2002) с изменениями авторов; б – схема геологического строения «участка 4» с отбором проб.

Fig. 1. a – Geological scheme of the Kola Peninsula (Balaganskiy, 2002) with the authors' changes; δ – geological scheme of the "Exposure 4" with sampling point.



Рис. 2. Распределение РЗЭ, нормированное к хондриту (O'Connor, 1965). Fig. 2. Chondrite normalized REE patterns (O'Connor, 1965) for the Ingozero massif rocks.

Последовательность эндогенных процессов Ингозерского массива (Козлов и др., 2006) включает следующие этапы: (1) формирование исходных пород для гнейсов; (2) внедрение даек основных пород; (3) деформация и рассланцевание пород; (4) внедрение гранитных тел и микроклинизация биотитовых гнейсов; (5) образование тел пегматита; (6) образование пегматитовых и гранитных жил и (7) образование кварцевых жил. Проба амфиболитов на геохимические исследования была отобрана из амфиболитов

(H-10-04) на участке 4, ранее описаны пробы (Ниткина, Баянова, 2018; Nitkina et al., 2019) из биотитамфиболовых гнейсов (H-10-06) и плагиогранитов (H-10-05) на участке 8, из амфибол-биотитовых гнейсов (H-10-07) на участке 9, из биотит-амфиболовых гнейсов (H-0-08), пегматитов (H-10-10) и жильного гранита (N-10-09) на участке 10.

Возрасты этапов деформаций пород: формирование протолита гнейсов – 3149 ± 46 млн. лет (Вауапоva et al., 2016); возраста процессов метаморфизма (Ниткина, Баянова, 2018; Nitkina et al., 2019) – 2697 ± 9 млн. лет для биотитового гнейса, 2725 ± 2 млн. лет и 2667 ± 7 млн. лет для амфиболбиотитового гнейса; 2727 ± 5 млн. лет и 2615 ± 8 млн. лет для биотит-амфиболового гнейса; возрасты внедрения гранитоидов составляют 2549 ± 31 млн. лет для пегматита, 2208 ± 17 млн. лет для плагиогранитов и 1644 ± 7 млн. лет для гранитных жил.

Отсутствие европиевой аномалии и высокие содержания легких редкоземельных элементов для различных гнейсов (рис. 2) свидетельствует о происхождении пород из обогащенного источника без значительной роли фракционной кристаллизации (Ниткина, Баянова, 2018; Nitkina et al., 2019). Само распределение редкоземельных элементов исследуемых пород сходно с распределением таковых в породах комплексов ТТГ, известных на других докембрийских щитах Мира (Moyen&Martin, 2012). Проба плагиогранита характеризуется высоким содержанием К и низким Са, уменьшением содержаний от лёгких до тяжелых элементов и положительной европиевой аномалией. Полевошпатовый амфиболит характеризуется распределением редкоземельных элементов по (Конди, 1983) соответствующим уровню коматиитовых базальтов.

Таблица 1. Химический состав амфиболитов Ингозерского массива.

Table 1. Chemical composition of the amphibolites of the Ingozero massif rocks.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O				
49.14	1.24	13.96	3.70	10.85	0.23	6.25	8.91	2.97	0.63				
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
4.9	14.4	2.1	9.3	3.1	1.01	3.8	0.73	4.4	0.98	2.9	0.43	2.5	0.37

Породы Ингозерского массива имеют схожие характеристики петрохимического и геохимического состава с породами тоналит-трондъемит-гранодиоритовых (ТТГ) комплексов, установленных на других докембрийских щитах Мира. Полевошпатовый амфиболит по содержанию РЗЭ соотносится с коматиитовыми базальтами и соответствует тренду эволюции массива.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0052.

- 1. Балаганский В.В. Главные этапы тектонического развития северо-востока Балтийского щита в палеопротерозое. Автореф. дисс. ... докт. геол.-мин. наук. СПб. Наука. 2002. 32 С.
- 2. Батиева И.Д., Бельков И.В. Гранитоидные формации Кольского полуострова // Очерки по петрологии, минералогии и металлогении гранитов Кольского полуострова. Л. Изд-во: Наука. 1968. С. 28–43.
- Геологическая карта Кольского региона (северо-восточная часть Балтийского щита) масштаба 1:500000. (Гл. ред. Ф.П. Митроофанов. Авторы: Балаганский В.В., Басалаев А.А., Беляев О.А., Пожиленко В.И., Радченко А.Т., Радченко М.К.). Апатиты. 1996.
- Козлов Н.Е., Сорохтин Н.О., Глазнев В.Н., Козлова Н.Е., Иванов А.А., Кудряшов Н.М., Мартынов Е.В., Тюремнов В.А., Матюшкин А.В., Осипенко Л.Г. Геология архея Балтийского щита. СПб. Изд-во: Наука. 2006. 345 с.
- 5. Конди К. Архейские зеленокаменные пояса. М. Изд-во: Мир. 1983. 390 с.
- 6. Мыскова Т.А., Бережная Н.Г., Глебовицкий В.А., Милькевич Р.И., Лепехина Е.Н., Матуков Д.И., Антонов А.В., Сергеев С.А., Шулешко И.К. Находки древнейших цирконов с возрастом 3600 млн. лет в гнейсах кольской серии Центрально-Кольского блока Балтийского щита (U-Pb, SHRIMP-II) // Докл. PAH. 2005. T. 402. № 1. С. 82–86.
- Ниткина Е.А., Баянова Т.Б. Изотопно-гохронологическое изучение Ингозерсого массива (Кольский полусотров). Вестник МГТУ. 2018. 21. С. 51–60.
- Объяснительная записка к геологической карте северо-восточной части Балтийского щита, масштаба 1:500 000. (Радченко А.Т., Балаганский В.В., Басалаев А.А., Беляев О.А., Пожиленко В.И., Радченко М.К.). Препринт. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 1994. 95 с.
- Bayanova T.B.; Kunakkuzin E.L.; Serov P.A.; Fedotov D.A.; Borisenko E.S.; Elizarov D.V.; Larionov A.V. Precise U-Pb (ID-TIMS) and SHRIMP-II ages on single zircon and Nd-Sr signatures from Achaean TTG and high aluminum gneisses on the Fennoscandian Shield. In Proceedings of the 32nd Nordic Geological Winter Meeting; Helsinki. Finland. 13–15 January 2016. P. 172–174.
- 10. Moyen J.-F.; Martin H. Forty years of TTG research. Lithos 2012. 148. P. 312–336.
- 11. Nitkina E.A, Kozlov N.E., Kozlova N.E., Kaulina T.V. Geochemical Features and Geological Processes Timescale of the Achaean TTG Complexes of the Ingozero Massif and the Pechenga Frame (NE Baltic Shield) // Minerals. 2019. 9. 767; doi:10.3390/min9120767.
- 12. O'Connor, J.T. A classification for quartz-rich igneous rocks based on feldspar ratios. Geol. Surv. Prof. Pap. 1965. 527. 79.
- 13. Vetrin V.R.; Belousova E.A.; Kremenetsky A.A. Lu–Hf Isotopic Systematics of Zircon from Lower Crustal Xenoliths in the Belomorian Mobile Belt. Geol. Ore Depos. 2018. 60. P. 568–577.

Геохимические типы природных вод Байдарской долины (Крымский полуостров)

Новиков Д.А.^{1,2}, Копылова Ю.Г.³, Черных А.В.¹, Дульцев Ф.Ф.¹, Хващевская А.А.³

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, NovikovDA@ipgg.sbras.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск

³ Проблемная научно-исследовательская лаборатория гидрогеохимии инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, unpc_voda@mail.ru

Аннотация. Впервые приводятся результаты выделения геохимических типов природных вод Байдарской долины (Крымский полуостров). В регионе развиты пресные и ультрапресные воды преимущественно HCO₃ Ca состава с величиной общей минерализации от 208 до 1269 мг/дм³. Изученные воды разделены на восемь геохимических групп: 1) зоны региональной трещиноватости карбонатно-терригенных пород подверженных процессам континентального засоления; 2) зоны региональной трещиноватости выщелачивания алюмосиликатов и окисления сульфидов; 3) зоны региональной трещиноватости преимущественно натриевых алюмосиликатов (длительного взаимодействия в системе вода – порода), подверженных процессам континентального засоления; 4) зоны региональной трещиноватости преимущественно натриевых алюмосиликатов, подверженных процессам континентального засоления в условиях антропогенного влияния; 5) трещинножильные выщелачивания натриевых алюмосиликатов и окисления сульфидов; 6) трещинно-жильные выщелачивания натриевых алюмосиликатов (длительного взаимодействия в системе вода – порода); 7) трещиннокарстовых; 8) поверхностных, подверженных влиянию процессов континентального засоления.

Ключевые слова: природные воды, гидрогеохимия, геохимический тип, Байдарская долина, Крым.

Geochemical types of natural waters of the Baidar valley, Crimean Peninsula

Novikov D.A.^{1,2}, Kopylova Yu.G.³, Chernykh A.V.¹, Dultsev F.F.¹, Khvashchevskaya A.A.³

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB of RAS. NovikovDA@ipgg.sbras.ru

²Novosibirsk State University

³ Tomsk Polytechnic University, Research Laboratory for Hydrogeochemistry, Tomsk, unpc_voda@mail.ru

Abstract. Results of the ascription of natural waters in the Baydar valley (Crimean Peninsula) to geochemical types are reported for the first time. Fresh and ultrafresh waters mainly with HCO_3 Ca composition, with total mineralization 208 to 1269 mg/dm³ are developed in the region. The studied waters were determined to belong to eight geochemical groups: 1) zones of regional fracturing of the carbonate-terrigenous rocks prone to the processes of continental salinization; 2) zones of regional fracturing due to aluminosilicate leaching and sulfide oxidation; 3) zones of regional fracturing, mainly with sodium aluminosilicates (under long-term water – rock interaction) prone to the processes of continental salinization; 4) zones of regional fracturing, mainly with sodium aluminosilicates (under long-term vater – rock interaction) prone to continental salinization under the conditions of anthropogenic influence; 5) fracture-vein leaching of sodium aluminosilicates (under long-term water – rock interaction; 6) fracture-vein leaching of sodium aluminosilicates (under long-term water – rock interaction; 7) fracture-karst; 8) surface waters prone to the influence of continental salinization.

Key words: natural waters, hydrogeochemistry, geochemical type, Baidar valley, Crimea.

Изучение гидрогеологических условий Крымского полуострова проводится длительное время и связано с именами А.С. Моисеева, И.Г. Глухова, Е.А. Ришес, В.Г. Ткачук, С.В. Альбова, В.А. Куришко, Е.В. Львова, О.Е. Фесюнова, Н.М. Заезжева, В.И. Самулева, М.В. Чуринова, Н.А. Белокопытовой, В.Н. Дублянского, Г.Н. Дублянской, Н.Н. Капинос, А.В. Лущика, В.И. Морозова, Н.С. Огняника, А.Б. Ситникова, А.А. Сухореброва, В.М. Шестопалова, М.А. Шинкаревского, Ю.И. Шутова, Е.А. Яковлева и других. Наиболее крупное обобщение было выполнено в VIII томе «Гидрогеологии СССР» под редакцией академика А.В. Сидоренко (Гидрогеология..., 1970; Гидрогео-



Рис. 1. Местоположение изученных водопунктов Байдарской долины и ее горного обрамления в пределах Крымского полуострова.

1 – граница Севастопольской городской агломерации; 2 – населенные пункты; 3 – автодорога Ялта — Севастополь (Н19); 4 – проявления марганцевых руд; 5 – (І группа): 1 – колодец Кильсе-Буруном; 2 – колодец Q-044; 3 – колодец Чертова лестница; 4 – источник Деспит; 5 – колодец Кую-Алан, 6 – (ІІ группа): 6 – колодец Фуска-Чокрак; 7 – южный колодец, с. Колхозное, 7 – (ІІІ группа): 8 – источник Фонтан Варналы; 9 – источник Кара-Агач; 10 – источник Св. Пантелеймона, 8 – (ІV группа): 11 – северный колодец, с. Колхозное; 12 – колодец центральный 1, с. Колхозное; 13 – колодец центральный 2, с. Колхозное; 14 – колодец возле Ласпинской смотровой площадки, 9 – (V группа): 15 – источник Странный; 16 – источник Мердвен-Каясы, 10 – (VІ группа): 17 – колодец Санаторное верхний; 18 – колодец Санаторное нижний; 11 – (VІІ группа): 19 – 5760; 20 – 5775; 21 – 5776; 22 – 5531; 23 – 5566; 24 – 5595; 25 – источник Скельский основной, 12 – (VІІІ группа): 26 – оз. Конюшня в с. Орлиное; 27 – озеро в с. Гончарное; 28 – озеро Узужинское, с. Колхозное; 29 – Чернореченское водохранилище; 30 – река Черная.

Fig. 1. The location of the studied water points of the Baydar Valley and near mountains within the Crimean Peninsula.

1 – the border of the Sevastopol city agglomeration; 2 – settlements; 3 – highway Yalta – Sevastopol (H19); 4 – manifestations of manganese ores; 5 – (group I): 1 – Kilse-Burunom; 2 – Q-044; 3 – Chertova Lestnica; 4 – Despit; 5 – Kuyu-Alan; 6 – group II: 6 – Fusk-Chokrak; 7 – south fountain, Kolkhoznoye; 7 – group III: 8 – Varnaly Fountain; 9 – Kara-Agach; 10 – St. Panteleimon; 8 – group IV: 11 – northern fountain, Kolkhoznoye; 12 – central fountain 1, Kolkhoznoye; 13 – central fountain 2, Kolkhoznoye; 14 – a fountain near the Laspinsky observation deck; 9 – group V: 15 – Strannyy; 16 – Merdven-Kayasy; 10 – VI group: 17 – Sanatornoye upper well; 18 – Sanatornoye lower well; 11 – group VII: 19 – well № 5760; 20 – well № 5775; 21 – well № 5776; 22 – well № 5531; 23 – well № 5566; 24 – well № 5595; 25 – main Skelsky spring; 12 – group VIII: 26 – Lake Konyushnya in the Orlinoye village; 27–lake in the Goncharnoye village; 28–Lake Uzuzhinskoe, the Kolkhoznoye village; 29–Chernorechenskoe reservoir; 30 – Chernaya river.



Рис. 2. Диаграмма Пайпера (а), зависимость содержаний основных катионов (б) и анионов (в) от общей минерализации природных вод Байдарской долины.

Типы вод: 1 – поверхностные, 2 – трещинно-карстовые, 3 – Скельский источник, 4 – зоны региональной трещиноватости, 5 – трещинно-жильные.

Fig. 2. Piper diagram (a), dependence of the contents of the main cations (b) and anions (c) on the total mineralization of natural waters of the Baidar Valley.

Types of water: 1 – surface, 2 – fracture-karst, 3 – Skelsky spring, 4 – zones of regional fracture, 5 – fracture-vein.

логия..., 1971). Из последних исследований следует отметить работы И.Б. Абрамова, Б.М. Данилишина, С.П. Иванюты, А.В. Лущика, Г.Г. Лютого, Н.С. Огняника, С.А. Рубана, В.М. Шестопалова, М.А. Шинкаревского, Е.А. Яковлева, Д.А. Новикова и других (Шестопалов и др., 2007; Тарасенко и др., 2013; Каюкова, Юровский, 2016; Лущик и др., 2016; Горобцов и др., 2017; Новиков и др., 2018 а, 2018 б; Новиков и др., 2019 а и другие).

Байдарская долина расположена в живописной области на юго-западе Крымского полуострова в пределах Балаклавского района Севастопольской городской агломерации. Долина с южной и восточной стороны примыкает к главной гряде Крымских гор (Форос, Ат-Баш, Ай-Петри и другие) (рис. 1). С гидрогеохимической точки зрения природные воды рассматриваемого региона являются слабо изученными (Новиков и др., 2018 в, 2019 б, 2019 в). В 2018-2019 годах нами были проведены полевые работы в изучаемом регионе. Всего было отобрано 43 пробы природных вод. Аналитические работы по изучению макро-, микроэлементного состава методами ICP-AES и ICP-MS были выполнены в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Основные ресурсы подземных вод Байдарской долины приурочены к верхнеюрскому водоносному комплексу, имеющему особую роль, поскольку с ним связаны основные области питания для водонапорных систем: Равнинно-Крымского, Азово-Кубанского артезианских бассейнов и гидрогеологической складчатой области мегаантиклинория Горного Крыма. Его мощность достигает 2000 м. Детальная характеристика его гидрогеологических особенностей приведена в работах (Новиков и др., 2018 б, 2018 г, 2019 а).

В Байдарской долине развиты пресные и ультрапресные воды преимущественно гидрокарбонатного кальциевого состава (по С.А. Щукареву) с величиной общей минерализации от 208 до 1269 мг/дм³ (рис. 2 а). Отмечается закономерное поведение основных химических элементов (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, NO₃⁻ и SO₄²⁻) с увеличением общей минерализации природных вод и их химическим типом (рис. 2б-в). Разделение имеющихся данных на однородные совокупности по геохимическим коэффициентам (Ca/Na, Ca/Mg, Ca/Si, Mg/Si, Na/Si, Si/Na, rNa/rCl и SO₄/Cl) позволило проследить источники поступление элементов при формировании вод в карбонатных, карбонатно-терригенных, алюмосиликатных, в том числе с вкраплениями сульфидов породах.

Дадим краткую характеристику выделенных типов вод по геохимическим разновидностям (группы I-VIII). Воды зоны региональной трещиноватости карбонатно-терригенных пород, подверженные влиянию процессов континентального засоления (группа I) – слабощелочные со средними значениями pH = 7.8; собственно пресные с минерализацией 543 мг/дм³ (по классификации С.Л. Шварцева (1996)) и содержанием кремния 4.3 мг/дм³. Воды гидрокарбонатные с долей сульфатов и хлоридов до 10 %-экв преимущественно кальциевые с долей магния до 24 %-экв в роднике Деспита, и до 10 %-экв натрия в родниках Чертова лестница и Q 044. По соотношению распространенности магния и натрия при близких значениях Mg/Si и Na/Si прослеживается взаимодействие вод с карбонатно-терригенными образованиями при значениях Ca/Si = 25.3, Ca/Na = 7.4, значения Ca/Mg = 12.5 говорят о начальных стадиях взаимодействия в системе вода – порода при средних значениях rNa/rCl =1.05.

При взаимодействии вод зоны региональной трещиноватости с сульфидной минерализацией (группа II) в условиях континентального засоления воды слабощелочные с pH = 7.63, собственно пресные со средней минерализацией 506 мг/дм³ и содержанием кремния 4.3 мг/дм³. Эти воды практически не отличаются от вышерассмотренных и их следует включить в воды зоны региональной трещиноватости карбонатно-терригенных образований. Для них характерно только повышение средних значений SO₄/Cl = 1.9 по сравнению с типичными водами зон региональной трещиноватости в условиях континентального засоления, где SO₄/Cl = 1.1.

Воды зоны региональной трещиноватости преимущественно натриевых алюмосиликатов (длительного взаимодействия в системе вода – порода), подверженных процессам континентального засоления (группа III). По составу воды слабощелочные с pH – 7.66; собственно пресные средней минерализации 659 мг/дм³ и содержанием кремния 5.7 мг/дм³; гидрокарбонатные с долей хлоридов до 15 %-экв в фонтане Варналы в с. Гончарное и долей сульфат-иона до 10.7-12.0 %-экв в источнике Кара-Агач и фонтане Варналы. При увеличении роли алюмосиликатных образований за счет взаимодействия с водами значения Na/Si превышают значения Mg/Si и снижаются значения Ca/Mg = 8.1 и значения Ca/Na в среднем снижаются до 3.9, несколько уменьшаются значения Ca/Si = 20.7 и повышаются средние значения rNa/rCl = 1.4.

Воды зоны региональной трещиноватости преимущественно натриевых алюмосиликатов, подверженных процессам континентального засоления в условиях антропогенного влияния (групna IV) слабощелочные с pH = 7.59 собственно пресные с минерализацией 889 мг/дм³ и содержанием кремния 5.0 мг/дм³; гидрокарбонатно-хлоридные кальциевые, сульфатно-гидрокарбонатнохлоридные кальциево-натриевые с долей хлорид-иона до 20-30 %-экв и до 20 %-экв нитратов в центральных колодцах № 1 и 2 в селе Колхозное. В условиях антропогенного влияния в грунтовых водах значения Na/Si в среднем повышаются до 16.5, значения Mg/Si до 4.3, снижаются значения Са/Na до 1.8 и практически не меняющиеся значения отношений Ca/Mg = 7.5 и rNa/rCl = 1.5.

Трещинно-жильные воды в алюмосиликатных образованиях (группы V и VI) слабощелочные с pH 7.2-8.6 (среднее значение – 7.7) со средней минерализацией 580 мг/дм³ и содержанием кремния 4.6 мг/дм³; гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-сульфатные кальциевые с долей хлоридов до 14 %-экв при содержании хлорид-иона 48.6 мг/дм³ в колодце Санаторный нижний. В источниках Мердвен Каясы и Странный отмечаются высокие доли сульфат-иона до 32.6-38.5 %-экв соответственно. Трещинно-жильные воды в алюмосиликатных образованиях по соотношению химических элементов проявляются с одной стороны высокими средними значениями $SO_4/Cl = 7.3$ (при взаимодействии вод с сульфидами) и низкими значениями – $SO_4/Cl = 0.3$ (в условиях длительного взаимодействия вод с алюмосиликатами). Характеризуются высокими значениями Na/Si = 5.3, Mg/Si = 3.5, Ca/Mg = 7.1, низкими значениями Ca/Na = 4.9 и Ca/Si = 25.1.

Трещинно-карстовые воды (группа VII) формируются при взаимодействии с карбонатными образованиями и содержат фоновые значения SO₄ которые в среднем составляют 8.2 мг/дм³, а $Cl = 5.1 \text{ мг/дм}^3$. Они слабощелочные с pH = 7.7; пресные с минерализацией 444 мг/дм³ и невысокими концентрациями кремния – 2.29 мг/дм³; гидрокарбонатные кальциевые. Характерны значения Na/Si = 2.0, Mg/Si = 2.5, rNa/rCl = 1.0. Высокие средние значения отношения Ca/Si = 44.1, Ca/Mg = 18.5 и особенно по сравнению с другими разновидностями значения отношения Ca/Na = 23.3 являются отличительной чертой состава трещинно-карстовых вод. У Скельского источника Ca/Na = 34.7, а содержания кремния снижаются до 2.0 мг/дм³.

Поверхностные воды (группа VIII) подвержены влиянию процессов континентального засоления. Они слабощелочные с pH = 8.3 и окислительными условиями геохимической обстановки с содержаниями растворённого кислорода от 8.63 до 12.25 мг/дм³; умеренно-пресные с минерализацией 267 мг/дм³ и содержанием кремния 1.2 мг/дм³ гидрокарбонатного кальциевого состава в реке Черной и Чернореченском водохранилище, гидрокарбонатно-хлоридного кальциевого с повышенной долей натрия до 20 %-экв в озере села Гончарное и гидрокарбонатно-хлоридного кальциевого в озере Конюшня села Орлиное.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ и города Севастополь в рамках гранта № 18-45-920032 р а.

- 1. Гидрогеология СССР. Т. VIII. Крым. Гл. ред. ак. А.В. Сидоренко. Москва. Изд-во: Недра. 1970. 364 с.
- 2. Гидрогеология СССР. Т. VIII. Крым. Гл. ред. ак. А.В. Сидоренко. Москва. Изд-во: Недра. 1971. 55 с.
- 3. Горобцов Д.Н., Никулина М.Е., Пендин В.В., Фоменко И.К., Козловский С.С., Черепанский М.М., Чесалов Л.Е. Оценка современного состояния месторождений подземных вод нераспределенного фонда недр Республики Крым // Геология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2017. № 6. С. 8–16.
- 4. Каюкова Е.П., Юровский Ю.Г. Водные ресурсы Крыма // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2016. № 1. С. 25–32.
- 5. Лущик А.В., Горбатюк Н.В., Морозов В.И. Водоотбор и его влияние на подземные воды пригодные для хозяйственно-питьевого водоснабжения в Крыму // Строительство и техногенная безопасность. 2016. № 12 (54). С. 83–91.
- Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф., Сесь К.В. Гидрогеология и гидрогеохимия Крымского полуострова в свете проблемы питьевого водоснабжения / Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. Новосибирск: ИПЦ НГУ. 2018 а. С. 339–346.
- 7. Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Особенности гидрогеологии верхнеюрских отложений югозападных районов Крымского полуострова // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. География. Геология. 2018 б. Т. 4 (70). № 4. С. 268–288.
- Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф., Юрчик И.И., Сухорукова А.Ф. Особенности гидрогеохимии эксплуатируемых водоносных горизонтов Севастопольской городской агломерации // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2018 в. Т. 2. С. 81–91. DOI: 10.18303/2618-981X-2018-2-84-91.
- Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Новая схема гидрогеологической стратификации города федерального значения Севастополь // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. Новосибирск. Изд-во: ИПЦ НГУ. 2018. С. 346–351.
- 10. Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Новый взгляд на гидрогеологические условия города федерального значения Севастополь // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019 а. Т. 330. № 8. С. 105–122. DOI: 10.18799/24131830/2019/8/2217.
- Новиков Д.А., Ничкова Л.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф., Житова Л.М., Сигора Г.А. Гидрогеохимические аномалии Байдарской долины (Крымский полуостров) // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2019 б. Т. 2. № 1. С. 117–124. DOI: 10.33764/2618-981X-2019-2-1-117-124.
- Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Оценка качества подземных вод верхнеюрских отложений юго-западных районов Крымского полуострова для целей питьевого и сельскохозяйственного водоснабжения // Экология и промышленность России. 2019 в. Т. 23. № 4. С. 52–57. DOI: 10.18412/1816-0395-2019-04-52-57.
- 13. Тарасенко В.С., Паштецкий В.С., Ляшевский В.И., Панютин В.М., Резников С.В., Тимченко З.В. Экологические проблемы водохозяйственного комплекса Украины и Крыма // Таврійський вісник аграрної науки. 2013. № 1. С. 115–119.
- 14. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология. М. Изд-во: Недра. 1996. 423 с.
- 15. Шестопалов В.М., Богуславский А.С., Бублясь В.Н. Оценка защищенности и уязвимости подземных вод с учетом зон быстрой миграции. Киев: Институт геологических наук НАН Украины. 2007. 120 с.

Гидрогеохимический мониторинг разработки нефтяной залежи горизонта Ю, Верх-Тарского месторождения (Западная Сибирь)

Новиков Д.А.^{1,2}, Павлова С.А.³, Рыжкова С.В.^{1,2}, Фаустова А.С.², Черников А.А.², Дульцев Ф.Ф.¹, Черных А.В.¹

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, NovikovDA@ipgg.sbras.ru

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск ³ АО «Новосибирскнефтегаз», Новосибирск

Аннотация. Впервые приводятся результаты обобщения данных по геохимии подтоварных вод и гидрогеохимическому мониторингу разработки нефтяной залежи продуктивного горизонта Ю₁ Верх-Тарского месторождения, расположенного на северо-западе Новосибирской области. В настоящее время подтоварные воды имеют хлоридный натриевый состав с величиной общей минерализации от 24.7 до 48.9 г/дм³. При вводе в промышленную разработку в качестве агента заводнения для системы поддержания пластового давления выступали воды апт-альб-сеноманского водоносного комплекса. Затем, при росте обводненности продукции добывающего фонда скважин стали использовать подтоварные воды по замкнутому циклу. С 2019 года для повышения нефтеотмывающей способности агента заводнения для закачки в систему ППД наряду с подтоварными водами стали применять попутно добываемые рассолы палеозойского водоносного комплекса Малоичского нефтяного месторождения.

Ключевые слова: подтоварные воды, гидрогеохимический мониторинг, разработка, продуктивный горизонт Ю₁, Верх-Тарское нефтяное месторождение, Западная Сибирь.

Hydrogeochemical monitoring of the Yu₁-horizon development at the Verkh-Tarsk oil field (south of West Siberia)

Novikov D.A.^{1,2}, Pavlova S.A.³, Ryzhkova S.V.^{1,2}, Faustova A.S.², Chernikov A.A.², Dultsev F.F.¹, Chernykh A.V.¹

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB of RAS, Novosibirsk, NovikovDA@ipgg.sbras.ru ² Novosibirsk State University, Novosibirsk

³ Joint-stock company «Novosibirskneftegaz», Novosibirsk

Abstract. Results obtained by summarizing the data on the geochemistry of off-spec waters and on the hydrogeochemical monitoring of the development of the oil pool in the Yu_1 productive horizon of the Verkh-Tara deposit situated in the north-west of the Novosibirsk Region are reported for the first time. At present, the off-spec waters have sodium chloride composition with total mineralization from 24.7 to 48.9 g/dm³. At the start-up of the commercial development, waters of the Aptian-Albian-Cenomanian aquifer system were used as the flooding agent for the reservoir pressure maintenance system. Then, with an increase in water influx in the production well stock, the use of bottoms waters in the closed cycle was introduced. Since 2019, in order to enhance the oil flushing capacity of the flooding agent, brines produced from the Paleozoic aquifer system of the Maloich oil deposit are used along with the off-spec waters for pumping into the reservoir pressure maintenance system.

Key words: off-spec water, hydrogeochemical monitoring, development, productive horizon Yu₁, Verkh-Tarskoye oil field, Western Siberia.

Современные методы нефтегазопромысловой гидрогеохимии базируются на многих теоретических положениях естествознания. Огромное значение, в частности, имеют фундаментальные труды Д.И. Менделеева, Я.Х. Вант-Гоффа, Д.Д. Томсона, Р.Ю. Клаузиуса, С.А. Аррениуса, Д.У. Гиббса, Г.И. Гесса по термодинамике и кинетике электролитов. Гидрохимические исследования в процессе контроля разработки нефтяных и газовых месторождений проводятся с 1960-х годов. Это связано не только с практическими выгодами гидрогеохимического мониторинга (дешевизна, простота производственных операций и химических анализов), но и с его высокой информативностью, обеспеченной геохимической сущностью техногенеза, способностью пластовых вод выступать в каче-





1 – административные границы; месторождения: 2 – нефтяные, 3 – нефтегазоконденсатные, 4 – газоконденсатные и газовые; 5 – местоположение района исследований.

Fig. 1. Overview map of the research area.

1 – administrative borders; fields: 2 – oil, 3 – oil – gas-condensate, 4 – gas-condensate and gas; 5 – area under investigation.

стве индикатора совокупных техногенных воздействий, и, его значимостью для оценки состояния окружающей среды и природных вод (Ахундов и др., 1967; Мехтиев и др., 1969; Никаноров, Сокирко, 1973; Порошин, Хайнак, 2000; Муляк, 2008; Порошин и др., 2011; Муляк и др., 2013).

Верх-Тарское нефтяное месторождение расположено в Северном районе северо-западной части Новосибирской области (рис. 1). Оно контролируется Верх-Тарской локальной структурой, выявленной сейсморазведочными работами МОВ в 1968-1969 гг. Поисковое бурение на структуре было начато в 1970 г. Открыла месторождение поисковая скв. № 1, расположенная в своде структуры. Разрез месторождения представлен отложениями юрского, мелового, палеогенового, неогенового и четвертичного возраста. На месторождении выявлено две залежи в продуктивных горизонтах М палеозойского комплекса пород и Ю₁ верхнеюрской части васюганской свиты. Основным продуктивным горизонтом является Ю₁. По запасам нефти по результатам разведочных работ в 1974 г. залежь отнесена к категории средних. Коллектор сложен песчаниками и крупнозернистыми алевролитами с небольшими по мощности карбонатизированными прослоями. Залежь нефти пластовая, сводовая, с коллекторами порового типа.

Особенности гидрогеологического строения, гидродинамики, геотермического режима недр и гидрогеохимии нефтегазоносных отложений изучаемого региона рассмотрены нами ранее (Новиков и др., 2018 a, 2018 b, 2018 b, 2019 a, 2019 c, Садыкова и др., 2019). В рамках настоящей работы нами впервые обобщены результаты химико-аналитических исследований проб подтоварных вод, выполненных в лаборатории Верх-Тарского нефтяного промысла (более 4400 анализов). Дополнительно в ноябре 2018 и ноябре 2019 годов нами были проведены полевые работы, во время которых отобрано более 30 проб подтоварных вод из добывающего фонда скважин. Аналитические работы по изучению макро-, микроэлементного состава методами ICP-AES и ICP-MS были выполнены в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Разработка залежи продуктивного горизонта Ю₁ ведется с 2000 года. Обобщение геологической информации по материалам разведочного и эксплуатационного бурения, а также результатов сейсморазведочных работ 3D, проведенных в конце 90-х годов прошлого столетия, показало более сложный характер строения залежи. В связи с изменениями в геологической модели строения корректировалась технологическая схема разработки. На данный момент месторождение находится на IV стадии разработки (Новиков и др., 2019 в). В настоящее время имеется много примеров увеличения длительности по времени разработки месторождения, находящего, как считалось ранее, на «завершающей стадии жизни». Результаты анализа гидрохимических материалов позволяют вносить изменения в технологическую схему и получать дополнительные объемы нефти за счет вовлечения в разработку «не работающих» участков залежи.

Изученные подземные воды однородны по своему химическому составу и принадлежат к хлоридному натриевому типу (по С.А. Щукареву) с величиной общей минерализации от 28 до 46 г/дм³ (Новиков и др., 2019 г, 2019 д). Подземные воды характеризуются нейтральными и слабощелочными значениями pH, изменяющимися в интервале 7.4-7.9. В катионном составе доминирует Na⁺, концентрации которого достигают до 13-17 г/дм³, а в анионном составе – Cl⁻, с содержаниями до 20-23 г/дм³. Концентрации основных солеобразующих макро- и микроэлементов напрямую зависят от величины их общей минерализации. Происходит закономерное увеличение содержаний Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, микроэлементов: Br, I, B⁺, NH₄⁺, Sr²⁺ и других. В микроэлементном составе повышены содержания (мг/дм³): Sr до 1328, Ba до 358, Si до 31.4, Li до 7.1 и Mn до 3.2. С ростом общей минерализации в растворе также накапливаются в следующих концентрациях тяжелые металлы (мкг/дм³): Zn до 370, Со до 70, **Cu до 60, Cd до 40, Mo до 30, Pb до 20, Sn до 20, Ni до 10. Повышенным содержанием хро**ма до 0.1 мг/дм³ отличаются воды в скв. 507, тогда как фоновые значения ниже на математический порядок. Среди РЗЭ наибольшие концентрации отмечаются (мкг/дм³): y La до 20,8, Eu до 7.9, Gd до 1.8 и Dy до 0.57.

На гидрогеохимическое поле разрабатываемой залежи оказывает влияние в первую очередь агент заводнения, поступающий через сеть нагнетательных скважин, во-вторых техногенные жид-кости после применения технологии гидроразрыва пласта и кислотной обработки призабойной зоны. На момент начала полномасштабной эксплуатации залежи пласта Ю₁ в 2009 г. значения общей минерализации подтоварных вод по фонду добывающих скважин варьировало в широком ин-



Рис. 2. Карты общей минерализации попутных (подтоварных) вод нефтяной залежи горизонта Ю₁ Верх-Тарского месторождения по состоянию на сентябрь 2012 (а), октябрь 2013 (б) и июнь 2015 (в) года. 1 – контур нефтяной залежи; скважины: 2 – нагнетательные, 3 – добывающие.

Fig. 2. Maps of total mineralization of off-spec waters at the Yu_1 -horizon at the Verkh-Tarsk oil field by: September 2012 (a), October 2013 (b) and June 2015 (c).

1 - the oil reservoir outline; wells: 2 - injection, 3 - exploitation.

тервале от 14 до 48 г/дм³, при среднем значении 28-30 г/дм³. Залежь пласта Ю₁ к настоящему времени практически полностью разбурена эксплуатационными скважинами. Общий фонд скважин на январь 2019 года составляет 175 единиц, из них 134 действующих. Добывающий фонд представлен 84 скважинами: 54 действующих, 25 наблюдательных и 5 простаивающих. Нагнетательный фонд, обеспечивающий работу системы поддержания пластового давления (ППД), насчитывает 91 скважину: 29 действующих, 26 наблюдательных и 36 простаивающих.

Поскольку попутные (подтоварные) воды – продукт смешения пластовых и закачиваемых в систему ППД флюидов возникает острая необходимость в их правильной диагностике для целей гидрогеохимического мониторинга добычи углеводородов, проведения трассерных исследований и т.д. Мониторинг гидрогеохимических показателей с 2009 по 2019 годы выявил множество аномалий. Для примера, рассмотрим изменение величины общей минерализации подтоварных вод по добывающему фонду скважин по состоянию на сентябрь 2012, октябрь 2013 и июнь 2015 года (рис. 2). Области более низких значений связаны с фронтом заводнения, контролируемого рядами нагнетательных скважин. Видно, что общий фон минерализации в 2012-2013 годах, как правило, не превышает 20 г/дм³ (рис. 2 а-б), что соответствует значениям для закачиваемых вод из апт-альбсеноманского водоносного комплекса. Аномальные значения выше 30-170 г/дм³ связаны с бурением новых скважин на соляном растворе (CaCl₂ и KCl), а также проведением многостадийного гидроразрыва пласта.

Исследования проводились при финансовой поддержке проекта ФНИ № 0331-2019-0025 и РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-45-540006.

- 1. Ахундов А.Р., Буряковский Л.А., Рачинский М.З., Мехтиев Т.Н. К вопросу контроля процесса заводнения газоконденсатных залежей по гидрохимическим зонам // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 1967. № 1. С. 7–9.
- Мехтиев Ш.Ф., Ахундов А.Р., Ворошилов Е.А. Влияние искусственного заводнения на гидрохимию нефтяного пласта. Баку: Маариф, 1969. 344 с.
- 3. Муляк В.В. Гидрогеохимия техногенеза при разработке нефтяных месторождений // Геология нефти и газа. 2008. № 3. С. 61–67.
- 4. Муляк В.В., Порошин В.Д., Гуляев В.Г., Маракасов Б.В. Гидрохимический мониторинг инновационное направление анализа и контроля разработки нефтяных месторождений // Нефтяное хозяйство. 2013. № 3. С. 45–49.
- 5. Никаноров А.М., Сокирко Л.Е. Изучение процессов смешения вод нефтяных месторождений на модели пласта в условиях высоких давлений и температур // Нефтяное хозяйство. 1973. № 12. С. 36–40.
- Новиков Д.А., Рыжкова С.В., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В. О геотермической зональности нефтегазоносных отложений северо-западных районов Новосибирской области // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2018 а. № 5. С. 69–76. DOI: 10.31660/0445-0108-2018-5-69-76.
- Новиков Д.А., Рыжкова С.В., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В., Сесь К.В., Ефимцев Н.А., Шохин А.Е. Нефтегазовая гидрогеохимия доюрских комплексов южных районов Обь-Иртышского междуречья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018 б. Т. 329. № 12. С. 39–54. DOI: 10.18799/24131830/2018/12/19.
- Новиков Д.А., Рыжкова С.В., Шохин А.Е., Юдин С.В., Ефимцев Н.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Результаты моделирования водно-газовых равновесий в пределах нефтегазоносных отложений Обь-Иртышского междуречья // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2018 в. Т. 1. С. 77–84. DOI: 10.18303/2618-981X-2018-1-77-84.
- Новиков Д.А., Шохин А.Е., Черников А.А., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В. Геохимия водорастворенных газов нефтегазоносных отложений южных районов Обь-Иртышского междуречья // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2019 а. № 4. С. 70–81. DOI: 10.31660/0445-0108-2019-4-70-81.
- Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В., Рыжкова С.В. Гидродинамические особенности нефтегазоносных отложений южных районов Обь-Иртышского междуречья // Георесурсы. 2019 б. Т. 21. № 4. С. 85–94. DOI: 10.18599/grs.2019.4.85-94.
- Новиков Д.А., Павлова С.А., Кузнецов Д.Ю., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В., Рыжкова С.В. Состояние разработки залежи Ю₁ Верх-Тарского нефтяного месторождения на январь 2019 года // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2019 в. Т. 2. № 1. С. 109–116. DOI: 10.33764/2618-981X-2019-2-1-109-116.
- 12. Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Содержание редкоземельных элементов в подземных водах

верхнеюрских отложений Верх-Тарского нефтяного месторождения (Западная Сибирь) // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2019. Т. 2. № 1. С. 141–148. DOI: 10.33764/2618-981X-2019-2-1-141-148.

- Новиков Д.А., Шохин А.Е., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Формы миграции химических элементов в подземных водах горизонта Ю₁ Верх-Тарского нефтяного месторождения (юг Западной Сибири) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019 д. № 16. С. 448–453. DOI: 10.31241/FNS.2019.16.091.
- 14. Садыкова Я.В., Фомин М.А., Рыжкова С.В., Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В. Прогноз нефтегазоносности юрских и палеозойских отложений южных районов Западно-Сибирского бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330. № 9. С. 114–127. DOI: 10.18799/24131830/2019/9/2260.
- 15. Порошин В.Д., Гуляев В.Г., Радченко М.В., Мельничук И.С., Маракасов Б.В. Возможности гидрохимического мониторинга при анализе и контроле разработки нефтяных месторождений (на примере Тимано-Печорской провинции) // Территория нефтегаз. 2011. № 11. С. 62–67.
- Порошин В.Д., Хайнак В.П. Взаимодействия в системе порода-вода при разработке залежей нефти в подсолевых и межсолевых отложениях (на примере Припятского прогиба) // Литология и полезные ископаемые. 2000. № 5. С. 544–553.

Микроэлементный состав рассолов кимберлитовой трубки «Удачная» (Сибирская платформа)

Новиков Д.А.^{1,2}, Ильин А.В.³, Черных А.В.¹, Дульцев Ф.Ф.¹

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, NovikovDA@ipgg.sbras.ru

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск

³ Вилюйская геологоразведочная экспедиция АК «АЛРОСА» (ПАО), Удачный

Аннотация. Приводятся результаты детальных исследований по распределению микроэлементов в кембрийских рассолах кимберлитовой трубки «Удачная», расположенной в центральной части Сибирской платформы. Изученные рассолы имеют хлоридный кальциевый, кальциево-натриевый, кальциево-магниевый и кальциево-натриевый состав с величиной общей минерализации от 94.4 до 391.3 г/дм³. В микроэлементном составе доминируют бром (до 3103.2 мг/дм³), сера (до 1282.2 мг/дм³), стронций (до 1058.7 мг/дм³) и литий (до 23.7 мг/дм³). Установлены высокие концентрации Fe, Li, B, I, Si, Mn, Se и Rb. Рассчитанные коэффициенты водной миграции химических элементов в рассолах фонового состава выстроились следующим образом в порядке убывания: очень сильная интенсивность миграции Br₁₄₁₃ > Se₉₅ > I₇₂ >Li₂₀ > сильная > B_{7.33} > Sr_{7.31} > Hg_{3.2} > средняя Rb_{0.75} > Ag_{0.72} > Cs_{0.13} > слабая As_{0.096} > Bi_{0.092} > In_{0.060} > Fe_{0.039} > Mn_{0.038} > очень слабая (инертная) интенсивность миграции Ba_{0.009} > P_{0.006} > Ga_{0.0011} > Si_{0.0010} > Al_{0.00004} > Zr_{0.0002}.

Ключевые слова: рассол, микроэлементы, кембрий, кимберлитовая трубка «Удачная», Сибирская платформа.

The microelement composition of the "Udachnaya" kimberlite pipe brines (Siberian platform)

Novikov D.A.^{1,2}, Ilyin A.V.³, Chernykh A.V.¹, Dultsev F.F.¹

¹*Federal State Budgetary Scientific Institution Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB of RAS. NovikovDA@ipgg.sbras.ru*

²Novosibirsk State University

³ Vilyui exploration expedition of PJSC ALROSA, Udachny

Abstract. Results of detailed investigation into the distribution of microelements in the Cambrian brines of the Udachnaya kimberlite pipe situated in the central part of the Siberian Platform are reported. The studied brines have calcium, calcium-sodium, calcium-magnesium and calcium-magnesium-sodium chloride composition with total mineralization 94.4 to 391.3 g/dm³. The elements dominating in microelement composition are bromine (up to 3103.2 mg/dm³), sulphur (up to 1282.2 mg/dm³), strontium (up to 1058.7 mg/dm³) and lithium (up to 23.7 mg/dm³). High concentrations of Fe, Li, B, I, Si, Mn, Se and Rb were detected. The calculated values of water migration coefficients for chemical elements in the brines of background composition were ranged in the decreasing order as follows: very intense migration $Br_{1413} > Se_{95} > I_{72} > Li_{20} > intense > B_{7.33} > Sr_{7.31} > Hg_{3.2} > medium Rb_{0.75} > Ag_{0.72} > Cs_{0.13} > weak As_{0.096} > Bi_{0.092} > In_{0.060} > Fe_{0.039} > Mn_{0.038} > very weak (inert) migration intensity <math>Ba_{0.009} > P_{0.006} > Ga_{0.0011} > Si_{0.0010} > Al_{0.00004} > Zr_{0.00002}$. Key words: brine, microelements, Cambrian, Udachnaya kimberlite pipe, Siberian platform.

Рассолы Сибирской платформы в течение длительного времени рассматриваются как комплексное гидроминеральное сырье и зачастую называются «жидкие руды», в которых установлены уникальные концентрации брома, стронция, лития, рубидия и многих других элементов. Вопросы особенностей геохимии рассолов Сибирской платформы рассмотрены во множестве работ А.С. Анциферова, С.В. Алексеева, В.Т. Балобаева, Е.А. Баскова, М.Б. Букаты, В.И. Вожова, А.А. Дзюбы, И.К. Зайцева, Ю.И. Кустова, И.С. Ломоносова, С.В. Лысак, Е.В. Пиннекера, В.Г. Ткачук, Н.И. Толстихина, Н.Я. Тычино, С.Л. Шварцева и многих других. (Басков, 1977; Анциферов, 1989; Вожов, 2006; Букаты, 2009; Novikov, 2017, 2018, 2019; Алексеева и др., 2018).

Кимберлитовая трубка «Удачная» находится в Далдыно-Алакитском алмазоносном районе Западно-Якутской алмазоносной провинции на правобережье среднего течения р. Далдын. Терри-



Puc. 1. Местоположение кимберлитовой трубки «Удачная». Fig. 1. Location of the Udachnaya kimberlite pipe.

тория Далдынского кимберлитового поля приурочена к области сопряжения юго-западного склона Анабаро-Оленёкской антеклизы и северо-восточного борта Тунгусской синеклизы (рис. 1) (Мерзлотно..., 1984; Легостаева и др., 2018). Это крупнейшее по размерам рудного тела месторождение алмазов в России находится в 20 км от Северного полярного круга в Якутской алмазоносной провинции. Открытая разработка алмазоносной трубки Удачная осуществлялась с 1971 г. до июня 2014 г., глубина карьера достигла 640 м, а в настоящее время добыча алмазов продолжается подземным способом. Как в карьере, так и в подземном руднике отработка месторождения осложнена притоком хлоридных подземных рассолов в шахту на глубине свыше 700 м (–365...–465 м абс.) (Алексеев и др., 2018).

Гидрогеологические условия кимберлитовой трубки «Удачная» и района в целом изучались в несколько этапов в соответствии с общим ходом геологоразведочных работ. Первые сведения о гидрогеологических условиях месторождения алмазов тр. «Удачная» были получены в процессе разведочных работ 1956-1960 гг. Была охарактеризована только первая обводненная зона кимберлитов, которая классифицировалась как первый подмерзлотный водоносный горизонт. Гидрогеологические исследования заключались в определении мощности многолетнемерзлых пород, фиксации пьезометрического уровня подземных вод первого подмерзлотного водоносного горизонта и отбора подземных вод на полный химический анализ. Кроме того, в этот период выполнялись инженерногеологические и геокриологические исследования под технологические объекты. Согласно гидрогеологическому районированию, кимберлитовая трубка «Удачная» расположена в пределах Оленекского артезианского бассейна в северо-восточной части Сибирской платформы. Вмещающие ее осадочные породы представлены преимущественно карбонатами – известняками песчанистыми и глинистыми, кавернозными доломитами, мергелями, встречаются и сульфатоносные породы. В геокриологическом отношении регион относится к области сплошного распространения многолетнемерзлых пород, с криолитозоной уникальной мощности (более 1400 м) и низкой отрицательной температурой пород (до -7.8 °C на подошве слоя годовых теплооборотов). Особенностью ги-



413

дрогеологического разреза является наличие межмерзлотных и подмерзлотных криопэгов хлоридного кальциевого состава с минерализацией до 425 г/дм³, залегающих на глубине 110-1000 м (Алексеев, 2009; Алексеев и др., 2018).

Сложность в эксплуатации крупнейших алмазоносных трубок Западной Якутии – это обводнённость рассолами из подмерзлотных высоконапорных водоносных горизонтов. С подобными проблемами сталкиваются при разработке кимберлитовых трубок «Екати» и «Диавик» в Канаде (Drever, 1997; Evangelou, Zhang, 2005; Jambor et al., 2002; Pfeifer, 1997). Состав подземных вод, объёмы их притоков к горным выработкам создают проблемы для ведения горно-геологических и добычных работ, влияют на производительность, сложность при утилизации и захоронении дренажных рассолов, оказывают воздействие на геоэкологическую ситуацию в районах разработки (Легостаева и др., 2018).

В основу данной работы легли результаты исследований проб рассолов, отобранных во время полевых работ в марте, апреле и июне 2019 г. Аналитические работы по изучению макро-, микроэлементного (включая редкие земли – РЗЭ) состава методами ICP-AES и ICP-MS были выполнены в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Изученные воды имеют интересный спектр распределения микроэлементов. Средние концентрации кембрийских рассолов скважин ДС - 4.2B, 6.5B, 4.1B (горизонт -465), 216л (горизонты -230 и -280), 211л (горизонты -200 и -250) и камеры УПП-7 приведены на рис. 2 а. Среди них, наиболее высокие содержания (при значениях фона более 100 мг/дм³) отмечаются у (мг/дм³): Br – от 798.4 до 3103.2; S – 491.9-1282.2; Sr – 314.9-1058.7. Вторая группа микроэлементов (Fe, Li, B, I, Si, Mn, Se, Rb) характеризуются фоновыми концентрациями в растворе от 1 до 100 мг/дм³. Третья группа (Ni, Zn, Ba, P, Ti, V, Cs, Co, Al, As, Cu, Cr, Hg, Pb, Mo, Rh) объединяет элементы с фоновыми содержаниями от 0.01 до 1 мг/дм³ и четвертая (U, Ag, Te, Sc, Y, Sn, Sb, Ru, W, Au, Ga, Pd, Bi, Tl, Hf, Zr, Os) соответствует фоновым концентрациям ниже 0.01 мг/дм³. С ростом общей минерализации в растворе накапливается ряд микроэлементов (Br, Sr, Fe, Li, B, I, Si, Se, Rb, Ti, V, Cs, Co, As, Cu, Hg, Pb, Rh, Ag, Sc, Y, Sn, Au, Pd, Tl), а поведение S, Mn, Ni, Zn, Ba, Al, Cr, Hg, Pb, U, Sb, Ru и Ga носит более сложный характер.

Среди геологических факторов литолого-минералогические особенности водовмещающих пород выступают основными при протекании процессов формирования химического состава природных вод. А.И. Перельманом (Перельман, 1975) был предложен метод оценки водной миграции химических элементов в зоне гипергенеза по коэффициенту (K_x), который определяется как отношение содержания химического элемента в минеральном остатке воды к его содержанию в водовмещающих породах или кларку литосферы. Этот коэффициент отражает интенсивность водной миграции рассеяния в природных водах. Нами для расчетов были использованы средние содержания химических элементов в карбонатных породах (Григорьев, 2009). Рассчитанные коэффициенты водной миграции химических элементов в водах фонового состава выстроились следующим образом в порядке убывания: очень сильная интенсивность миграции $Br_{1413} > Se_{95} > I_{72} > Li_{20} >$ сильная $> B_{7.33} > Sr_{7.31} > Hg_{3.2} >$ средняя $Rb_{0.75} > Ag_{0.72} > Cs_{0.13} >$ слабая $As_{0.096} > Bi_{0.092} > In_{0.060} > Fe_{0.039} > Mn_{0.038} >$ очень слабая (инертная) интенсивность миграции $Ba_{0.009} > P_{0.006} > Ga_{0.0011} > Si_{0.0010} > Al_{0.0004} > Zr_{0.00002}$. Рады миграции элементов в кембрийских рассолах трубки Удачная приведены на рисунке 2 б.

Установлены некоторые особенности поведения элементов в изученных рассолах по сравнению с классической схемой А.И. Перельмана (Основы..., 1982). Так, бор перешел в класс элементов, обладающих сильной миграционной способностью, рубидий – в класс средней, мышьяк, марганец, барий, фосфор и кремний – в класс слабой и очень слабой. При этом селен и литий передвинулись в класс элементов с очень сильной миграционной способностью. Не рассмотренные А.И. Перельманом элементы, например, Нg вошла в группу элементов, обладающих сильной миграционной способностью; Ag в группу средней и Bi, In и Ga – в группу очень слабой (см. рис. 2 б). Кларк концентрации элементов в карбонатных породах относительно пород земной коры может объяснить наблюдаемые сдвиги в группах по интенсивности водной миграции, но этот вопрос требует отдельного изучения. Исследования проводились при финансовой поддержке проектов ФНИ № 0331-2019-0025 «Геохимия, генезис и механизмы формирования состава подземных вод арктических районов осадочных бассейнов Сибири» и РФФИ № 18-05-70074 «Ресурсы Арктики».

- 1. Алексеев С.В. Криогидрогеологические системы Якутской алмазоносной провинции. Новосибирск. Изд-во: ГЕО. 2009. 319 с.
- 2. Алексеев С.В., Алексеева Л.П., Гладков А.С., Трифонов Н.С., Серебряков Е.В., Павлов С.С., Ильин А.В. Рассолы глубоких горизонтов кимберлитовой трубки Удачная // Геодинамика и тектонофизика. 2018. Т. 9. № 4. С. 1235–1253. DOI: 10.5800/GT-2018-9-4-0393.
- 3. Алексеева Л.П., Алексеев С.В. Геохимия подземных льдов, соленых вод и рассолов криоартезианских бассейнов северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 2. С. 183–197.
- 4. Анциферов А.С. Гидрогеология древнейших толщ Сибирской платформы. М. Изд-во: Недра. 1989. 176 с.
- 5. Басков Е.А. Минеральные воды и палеогидрогеология Сибирской платформы. Труды ВСЕГЕИ. Новая серия. Т. 254. М. Изд-во: Недра. 1977. 148 с.
- 6. Букаты М.Б. Гидрогеологическое строение западной части Сибирской платформы (в связи с поисками, разведкой и разработкой месторождений нефти и газа) // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 11. С. 1201–1217.
- 7. Вожов В.И. Подземные воды и гидроминеральное сырье Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции. Новосибирск: СНИИГГиМС. 2006. 209 с.
- 8. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург. Изд-во: УрО РАН. 2009. 383 с.
- 9. Легостаева Я.Б., Попов В.Ф., Ксенофонтова М.И. Гидрогеологические условия и геоэкологическая ситуация на территории подземных техногенных хранилищ при утилизации дренажных рассолов Удачнинского горно-обогатительного комбината // Отечественная геология. 2018. № 3. С. 93–102. DOI: 10.24411/0869-7175-2018-10021.
- 10. Мерзлотно-гидрогеологические условия Восточной Сибири (под ред. П.И. Мельникова). Новосибирск. Изд-во: Наука. 1984. 192 с.
- 11. Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия (гл. ред. С.Л. Шварцев). Новосибирск. Изд-во: Наука. 1982. 287 с.
- 12. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. Изд. 2-е. М. Изд-во: Высшая школа. 1975. 342 с.
- Drever J.I. The Chemistry of Natural Waters: Surface and Ground water Environments. Prentice-Hall Inc., 1997. 436 p.
- 14. Evangelou V.P., Zhang Y.L. A Review: Pyrite Oxidation Mechanisms and Acid Mine Drainage Prevention // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2005. № 25(2). P. 141–199. DOI: 10.1080/10643389509388477.
- 15. Jambor J.L., Dutrizac J.E., Groat L.A., Raudsepp M. Static Tests of Neutralization Potentials of Silicate and Aluminosilicate Minerals // Environmental Geology. 2002. № 43. P. 1–17. DOI: 10.1007/s00254-002-0615-y.
- 16. Novikov D.A. Hydrogeochemistry of the Arctic areas of Siberian petroleum basins // Petroleum Exploration and Development. 2017. V. 44. №5. P. 780–788. DOI: 10.1016/S1876-3804(17)30088-5.
- 17. Novikov D.A., Chernykh A.V., Dultsev F.F. Geochemistry of brines in Vendian deposits of the Siberian platform // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018. V. 193. № 012052. DOI: 10.1088/1755-1315/193/1/012052.
- Novikov D.A., Zhitova L.M., Dultsev F.F., Chernykh A.V., Primary data on the impact from trap magmatism on the hydrogeochemistry of brines in the southwestern part of the Kureyka syncline (Siberian Platform) // E3S Web of Conferences. 2019. V. 98. № 08017. DOI: 10.1051/e3sconf/20199808017.
- Pfeifer H.R. A Model for Fluids in Metamorphosed Ultramafic Rocks: Observations at Surface and Subsurface Conditions (High pH Spring Waters) // Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1977. № 57. P. 361–396.

Особенности петрографического состава обломочной фракции тиллов у д. Варзуга (Терские Кейвы, юг Кольского полуострова)

Носова О.Ю.¹, Вашков А.А.¹, Колька В.В.¹, Корсакова О.П.¹, Толстобров Д.С.¹, Костромина Н.А.², Крикунова А.И.²

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, nosova@geoksc.apatity.ru

² Институт наук о Земле СПбГУ

Аннотация. Приводятся данные о петрографическом составе крупнообломочной фракции тиллов, участвующих в строении Терских Кейв в районе д. Варзуга и прилегающих моренных равнин. Сравнение составов абляционных тиллов из краевых гряд и базальных тиллов моренной равнины позволило предположить, что образованию флювиогляциальных отложений фрагмента Терских Кейв у д. Варзуга предшествовало проникновение льдов Беломорской лопасти на север, северо-восток во время подвижки отступающего поздневалдайского ледника.

Ключевые слова: Терские Кейвы, тиллы, петрографический состав обломков, направления движения ледника.

Features of petrographical composition of till debris near the Varzuga Village (Terskie Keivy, the south of the Kola Peninsula)

Nosova O. Yu. ¹, Vashkov A.A. ¹, Kolka V.V. ¹, Korsakova O.P. ¹, Tolstobrov D.S. ¹, Kostromina N.A. ², Krikunova A.I. ²

¹Geological Institute of the Kola Science Centre of RAS, nosova@geoksc.apatity.ru

² Institute of Earth Sciences of the St.Petersburg State University

Abstract. There are data on petrographical composition of coarse-clastic fraction of tills studied in sections of the Terskie Keivy near the Varzuga Village and adjacent moraine plains. Comparison of composition of ablation till from the ice-marginal ridges and basal tills of moraine plain allowed to assume that ice of the White Sea Lobe penetrated north-, north-eastwards during readvance of the retreating Late-Weichselian glacier before the fluvioglacial deposits of the Terskie Keivy near the Varzuga Village were formed.

Key words: the Terskie Keivy, tills, petrographical composition of debris, ice movement directions.

Введение

Одними из наиболее спорных в четвертичной геологии Кольского региона являются вопросы механизма и времени формирования ярко выраженных в рельефе ледниковых образований Терских Кейв. Они тянутся параллельно Терскому берегу Белого моря и включают в себя гряды от р. Колвицы до р. Поной (Лаврова, 1960; Стрелков и др., 1976); от р. Варзуги до р. Лумбовки или р. Поной (Hattestrand et al., 2007; Lunkka et al., 2018). Большинство предыдущих интерпретаций генезиса Кейв опиралось преимущественно на их геоморфологические особенности. На сегодняшний день можно выделить несколько основных групп гипотез образования Терских Кейв: 1) Кейвы сформировались в краевой зоне Беломорской лопасти (Апухтин и др., 1967; Евзеров и др., 2000); 2) как краевая зона ледника, покрывавшего внутренние территории Кольского региона (Лаврова, 1960); 3) в краевой зоне между активным или стагнированным льдом Скандинавского ледникового щита, проникшим в центральные части Кольского полуострова, или самостоятельным Понойским ледниковым щитом и Беломорской лопастью Скандинавского щита (Григорьев, 1934; Арманд, 1965; Стрелков и др., 1976; Hattestrand et al., 2007; Lunkka et al., 2018 и др.); 4) образованы льдами Баренцевоморского ледника, проникавшими по горлу Белого моря с севера – северо-востока (Гросвальд, 1996). Стоит отметить, что практически во всех моделях образования Кейв отсутствуют данные об их вещественном составе, хотя этот материал может послужить решающим доводом в доказательство выдвигаемых гипотез и более точно указать на источники поступления обломков, а значит и распространения ледников. Только в работе Стрелкова с соавторами говорится о находках терских песчаников севернее их коренных выходов, что позволило говорить о значительном продвижении льдов Беломорской лопасти с юга (Стрелков и др., 1976).

Геологическое строение района работ

В ходе полевых работ 2018 года были изучены разрезы ледниковых отложений Терских Кейв в районе д. Варзуга (рис. 1). Коренные породы в районе исследований представлены различными гранитоидами Терского, Вороньинского и Стрельнинского комплексов (рис. 1 А). Реже встречаются породы комплекса основания, представленные биотиовыми, амфибол-биотитовыми гнейсами, тоналито-гнейсами, гранодиорито-гнейсами. На севере района работ широко развиты породы западносерговской толщи (риолиты, дацитовые, андезито-дацитовые порфиры и др.) и кислогубской свиты (слюдяные, гранат-слюдяные парагнейсы и сланцы, конгломераты, кварциты). Породы западносерговской толщи прорываются телами габбро-диабазов, габбро-амфиболитов Серговского комплекса. На юге, юго-востоке вдоль побережья Белого моря распространены породы терской свиты – красноцветные песчаники, конгломераты, алевролиты и др. (Геологическая..., 2001).



Рис. 1. Геологическая карта дочетвертичных (А) и четвертичных (Б) образований района работ (на основании (Геологическая..., 2001; Государственная..., 2010)).

Дочетвертичные образования (А): 1, 2 – конгломераты, песчаники, алевролиты терской свиты; 3 – лейкограниты Стрельнинского комплекса; 4 – габбро-диабазы, габбро-амфиболиты Серговского комплекса; 5 – риолиты, дациты, туфы, метаосадки западносерговской толщи; 6 – лейкограниты, гранодиориты Вороньинского комплекса; 7 – слюдяные, гранат-слюдяные гнейсы и сланцы кислогубской свиты; 8 – гранодиориты, плагиограниты, тоналиты Терского комплекса; 9 – гнейсы, амфиболиты сергозёрской толщи; 10 – гнейсы биотитовые, амфибол-биотитовые, тоналито-гнейсы, амфиболиты комплекса основания. Четвертичные отложения (Б): 11 – выходы коренных пород; 12 – основная нормально-пластовая морена; 13 – лимногляциальные; 14 – болотные; 15 – современные морские; 16 – морские отложения трансгрессии портландия; 17 – аллювиально-морские; 18 – эоловые; 19 – элювиально-делювиальные; 20 – озы. Цифры на карте – изученные обнажения: 1 – Перелой-1; 2 – Перелой-2; 3 – Кицкие Родники-1; 4 – Кицкие Родники-2; 5 – Клетной порог; 6 – Дедкин Ручей.

Fig. 1. Geological map of bedrock (A) and quaternary deposits (B) of study area (by (Geological..., 2001; State..., 2010)).

Bedrock (A): 1, 2 – conglomerates, sandstones, siltstones of the Terskaya suite; 3 – leucogranites of the Strelna complex; 4 – gabbro-diabases, gabbro-amphibolites of the Serga complex; 5 – riolites, dacites, tuffs, metasediments of the Zapadnosergovskaya unit; 6 – leucogranites, granodiorites of the Voronya complex; 7 – micaceous, garnet-micaceous greisses and schists of the Kislaya Guba suite; 8 – granodiorites, plagiogranites, tonalities of the Tersky complex; 9 – greisses, amphibolites of the Sergozerskaya unit; 10 – biotite, amphibol-biotite gneisses, tonalite-greisses, amphibolites of the Basement complex. Quaternary deposits (Б): 11 – bedrock outcrops; 12 – basal normal-bedded moraine; 13 – limnoglacial; 14 – palustrine; 15 – present marine; 16 – marine deposits of the Portlandia transgression; 17 – alluvial-marine; 18 – eolian; 19 – eluvial-deluvial; 20 – eskers. Numerals on the map – studied outcrops: 1 – Pereloy-1; 2 – Pereloy-2; 3 – Kitskie Rodniki-1; 4 – Kitskie Rodniki-2; 5 – Kletnoy Rapid; 6 – Dedkin Ruchey. Изученный участок Терских Кейв представляет собой хорошо выраженные в рельефе цепочки гряд и холмов, осложненные гляциокарстовыми понижениями. Относительная высота гряд – 20-30 м. Долина р. Варзуга разделяет Терские Кейвы в районе работ на западный и восточный фрагменты. Согласно различным представлениям Кейвы здесь являются либо флювиогляциальными отложениями типа озов на западе и базальным тиллом на востоке (Государственная..., 2010), либо фрагментарно сложены тиллами и флювиогляциальными отложениями (Лаврова, 1960), либо представлены насыпными и напорно-насыпными моренами (Евзеров и др., 2000), либо являются ледораздельными озами (Четвертичные..., 2003). На севере и юге к Кейвам примыкают моренные равнины с участками развития озёрно-ледниковых отложений и современных болотных образований. Вдоль побережья Белого моря распространены морские отложения, слагающие морские террасы, а также встречаются эоловые образования. (рис. 1 Б).

Методы

В ходе исследований применялся комплекс геологических, петрографических и геоморфологических методов. Были изучены разрезы ледниковых отложений на поверхности гряд в урочищах Перелой и Кицкие Родники, а также в пределах моренных равнин на севере у подножия гряд и на юге (рис. 1). При изучении разрезов проводилось послойное описание отложений, включающее определение гранулометрического состава, цвета по шкале Munsell, характера ледниковых текстур и др. Петрографический состав крупнообломочной фракции тиллов изучался для валунной (>100 мм), галечной (10-100 мм) и крупногравийной (5-10 мм) фракций. Состав валунной фракции определялся для абляционных тиллов на поверхности гряд в пределах участка 5 × 5 м. Галечно-гравийный материал отбирался из толщ абляционного и базального тиллов из разрезов гряд и прилегающих моренных равнин.

Результаты

В результате изучения было установлено, что западный и восточный фрагменты Терских Кейв сложены флювиогляциальными образованиями, перекрытыми маломощным абляционным тиллом (рис. 2 А и Б). Типичное строение отложений гряд установлено в разрезе обн. Перелой-1 (N 66°26'43,6», Е 36°28'39,8»; рис. 2 А). Сверху вниз отложения представлены:

Слой-1 – песок разнозернистый, преимущественно среднезернистый, коричневато-жёлтого цвета, с гравием, галькой, валунами и значительным содержанием алеврито-глинистых частиц, уплотненный, без видимой слоистости, без закономерности в ориентировке обломков. Мощность 0.2-0.45м.



Рис. 2. Фото ледниковых отложений, вскрытых шурфами в точках Перелой-1 (А), Кицкие Родники-1(Б), Кицкие Родники-2 (В). Цифрами в кружках показаны номера слоев согласно тексту.

Fig. 2. Photos of glacial deposits uncovered in pits in the Pereloy-1(A), Kitskie Rodniki-1 (Б), Kitskie Rodniki-2 (В) points. The numerals in circles indicate layer numbers according to the text.

Слой-2 – песок желтовато-коричневый преимущественно среднезернистый, с небольшим содержанием алеврито-глинистого материала, слоистый. Встречаются отдельные гальки и прослои крупнозернистого песка с гравием. Слоистость падает по азимуту 10° и углом 11°. Мощность 0.2 м.

Слой-3 – переслаивание песчано-гравийных и песчано-гравийно-галечных смесей с валунами. Материал хорошо промыт, слабо отсортирован. Слоистость падает по азимуту 13° под углом 13°. Мощность 0.65 м.

Слой-4 – песок среднезернистый серо-жёлтый, сортированный, промытый, с редкими зернами гравия и гальки, слоистый. Слоистость субпараллельная и падает по азимуту 355° под углом 11°. Мощность вскрытая 0.7 м.

Подобное строение гряды было установлено нами и в восточном фрагменте Кейв – в обн. Кицкие Родники-1. В данных разрезах на петрографический состав был опробован слой абляционного тилла, представленного разнозернистым несортированным песком с гравием, галькой, валунами и алеврито-глинистой составляющей.

Ледниковые отложения, слагающие моренную равнину к югу от Терских Кейв, изучены в обнажении Клетной порог и описаны ранее (Гудина и др., 1973; Корсакова, 2011; Евзеров, 2016). Здесь базальный тилл, залегающий с поверхности и имеющий мощность более 3 м, представлен красносерой супесью с гравием, галькой и валунами. Для него характерна плитчатая текстура, прослои глин и обломки раковин. Аналогичные по цвету и гранулометрическому составу тиллы опробованы южнее в обн. Дедкин Ручей (N 66°21'44,3», Е 36°35'47,5») и у северного подножия восточного фрагмента Терских Кейв (обн. Кицкие Родники-2, N 66°26'32», Е 36°40'52,7») (рис. 1, 2 В).

В результате петрографического анализа обломочного материала установлено (табл. 1):

1) состав абляционных тиллов гряд при доминирующем присутствии местных подстилающих пород (плагиогранитов, гранито-гнейсов, гнейсов) характеризуется также смешением материала, принесённого с северных, северо-западных, западных направлений с материалом южных и юго-западных источников. На северные, северо-западные, западные источники указывает наличие обломков нефелиновых сиенитов Хибинского и Ловозерского массивов, габбро-лабрадорита и габбро-норита с бурым плагиоклазом, возможно принесённых из массивов Фёдорово-Панских тундр (возможные источники габбро-лабрадорита – также массивы Кандалакшский, Колвицкий, Главного хребта), актинолитовых сланцев по базальтам, принадлежащих толщам пояса Имандра-Варзуга и др. На перенос с южных направлений указывает наличие обломков красноцветных песчаников и алевролитов терской свиты.

2) в абляционном тилле западного участка наряду с несколько большим содержанием плагиогранитов и гнейсов (источники – Терский комплекс, комплекс основания, возможно сергозерская толща), отмечается заметное превышение слюдяных гнейсов и сланцев, источником которых являются породы западносерговской толщи или кислогубской свиты, развитые на северо-западе, севере. На восточном участке значительно выше содержания песчаников и алевролитов терской свиты, принесённых с юго-запада, юга.

 для базальных тиллов моренной равнины характерны высокие или доминирующие содержания терских пород, но также встречаются нефелиновые сиениты Хибинского и Ловозерского массивов и другие породы, принесённые с севера, северо-запада, запада.

4) состав базального тилла моренной равнины, примыкающей с севера к восточному фрагменту Терских Кейв (обн. Кицкие Родники-2), близок к составу базальных тиллов моренной равнины, примыкающей с юга (обн. Дедкин Ручей и Клетной порог) – в сравнении с абляционным тиллом гряды в нём ниже содержания плагиогранитов, гнейсов и др., и больше пород терской свиты, в том числе и зеленовато-серых алевролитов, что характерно для базальных тиллов моренной равнины на юге.

Обсуждение и выводы

Полученные нами новые данные указывают на движение Беломорской лопасти в районе д. Варзуга с юга, юго-запада на север, северо-восток. Об этом говорит обнаружение насыщенного

песчаниками базального тилла на севере от восточного фрагмента Терских Кейв. На это также указывает постепенное падение содержания в пробах базальных тиллов обломков зеленовато-серых алевролитов с юга на север (табл. 1). Так как в строении западного и восточного фрагмента гряд не обнаружено базального тилла, перекрывающего отложения, можно утверждать, что изучаемая часть Терских Кейв полностью или частично образовалась при деградации распространившейся на север Беломорской лопасти. Обнаружение в тиллах вместе с принесённым с юга материалом обломков пород, источники которых расположены на западе, северо-западе и севере, указывает на воздействие льдов, продвигавшихся из центральных частей Кольского региона. Перемещение материала с северных направлений могло происходить во время максимального развития оледенения (поздневалдайского), а продвижение льдов Беломорской лопасти на север, северо-восток связывается нами с подвижкой поздневалдайского отступающего ледника.

Таблица 1. Петрографический состав обломочного материала тиллов Терских Кейв и прилегающих моренных равнин.

Группы	>100мм		10-100мм						5-10мм						
пород/минералов	1a*	3a	1a	2a	3a	4 6	56	66	1a	2a	3a	4б	56	66	
Песчаники	5.1	65.8	9.7	10.8	27.2	39.6	59.4	57.9	7.5	10.4	24.5	31.3	53.7	47.7	
Алевролиты (зеленовато-серые)	_	_	0.4	0.8	0.7	6.7	10.1	19.3	0.3	1.6	1.7	7.0	12.9	21.5	
Плагиограниты, граниты, гранито-гнейсы, гнейсы	74.8	32.2	65.3	56.4	56.5	38.1	20.9	14.9	63.7	57.7	54.1	45.5	24.2	21.2	
Слюдяные гнейсы, сланцы	3.9	_	9.0	8.8	2.1	3.1	_	_	7.9	9.8	0.6	2.4	_	_	
Гнейсы с силлиманитом и/или кордиеритом	0.3	_	0.3	0.8	0.1	1.3	2.5	0.9	0.5	0.6	0.2	1.4	2.0	1.0	
Основные породы, в т. ч.:															
Амфиболиты	10.2	0.5	4.0	10.0	3.9	4.2	1.8	1.3	3.9	5.9	3.1	4.5	1.6	2.4	
Метагаббро-милониты/ основные гранулиты	_	_	_	0.2	0.1	2.0	_	1.8	0.1	0.5	_	0.5	0.3	0.9	
Основные породы разн.	0.8	_	0.5	1.1	1.0	0.2	1.1	0.4	0.1	0.4	0.5	0.2	0.8	0.8	
Перидотиты/оливиниты	0.1	_	_	_	_	_	0.4	-	_	_	_	0.1	0.1	0.1	
Актинолитовые сланцы (метавулканиты)	3.7	_	1.7	4.1	1.9	1.9	0.4	0.4	1.3	2.5	3.1	2.2	0.5	0.3	
Нефелиновые сиениты	0.5	0.5	0.7	0.4	_	0.3	0.7	1.8	0.5	0.8	0.4	0.5	0.6	0.8	
Жильные щелочные и лампрофиры	0.1	_	0.1	0.4	_	0.7	2.2	0.4	0.2	0.4	_	0.2	1.0	0.1	
Фойдолиты	_	_	_	0.1	_	0.2	_	_	_	_	_	0.1	0.1	_	
Фенитизированные породы	_	_	_	_	0.1	_	_	_	0.1	_	_	0.2	_	0.2	
Полевые шпаты	_	_	4.0	1.8	2.8	1.1	0.7	-	7.3	5.3	5.9	1.8	1.5	2.2	
Кварц	0.5	1.0	4.5	4.2	3.6	0.8	_	0.9	6.6	4.3	5.8	2.0	0.9	0.9	

Table 1. Petrographical composition of till debris of the Terskie Keivy and adjacent moraine plains.

* 1 – Перелой-1; 2 – Перелой-2; 3 – Кицкие Родники-1; 4 – Кицкие Родники -2; 5 – Клетной порог; 6 – Дедкин Ручей согласно рисунка 1; а – абляционный тилл, б – базальный тилл.

Работа выполнена по теме НИР 0226–2019–0054 лаборатории №43 Геологического института КНЦ РАН и в рамках диссертационного исследования. Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам Мурманского филиала ФБУ «ТФГИ по СЗФО» за предоставленный фондовый и каменный материал по геологическому строению дочетвертичных образований в районе работ.

- Апухтин Н.И., Яковлева С.В. История геологического развития Северо-Запада европейской части СССР в четвертичное время / Геология четвертичных отложений Северо-Запада европейской части СССР. Л. Изд-во: Недра. 1967. С. 318–326.
- 2. Арманд Н.Н. Краевые образования малоактивного ледникового щита и зона его сочленения со Скандинавским покровом / Краевые образования материкового оледенения. Вильнюс. 1965. С. 45–50.
- 3. Геологическая карта Кольского региона. Масштаб 1: 1 000 000. Гл. ред. Ф. П. Митрофанов. Апатиты. 2001.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 1 000 000 (третье поколение). Серия Балтийская. Геологическая карта четвертичных образований. Лист Q–37 (Архангельск). Гл. ред. К.Э. Якобсон. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2010.
- 5. Григорьев А.А. Геоморфология Кольского полуострова по новейшим исследованиям // Докл. советских делегатов на Международном Географическом конгрессе в Варшаве. М. 1934. 10 с.
- 6. Гросвальд М.Г. Последриасовая (< 10 тыс. лет назад) трансгрессия льда Баренцева моря на северовосток Европы // Докл. АН. Т. 350. География. 1996. № 5. С. 687–691.
- 7. Гудина В.И., Евзеров В.Я. Стратиграфия и фораминиферы верхнего плейстоцена Кольского полуострова. Новосибирск. Изд-во: Наука. 1973. 146 с.
- 8. Евзеров В.Я. Геология четвертичных отложений Кольского региона. Мурманск. Изд-во: МГТУ. 2016. 210 с.
- 9. Евзеров В.Я., Николаева С.Б. Пояса краевых ледниковых образований Кольского региона // Геоморфология. 2000. № 1. С. 61–73.
- 10. Корсакова О.П., Семёнова Л.Р., Колька В.В. Средне- и верхнеплейстоценовые осадки в разрезе обнажения Варзуга (юг Кольского полуострова) // Региональня геология и металлогения. 2011. № 48. С. 19–24.
- 11. Лаврова М.А. Четвертичная геология Кольского полуострова. М.–Л. Изд-во: Наука. 1960. 233 с.
- 12. Стрелков С.А., Евзеров В.Я., Кошечкин Б.И.,Рубинраут Г.С., Афанасьев А.П., Лебедева Р.М., Каган Л.Я. История формирования рельефа и рыхлых отложений северо-восточной части Балтийского щита. Л. Изд-во: Наука. 1976. 164 с.
- Четвертичные отложения Финляндии и Северо-Запада Российской Федерации и их сырьевые ресурсы. Масштаб 1:1000000. Под ред. Й. Ниэмеля, И.М. Экмана, А.Д. Лукашова. 2003.
- Hattestrand C., Kolka V., Stroeven A.P. The Keiva ice marginal zone on the Kola Peninsula, northwest Russia: a key component for reconstructing the palaeoglaciology of the northeastern Fennoscandian Ice Sheet // Boreas. 2007. V. 36. P. 352–370. DOI: 10.1080/03009480701317488.
- 15. Lunkka J.P., Kaparulina E., Putkinen N., Saarnisto M. Late Pleistocene palaeoenvironments and the last deglaciation on the Kola Peninsula, Russia // Arktos. 2018. V. 4. P. 1-18. DOI: 10.1007/s41063-018-0053-z.

Оптимизация аналитической процедуры одновременного хроматографического выделения свинца, меди и цинка

Окунева Т.Г., Стрелецкая М.В., Солошенко Н.Г., Киселева Д.В.

Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, okunevatatjana@mail.ru

Аннотация. Исследование отношений радиогенных (свинец) и стабильных (медь и цинк) изотопных отношений может помочь в детерминации источников загрязнений и их миграции в окружающей среде. В данной работе предложена аналитическая процедура одновременного хроматографического выделения свинца, меди и цинка из мультиэлементного стандартного раствора PerkinElmer, стандартного образца почвы SoFC-1 Bioavailability RM (EPA/USGS, Flat Creek, Motana, USA) и образца отложений локальных понижений микрорельефа г. Екатеринбурга. Массовый выход свинца, меди и цинка составил для всех образцов не менее 89, 94 и 71 мас. % соответственно. Достигнута практически полная очистка меди и цинка от матричных элементов, оказывающих влияние на результаты измерений изотопных отношений. С целью увеличения количественного выхода цинка планируется продолжить исследование в данном направлении.

Ключевые слова: изотопные отношения свинца, меди, цинка; ионообменная хроматография; MC ICP-MS; загрязнение окружающей среды.

Optimization of the analytical procedure for the simultaneous chromatographic purification of lead, copper, and zinc

Okuneva T.G., Streletskaya M.V., Soloshenko N.G., Kiseleva D.V.

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, okunevatatatjana@mail.ru.

Abstract. The investigation of multiple radiogenic (lead) and stable (copper and zinc) isotope systems can help to discriminate pollution sources and reveal elemental migration paths in the environment. In this paper, we propose an analytical procedure for the simultaneous chromatographic isolation of lead, copper, and zinc. Standard Multi-Element calibration solution (PerkinElmer, USA), SoFC-1 Bioavailability Reference Material (EPA/USGS, soil from Flat Creek, Motana, USA), as well as the sample of urban sediment from the local microrelief depressions (Ekaterinburg, Russia), were used to obtain elution curves. The mass yield of lead, copper, and zinc for all the samples studied was not less than 89, 94, and 71 %, respectively. Almost complete purification of copper and zinc from matrix elements affecting the results of isotopic ratio measurements is achieved. In order to increase the quantitative yield of zinc, it is planned to continue research in this direction.

Keywords: Pb, Cu, Zn isotopes; ion exchange chromatography; MC-ICP-MS, environmental pollution.

Введение

Загрязнение окружающей среды является глобальной экологической проблемой, оказывающей сильное влияние на здоровье населения. Для контроля качества воздуха, почвы и воды важное значение имеет оценка вклада антропогенных источников потенциально опасных веществ (Vasic et al., 2012; Seleznev et al., 2020; Souto-Oliveira et al., 2018). В последние десятилетия (примерно с начала двухтысячных годов) отношения стабильных изотопов исследовались с целью выявления их потенциала для улучшения понимания источников загрязнений и их миграций в окружающей среде, включая выбросы антропогенных аэрозолей от промышленных, металлургических предприятий и угольных ТЭЦ. Свинец, медь и цинк представляют собой исключительный интерес, поскольку они являются неотъемлемыми компонентами различных искусственных материалов и технологических устройств, произведенных человеком, и их геохимические циклы в значительной степени изменены антропогенной деятельностью.

Измерение изотопных отношений свинца, меди и цинка может быть проведено методом мультиколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (MC-ICP-MS) (Albarède et al., 2015). На прецизионность процедуры измерения непосредственное влияние оказывает способ учета масс-дискриминации и качество предварительной подготовки образцов (стадия разложения и выделения чистых фракций аналитов). Одним из наиболее известных методов отделения меди и цинка от матричных элементов является их хроматографическое выделение на ионообменной смоле Bio-Rad AG MP-1 (Chapman et al., 2006; Karpova et al., 2019; Стрелецкая и др., 2018; Стрелецкая и др., 2019). В случае определения изотопных отношений меди, цинка и свинца в экологических объектах одновременное выделение чистых фракций аналитов является актуальной задачей.

Цель данной работы заключалась в оптимизации хроматографической процедуры выделения свинца, меди и цинка для последующего изотопного анализа методом MC-ICP-MS.

Материалы и методы

Реагенты, образцы

Всю химическую подготовку образцов проводили в чистых помещениях (class 1,000 ИСО 6) и ламинарных боксах (класс 100, ИСО 5) Института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия. Кислоты марки ОСЧ (HCl, HNO₃ и HF) предварительно очищали дважды при температуре, не превышающей температуру кипения, в системах очистки (Savillex, USA; Berghof, Germany). Деионизованную воду (18.2 М Ω сm⁻¹) получали из аппарата Arium®pro (Sartorius, Germany). Вся посуда, контактирующая с реагентами и образцами, изготовлена из PFA (Savillex, USA) или PTFE (Nalgene, USA). Перед анализом, проводили дополнительную очистку хроматографических колонок, наконечников дозаторов и PFA виал (Savillex®). Наконечники и колонки выдерживали в смеси HCl:H₂O (1:1) на горячей плитке в течение суток с последующим ополаскиванием деионизованной водой. Виалы очищали кипячением в смеси HNO₃:HCl (1:3) в течение суток с последующим кипячением в деионизованной воде. Для калибровки хроматографических колонок, в деионизованной воде. Для калибровки хроматографических колонок использовали: Multi-Element calibration Standard 3 (PerkinElmer, USA), содержащий 29 элементов, включая Cu, Pb, Zn; стандартный образец почвы Bioavailability Reference Material SoFC-1 (EPA/USGS, Flat Creek, Motana, USA); образец отложений локальных понижений микрорельефа г. Екатеринбурга.

Кислотное разложение

Навески стандартного образца и пробы весом 0.008 г отбирали в РFA виалы, добавляли 3 см³ HNO₃ и 1 см³ HF (конц). Виалы закрывали и выдерживали в сушильном шкафу при 120 °C в течение 3 дней. После выпаривания досуха добавляли смесь 1 см³ HNO₃ и 3см³ HCl (конц) и снова выпаривали. Затем остаток растворяли в 4 см³ HCl конц. и повторяли процедуру выпаривания до сухого остатка. Далее к остатку добавляли 1 см³ 7 M HCl и центрифугировали образец при 6000 об/мин в течение 15 мин.

Хроматографическое выделение меди, цинка и свинца

Для получения фракции меди, свинца и цинка применяли модифицированный хроматографический метод, приведенный в (Souto-Oliveira et al., 2019). Смолу Bio-Rad AG MP-1 (100–200 меш) загружали в предварительно очищенные полипропиленовые колонки (Bio-Rad®) с двумя 35 μ m PE фриттами для удержания смолы. Параметры слоя смолы были следующими: D=0.8 см, h=1.3 см, V=0.6 см³. На рисунке 1 приведен протокол процедуры последовательного разделения свинца, меди и цинка.

Протокол элюирования включал стадию подготовки смолы в 2 см³ 0.5 М HNO₃, 2 см³ деионизованной воды, 4 см³ 7 М HCl. Pb и Cu элюировали в 7 М HCl, Zn в 0.5 М HNO₃. Массовый выход свинца, меди и цинка оценивали измерением их концентраций в мультиэлементном стандарте (Multi-element calibration Standard), стандартном образце и пробе отложений локальных понижений микрорельефа до хроматографического разделения и при построении кривых элюирования. Для измерения концентраций элементов применяли квадрупольный масс-спектрометр NexION 300S (PerkinElmer, USA). Измеренные исходные содержания свинца, меди и цинка во всех образцах приведены в таблице 1.





 Таблица 1. Содержание свинца, меди и цинка в исследуемых образцах.

 Table 1. Concentration of lead, zinc, and copper in the studied samples.

	C _{Pb} , ppm	C _{cu} , ppm	C _{Zn} , ppm
Multi-element calibration Standard	1.3	1.4	1.6
Bioavailability Reference Material SoFC-1	22	3206	1283
Образец отложений локальных понижений микрорельефа г. Екатеринбург	136	333	116

Результаты и обсуждения

Кривые элюирования, полученные для мультиэлементного раствора, стандартного образца и пробы отложений локальных понижений микрорельефа г. Екатеринбург, изображены на рисунке 2. Как видно из рисунка, удается успешно последовательно выделить фракции свинца, меди и цинка. На первой стадии элюируется свинец, одновременно с матричными элементами (Sr, Ni, Mn, Cr, V, Al, Mg, Na). Поэтому необходимо дополнительно доочистить аналит от матрицы в соответствии с документом «Методика измерений изотопных отношений свинца в горных породах и



Рис. 2. Кривые элюирования мультиэлементного стандартного раствора (а), стандартного образца (б) и пробы (в). Концентрации Pb, Cu, Zn и матричных элементов (Na, Mg, Mn, Al,V, Cr, Ni, Fe, Sr, Cu, Cd, Co) измеряли в элюате с шагом в 1 и 5 см³.

Fig. 2. Elution curves for multi-element standard (a), reference material (6), and sample (B). Concentrations of Pb, Cu, Zn, and matrix elements (Na, Mg, Mn, Al, V, Cr, Ni, Fe, Sr, Cu, Cd, Co) were obtained for 1.0 and 5 cm³ eluate portions.

минералах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием массспектрометра высокого разрешения Neptune Plus» № 88-16360-009-2014, разработанным в ИГГ УрО РАН. В элюате меди и цинка присутствует некоторое количество кобальта и кадмия – 84 и 86 мас. % соответственно. Данные элементы не оказывают изобарных и полиатомных наложений на аналиты (Mason et al., 2004) и не влияют на измерение их изотопных отношений методом МС ICP-MS. Средний массовый выход свинца, меди и цинка в собираемых фракциях для всех трех исследуемых образцов составил не менее 89, 94 и 71 мас. % соответственно. Из кривых элюирования видно, что около 30 % цинка элюируется в деионизованной воде при регенеративной промывке колонки, поэтому дальнейшие наши исследования будут направлены на оптимизацию условий количественного выделения цинка с использованием данной хроматографической системы.

Вывод

В данной работе представлена аналитическая процедура хроматографической очистки свинца, меди и цинка для последующего изотопного анализа на мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой. В ходе проведения исследований удалось успешно последовательно выделить аналиты. При этом, необходима дополнительная очистка фракции свинца с использованием выделения на анионнообменной смоле AG1-X8. Нами была достигнута практически полная очистка меди и цинка от матричных элементов, оказывающих влияние на результаты измерений изотопных отношений. Целью наших дальнейших исследований является оптимизация хроматографических условий выделения цинка.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» и поддержана грантом РНФ №16-17-10283.

- 1. Стрелецкая М.В., Киселева Д.В., Зайцева М.В., Белогуб Е.В. Изотопный анализ меди в медьсодержащих сульфидах с использованием мультиколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Металлогения древних и современных океанов. 2018. Т. 24. С. 261–265.
- Стрелецкая М.В., Червяковская М.В., Окунева Т.Г., Киселева Д.В. Применение стандартных образцов ВНVО-2, AGV-2, ВСR-2 для валидации методики определения изотопных отношений цинка в природных объектах // Уральская минералогическая школа. 2019. Т. 25. С. 169–175.
- 3. Albarède F., Albalat E., Télouk P. Instrumental isotope fractionation in multiplecollector ICP-MS // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2015. V. 30. P. 1736–1742. DOI:10.1039/C5JA00188A.
- Chapman J.B., Mason T.F.D., Weiss D.J., Coles B.J., Wilkinson J.J. Chemical separation and isotopic variations of Cu and Zn from five geological reference materials // Geostandards and Geoanalatycal Research. 2006. V. 30. P. 5–16. DOI:10.1111/j.1751-908X.2006.tb00907.x.
- Karpova S.V., Kiseleva D.V., Chervyakovskaya M.V., Streletskaya M.V., Shagalov E.S., Bogdanov S.V., Tkachev V.V., Yuminov A.M. and Ankushev M.N. Copper isotope ratios in Cis-Urals coppersandstones and products of their processingas a tool for uncovering the Bronze Agesmelting activities // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2174. P. 020221. https://doi.org/10.1063/1.5134372.
- 6. Mason T.F.D., Weiss D.J., Horstwood M., Parrish R.R., Russell S.S., Mullane E. & Coles B.J. (2004). Highprecision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 19(2), 209. doi:10.1039/b306958c.
- 7. Seleznev A.A., Yarmoshenko I.V., Malinovsky G.P. Urban geochemical changes and pollution with potentially harmful elements in seven Russian cities // Scientific Reports. 2020. 10. 1668. DOI:10.1038/s41598-020-58434-4.
- Souto-Oliveira C.E., Babinski M., Araújo D.F., Andrade M.F. Multi-isotopic fingerprints (Pb, Zn, Cu) applied for urban aerosol source apportionment and discrimination // Science of The Total Environment.2018. V. 626. P. 1350–1366. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.01.192.
- Souto-Oliveira C.E., Babinski M., Araújo D.F., Weiss D.J, Ruiza. I.R. Multi-isotope approach of Pb, Cu and Zn in urban aerosols and anthropogenic sources improves tracing of the atmospheric pollutant sources in megacities // Atmospheric Environmental. 2019. V.198. P. 427–437. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2018.11.007.
- Vasic M.V., Mihailovic A., Kozmidis-Luburic U., Nemes T., Ninkov J., Zeremski-Skoric T., Antic B. Metal Contamination of Short-Term Snow Cover near Urban Crossroads: Correlation Analysis of Metal Content and Fine Particles Distribution // Chemosphere. 2012. V. 85. P. 585–592. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.10.023

Природные титаносиликаты Кольской щелочной провинции как прототипы функциональных материалов

Паникоровский Т.Л.¹, Яковенчук В.Н.^{2,3}, Пахомовский Я.А.^{2,3}, Базай А.В.^{2,3}, Иванюк Г.Ю.^{2,3}, Калашникова Г.О.³, Яничева Н.Ю.³, Аксёнов С.М.¹, Николаев А.И.³, Чуканов Н.В.⁴, Пеков И.В.^{5,6}, Кривовичев С.В.³

¹ Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ PAH, Anamumы, taras.panikorovskii@ksc.ru

² Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru, pakhom@geoksc.apatity.ru

³ Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, galka27_89@mail.ru, s.krivovichev@ksc.ru

⁴ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, nikchukanov@yandex.ru

⁵ Геологический факультет МГУ, Москва, igorpekov@mail.ru

⁶ Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН, Москва

Аннотация. Рассмотрены основные структурные особенности прототипов различных функциональных материалов минералов класса титаносиликатов из массивов Кольской щелочной провинции, используемых в качестве сорбентов, молекулярных сит и ионообменников, прекурсоров для дубителей, нелинейнооптических материалов и фотокатализаторов (семейство линтисита-кукисвумита, группа мурманита, каменевит, группа иванюкита, ситинакит, группа зорита, натисит, группа лабунцовита). Ионообменные и сорбционные свойства титаносиликатов обуславливают их применение для очистки жидких радиоактивных отходов с надёжной фиксацией радионуклидов в составе соответствующих матриц и последующем переводом в керамику синрок-типа. Рассмотрены перспективные ионообменники сейдит и тиеттаит – минералы, для которых ещё не получены синтетические аналоги.

Ключевые слова: титаносиликат, кристаллическая структура, микропористый минерал, ионообменник, функциональный материал, щелочной массив, Кольский полуостров.

Titanosilicates of the Kola Alkaline province as a prototypes of various functional materials

Panikorovskii T.L.¹, Yakovenchuk V.N.^{2,3}, Pakhomovsky Ya.A.^{2,3}, Bazai A.V.^{2,3}, Ivanyuk G.Yu.^{2,3}, Kalashnikova G.O.³, Yanicheva N.Yu.³, Aksenov S.M.¹, Nikolaev A.I.¹, Chukanov N.V.⁴, Pekov I.V.⁵, Krivovichev S.V.³

¹ Laboratory of geo-insired technologies and environmental safety of Arctic region FRC KSC RAS, Apatity, taras.panikorovskii@ksc.ru

² Geological Institute KSC RAS, Apatity, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru, pakhom@geoksc.apatity.ru

³ Nanomaterials Research Center KSC RAS, Apatity, galka27_89@mail.ru, s.krivovichev@ksc.ru

⁴ Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, nikchukanov@yandex.ru

⁵ Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, igorpekov@mail.ru

⁶ Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry GEOCHI RAS, Moscow

Abstract. The main structural features of the titanosilicate minerals from intrusions of the Kola alkaline province - prototypes of various functional materials used as sorbents, molecular sieves, ion exchangers, precursors for tanning agents, non-linear optical materials and photocatalysts (lintisite-kukisvumite group, murmanite group, kamenevite, ivanyukite group, sitinakite, zorite group, natisite, labuntsovite group) are considered. The ion-exchange and sorption properties of titanosilicates determine their using for liquid radioactive waste purification with reliable fixation of radionuclides in the corresponding matrices and their subsequent conversion to synroc-type ceramics. The perspective ion-exchangers seidite and tiettaite are considered.

Key words: titanosilicate, crystal structure, microporous mineral, ion exchanger, functional material, alkaline massif, Kola Peninsula.

Введение

Находка в 1890 году естествоиспытателем В. Рамзаем в Ловозёрском массиве «нового минерала № 3» – будущего мурманита – положила начало эпохе открытий титаносиликатов в массивах Кольской щелочной провинции. Многие из этих минералов стали прототипами функциональных материалов, которые нашли свое применение в промышленности (Chukanov and Pekov 2005). В настоящее время известны как минимум 69 и 78 представителей этого класса соединений в Хибинском и Ловозёрском щелочных массивах соответственно, в том числе и минералы, открытые авторами данной работы или при их участии (Меньшиков и др. 1992, Yakovenchuk et al. 2009, Pekov et al. 2019, etc.). Природные титаносиликаты, известные в массивах Кольской щелочной провинции, в первую очередь в двух агпаитовых гигантах – Хибинах и Ловозере, относятся к 32 различным структурным типам. Их структуры в наиболее общем виде могут быть описаны как гетеропоэлидрические постройки каркасного или слоистого характера, нередко микропористые (с полостями или каналами до 20 Å в диаметре). Наиболее многочисленны титаносиликаты группы лабунцовита (15 и 18 представителей, здесь и далее – соответственно Хибины и Ловозеро). Также к титаносиликатам среди минералов Хибин и Ловозера относятся 5 и 11 представителей группы лампрофиллита, 5 и 9 – группы мурманита, 4 и 4 – группы ринкита, 1 и 0 – группы бафертисита).

В настоящей работе рассмотрены титаносиликаты с технологически полезными свойствами, как те, чьи аналоги синтезированы и рекомендованы к практическому использованию в качестве различных функциональных материалов (зорит, ситинакит, иванюкит, пенквилксит, натисит и др.), а также те, чьи аналоги ещё не синтезированы (сейдит, тиеттаит).

Каркасные титаносиликаты

Наиболее разнообразным в структурном отношении является подкласс каркасных титаносиликатов. Наличие двух или трехмерных систем пересекающихся каналов в структурах этих минералов обуславливает их ярко выраженные ионообменные свойства. В настоящее время в материаловедении наиболее интенсивно изучается возможность применения синтетических модификаций зорита (ETS-4), иванюкита (GTS, SIV), каменевита (AM-2, STS), ситинакита (IONSIV-911, TAM-5, STS, CST) (Oleksiinko et al. 2017). Следует также отметить и менее известные минералы группы ловозерита (тисиналит), группы илерита (пятенкоит-(Y)) и группы лабунцовита, имеющие выраженные ионообменные или фотокаталитические свойства (Chukanov and Pekov 2005, Gerasimova 2019).

Группа зорита. Одним из наиболее известных титаносиликатных ионообменников в настоящее время являются синтетические аналоги минералов группы зорита – (Oleksiinko et al. 2017). Зорит Na₆Ti(Ti,Nb)₄(Si₆O₁₇)₂(O,OH)₅·nH₂O (n = 10-11), был открыт сотрудниками Геологического института КНЦ РАН в пегматитовой залежи Юбилейная, г. Карнасурт, Ловозёрский щелочной массив (Мерьков и др. 1973). Впоследствии были открыты аноит и чивруайит – еще два минерала, основу структуры которых составляет титаносиликатный каркас зоритового типа $M_5T_{12}O_{34}X_{5-8}$ (M = Ti, Nb; T = Si, S; X = OH, F, O) (рис. 1 а), содержащий каналы вдоль осей b и с. Каналы вдоль оси b образованы восьмичленными кольцами с сечением диаметром 4.3 Å, каналы вдоль оси с ограничены двенадцатичленными кольцами с эллиптическим сечением с основными диаметрами 4.6 и 7.6 Å (Сандомирский, Белов 1979).

Группа иванюкита. Трехмерный фармакосидеритовый каркас (рис. 1 б) состоит из октаэдров TiO_6 , соединенных по ребрам в кубаноподобные кластеры Ti_4O_{16} . Кластеры, состоящие из четырех октаэдров TiO_6 , полимеризуются через вершины SiO_4 тетраэдров, образуя каркасную постройку с трехмерной системой каналов диаметром 3.5-3.8 Å, заселенных катионами (Na⁺, K⁺, Ca²⁺) и молекулами воды (Yakovenchuk et al. 2009).

Группа лабунцовита. В основе структуры всех минералов группы лабунцовита (рис. 1 в) находятся кольца Si₄O₁₂, образующие с цепочками из соединяющихся через общие вершины октаэдров (Ti,Nb)O₆ трехмерный каркас. В структурах большинства минералов группы лабунцовита эти цепочки соединяются между собой еще и дополнительными октаэдрами, как правило, заселёнными



Рис. 1. Кристаллические структуры каркасных титаносиликатов – прототипов функциональных материалов. а – зорит (наши данные), б – иванюкит (Yakovenchuk et al. 2009), в – ненадкевичит (наши данные), г – каменевит (Pekov et al. 2019), д – тисиналит (Ямнова и др. 2003), е – ситинакит (наши данные).

Fig. 1. The crystal structures of framework titanosilicates – prototypes of functional materials. a – zorite (our data), 6 – ivanyukite (Yakovenchuk et al., 2009), B – nenadkevichite (our data), r – kamenevite (Pekov et al., 2019), μ – tisinalite (Yamnova et al., 2003), e – sitinakite (our data).

катионами со средними силовыми характеристиками (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) и имеющими общие рёбра с октаэдрами (Ti,Nb)O₆. В полостях каркаса находятся полностью или частично заселённые позиции крупных катионов: (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) (Chukanov et al. 2002).

Каменевит. Аналог умбита (рис. 1 г) с Ті вместо Zr был синтезирован (Zou and Dadachov 2000) задолго до открытия минерального вида каменевита в Хибинском массиве (Pekov et al. 2019). Каркас структуры этого минерала образован волластонитовыми цепочками (Si₃O₉), направленными вдоль [001], и изолированными друг от друга октаэдрами TiO₆. Такая постройка содержит каналы, диаметром 6.8 Å, занятые атомами калия и молекулами воды (Chukanov and Pekov 2005).

Группа ловозерита. Эта группа включает три титаносиликатных члена: казаковит, тисиналит и коашвит. Гетерополиэдрический каркас (рис. 1 д) у минералов этой группы и близких к ним соединений можно описать как разорванный. Его основу составляют креслообразные кольца Si₆O₁₈, соединенные по общим вершинам с октаэдрами MO_6 , где M = Zr, Ti, Fe³⁺, Ca²⁺, которые, в свою очередь связаны по общим граням с частично заселенными *C*-октаэдрами (\Box , Mn²⁺, Ca²⁺). Каркас пронизан трехмерной системой каналов, занятых ионами Na⁺, Ca²⁺, или молекулами H₂O (Pekov et al. 2009).

Ситинакит. Синтетический аналог ситинакита $Na_2KTi_4Si_2O_{13}(OH) \cdot 4H_2O$ – минерала, открытого Ю.П. Меньшиковым и А.П. Хомяковым с соавторами в 1992 г. в Хибинском массиве (Меньшиков и др. 1992), был запатентован американским учёным А. Клирфилдом в 2000 году под названием IONSIV IE-911 (Clearfield et al. 2000). В основе структуры ситинакита (рис. 1 е) лежат тетрамеры Ті-центрированных октаэдров с общим ребром (Ti_4O_{16}), соединенные между собой по общим вершинам вдоль [001] и общими вершинами с тетраэдрами SiO₄ вдоль направлений [100] и [010] в каркас. Этот гетерополиэдрический каркас содержит двойную систему каналов с максимальным свободным кристаллографическим радиусом ~ 3.5 Å; эти каналы заполнены ионами Na⁺, K⁺ и молекулами H₂O.

Слоистые и квазислоистые титаносиликаты

Широким химическим и структурным разнообразием отличаются гетерофиллосиликаты. Недавние работы И.С. Лыковой с соавторами (Лыкова, 2016) показали эффективность минералов

группы мурманита в отношении сорбции халькофильных элементов: Ag, Cu, Zn и т.д. Синтетические сорбенты со структурами как у минералов семейства линтисита-кукисвумита известны под названием AM-4, искусственный аналог квазислоистого каркасного минерала пенквилксит – как AM-3 и ETS-14. Для натисита, обладающего люминесцентными свойствами, лишь недавно был получен синтетический аналог.

Гетерофиллосиликаты. В основе структур всех этих минералов лежат титаносиликатные (*TS*) пакеты (рис. 2 а), составленные из октаэдрических *O* и гетерополиэдрических *H* слоёв. Между *HOH*-пакетами располагаются межслоевые *I*-блоки, размер которых может значительно варьировать, что делает возможным использование данного типа структур для пилларинга (Ferraris 2008).

Семейство линтисита-кукисвумита. Кристаллические структуры (рис. 2 б) данных соединений образованы двумерными титаносиликатными блоками Ti₂[Si₄O₁₄]⁴⁻, толщиной около 10 Å, которые объединены в каркасную постройку посредством присоединения «сшивающих» катионов Na, Li, Zn или Mn в тетраэдрической или октаэдрической координации (Яковенчук и др. 1991).

Структура *натисита* (рис. 2 в) представляет собой укладку слоев, состоящих из вершинносвязанных пирамид TiO_5 и тетраэдров SiO_4 . Эти слои чередуются со слоями реберно-связанных искаженных октаэдров NaO_6 (Egorov-Tismenko et al. 1978).

Для *пенквилксита* обнаружено два политипа, 2*O* и 1*M* (Merlino et al. 1994). Структура первого (рис. 2 г) соответствует синтетическому соединению АМ-3, силикатный мотив которого представляет собой цепочки из зигзагообразных 12-членных колец. Подобную зигзагообразную форму также имеют прилегающий к силикатному Na-Ti слой, состоящий из октаэдров TiO₆ и полиэдров NaO₇.

Среди природных титаносиликатов, для которых ещё не получены синтетические аналоги, наиболее перспективными ионообменнобменниками представляются сейдит и тиеттаит (рис. 2 д, е).



Рис. 2. Кристаллические структуры слоистых и квазислоистых титаносиликатов. а – мурманит (наши данные), б – линтисит (наши данные), в – натисит (наши данные), г – пенквилксит (Merlino et al. 1994), д – сейдит-Се (Ferraris et al. 2003), е – тиеттаит (наши данные.

Fig. 2. The crystal structure of layered and pseudolayered titanosilicates.

a – murmanite (our data), 6 – lintisite (our data), B – natisite (our data), Γ – penkvilksite (Merlino et al. 1994), π – seidite-(Ce) (Ferraris et al., 2003), e – tiettaite (our data).

Данные минералы содержат в своих структурах крупные каналы, занятые атомами натрия. Следует отметить, что потенциал исследований минералов класса титаносиликатов остается высоким и неизбежно приведет к открытию новых соединений с полезными свойствами.

Исследования проводились в рамках научной темы ФИЦ КНЦ РАН 0226-2019-0011 (эксперименты по сорбции и синтезу титаносиликатов) и при финансовой поддержке грантов РФФИ 18-29-12039 (изучение кристаллических структур природных титаносиликатов) и 18-29-12007 (кристаллохимический анализ гетерофиллосиликатов).

- 1. Лыкова И.С. Минералы группы эпистолита: посткристаллизационные преобразования и их кристаллохимические механизм: природные системы и модельные эксперименты. Канд. дисс. МГУ. Москва. 2016. 235 с.
- 2. Меньшиков Ю.П., Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К., Хомяков А.П., Полежаева Л.И. Ситинакит Na₂KTi₄Si₂O₁₃(OH)·4H₂O новый минерал // Записки ВМО. 1992. № 1. С. 94–99.
- 3. Мерьков А.Н., Буссен И.В., Гойко Е.А., Кульчицкая Е.А., Меньшиков Ю.П., Недорезова А.П. Раит и зорит – новые минералы из Ловозёрских тундр // Записки ВМО. 1973. № 1. С. 54–62.
- 4. Сандомирский П.А., Белов Н.В. ОД-структура зорита // Кристаллография. 1979. Т. 24. Вып. 6. С. 1198–1210.
- 5. Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Богданова А.Н. Кукисвумит новый минерал из щелочных пегматитов Хибинского массива (Кольский п-ов). Минерал. журнал. 1991. Т. 13. № 2. С. 63–67.
- 6. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Щеголькова Л.В. Кристаллическая структура тисиналита Na₂(Mn,Ca)_{1-x}(Ti,Zr,Nb,Fe³⁺) [Si₆O₈(O,OH)₁₀] // Кристаллография. 2003. № 48. С. 602–607.
- 7. Chukanov N.V., Pekov I.V., Khomyakov A.P. Recommended nomenclature for labuntsovite-group minerals. European Journal of Mineralogy. 2002. V. 14. P. 165–173.
- 8. Chukanov N.V., Pekov I.V. Heterosilicates with tetrahedral-octahedral frameworks: mineralogical and crystalchemical aspects // Rev. Mineral Geochem. 2005. V. 57. P. 105–143.
- Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate M₂Ti₂O₃SiO₄ · nH₂O (M = H, Na). 2000. React Func Polym. V. 43. P. 85–95.
- 10. Egorov-Tismenko Y.K., Simonov M.A., Belov N.V. The refinement of the crystal structure of the synthetic sodium titanosilicate Na₂(TiO)[SiO₄]. Doklady Akademii Nauk SSSR. 1978. V. 240. P. 78–80.
- 11. Ferraris G., Belluso E., Gula A., Soboleva S.V., Khomyakov A.P. Canadian Mineralogist. 2003. V. 41. P. 1183–1192.
- 12. Ferraris G. Heterophyllosilicates, a Potential Source of Nanolayers for Materials Science. In: Krivovichev S.V. (eds) Minerals as Advanced Materials I. Springer, Berlin. Heidelberg. 2008.
- Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Shchukina E.S., Maslova M.V., Kalashnikova G.O., Samburov G.O., Ivanyuk G. Yu. Hydrochloric acid processing of titanite ore to produce a synthetic analogue of korobitsynite // Minerals. 2019. V. 9. 315 p.
- MacDonald A.M. and G.Y. Chao Haineaultite, a new hydrated sodium calcium titanosilicate from Mont Saint-Hilaire, Quebec: description, structure determination and genetic implications. Canadian Mineralogist. 2004. V. 42. P. 769–780.
- Men'shikov Y.P., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Y.A., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y., Mikhailova J.A., Armbruster T., and Selivanova E.A. Chivruaiite, Ca₄(Ti,Nb)₅[(Si₆O₁₇)₂ (OH,O)₅]*13–14H₂O, a new mineral from hydrothermal veins of Khibiny and Lovozero alkaline massifs // American Mineralogist. 2006. V. 91. P. 922–928.
- Merlino S., Pasero M., Artioli G., Khomyakov A.P. Penkvilksite, a new silicate structure: OD character, X-ray single crystal (1M) and powder Rietveld (2O) refinements of two MDO polytypes. American Mineralogist. 1994. V. 79. P. 1185–1193.
- Merlino S, Pasero M, Artioli G, Khomyakov A.P. Penkvilksite, a new kind of silicate structure: OD character, X-ray single-crystal (1M), and powder Rietveld (2O) refinements of two MDO polytypes, American Mineralogist. 1994. V. 79. P. 1185–1193.
- Oleksiienko O., Wolkersdorfer C., Sillanpaa M., Titanosilicates in cation adsorption and cation exchange—a review. Chem. Eng. J. 2017. V. 317. P. 570–585.
- 19. Pekov I.V., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N., Armbruster T. & Pakhomovsky Y.A. Crystal chemistry and nomenclature of the lovozerite group. European Journal of Mineralogy. 2009. V. 21. P. 1061–1071.
- Pekov I.V., Zubkova N. V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Britvin S. N., Turchkova A.G., Pushcharovsky D.Y. Kamenevite, K₂TiSi₃O₉·H₂O, a new mineral with microporous titanosilicate framework from the Khibiny alkaline complex, Kola peninsula, Russia. European Journal of Mineralogy. 2019. N. 31(3). P. 557–564.
- Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A., Pakhomovsky Ya.A. Korchak J.A., Spiridonova D.V., Zalkind O.A. Krivovichev S.V. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T // American Mineralogist. 2009. V. 94. P. 1450–1458.
- 22. Zou X.D. and Dadachov M.S. K, TiSi₃O₉·H₂O, Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun. 2000. V. 566. P. 738–739.
Глубинный геоэлектрический разрез по профилю SVEKA по результатам экспериментов BEAR и FENICS

Петрищев М.С.

Санкт-Петербургский филиал ФГБУН Института земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н.В. Пушкова РАН (СПбФ ИЗМИРАН), Санкт-Петербург, ms_petr@mail.ru

Аннотация. Эксперимент BEAR основан на длительных синхронных магнитотеллурических наблюдениях на сети из 50 станций, расположенных по всему Фенноскандинавскому щиту вдоль регулярной сети 150×150 км. Его основной задачей было изучение строения астеносферы на глубинах в сотни километров. Обработка и интерпретация были выполнены с использованием 1D и 2D моделирования международной командой. Однако до настоящего времени не было получено общепринятого результата интерпретации. Целью нашего исследования была попытка количественно интерпретировать результаты эксперимента BEAR, используя феноменологический подход. В работе представлен квазидвумерный разрез литосферы на глубину 300 км по профилю SVEKA длиной 800 км.

Ключевые слова: SVEKA, Фенноскандинавский щит, промежуточный проводящий слой.

Deep geoelectric section along the SVEKA profile according to the results of BEAR and FENICS experiments

Petrishchev M.S.

Pushkov Institute for terrestrial magnetism, ionosphere and radio wawe propagation of the Russian Academy of sciences, Saint-Petersburg branch, St. Petersburg, ms petr@mail.ru

Abstract. The BEAR experiment technique is based on a long-term synchronous magnetotelluric observations at a network of 50 stations located throughout the Fennoscandian Shield along a regular network of 150×150 km. Its main task was to study the structure of the asthenosphere at depths of hundreds of kilometers. Processing and interpretation was carried out using 1D and 2D modeling by international team. However, to date, no generally accepted interpretation result has been received. The aim of our study was an attempt to quantitatively interpret the results of the BEAR experiment using a phenomenological approach. The quasi-two-dimensional section of the lithosphere to a depth of 300 km along the SVEKA profile of 800 km long is elaborated and discussed.

Key words: Fennoscandian Shield; intermediate conductive layer; SVEKA.

Введение

Считается, что древние кристаллические щиты являются наиболее благоприятными областями для изучения глубинного строения литосферы с использованием электромагнитных методов. Отсутствие осадочного чехла и высокое удельное сопротивление кристаллических пород является основной причиной такого суждения. Фенноскандинавский (Балтийский) щит площадью около 1 миллиона квадратных километров является идеальным объектом в этом отношении. История глубоких геоэлектрических исследований на Балтийском щите начинается с первого эксперимента по глубинному зондированию, проведенного в водах Финского залива и на Карельском перешейке. С тех пор на протяжении более 70 лет возможности и задачи электромагнитного зондирования значительно расширились благодаря совершенствованию методов наблюдения и теории интерпретации. Эксперимент BEAR (Baltic Electromagnetic Array Research) был одним из этапов развития в этом направлении. Поиск возможного появления астеносферы, представляющей собой промежуточный проводящий слой частично расплавленных пород на глубинах в несколько сотен километров, был принят в качестве основной цели эксперимента BEAR. Идея и методика эксперимента были основаны на проведении синхронных магнитотеллурических зондирований (МТЗ) в единой сети наблюдений для последующей двухмерной и трехмерной интерпретации, поскольку отдельные МТЗ, которые ранее использовались для этой цели, не дали положительных результатов из-за



Рис. 1. Расположение измерительных станций (треугольники 11) в эксперименте «BEAR» на геологической основе (Glaznev, 2003). Сплошная линия *AB* показывает положение профиля SVEKA.

Архейские блоки: 1-мурманский, 2-беломорский, 3-карельский; протерозойские блоки: 4-фенноскандинавский, 5 – готский; вулканогенно-осадочные комплексы: 6 – гранулиты, 7 – зеленокаменные пояса, 8 – рапакивиграниты; 9 – каледониды; 10 – граница между Феннискандинавским щитом и Русской платформой.

Fig. 1. The layout of the measuring stations in the BEAR experiment (triangles 11) and their numbers on a geological sketch (Glaznev, 2003) and position of the SVEKA profile (solid line).

Archaean blocks: 1 - Murmansk, 2 - White Sea, 3 - Karelian; Proterozoic blocks: 4 - Fennoscandian, 5 - Gothnian; Volcanic rocks: 6 - Granulites, 7 - Greenstone belts, 8 - Rapakivi granites; 9 - Caledonides; 10 - the boundary between the Fennoscandian Shield and Russian platform.

влияния горизонтальной неоднородности среды и неоднородности источника естественных вариаций электромагнитного поля Земли (Rokityansky et al., 1963).

Результаты работы над проектом BEAR представлены в ряде статей, однако единый подход к анализу данных и, соответственно, общепринятый результат интерпретации пока не получен. Основной причиной была большая, в основном нерегулярная, вариация значений кажущегося удельного сопротивления. Указанный разброс значений сокращается при применении феноменологического подхода (Zhamaletdinov & Petrishchev, 2015). Далее кратко остановимся на сути указанного подхода применительно к данным эксперимента BEAR и выполним анализ этих материалов по профилю SVEKA.

1. Интерпретация данных электромагнитных зондирований BEAR в рамках феноменологического подхода

Феноменологический подход основан на использовании регуляризирующих параметров (постулатов), априорных ограничений, установленных на основе предыдущих результатов электромагнитных зондирований, в основном с использованием мощных управляемых источников (Zhamaletdinov, 2011). Использованы следующие постулаты: так называемые «коровые» проводящие аномалии распределены исключительно внутри верхнего слоя земной коры толщиной 10 км; верхний неоднородный слой земной коры толщиной 10 км расположен на поверхности горизонтально однородного слабопроводящего слоистого фундамента; средняя продольная электропроводность верхнего слоя земной коры толщиной 10 км на территории Фенноскандского щита составляет 1 См. Применение такого подхода позволило построить квазитрехмерную модель электропроводности литосферы Фенноскандинавского щита (Zhamaletdinov & Petrishchev, 2015). Положение измерительных станций в эксперименте BEAR и профиля SVEKA представлено на рисунке 1.

2. Интерпретация данных электромагнитных зондирований по профилю SVEKA

Первые магнитотеллурические наблюдения по профилю SVEKA были сделаны в начале 80-х годов (Adam et al., 1982). Позже, с 1985 г., работа по профилю была продолжена финскими геофизиками. Длина профиля достигла 750 км, а количество зондирований увеличилось до 150 пунктов (Korja et al., 2006). Профиль пересекает несколько палеопротерозойских комплексов Свекофеннского блока и в северо-восточной части переходит в карельский район распространения архейских гранитогнейсов. В средней части, между участками 400 и 500 км, профиль SVEKA пересекает Ладожско-Ботническую зону.

Сводная диаграмма с результатами интерпретации данных BEAR по профилю SVEKA показана на рисунке 2, где три панели рисунка отражают свойства неоднородного верхнего слоя земной коры толщиной около 10 км.

Гранитоидный комплекс Центральной Финляндии (ЦФГК) и архейские кристаллические породы Кухмо и Карельского блоков земной коры (рис. 2 а) отличаются высокими значениями удельного сопротивления – до 10⁵ Ом·м. Пониженные значения удельного сопротивления (10²-10³ Ом·м



Рис. 2. Электропроводность верхней 10-километровой толщи земной коры на профиле SVEKA по результатам интерпретации данных BEAR.

a – график электрического сопротивления земной коры в пределах верхнего 10-километрового слоя, б – названия геологических блоков, пересекаемых профилем SVEKA; с – план изолиний удельного сопротивления по профилю SVEKA с указанием положения станций эксперимента BEAR (в кружках).

Fig. 2. Electrical conductivity of the upper 10 km part of the SVEKA profile from results of the BEAR data interpretation. a – graph of electrical resistivity of the upper 10-km layer of the Earth's crust; b – the legend of geological blocks by the SVEKA profile; c – plan of isolines of resistivity along the SVEKA profile with the position of BEAR stations (in circles).



Рис. 3. Квазидвумерный глубинный геоэлектрический разрез по данным BEAR на профиле SVEKA. DD – слой дилатантно-диффузионной проводимости, М^{эл} – граница Мохо по данным геоэлектрики, М^{сейсм} – граница Мохо по данным сейсморазведки, G – слой Гутенберга, A – кровля предполагаемой астеносферы. Цифрами показано удельное сопротивление в lg (Ro, Oм·м). Положение профиля показано на рисунке 1.

Fig. 3. Quasi-two-dimensional deep geoelectrical section from the BEAR data on the SVEKA profile. DD – the intermediate conductive layer of dilatancy-diffusion nature (DD-layer); M^{\Im_n} – Moho border according to geoelectrics; M^{CelicM} – Moho border according to seismic data; G – intermediate conductive layer, correlated with Gutenberg boundary from seismic data, A – gypothetical asthenosphere boundary. Black digits 1-6 show resistivity in $lg(\rho, \Omega \cdot m)$. Location of the profile is shown in Fig. 1.

и ниже) наблюдаются в поясах Рапакиви, Темпере и Ладожско-Ботнической зоне. Легко видеть, что контуры аномалий удельного сопротивления (рис. 2 а) не совсем совпадают с геологическими границами, показанными на рисунке 2b. Различия могут быть объяснены ограниченными возможностями интерполяции данных эксперимента BEAR с редкой сети наблюдений (150-150 км) при решении обратной задачи.

Квази-двумерный разрез по профилю SVEKA (рис. 3) построен на основе одномерной интерпретации данных станций BEAR, приведенных на рисунке 2с. На рисунке 3 видно, что литосфера может быть разделена на две части. Верхняя часть (земная кора) характеризуется средним высоким удельным сопротивлением (10^4 - 10^6 Ом·м) с резким падением удельного сопротивления до 10^3 Ом·м на уровне границы Мохо. В районе глубины 3-5 км выделяется промежуточный проводящий слой дилатантно-диффузионной (флюидной) природы (DD-слой) в виде узкой зоны пониженного удельного сопротивления, порядка 10^4 Ом·м. Впервые слой DD был обнаружен на блоке ЦФГК при проведении частотных зондирований (CSAMT) (Zhamaletdinov et al., 1998). Впоследствии его существование было подтверждено многочисленными наблюдениями CSAMT в восточной части Балтийского щита и, в частности, в Ковдорском и Енско-Беломорском блоках (Zhamaletdinov et al., 2017).

Верхняя мантия, наблюдаемая в диапазоне глубин 40-300 км, характеризуется пониженным удельным сопротивлением (10²-10³ Ом·м). На этом фоне выделяются две проводящие области. Одна из них, в диапазоне глубин 80-100 км, является прерывистой и имеет удельное сопротивление до 10 Ом·м. Этот слой может быть связан с границей Гутенберга. Вторая проводящая область относится к основанию литосферы на глубине около 300 км. Она может быть связана с наличием гипотетической астеносферы. Удельное сопротивление в пределах предполагаемой астеносферы падает до 10-100 Ом.м. В интервале пикетов 150-450 км выделяется широкая зона слабого подъема астеносферного проводящего слоя до уровня 250-280 км с соответствующим увеличением его проводимости. На дневной поверхности этот интервал пикетов соответствует ЦФГК и части Ладожско-Ботнической зоны (рис. 2). Важно отметить, что погружение границы Мохо на глубину 50-60 км (Pavlenkova, 2006; Sharov & Mitrofanov, 2014) появляется в диапазоне пикетов 150-450 км и, по-видимому, его природа может быть связана с небольшим поднятием астеносферы, отмеченным на рисунке 3.

Выводы

На профиле SVEKA установлены следующие особенности строения литосферы. Земная кора, вплоть до границы Мохо, характеризуется высоким сопротивлением 10⁵-10⁶ Ом·м. В интервале глубин 80-100 км наблюдается прерывистый промежуточный проводящий слой, коррелируемый с сейсмической границей Гутенберга. В основании верхней мантии, на глубине около 300 км установлено существование гипотетической астеносферы. В интервале пикетов 200-400 км наблюдается подъем гипотетической астеносферы до 250 км по снижению удельного сопротивления вещества до 10 Ом·м. Примерно в этом же интервале пикетов установлено погружение границы Мохо до 55-60 км.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-05-00528, а также в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ – тема ГИ КНЦ РАН № 0226-2019-0052 и тема ЦЭС КНЦ РАН № 0226-2019-0067.

Литература

- 1. Adam A., Kaikkonen P., Hjelt S.E., Pajunpaa K., Szarka L., Vero J., Wallner A. Magnetotelluric and audiomagnetotellurics measurements in Finland // Tectonophysics. 1982. V. 90. P. 77–90.
- 2. Glaznev V.N. Complex geophysical models of a lithosphere of the Fennoscandian // Apatity. «KaeM» publishing. 2003. 252 p.
- 3. Korja T., Lahti I. and Pedersen L. The core conductive structure along the SVEKA profile in the central part of the Baltic Shield // In the book: The structure and dynamics of Eastern Europe. Release 2. Moscow. Geocards Geos. 2006. P. 113–121.
- 4. Pavlenkova N.I. Structure of the lithosphere of the Baltic Shield according to the DSS / Struktura litosfery Baltiiskogo Shchita po dannym GSZ. Structure and Dynamics of the Lithosphere of Eastern Europe. Moscow. Geokart, GEOS. 2006. (in Russian).
- Rokityansky I.I., Zybin K.Yu., Rokityanskaya DA, Shchepetnev R.V. Magnetotelluric study of the array at the Borok, Lovozero and Petropavlovsk-Kamchatsky geophysical stations // Electromagnetic sounding and magnetotelluric methods of reconnaissance. Leningrad: Leningrad State University. 1963. P. 124–130.
- Sharov N.V., and Mitrofanov F.P. High-speed heterogeneity of the lithosphere of the Fennoscandian (Baltic) shield / Skorostnye neodnorodnosti litosfery Fennoskandinavskogo Shchita // Reports of the Academy of Sciences. 2014. N. 454 (2). P. 221–224. (in Russian).
- Zhamaletdinov A.A. The New Data on the Structure of the Continental Earth crust Based on the Results of Electromagnetic with the Use of Powerful Controlled Sources // Doklady Earth Sciences. 2011. V. 438. Part 2. P. 798–802.
- 8. Zhamaletdinov A.A., Shevtsov A.N., Tokarev A.D., Korja T., Pedersen L. Experiment on the Deep Frequency Sounding and DC Measurements in the Central Finland Granitoid Complex // Electromagnetic Induction in the Earth. 14-th Workshop in Sinaia (Romania). 1998. P. 83.
- Zhamaletdinov A.A., Petrishchev M. S. Three_Dimensional Model of ithosphere Electrical Conductivity of the Fennoscandian Shield Based on the Results.of the BEAR and FENICS Experiments // Doklady Earth Sciences, 2015. V. 463. Part 1. P. 751–756. DOI: 10.1134/S1028334X15070235.
- Zhamaletdinov A.A., Velikhov E.P., Shevtsov A.N., Kolobov V.V., Kolesnikov V.E., Skorokhodov A.A., Korotkova T.G., Ivonin V.V., Ryazantsev P.A. and Biruly M.A. The Kovdor-2015 Experiment: Study of the Parameters of a Conductive Layer of Dilatancy–Diffusion Nature (DD Layer) in the Archaean Crystalline Basement of the Baltic Shield // Doklady Earth Sciences. 2017. V. 474. Part 2. P. 641–645.

Применение пироксенового продукта обогащения вермикулитлизардитовых отходов для ремедиации торфяной почвы в импактной зоне Кольской ГМК

Петрова А.Г.¹, Слуковская М.В.^{2,3}, Корнейкова М.В.⁴, Иванова Л.А.^{4,5}, Кременецкая И.П.³

¹ Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, petrova_anna93@mail.ru

² Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики КНЦ РАН, Anamumы, slukovskaya.mv@gmail.com

³ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты

⁴ Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, korneykova.maria@gmail.com ⁵ Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н.А. Аврорина, Апатиты, ivanova la@inbox.ru

Аннотация. Представлены результаты полевого эксперимента по ремедиации участка с высоко загрязненной торфяной почвой вблизи медно-никелевого комбината с использованием пироксенового продукта, полученного при обогащении вермикулит-лизардитовых отходов добычи флогопита (Мурманская обл.). На почвосмесях, содержащих 25-100 % продукта, был сформирован растительный покров по технологии штабелирования с использованием вспученного вермикулита, полученного из тех же отходов. Оптимальными по влажности являлись варианты 50 и 100 %. Результаты первого вегетационного сезона показали, что в варианте с соотношением минерального материала и торфяной почвы 1:1, растительный покров имел наибольшую продуктивность, а микробное сообщество – максимальную численность бактерий и микромицетов. Комплексный показатель токсичности имел значения меньше 1 в вариантах с 75 и 100 % пироксенового продукта, а в варианте 50 % составлял 3.3. По результатам первого года, перспективными подходами являются перемешивание минерального материала с торфяной почвой в пропорции 1:1 и формирование насыпного слоя.

Ключевые слова: ремедиация; тяжелые металлы; Субарктика; горнопромышленные отходы.

Application of pyroxene product of vermiculite-lizardite waste beneficiation for remediation of peat soil in the impact zone of Kola Mining and Metallurgical Company

Petrova A.G.¹, Slukovskaya M.V.^{2,3}, Korneykova M.V.⁴, Ivanova L.A.^{4,5}, Kremenetskaya I.P.³

¹ Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, petrova_anna93@mail.ru

² Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic KSC RAS, Apatity, slukovskaya.mv@gmail.com

³ I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS, Apatity

⁴ Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Apatity, korneykova.maria@gmail.com ⁵N.A. Aurorin Polar Alpine Botanical Garden Institute, Apatity, ivanova la@inbox.ru

Abstract. The results of a field experiment on the remediation of a site with highly polluted peat soil near a copper-nickel plant using a pyroxene product obtained by beneficiation vermiculite-lizardite waste from phlogopite mining (Murmansk region) are presented. On soil mixtures containing 25-100 % of the product, a vegetation cover was formed using stacking technology with expanded vermiculite obtained from the same waste. The optimal moisture content of soil mixtures was in the variants with 50 and 100 % of pyroxene product. The results of the first summer season showed that in the variant with the ratio of mineral material and peat soil 1:1, the vegetation cover had the highest productivity, and the microbial community had the maximum number of bacteria and fungi. The complex toxicity indicator had values less than 1 in the variants with 75 and 100 % pyroxenite product, and it was 3.3 in the variant 50%. According to the results of the first year, promising approaches of remediation using pyroxene product are the mixing of mineral material with peat soil in a ratio of 1:1 and the formation of a bulk layer.

Key words: remediation; heavy metals; Subarctic; mining waste.

Введение

Для ремедиации почвенного и растительного покрова в импактной зоне Кольской ГМК предложено использование горнопромышленных отходов, одновременно выполняющих функции геохимических барьеров и сорбентов тяжелых металлов, а также мелиорантов и субстратов для развития растительных и микробных сообществ. Необходимость проведения масштабных работ по локализации загрязнения, накопленного за годы работы предприятия, требуют дальнейших исследований по разработке экономически рентабельной технологии с использованием материалов, способных к выполнению указанных функций. Наиболее нуждающимися в ремедиации являются участки с торфяной почвой, поскольку они приурочены к понижениям мезорельефа и зачастую граничат с природными водоёмами, при этом именно торфяная почва накапливает максимальное количество подвижных, т.е. наиболее токсичных и способных к миграции, соединений тяжелых металлов. Одними из перспективных материалов для крупномасштабных работ по ремедиации на территории Мурманской области являются вермикулит-лизардитовые отходы, образовавшиеся при разработке месторождения флогопита в г. Ковдор.

Цель исследования – выявление возможности использования пироксенового минерального продукта, полученного при обогащении вермикулит-лизардитовых отходов Ковдорского ГОКа в качестве субстратов для фиторемедиации нарушенной и загрязненной торфяной почвы техногенной пустоши.

Схема эксперимента и методы исследования

Пироксеновый минеральный продукт представляет собой крупнозернистый материал, в состав которого входят пироксены, оливины, а также лизардит и вермикулит, суммарное содержание которых не превышает 10 %. В использованном ранее материале – фракции менее 10 мм отходов добычи флогопита – содержание сорбционно-активных минералов составляет 40 % (Kremenetskaya et al., 2019; Tarasova et al., 2020).

Полевой эксперимент по ремедиации проводился на участке в импактной зоне Кольской ГМК (площадка Мончегорск) с торфяной почвой без растительности (N 67.929761, E 32.858956). Почвосмеси были сформированы в полевых условиях, для этого поверхностный слой торфяной почвы (0-10 см) был механически гомогенизирован и смешан с минеральным материалом из горнопромышленных отходов (в пропорциях 25/75, 50/50, и 75/25 по объему), контролем являлся вариант со 100% минеральным материалом. Площадь каждого варианта составляла 1 м². В качестве минерального материала были использованы «хвосты» обогащения вермикулит-лизардитовых отходов (г. Ковдор, Мурманская обл.), полученные в Горном институте КНЦ РАН при сепарации отходов по гравитационной схеме обогащения (Kremenetskaya et al., 2020). Растительный покров был сформирован по инновационной экспресс-технологии создания ковровой травяной дернины (метод штабелирования), разработанной сотрудниками ФИЦ КНЦ РАН. При этом в качестве субстрата был использован вермикулит, выделенный из этих же отходов в процессе сепарации, и затем обожженный в электропечи. Ковровую дернину стелили на выровненную поверхность почвосмесей, поливали водой и укрывали полиэтиленовой пленкой на 7 дней.

В целом вегетационный сезон 2019 г. был неблагоприятным для произрастания растений, он характеризовался низкими значениями температуры воздуха со средним значением самого теплого месяца (июль) 11.9 °C и минимальными значениями в июле и августе около 5 °C. Отбор почвосмесей проводился во время закладки эксперимента (июнь) и в конце вегетационного периода (август), растительного материала – в конце августа. Химический анализ проб проводили на базе ИХТРЭМС КНЦ РАН с почвой, высушенной до воздушно-сухого состояния. Содержание подвижных форм элементов определяли после экстракции аммонийно-ацетатным буфером при pH 4.65 и соотношении почвы и раствора 1:4. Полученные растворы анализировали с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 DRC-е (Perkin Elmer, CША). Микробиологические анализы выполняли со свежей почвой на базе лаборатории экологии микроорганизмов ИППЭС КНЦ РАН. Численность культивируемых форм бактерий определяли методом поверхностного посева на среду мясо-пептонный агар, количество культивируемых форм микромицетов – методом глубинного посева на среду Чапека с добавлением молочной кислоты из расчета 4 мл на 1 л среды для ингибирования роста бактерий. Чашки Петри инкубировали в термостатах при температуре 27 °C. Учет численности выросших колоний проводили спустя 3 суток для бактерий и 7 суток для грибов методом визуального подсчета с дальнейшим пересчетом на 1 г почвы.

Результаты и обсуждение

Наиболее интенсивным ростом и биомассой растений характеризовался вариант с объемной долей пироксенового продукта 50 %, а наименьшей биомассой – варианты 25 и 75 % (рис. 1). Следует отметить, что вариант с 100 % минеральным материалом как в июне, так и в сентябре имел более высокую влажность, чем вариант с четвертью торфа, что, вероятно, нашло отражение в большем накоплении биомассы растений в варианте 100 % по сравнению с 75 %. Таким образом, продуктивность растений была ограничена высокой долей металлов – с одной стороны, и низкой влажностью – с другой стороны.

Исходная загрязненная торфяная почва в районе предприятия, так же, как и отходы, характеризовалась низкой численностью (50.5 и 31.7 КОЕ/г почвы соответственно) и разнообразием микроскопических грибов (табл. 1). Из торфа и отходов выделено по 4 вида микромицетов, принадлежащих роду *Penicillium*. Внесение пироксенового продукта в концентрации 50 и 75.% привело к увеличению численности грибов в 4 и 2.5 раза соответственно, вероятно, за счет развития новых видов грибов родов *Acremonium, Penicillium* и *Paecilomyces*, что является следствием изменения физико-химических условий. Полученный результат является положительным, поскольку микроскопические грибы – основные деструкторы органического вещества в почве и отвечают за ее плодородие. Спустя три месяца, количество микромицетов увеличилось на порядок почти во всех вариантах опыта, за исключением варианта с 75 % отходов, где оно осталось на прежнем уровне. Наибольшая величина данного показателя была отмечена в варианте с 50 % отходов.

Численность почвенных бактерий в вариантах с 100 % торфяной почвой и с добавлением 25 % пироксенового продукта была самой низкой и составила 1 и 2.95 тыс. кл/г почвы соответственно. Наибольшее количество бактерий было отмечено в чистых отходах, что можно объяснить щелочной реакцией последних и отсутствием конкуренции со стороны эукариотов. Внесение отходов в загрязненную торфяную почву привело к увеличению численности бактерий и в варианте с 75 % от-





Fig. 1. Plant biometric indicators and soil moisture in soil mixtures with different proportions of pyroxene product.



Рис. 2. Содержание обменных форм химических элементов в почвосмесях. Fig. 2. Content of exchangeable forms of chemical elements in soil mixtures.

ходов достигло значения 296.5 тыс кл/г. К концу вегетационного сезона данный показатель в исходной почве остался на прежнем уровне, в чистых отходах увеличился в два раза, в варианте 75 % вырос на один порядок, а вариантах 25 % и 50 % – на три порядка. Как и в случае с микроскопическими грибами, в этом варианте были отмечены несущественные изменения количественных параметров сообществ микроорганизмов. Таким образом, к концу вегетационного сезона вариант с 50 % отходов характеризовался наибольшей численностью культивируемых форм бактерий и микроскопических грибов, что позволяет говорить о большей микробиологической активности почвы при разбавлении почвы равным по объему пироксеновым продуктом.

Содержание обменной формы меди и никеля в почвосмесях было на 1-2 порядка выше, чем других металлов, и увеличивалось на два порядка по мере увеличения доли торфяной почвы в почвосмеси (рис. 2). Содержание кобальта, который также является элементом-загрязнителем, поступающим в атмосферу и почву с выбросами предприятия, а также железа и алюминия в варианте с 25 % пироксенового продукта было выше на порядок, чем в варианте с 100 % минерального материала. Вариации содержания остальных элементов в почвосмесях находились в пределах 1.1-3 раза.

-					
Доля пироксенитового	Численность микромицетов, КОЕ/г		Численность бактерий, тыс. кл/г		
продукта, %	ИЮНЬ	сентябрь	ИЮНЬ	сентябрь	
0	51±10	484±46	1 ± 0.1	10±2	
25	41±10	934±124	3±0.5	2920±322	
50	212±82	3311±293	62±3	12546±8142	
75	125±32	112±14	296±15	8310±3056	
100	32±8	290±30	4630±2	$8394 \pm \! 1597$	

Таблица 1. Численность микроорганизмов в почве и почвосмесях. Table. Number of microorganisms in soils and soil mixtures.

Модуль токсичности, рассчитанный как частное между суммами мольных концентраций Cu+Ni и Ca+Mg, умноженное на 100, имел значение более 50 для исходного торфа, и был равен 5.73 для варианта 25 %, 3.26 – для 50 %, 0.91 – для 75%, и 0.04 – для 100 % (рис. 1). Ранее показано, что модуль токсичности, равный единице, является пограничным значением для нормального функци-

онирования фотосинтетического аппарата злаков и дыхания почв (Слуковская и др., 2017; 2019). В эксперименте с пироксеновым продуктом, вероятно, благоприятные гидрофизические свойства почвосмеси в варианте 50 % способствовали максимально интенсивному развитию растительного и микробного сообщества, несколько повышая пограничное значение модуля токсичности относительно полученных ранее данных. Мониторинг экспериментальных участков в последующие вегетационные сезоны позволит получить данные о долговременности такого эффекта.

Заключение

При разработке технологии ремедиации важным является вопрос о лимитирующих факторах почвы и почвосмесей. Результаты первого года полевого эксперимента показали, что вариант с 50 % разбавлением торфяной почвы пироксеновым продуктом являлся наилучшим с точки зрения как продуктивности растений, так и функционирования микробного сообщества. Проведение работ по ремедиации наиболее токсичной торфяной почвы техногенной пустоши путем перемешивания минеральных материалов в пропорции 1:1 с последующим формированием растительного покрова из злаковых растений является реалистичным, экономически рентабельным и эффективным способом восстановления растительности на территориях с загрязненным и деградировавшим почвенным покровом.

Исследование проведено в рамках госзадания по теме НИР 0186-2019-0011, полевые работы выполнены в рамках гранта РНФ 19-77-00077, микробиологические анализы проведены по госзаданию темы НИР № АААА-А18-118021490070-5.

Литература

- 1. Слуковская М.В., Новичонок Е.В., Кременецкая И.П., Мосендз И.А., Дрогобужская С.В., Марковская Е.Ф. Применение *Festuca rubra* L. в фиторемедиации: комплексная оценка влияния техногенного грунта на растение // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. 2017. № 4 (165). С. 70–80.
- Слуковская М.В., Долгих А.В., Новиков А.И., Мосендз И.А., Кременецкая И.П. Дыхание почв как индикатор токсичности технозёмов // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. 16. С. 529–533. DOI: 10.31241/FNS.2019.16.108.
- Kremenetskaya I., Tereshchenko S., Alekseeva S., Mosendz I., Slukovskaya M., Ivanova L. and Mikhailova I. 2019. Vermiculite-lizardite ameliorants from mining waste // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. V. 368. 012027. https://doi.org/10.1088/1755-1315/368/1/012027.
- Kremenetskaya I., Alekseeva S., Slukovskaya M., Mosendz I., Drogobuzhskaya S., Ivanova L. 2020. Expanded vermiculite-reached product obtained from mining waste: the effect of roasting temperature on the agronomic properties // Physicochemical Problems of Mineral Processing. V. 56 (1). P. 103–113. https://doi.org/10.5277/ ppmp19086.
- 5. Tarasova E., Drogobuzhskaya S., Tapia-Pizarro F., Morev D.V., Brykov V.A., Dovletyarova E. A., Slukovskaya M.V., Navarro-Villarroel C., Paltseva A.A., Neaman A. Vermiculite-Lizardite Industrial Wastes Promote Plant Growth in a Peat Soil Affected by a Cu/Ni Smelter: a Case Study at the Kola Peninsula, Russia // Journal of Soil Science and Plant Nutrition. 2020. P. 1–6. https://doi.org/10.1007/s42729-020-00188-z.

Атомно-силовая микроскопия в решении задач реконструкции природных кристаллогенетических процессов

Пискунова Н.Н.¹, Радаев В.А.¹, Крючкова Л.С.², Сокерина Н.В.¹

¹ ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, piskunova@geo.komisc.ru ² Санкт-Петербургский государственный университет, С.-Петербург, 2106@list.ru

Аннотация. С применением метода атомно-силовой микроскопии исследована внутренняя поверхность флюидных включений в природных кристаллах горного хрусталя (м. Желанное, Приполярный Урал, Россия) и в жильном кварце (месторождение Синильга, Приполярный Урал, Россия). Показано, что только соединение *in situ* метода изучения модельных кристаллов с *ex situ* сканированием природных кристаллов позволяет использовать атомно-силовую микроскопию для реконструкции природных кристаллогенетических процессов.

Получены высокоразрешающие изображения классических дислокационных холмиков роста на внутренних стенках включений. Проведено сравнение профильных разрезов холмиков из полостей природных флюидных включений с холмиками роста и растворения из АСМ-экспериментов на модельных кристаллах. Доказано, что внутренние поверхности полостей включений кварца представляют собой поверхности роста.

С помощью ACM, показано, что на финальном этапе роста кристалла горного хрусталя (м. Желанное), в окружающей его кристаллизационной среде произошел сначала небольшой скачок температур и давлений, а затем монотонное остывание в течение длительного времени. Об этом свидетельствует форма дислокационных холмов и особенности отложения вещества на поверхности включения.

Ключевые слова: кварц, флюидные включения, условия и механизмы роста кристаллов, дислокации, атомно-силовая микроскопия.

Using atomic-force microscopy studies to reconstruct natural crystallogenetic processes

Piskunova N.N.¹, Radaev V.A.¹, Kruychkova L.Y.², Sokerina N.V.¹

¹ IG FRC Komi SC UB of RAS, Syktyvkar, piskunova@geo.komisc.ru ² Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, Russia, 2106@list.ru

Abstract. We studied the *ex situ* fluid inclusions from samples of vein quartz (Sinilga ore occurrence, Subpolar Ural, Russia), as well as several inclusions from a large rock crystal (Zhelannoe deposit, Subpolar Ural, Russia), with an atomic force microscope.

It is shown that a combination of the *in situ* AFM-study of model crystals and the *ex situ*-scanning of natural crystals offers a means for a partial reconstruction of natural crystallogenetics processes.

We obtained the high-resolution images of the flat- top hillocks on inner walls of inclusions. It is shown that these are classical dislocation growth hillocks. With the help of mathematical analysis, we compared the profiles of the inclusion hillocks with the profiles of the hillocks observed in both growth and dissolution AFM experiments.

We determined that the relief of the inner inclusion walls exactly corresponds to the growth. It was shown that the crystal (Zhelannoe depozit), after the formation of some fluid inclusions, was first subjected to a higher temperature and pressure, and then to slow cooling during a long period of time. These processes could be evidenced by the form of the dislocation hillocks and the patterns of deposition of the matter on the inner walls of the inclusions.

Key words: quartz, fluid inclusions, conditions and mechanisms of crystal growth, dislocations, atomic force microscopy.

Введение

Атомно-силовая микроскопия (ACM), внедряемая в научные лаборатории с 90-х годов прошлого века, в настоящее время является основным инструментом для получения высокоразрешающих изображений рельефа поверхности твердых тел. При ее описании в отношении кристаллогенетических исследований все чаще употребляется приставка *in-situ*. Этот латинский термин означает «в том же месте» и для роста кристаллов подразумевает неразрушающий контроль во время протекания процесса в жидкой или газовой среде, в противовес термину ex-situ, который означает исследование после извлечения из естественной среды, дробления, химической обработки и т.д. In-situ с помощью ACM проводятся наблюдения за процессами роста модельных кристаллов из раствора в наноразмерном, то есть практически элементарном для кристаллической ячейки, масштабе (Rashkovich et al., 2006; Vekilov, 2005; Piskunova, Rakin, 2005; Пискунова, 2007; Van Driessche et al., 2008). Опираясь на данные, полученные в таких экспериментах, исследователи стали предпринимать попытки расшифровки ростовых картин, наблюдаемых на поверхности кристаллов минералов. Реализации этой идеи с помощью ACM долгое время препятствовала основная «проблема» природных кристаллов – внешне гладкие грани в масштабе нескольких микрометров оказывались грубо изрытыми, с крупными ступенями. Это не позволяло провести скрупулезное изучение поверхности, и тем более сложить целую картину какого-либо элементарного явления. Кроме этого, проводить параллели между поведением природных ступеней высотой в десятки микрометров и полученых на АСМ модельных ступеней высотой в десять ангстрем, некорректно. Поэтому для достижения цели данной работы мы выбрали в качестве объектов изучения внутренние поверхности флюидных включений кристаллов, предполагая, что ростовые акцессории там наноразмерные и сохранили себя в первозданном виде. Таким образом, не только раствор из включений и внешние очертания полости включений, но и тонкий рельеф стенок включений, могут нести информацию о протекавших некогда процессах.

Исследователи давно предполагали, что минерал-хозяин из флюида может со временем кристаллизоваться на стенках включения, но до вхождения в практику минералогических исследований высокоразрешающих методов, доказать это можно было только косвенными методами. Так, отмечалось, что валовый химический состав флюида синтетических включений иногда ниже исходных концентраций компонентов (Чепкая, 1997). При увеличении температуры в раствор может переходить некоторое количество кремнезема за счет растворения стенок (Перетяжко и др., 2010). Иногда отмечалось, что после прогрева «меняется рельеф поверхности вакуоли включения» (Смирнов и др., 2011).

Выделенные как отдельное направление исследований оптические наблюдения за контурами включений не имели достаточной разрешающей способности, хотя способны были зафиксировать изменение контуров включений в процессе их нагревания и охлаждения. Например, экспериментально доказано, что так называемую форму обратного кристалла, включение приобретает только после длительной выдержки в условиях, близких к равновесным, иногда после предварительного повышения температуры или давления (Pecher, 1981; Sterner, Bodnar, 1989). На полигонизацию контура включения в таких условиях, а также образование ореола малых включений вокруг большого указывается также в работе (Bodnar, Vityk, 1994).

Первое обзорное ACM-изображение полувскрытого включения получил Боднар для альбита (Bodnar, 2003). По мнению автора, обнаруженные на стенках включений многочисленные мелкие ямки «в течение последующего роста кристаллов... вероятно, сами станут субмикроскопическими флюидными включениями». Имеются также немногочисленные свидетельства исследования внутренних стенок включений с помощью электронной микроскопии. Так в работе (Ситдикова, 2007) приведены электронно-микроскопические изображения вскрытых включений м. Тлянчи-Тамак Татарского свода, в которых имеются свидетельства перекристаллизации «с возникновением внутри включения друзовидных форм кварца».

Методика исследования

Ex-situ изучены флюидные включения из образцов жильного кварца (рудопроявление Синильга, Приполярный Урал, Россия), а также несколько включений из крупного кристалла горного хрусталя (месторождение Желанное, Приполярный Урал, Россия) (рис. 1).

Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Геонаука» (Сыктывкар), использовался атомно-силовой микроскоп Ntegra Prima (NT-MDT, Россия) и стандартные кремниевые кантилеверы (NanoProbe, Великобритания) с радиусом закругления кончика 5 нм. После вырезания из кри-



Рис. 1. Последовательные изображения, показывающие методику исследования внутренней поверхности флюидных включений в большом кристалле кварца.

Fig. 1. Sequential images showing the procedure for the study of the inner surface of the fluid inclusions in a large quartz crystal.

сталла пластинки пришлифовывались, выдерживались в ультразвуковой ванне для очистки от закристаллизованных солей и обломков. Результаты сравнивались с нашими *in-situ* наблюдениями процессов на модельных кристаллах, которые выращивались непосредственно в жидкостной ячейке микроскопа (Пискунова, 2007). Данные относительно объема и площади внутренней поверхности флюидных включений получены с применением нанотомографа Bruker 2011 (РЦ «Геомодель», СПбГУ, Санкт-Петербург) и использованы для определения концентрации SiO₂ в маточном растворе. Она оказалась равной 2.3 г/л, это первоначальная и довольно грубая оценка.

Результаты и их обсуждение

Ранее (Пискунова, 2019) нами проведено исследование каналов дислокационных источников и показано, что скопления выходов дислокационных каналов могут являться одной из главных причин появления самих этих включений. Кроме каналов на стенках вакуолей включений нами обнаружены нано- и микроразмерные твердые включения, иногда четкой формы (рис. 2). Рельеф стенок характеризуют также многочисленные холмики роста, некоторые из них имеют выраженную спираль на вершине (рис. 3). Полученные нами с помощью атомно-силовой микроскопии факты сви-



Рис. 2. Изгиб ростовых ступеней на препятствии на стенках флюидного включения: а – взаимодействие ростовых ступеней с ямками, б – прогиб ступеней при росте на гребнях

Fig. 2. Bending of growth steps front on obstacle inside inclusions of quartz rock crystal: a - interaction with pits, b - bending of steps on ridges.



Рис. 3. Холмики роста на винтовых дислокациях на внутренних поверхностях полостей флюидных включений кварца и аппроксимирующие параболы четвертой степени, описывающие их профили. Справа – графики для растущих и растворяющихся холмиков из in situ экспериментов.

Figure 3. Growth hillocks on the inner surfaces of fluid inclusions in quartz crystal and their profile approximating fourth-degree parabola. Left part – growing and dissolving hillocks on model crystals of our in situ experiments.

детельствуют о том, что внутренняя поверхность полостей включений представляет собой поверхность роста:

1). Ступени изгибаются в непосредственной близости от выходов дислокационных каналов и твердых препятствий на поверхности (рис. 2). Взаимодействие фронта роста ступеней и препятствий на грани – распространенное явление. Если речь идет о росте и о твердых препятствиях, то очень много зависит от смачиваемости ступенями одного вещества частиц другого вещества. На «неродной» материал вещество не осаждается, вокруг твердого включения образуется область нарушения равномерного распределения вещества ступени.

Очень большую роль играют флуктуации скорости роста, при которых благодаря локальным флуктуациям плотности, возникают неравномерности в осаждении вещества. Всегда существует вероятность присоединения – отрыва, благодаря этому геометрический фронт ступени флуктуирует. Фронт с боков от препятствия выпячивается. Ступень изгибается на препятствии и тормозится (Пискунова, 2007). По схожему механизму протекает взаимодействие растущей ступени с ямками различной природы.

2). Обнаруженные нами холмики (рис. 3) являются зачатками конусовидных акцессорий роста на поверхности базиса, снятыми в наноразмерном масштабе, которые являются классическими дислокационными холмиками роста, нарастающими по известному механизму Франка. Однако ранее мы показали, что такие винтовые холмики могут быть и свидетельством растворения (Пискунова 2012). Поэтому нами были получены профильные разрезы девятнадцати холмиков из полостей флюидных включений. Затем, мы сравнили их с профилями восьми спиральных холмиков, которые в наших *in-situ* наблюдениях растворялись, и с теми, которые мы в разных экспериментах наблюдали растущими (десятью мелкими и четырьмя крупными). Сравнивались одинаковые по размеру изображения. Профили всех холмиков были аппроксимированы функциями полиномов различной степени. В широком интервале на оси абсцисс параболы четвертой степени для холмиков из включений имели вполне обозримый размах ветвей, почти такой же, как и параболы для растущих холмиков из *in-situ* экспериментов (рис. 3). В то же время для всех графиков растворения размах ветвей параболы был минимум в четыре раза больше.

Согласно теореме Виетта, произведение и сумма всех корней уравнения четвертой степени равны определенному отношению коэффициентов данного уравнения. Наши корреляционные расчеты показали, что наиболее точно размах параболы четвертой степени связан с произведением корней. Полученные в результате расчетов значения для флюидных включений близки к случаю роста поверхности, для растворения полученный коэффициент оказался в несколько тысяч раз больше. Само наличие холмиков на поверхности стенок включений говорит о том, что резкого температурного перехода не было, вещество успевало встраиваться в растущую поверхность, а не кристаллизовалось в растворе. Об этом же свидетельствует аккуратная достройка спиралей, следы огибания препятствий. О росте в течение долго времени при малых пересыщениях говорит то, что вещество откладывалось только на винтовые холмики, не оседая в интерстиции, и не формируя макроступеней. То есть значение пересыщение в каждый момент времени было невысоким. Данные АСМ, показывает, что даже вблизи равновесия скорость тангенциального роста ступеней может достигать 2 нм/с, и при таких скоростях макроступени могут иметь преимущество. Можно предположить, что скорости роста холмиков обнаруженные внутри флюидных включений кварца месторождения Желанное, составляли первые единицы нанометров в секунду. Это значение может характеризовать также скорость снижения температуры.

Холмики почти на всех полученных изображениях расположены плотно. В стабильных условиях на поверхности грани обычно действует всего несколько холмиков, происходит поглощение одних другими из-за их конкуренции. Согласно теории дислокационного роста, высокая плотность холмиков говорит о том, что на предыдущем этапе, температура и давление претерпели значительный скачок, в результате которого произошла перестройка поверхности, и возникновение множества акцессорий роста.

По своей форме холмики, обнаруженные на некоторых участках представляют собой широкие плосковерхушечные островки. Такая форма связана с ограничением питания, что вполне естественно для замкнутой полости. Можно утверждать, что происходило медленное снижение пересыщения до минимума. Вначале, при смене условий, угловая скорость вращения спирали на самой верхушке всегда больше, спираль делает на верхушке больше оборотов, чем у подножья. Затем, когда ситуация стабилизируется, угловая скорость всех этажей спирали становится одинаковой, то есть становится одинаковым тангенс угла наклона холмика по всей высоте. Поэтому описываемые холмики кроме плоской вершины имеют округлое сечение и очень крутые боковые стенки. Наши исследования показывают, что подобная форма также может формироваться при очень медленной трансформации ямки, образованной на дислокации в холмик, образованный на той же дислокации (Пискунова, 2012). Связано это с малыми значениями пересыщения при таком переходе. Известно, что в области малых значений пересыщения зависимость его от скорости становится нелинейной, и этим объясняется немонотонность наклона для дислокационного холмика (Портнов, Чупрунов, 2010). На форму холмов влияют также примеси, Черновым была предложена нелинейная теория, описывающая наблюдаемую немонотонность, начиная с некоторого пересыщения имеющего, следовательно, смысл порогового пересыщения по отношению к действию примесей (Чернов, 1987). При этом размер примеси должен быть сравним с размером излома на ступени, то есть составлять первые единицы ангстрем.

Таким образом, такая форма некоторых из обнаруженных ростовых холмиков – плоские вершины, неразвитое подножье и крутые бока – свидетельствуют о формировании дислокационных спиралей при очень малых значениях пересыщения и значительном влиянии ангстремного размера примесей на протяжении длительного времени.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ№ 19-05-00460.

Литература

- Перетяжко И.С., Смирнов С.З., Котельников А.Р., Котельникова З.А. Экспериментальное изучение системы H₃BO₃–NaF–SiO₂–H₂O при 350-800 °C И 1-2 кбар методом синтетических флюидных включений // Геология и геофизика. 2010. Т. 51 (4). С. 450–472. https://www.sibran.ru/upload/iblock/224/22431b5493 a5d71fc525247de5dc8d0e.pdf.
- Пискунова Н.Н. Роль дефектов в процессах роста и растворения кристаллов (по данным атомно-силовой микроскопии) // Научные основы синтеза минералов и новых материалов (под ред. акад. А.М. Асхабова). Сыктывкар. Изд-во: Геопринт. 2012. С. 89–104.
- 3. Пискунова Н.Н. Исследование процессов роста и растворения кристаллов с помощью методов атомно-силовой микроскопии. Екатеринбург. Изд-во: УрО РАН. 2007. 135 с.
- 4. Пискунова Н.Н. Каналы дислокаций на поверхности кристаллов (по данным ACM) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. 16. С. 473–477. DOI: 10.31241/FNS.2019.16.096.
- 5. Портнов В.Н., Чупрунов Е.В. Кинетика и морфология дислокационного роста граней кристаллов из раствора: Учебное пособие. Нижний Новгород. Изд-во: Нижегородского гос. ун-та. 2010. 131 с. http://www.unn.ru/pages/e-library/publisher_db/files/63/1.pdf.
- 6. Ситдикова Л.М. Особенности флюидного режима кристаллического фундамента Татарского свода // Георесурсы. 2007. Т. 26 3 (22). С. 26–28. https://geors.ru/media/pdf/26-28.pdf.
- Смирнов С.З., Томас В.Г., Соколова Е.Н., Куприянов И.Н. Экспериментальное исследование герметичности включений водосодержащих силикатных расплавов при внешнем давлении D₂O при 650 °C И 3 кбар // Геология и геофизика. 2011. Т. 52 (5). С. 690–703. https://www.sibran.ru/upload/iblock/a30/a300 49e166559545c6c5c93cce5c2b86.pdf.
- 8. Чепкая Н.А. Петрогенетическая информативность флюидных включений // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Москва. 1997. С. 14.
- Чернов А.А. Элементарные процессы роста кристаллов из растворов // УФН. 1987. Т. 153. С. 678–681. DOI: 10.3367/UFNr.0153.198712f.0678.
- Bodnar R.J., Vityk M.O. Interpretation of Microthermometric Data for H2O-NaCl Fluid Inclusions / In Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications. Ed. De Vivo B. and Frezzoti M. L.; Virginia Tech. Blacksburg VA. 1994. P. 117–130.
- 11. Bodnar R.J. Reequilibration of fluid inclusions / In Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Ed. I. Samson, A. Anderson, and D. Marshall, Mineral. Assoc. Canada. Short Course 32. 2003. P. 213–230. http://citeseerx.ist. psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.464.2092&rep=rep1&type=pdf.
- 12. Pecher A. Experimental decrepitation and re-equilibration of fluid inclusions in synthetic quartz // Tectonophysics. 1981. V. 78. P. 567–583. DOI 10.1016/0040-1951(81)90029-9.
- Piskunova N.N., Rakin V.I. Statistical analysis of dynamics of elementary processes on the surface of the growing crystal (by the AFM data) // J. of Crystal Growth. 2005. V. 275 (1-2). P. 1661–1664. DOI: 10.1016/j. jcrysgro.2004.11.226.
- Rashkovich L.N., Yoreo J.J., Orme C.A., Chernov A.A. In situ atomic force microscopy of layer-by-layer crystal growth and key growth concepts // Crystallog. Rep. 2006. V. 51 (6). P. 1063–1074. DOI: 10.1134/ S10637745060174.
- 15. Sterner S.M., Bodnar R.J. Synthetic fluid inclusions-Vll. Re-equilibration of fluid inclusions in quartz during laboratory-simulated metamorphic burial and uplift // Journal of Metamorphic Geology. 1989. V. 7. P. 243–260. DOI: 10.1111/j.1525-1314.1989.tb00587.x.
- Van Driessche E.S., Ota'lora F., Sazaki G., Sleutel M., Tsukamoto K., Gavira J.A. Comparison of Different Experimental Techniques for the Measurement of Crystal Growth Kinetics // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8 (12). P. 4316–4323. DOI: 10.1021/cg800782r.
- 17. Vekilov P.G. What is the Molecular-Level Role of the Solution Components in Protein Crystallization? // Crystal Growth and Design. 2007. V. 7 (11). P. 2239–2246. DOI: 10.1021/cg700989p.

Неархейские конгломерато-брекчии Чунозерской зоны (Кольский регион северо-восточной части Фенноскандинавского щита)

Пожиленко В.И.

Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, pozhil@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Чунозёрская зона расположена в центральной части Кольского региона. В ней выявлены и описаны два участка с конгломератобрекчиями: 1 – на г. Руапнюн (32°15'20" E longitude, 67°43'35'' N latitude); 2 – на г. Ельявруайвенч (32°40'50'' E longitude, 67°39'20'' N latitude). Они аналогичны конгломератобрекчиям 2-ой толщи Вочеламбинского зеленокаменного пояса.

Ключевые слова: Фенноскандинавский щит, Кольский регион, неоархей, конгломерато-брекчия, эруптивная брекчия.

Neoarchean conglomerate breccias of the Chunozero zone (Kola region of the North-Eastern part of the Fennoscandian Shield)

Pozhilenko V.I.

Geological Institute of the Kola scientific centre, RAS, Apatity, pozhil@geoksc.apatity.ru

Abstract. The Chunozero zone is located in the central Kola Peninsula. Conglomerate-breccias have been discovered and studied in two areas within this zone (the first is situated on the Ruapnyun mountain, 32°15'20'' E, 67°43'35" N; the second on the El'yavruaivench mountain, 32°40'50" E, 67°39'20" N). These are similar to conglomerate-breccias in the second unit of the Voche-Lambina greenstone belt.

Key words: Fennoscandian Shield, Kola region, neoarchaean, conglomerate-breccia, eruptive breccia.

Введение

В процессе тематических исследований в Чунозёрской зоне центральной части Кольского региона были закартированы обнажения конгломерато-брекчий. По петрографическому составу преобладают конгломерато-брекчии типа туфоконгломератов (рис. 1) с наличием участков похожих на брекчии со слабо окатанными обломками (рис. 2).

Наиболее достоверными и интересными являются два участка конгломерато-брекчий: 1) ксенолит (~3 м×10 м) конгломерато-брекчий в метаморфизованных габброидах в 950 м к востоку от южного окончания оз. Ельявр на г. Ельявруайвенч (32°40'50" восточной долготы, 67°39'20" северной широты) (рис. 3); 2) останец (~150×15-40 м), а в 70 м к северо-востоку от него на западном склоне г. Руапнюн – линза (~20×100м) (32°15'20" восточной долготы, 67°43'35" северной широты)







Рис. 2. Фотография крнгломерато-брекчий. Fig. 2. Image of conglomerate-breccias.

конгломерато-брекчий в окружении габброидов (рис. 4). Положение этих обнажений показано на геологической карте (Пожиленко и др., 2002, рис. 3). Краткая геологическая и петрографическая характеристика этих обнажений приведена в работах (Пожиленко, 2007 а, 2007 б).

Возраст конгломерато-брекчий

Конгломерато-брекчии г. Руапнюн прорваны габброноритами (позднее амфиболизированными), друзитовыми метагаббро, габбро-диабазами (долеритами) и плагиомикроклиновыми гранитами. Габбронориты по петрохимическим признакам аналогичны габброноритам Вочеламбинского зеленокаменного пояса (ВЗП), возраст которых 2491±13 млн. лет (Кислицын и др., 2000). Это может свидетельствовать о более раннем образовании конгломерато-брекчий.

Морфотипы цирконов из одного валуна имеют возраста 2515 ± 55 , 2500 ± 100 , 2520 ± 40 млн. лет, из галек – ~2.4-2.5 млрд. лет, а из самого крупного валуна второй морфотип циркона имеет возраст 2750 ± 50 млн. лет. Если предполагать, что образование цирконов с возрастом около 2.4-2.5 млрд. лет произошло в результате прогрева в процессе термального метаморфизма, а воз-



Рис. 3. Геологическая схема участка (а) и зарисовка обнажения (б) конгломерато-брекчий г. Ельявруайвенч Чунозёрской зоны.

1 – кварцевая жила; 2 –жилки плагиогранитоидов; 3 – тёмно-серый амфиболит по габбро-диабазу; 4 – мелкозернистые амфиболиты по прослою туффитов; 5 – тёмно-серый мелкозернистый амфиболит по мелкозернистому туфу (а), с редкими гальками гранитоидов и обломками туфов (б); 6 – полимиктовые, несортированные конгломерато-брекчии с пирокластикой (туфоконгломераты).

Fig. 3. Geological map of the site (a) and drawing of the outcrop (b) conglomerate-breccias of the town of Elyavruaivench of the Chunozero zone.

1 - quartz vein; 2 - plagiogranitoid veins; 3 - dark gray amphibolite by gabbro-diabase; 4 - fine-grained amphibolites by the uffite interlayer; 5 - dark gray fine-grained amphibolite by the fine-grained tuff (a), with rare granitoid pebbles and tuff fragments (b); 6 - polymictic, unsorted conglomerate-breccias with pyroclastics (tuff conglomerates).



Рис. 4. Геологическая схема участка (а) и разрез (б) конгломерато-брекчий горы Руапнюн Чунозёрской зоны. 1 – плагио-микроклиновые гранитоиды; 2 – габбро-диабазы; 3 – габбро амфиболизированное; 4 – метагаббро; 5 – полевошпатовые полосчатые амфиболиты и мезократовые амфиболовые сланцы (по базальтоидам, туфам, габброидам); 6 – конгломерато-брекчии.

Fig. 4. Geological scheme of the plot (a) and section (b) conglomerate-breccias of the Ruapnyun Mountain, Chunozero zone. 1 – plagiomicrocline granites; 2 – gabbro-diabases; 3 – amphibolized gabbro; 4 – metagabbro; 5 – feldsparbanded amphibolites and mesocratic amphibolite shales (by basaltoids, tuffs, gabbroids); 6 – conglomerate breccias.

раст циркона 2750±50 млн. лет фиксирует время кристаллизации гранитов, то образование конгломерато-брекчий произошло в интервале 2.75-2.5. млрд. лет, т.е. в позднеархейское (позднелопийское) время.

Природа конгломерато-брекчий

Для определения состава пород областей сноса (источников метаконгломерато-брекчий) и сопоставления состава обломочного материала метаконгломерато-брекчий с архейскими метаконгломератами Кольского региона и древнейшими гранитоидами были проанализированы гальки и обломки, преобладающие в составе метаконгломерато-брекчий (табл. 1).

По щелочному модулю и содержанию кремнекислоты обломки плагиогранитоидов соответствуют тоналитам и плагиогранитам инфракомплекса и обломкам аналогичных пород из конгломерато-брекчий Вочеламбинского зеленокаменного пояса (рис. 5). Но по содержанию Rb и Sr они подобны тоналитовым плутонам провинции Барбертон и в меньшей степени древнейшим гранитам и тоналитам Карелии и Кольского полуострова (рис. 6). Угловатые обломки метабазитов по соотношению щелочей и кремнезёма, а также по некоторым другим петрогенным элементам, аналогичны обломкам амфиболитов из конгломерато-брекчий и амфиболитам второй толщи Вочеламбинского зеленокаменного пояса.

Выводы

Находки в районе г. Руапнюн (в прикровлевой части интрузии), а также в районе г. Ельявруайвенч и отрога Ельнюн-II (в прикровлевой части габбрового массива Ельнюн) крупных ксенолитов конгломерато-брекчий и реликтов полосчатых амфиболитов свидетельствуют о существовании в Чунозёрской зоне супракрустальных пород (как минимум, конгломерато-брекчий и метаэффузивов) до внедрения интрузии.

Метаморфические преобразования конгломерато-брекчий свидетельствуют о двух этавах метаморфизма. Термальный (палеопротерозойский) метаморфизм был наложен на более ранний (неоархейский) региональный метаморфизм. Ельяврские конгломерато-брекчии также как и руапнюнские рассматривается как «смешанные» вулканогенно-осадочные образования оползневого (турбидитового) типа, которые могли сформироваться в зонах проявления синхронного седиментогенеза и вулканизма (возможно, в задуговом бассейне?).

Конгломерато-брекчии Чунозёрской зоны по многим петрохимическим параметрам аналогичны конгломерато-брекчиям Вочеламбинского зеленокаменного пояса и расположены от них в 10 и 35 км западнее. Таким образом, руапнюнские конгломерато-брекчии могут быть генетическими, структурными, фациальными и возрастными аналогами «вочеламбинских» конгломерато-брекчий второй толщи Вочеламбинского зеленокаменного пояса (ВЗП). Являясь реликтами прибрежных фаций оползневого (турбидитового) типа, вероятно, позднеархейского (позднелопийского) задугового бассейна, в котором осадконакопление происходило синхронно с вулканизмом, они свидетельствуют о широком развитии неоархейского палеобассейна.



Рис. 5. Диаграмма K₂O/Na₂O – SiO₂: сопоставление состава галек и обломков конгломератобрекчий Чунозёрской зоны с основными типами гранитоидов Кольского региона.

1-6 – поля фигуративных точек анализов пород по (Виноградов, Свириденко, 1979): 1 – гальки древнейших конгломератов; 2 – пироксенсодержащие гранитоиды; 3 – биотитиовые и амфибол-биотитовые тоналиты и плагиограниты; 4 – кварцевые порфириты и гранодиоритпорфириты; 5 – гранодиориты; 6 – микроклинизированные плагиогранито-гнейсы и порфиробластические граниты-метасоматиты по древнейшим гранитоидам. 7-9 – поля фигуративных точек анализов галек и обломков конгломератобрекчий Чунозёрской зоны: галек плагиогранитов (7) и обломков метабазитов (9) конгломератобрекчий участка г. Руапнюн; галек плагиогранитов (8) конгломератобрекчий Зоны.

Fig. 5. $K_2O/Na_2O - SiO_2$ diagram: comparison of the composition of pebbles and fragments of breccia conglomerates in the Chunozero zone with the main types of granitoids in the Kola region.

1-6 – fields of figurative points of analysis of the rocks (Vinogradov, Sviridenko, 1979): 1 – pebbles of the oldest conglomerates; 2 – pyroxene – containing granitoids; 3 – biotite and amphibole-biotite tonalites and plagiogranites; 4 – quartz porphyritic and granodiorite porphyritic; 5 – granodiorites; 6 – microclinized plagiogranite-gneiss and porphyroblastic granites-metasomatites from the oldest granitoids. 7-9 – fields of figurative points of analyses of pebbles and fragments of conglomerate-breccias from the Chunozero zone: stones of plagiogranites (7) and fragments of metabasites (9) conglomerate-breccias on the Ruapnyun mountain; pebbles of plagiogranites (8) conglomerate-breccias of the Voche-Lambina polygon, Chunozero zone.



Рис. 6. Диаграмма (Sr – Rb): сопоставление пород Чунозёрской зоны с породами Вочеламбинского полигона, гранитоидами Терского блока Кольского региона и гранитоидами раннего докембрия мира.

I – поля фигуративных точек анализов (Крылова, Лобач-Жученко, 1977) (штрих-пунктирные линии): 1 – олигоклазовые граниты Карелии; 2 – тоналиты плутонов Барбертон, Южная Африка; 3 – граниты Готхоб, Юго-Западная Гренландия. II – поля фигуративных точек анализов пород Чунозёрской зоны (жирные линии): 4 – габбро и метагаббро; 5 – метаандезитодациты Кислой губы; 6 – обломки метабазитов и 7 – гальки плагиогранитов вконгломерато-брекчий участка «Руапнюн». III – поля фигуративных точек анализов пород полигона «Вочеламбина» (Воче-Ламбинский архейский..., 1991) (тонкие линии): 6 – эклогиты; 7 – габбро, метагаббро и габбро-диабазы; 8 – плагиограниты $\gamma_{1.3}$; 9 – гнейсы по метадацитам; 10 – гранитоиды $\gamma_{4.8}$; 11 – плагиомикроклиновые гранитоиды. IV – поля фигуративных точек анализов пород Терского блока Кольского региона (точечные линии): 12 – плагиограниты и тоналиты; 13 – плагиомикроклиновые гранитоиды.

Fig. 6. Diagram (Sr – Rb): comparison of species of the Chunozero zone with rocks of the Voche-Lambina polygon, granitoids of the Tersky block of the Kola region and the Early Precambrian granitoids in the world.

I – fields of figurative points of analyses (Krylova, Lobach-Zhuchenko, 1977) (dashed lines): 1 – oligoclase granites of Karelia; 2 – tonalites of plutons of Barberton, South Africa; 3 – Gothob granites, South-West Greenland. II – fields of figurative points of analyses of rocks from the Chunozero zone (bold line): 4 – gabbro and metagabbro; 5 – meta andesitodacites of the Kislaya Guba; 6 – fragments of meta-and 7 – plagiogranites pebbles of the conglomerate breccias site «Ruapnyun». III – fields of figurative points of analysis of rocks of the Vochelambina polygon (Vochelambina Archean..., 1991) (thin lines): 6 – eclogites; 7 – gabbro, metagabbro and gabbro-diabases; 8 – plagiogranites $\gamma_{1.}$ $_{3}$; 9 – gneisses on metadacites; 10 – granitoids $\gamma_{4.8}$; 11 – plagiomicrocline granitoids. IV – fields of figurative points of analysis of rocks of the Terskiy block of the Kola region (point lines): 12 – plagiogranites and tonalites; 13 – plagiomicrocline granitoids.

Литература

- Виноградов А.Н., Свириденко Л.П. Раннедокембрийские конгломераты Балтийского щита, как индикаторы исходного состава первичнокоровых гранитов // Древнейшие гранитоиды Балтийского щита. Апатиты: изд. Кольского филиала АНСССР. 1979. С. 43–50.
- Воче-Ламбинский архейский геодинамический полигон Кольского полуострова (ред.: Ф.П. Митрофанов, В.И. Пожиленко). Апатиты. Изд-во:КНЦ РАН. 1991. 140 с.
- Кислицын Р.В., Балаганский В.В., Манттари И., Ганнибал Л.Ф., Пожиленко В.И., Рюнгенен Г.И. U-Pb-возрат цирконов из габброноритов и габброанортозитов полигона Воче-Ламбина. Кольский п-ов // Вестн. МГТУ. Т. 3. № 2. 2000. С. 307–314.
- 4. Крылова И.Н., Лобач-Жученко С.Б. Рубидий и стронций в древних гранитах и метавулканитах Центральной Карелии // Проблемы датирования докембрийских образований. Л. Изд-во: Наука. 1977. С. 211–224.

- 5. Лунёва О.И. Докембрийские конгломераты Кольского полуострова. М. Изд-во: Наука. 1977. 220 с.
- 6. Пожиленко В.И., Гавриленко Б.В., Жиров Д.В., Жабин С.В. Геология рудных районов Мурманской области (под ред. Митрофанова Ф.П., Бичука Н.И.). Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 2002. 359 с.
- Пожиленко В.И. Раннедокембрийские конгломератобрекчии Чунозерской зоны: новые данные // Материалы международной научно-технической конференции «Наука и образование – 2007». Мурманск. Изд-во: МГТУ. 2007 а. С. 279–283. http://vestnik.mstu.edu.ru.
- Пожиленко В.И. Раннедокембрийские конгломерато-брекчии и эруптивные брекчии Чунозерской зоны (Кольский п-ов): новые данные // Материалы Всероссийской конференции «Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения Северо-запада России». Петрозаводск. Изд-во: КарНЦ РАН. 2007 б. С. 303–306.

Изотопы углерода и кислорода в карбонатах карбонатитов Томторского REE – Nb месторождения (Арктическая Сибирь)

Пономарчук В.А.¹, Жмодик С.М.², Лазарева Е.В.², Пыряев А.Н.²

¹ Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, ponomar@igm.nsc.ru ² Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

Аннотация. Исследован изотопный состав углерода и кислорода в карбонатах из карбонатитов Томторского REE – Nb месторождения (Якутия). Образцы отбирались из 4 скважин (115, 117, 4041, 4849) по 2-9 штук с глубины от 120 до 200 метров. По карбонатам из скважин 115 и 117 произведена оценка δ¹³C (-2.8 ‰ – PDB), которая отвечает мантийному карбонатному источнику MCB (Giuliani et al., 2014). Все породы скважин подверглись дейтерическим изменениям, о чем свидетельствует квазилинейный тренд расположения точек на δ¹³C - δ¹⁸O диаграмме.

Ключевые слова: карбонатиты, Томторское REE – Nb месторождение, изотопы, углерод, кислород, мантия.

Carbon and oxygen isotopes in the carbonatite carbonates of the Tomtor REE – Nb deposit (Arctic Siberia)

Ponomarchuk V.A.¹, Zhmodik S.M.², Lazareva E.V.², Pyryaev A.N.²

¹ Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, ponomar@igm.nsc.ru ² Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk

Annotation. The isotopic composition of carbon and oxygen in carbonates from carbonatites of the Tomtor REE – Nb deposit (Yakutia) was studied. Samples were taken from 4 wells (115, 117, 4041, 4849) in 2-9 pieces from a depth of 120 to 200 meters. For carbonates from wells 115 and 117, an assessment of δ^{13} C (-2.8 ‰ – PDB) was made, which corresponds to the mantle carbonate source MCB (Giuliani et al., 2014). All well rocks underwent deuteric alteration, as evidenced by the quasilinear trend of the location of points on the δ^{13} C- δ^{18} O diagram.

Key words: carbonatites, Tomtor REE – Nb deposit, isotopes, carbon, oxygen, mantle.

Томторский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов (ТК) на севере Республики Саха (Якутия) по многим параметрам уникален: это один из крупнейших подобных интрузивов, а богатые руды редких и редкоземельных элементов признаны природным концентраторатом. В региональном отношении ТК, располагается на пересечение двух крупных геологических структур – древнего Уджинского авлакогена (~1074 млн. лет) [Гладкочуб и др.,] и Молодо-Попигайского вулканно-плутонического пояса триасового возраста, маркирующего разлом глубинного залегания. Обе структуры способны обеспечивать движение флюидов в периоды активизации. Геологическое строение ТК представлено в работах [Покровский и др., 1990; Kravchenko et al., 1995; Vladykin et al., 2014]. На данный момент установлено два основных магматических этапа, формирования пород ТК – ~ 700 и ~400 млн. лет (Vladykin et al., 2014). На всех породах карбонатитового ядра развита кора выветривания (КВ) со следующим профилем: карбонатиты – породы с преобладанием апатита (франколита)-гётита-сидерита. Породы КВ распределены неравномерно по площади карбонатитового ядра, все перечисленные типы наблюдаются в разрезах участков распространения уникально богатых руд (Северный, Южный и Буранный), (рис. 1). Рудная минерализация в неизмененных экзогенными процессами породах связана с карбонатитами, обогащенными флюидами. При кристаллизации карбонатитов и взаимодействии с вмещающими породами происходит отделение флюиднойафазы, которая, в свою очередь взаимодействует как с ранее образовавшимися породами магматической стадии, вмещающими породами (с возникновением фенитов), так и с карбонатитами, сформировавшимися на ранних стадиях. С отделением флюидов связаны явления дегазации, релеевского фракционирования, вторичных преобразований, каждый из которых меняют геохимический облик исходного карбонатитового расплава. При этом следует ожидать, что распределение

изотопных и геохимических характеристик по нормали вглубь карбонатитового тела будет носить градиентный характер. Для проверки этого предположения проведено исследование неизменённых экзогенными процессами карбонатитов из керна скважин колонкового бурения, расположенных на различном расстоянии от внешних зон Томторского массива. Кроме того, δ^{13} С и δ^{18} О данные по удаленным от поверхности образцам позволяют сопоставить их с мантийными значениями δ^{13} С и δ^{18} О, с целью уточнения источника карбонатитов.



Рис. 1. Схематическая геологическая карта доюрских образований центральной части Томторского комплекса с положением скважин, условные обозначения см. в (Lasareva et al., 2015).

Fig. 1. Schematic geological map of the pre-Jurassic formations of the central part of the Tomtor complex with the position of the wells; see legend (Lasareva et al., 2015).

Всего исследовано несколько десятков образцов из 5 скважин: 4849, 4041, 115, 117, 6151. В образцах определялся изотопный состав углерода и кислорода. Учитывая совместное присутствие в образцах кальцита и доломита/анкерита, для определения δ^{13} С и δ^{18} О в каждой из карбонатных фаз использовалось дифференциальное разложение образцов в обезвоженной ортофосфорной кислоте (Al-Aasm et al., 1990). Длительность реакции растворения для кальцита составляла – 1 час, для доломита/анкерита – 24 часа. Анализ δ^{13} С и δ^{18} О проводился на масс-спектрометре MAT-253 в проточном режиме гелием в токе гелия? особой чистоты. Для пробоподготовки использовался блок GasBanch. Температура разложения образцов составляла 70 ° C. Значения δ^{13} С и δ^{18} О углерода представлены в ‰ относительно стандарта PDB, кислорода – SMOW. Результаты анализа приведены в таблице 1 и на рисунке 2.

	Отбор, м	Кальцит		Дол. /анкерит	
Название		$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$
	C	кважина	4849	I	
TM-469	~120	0.3	19.6	0.4	19.9
TM-448	125	1.1	19.3	0.0	19.9
TM-451	128	0.2	18.6	-0.7	19.8
TM-452	128.5	0.5	18.1	0.3	19.8
TM-454	130-132	-4.5	17.3	-8.9	18.0
TM-455	130-132	-2.3	17.8	-3.4	18.5
TM-456	130-132	-1.8	17.7	-3.8	19.6
TM-476	199-202	-2.0	18.0	-2.5	19.6
Скважина 4041					
TM-577	157,5	-3.2	14.2	-3.7	16.6
TM-579	~160	-3.6	14.6	-4.0	17.3
ТМ-579д		-2.7	12.9	-3.6	16.2
TM-581	162,7	-3.7	13.9	-3.8	16.7
TM-497	197	0.5	18.1	0.3	19.8
Скважина 115					
TM-416	190	-3.1	12.2	-2.9	13.3
TM-417		-3.2	10.1	-3.8	12.5
TM-419		-3.2	13.1	-4.8	7.1
TM-435		-2.9	9.4	-3.1	13.1
TM-436	199	-2.5	14.9	-3.8	17.0
Скважина 117					
TM-408		-2.9	11.3	-2.9	12.0
TM-409		-2.1	9.0	-3.5	12.9

Таблица 1. Изотопные составы δ^{13} С и δ^{18} О карбонатов. Table 1. Isotopic compositions of δ^{13} C and δ^{18} O carbonates.

Перед обсуждением результатов анализа отметим, что для карбонатитов изотопы С и О являются важными инструментом для верификации мантийного источника и выявления пост- и послемагматических процессов в них. Традиционным критерием принадлежности к мантийным выплавкам является топологическая совмещенность значений δ^{13} C и δ^{18} O c «боксом Тейлора» (в дальнейшем аббревиатура BT), который ограничен интервалами от -3.1 до -7.7 ‰ для δ^{13} C и δ^{18} O(SMOW) от +5.3 до +8.4 ‰ (Taylor et al., 1967). Эти интервалы были рекомендованы на основе данных и представлений о составе мантии, более полувековой давности. В результате продолжительных дискуссий, с обсуждением также регионального аспекта, предложена коррекция интервалов изотопов C и O для характеристики мантии значениями $-2\% > \delta^{13}$ C > -8% и $6\% > \delta18$ O > 9%, названный мантийным карбонатным боксом (mantle carbonate box – MCB) (Giuliani et al., 2014).



Рис. 2. δ¹³С и δ¹⁸О диаграмма для карбонатитов скважин 115, 117, 4041, 4849. Обозначения: **ТВ** – **«Бокс Туйло**ра» (пунктирная линия) (Taylor et al., 1967), МСВ – мантийныq карбонатныq бокс (сплошная линия) (Giuliani et al., 2014), черный квадрат – осадочные известняки.

Fig. 2. δ^{13} C and δ^{18} O diagram for well carbonatites 115, 117, 4041, 4849. Designations: TB – Taylor Box (dashed line) (Taylor et al., 1967), MCB – mantle carbonate box (solid line) (Giuliani et al., 2014), black square – sedimentary limestones.

Значения δ^{13} С и δ^{18} О карбонатов из различных карбонатитовых комплексов обычно характеризуются значительным разбросом на δ^{13} С - δ^{18} О диаграмме, существенно превышающим значения как бокса Тейлора, так мантийного карбонатного бокса. Это обусловлено влиянием многочисленных автометасоматических и постмагматических процессов (релеевское фракционирование, низкотемпературное и высокотемпературное изменение флюидами, дегазация, контаминация и др.). Тренды поведения δ^{13} С и δ^{18} О – значений в результате проявления каждого процесса известны, однако, при совмещении двух или нескольких процессов, как например, релеевского фракционирования и контаминации карбонатитов осадочными сланцами, идентификация процессов затруднена.

Приведенные в таблице1 данные, проиллюстрированые на рисунке 2, позволяют сделать несколько выводов.

1) Значения δ^{13} С карбонатитов скважин 115, 117, 4041 имеют незначительный разброс ~ 1.5 ‰. Среднее значение по δ^{13} С карбонатитов по этим скважинам составляет -2.8 ‰ и указывает на мантийный источник (МСВ).

2) б¹³С доломит/анкеритовой фазы скважин 115 и 117 совпадают с б¹³С кальцитовой фазы.

3) δ^{18} О кальцитовой фазы карбонатов скважин 115 и 117 характеризуются широким интервалом – от 9 до 13 ‰, что свидетельствует о фракционировании изотопов кислорода. Температурный диапазон фракционирования, рассчитанный по формулам, представленным в работе (Yong-Fei Zheng., 1999) составляет от 400 до 250 °C.

4) Интерпретация изотопных и геохимических данных образцов скважины 4849 более сложная. Повышенные значения δ^{13} С, как например ТМ-469, ТМ-448, Тм-451, ТМ-452, обычно объясняются контаминацией углеродом осадочных близлежащих пород, мраморов. Скважина 4849 пробурена в центральной части Томторского комплекса и, судя по результатам разведочного бурения, вблизи мраморов и осадочных пород нет. Кроме того, первичные изотопные составы стронция всех образцов этой скважины находятся в узком интервале 0.7034-0.7037, что исключает значимую добавку корового первичного изотопного состава стронция. Для понимания ситуации здесь требуются дополнительные исследования, но, очевидно, что процессы релеевского фракционирования, низкотемпературного и высокотемпературного изменения флюидов и дегазации не могли привести к столь значительным изенениям изотопного состава кислорода.

Работа выполнена в рамках гранта № 18-17-00120 Российского Научного Фонда. Аналитические работы выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. Исследования проводились согласно планам НИР Института геологии и минералогии.

Литература

- Гладкочуб Д.П., Станевич А.М., Травин А.В. и др. Уджинский мезопротерозойский палеорифт (Север Сибирского кратона): новые данные о возрасте базитов, стратиграфии и микрофитологии //ДАН. 2009. Т. 425. № 5. С. 642–648. https://doi.org/10.1134/S1028334X090300.
- 2. Покровский Б.Г., Беляков А.Ю., Кравченко С.М. и др. Происхождение карбонатитов и рудной толщи массива Томтор (Северо-Западная Якутия) по изотопным данным // Геохимия. 1990. № 9. С. 1320–1329.
- Al-Aasm I.S., Taylor B.E., South B. Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction // Chemical Geology. 1990. V. 80. P. 119–125. doi.org/https://doi.org/10.1016/0168-9622(90)90020-D.
- 4. Giuliani A., Phillips, Kamenetsky V.S., Fiorentini M.L., Farquhar J., Kendrick M.A. Stable isotope (C, O, S) compositions of volatile-rich minerals in kimberlites: A review // Chemical Geology. V. 374–375. 2014. P. 61–83.
- Yong-Fei Zheng. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals // Geochemical Journal. 1999 V. 33. P. 109–126.
- 6. Kravchenko S.M., Pokrovsky B.G. The Tomtor alkaline ultrabasic massif and related REE-Nb deposits, northern Siberia // Econ. Geol. 1995. V. 90. N. 3. P. 676–689. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.90.3.676.
- Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Dobretsov N.L. et al. Main minerals of abnormally high-grade ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia). Rus. Geol. and Geoph. 2015. N. 56 (6). P. 844–873. https://doi.org/10.15372/ GiG20150603.
- 8. Sam Broom-Fendley, Timothy Heaton, Frances Wall, GusGunn. Tracing the fluid source of heavy REEmineralisation in carbonatites using a novel method of oxygen-isotope analysis in apatite: The example of Songwe Hill, Malawi // Chemical Geology. 2016. V. 440. P. 275–287.
- 9. Taylor H.P., Frechen J., Degens E.T. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See district, West Germany and the Alnö district, Sweden. Geochim. Cosmochim. 1967. Acta 31. P. 407–430.
- Vladykin N.V., Kotov A.B., Borisenko A.S., Yarmolyuk V.V., Pokhilenko N.P., Sal'nikova E.V., Travin F.V. Yakovleva S.Z. Age boundaries of formation of the Tomtor alkaline-ultramafic pluton: U-Pb and 40Ar/39Ar geochronological studies // Doklady Earth Sci. 2014. V. 454. P. 7–11. https://doi.org/10.1134/ S1028334X14010140.

Изучение закономерностей фазовых превращений, происходящих при образовании керамических пигментов на основе высокомагнезиальных пород Карелии

Попова Т.В., Инина И.С.

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, tpopova@krc.karelia.ru

Аннотация. Изучена возможность получения керамических пигментов на основе серпентинитов разного минерального состава и оксидов переходных элементов: CoO, NiO, Cr₂O₃, MnO₂. Показано, что на основе серпентинитов разного генезиса и оксидов CoO, NiO, MnO₂ могут быть получены керамические пигменты, основная хромофорная фаза которых имеет структуру оливина. В керамических пигментах, полученных на основе апоультрамафитовых серпентинитов, присутствуют две хромофорные фазы: оливин, содержащий введенные катионы-хромофоры, а также магнетит. В керамических пигментах, полученных на основе апокарбонатных серпентинитов, хромофорной фазой является оливин, содержащий введенные катионы-хромофоры.

Ключевые слова: серпентинит, керамический пигмент, ортосиликат кобальта, ортосиликат никеля, серпентин, оливин.

The study of phase transformations occurring upon the formation of ceramic pigments based on high-magnesian rocks of Karelia

Popova T.V., Inina I.S.

Institute of GeologyKRC RAS, Petrozavodsk, tpopova@krc.karelia.ru

Abstract. The possibility of producing ceramic pigments based on serpentinites of varying mineral compositions and the transitional element oxides CoO, NiO, Cr_2O_3 and MnO_2 was studied. It was shown that ceramic pigments, whose major chromophore phase displays an olivine structure, can be synthesized on the basis of genetically different serpentinites and the oxides CoO, NiO and MnO_2 . Ceramic pigments, based on apoultramafic serpentinites, contain two chromophore phases: olivine, which contains introduced cations-chromophores, and magnetite. Olivine, containing introduced cations-chromophores, is a chromophore phase in ceramic pigments based on apocarbonate serpentinites.

Key words: serpentinite, ceramic pigment, cobalt orthosilicate, nickel orthosilicate, serpentine, olivine.

Введение

С целью расширения сферы использования высокомагнезиального сырья Карелии в создании продукции в различных отраслях промышленности выполнено исследование возможности получения керамических пигментов на основе серпентинитов разного минерального состава.

Керамические пигменты - жаропрочные неорганические соединения, окрашенные в различные цвета. Окраска пигментов создается благодаря катионам переходных и редкоземельных элементов и обусловлена поглощением света либо за счет d-d-переходов электронов, либо за счет переноса заряда. Керамические пигменты используются в разных направлениях: в производстве керамической плитки, фарфоровых изделий, изразцов, архитектурно-строительной керамики, сухих строительных смесей. Для синтеза керамических пигментов в качестве хромофоров чаще всего используют соединения, содержащие Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др. (Масленникова и др.,2009).

Производство керамических пигментов требует больших затрат, так как связано с высокотемпературным синтезом (1300-1400 ° C) и с необходимостью использовать дорогое, редкое, высокосортное сырьё, большей частью химреактивы, часть которых токсичны.Использование нетрадиционных сырьевых материалов – природного минерального сырья и техногенных отходов – позволяет снизить температуру синтеза пигментов, уменьшить затраты на производство, а также более полно и комплексно использовать промышленные отходы (Седельникова и др., 2014).

Серпентиниты – метаморфические горные породы, содержащие более 75 % серпентина. На основе серпентинитов (или серпентинов) до сих пор не были получены керамические пигменты,

при том, что они являются повсеместно распространенным дешевым сырьем, которое довольно часто отправляется в отходы при добыче разных руд.

Серпентины – минералы группы слоистых силикатов общей формулой $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$. Основными разновидностями серпентина являются: лизардит, хризотил и антигорит. При термообработке лизардит и хризотил разлагаются в области 600-700 °C, антигорит – 700-800 °C. При этом образуется форстерит и выделяется некоторое количество аморфной фазы состава энстатита, обогащенной кремнеземом, причем эта фаза существует без кристаллизации до температуры примерно 820 °C, при которой происходит ее кристаллизация (Gualtieri et al., 2012).

Методы и материалы

Для исследований использована проба апоультрамафитовых серпентинитов Светлоозерского месторождения (CBC-4) следующего состава (мас. %): антигорит – 79, магнетит – 13, магнезит – 8, а также проба апокарбонатных серпентинитов из керна скважины Ветреного Пояса (ВП-1), состоящая из 50 мас. % брусита и 50 мас. % хризотила. (Пробы предоставлены сотрудниками ИГКарН-ЦРАН П.В.Фроловым и А.Е.Ромашкиным).

Исходные пробы и полученные продукты исследовались следующими методами:

– Оптическая и сканирующая электронная микроскопия,

– Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (дифрактометр ARL X'TRA с излучением CuKα в области углов 2Θ=2-90°),

– Рентгеноспектральный микроанализ (микроанализатор INCA Energy 350 на базе сканирующего микроскопа VEGA II LSH),

– Термография (ДСК – ДТГ) в интервале температур 20-1200° (синхронный термический анализатор STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH), навеска массой 10 мг.

Пигменты получались по следующей схеме: измельчение пробы до крупности -70 мкм; составление шихты (проба + оксид-хромофор CoO, MnO₂, Cr₂O₃, NiO); перемешивание в механической мельнице; обжиг в муфельной печи.

Экспериментальные результаты

Как показал термографический анализ, разложение хризотила с выделением структурной воды происходит в области температур 600-625 °C, антигорита – 700-740 °C, после чего следует кристаллизация энстатита около 810-820 °C. Кроме того, в области 350-430 °C разлагается брусит (проба ВП-1), в области 500-550 °C – магнезит (проба СВС-4). (Интерпретация термограмм выполнена на основе справочника (Иванова и др., 1974)).

Как показал рентгенофазовый анализ, при термообработке пробы CBC-4 в области температур 900-1100 °C без оксидов-хромофоров (холостая проба) образуются оливин, энстатит, гематит и магнетит, при 1200 °C регистрируется протоэнстатит. Фазовый состав обожженных при 1200 °C образцов с добавками разных оксидов различается в зависимости от вида и количества введенного оксида (см. табл. 1). Добавка оксида хрома не приводит к фазовым изменениям по сравнению с холостой пробой (кроме присутствия Cr_2O_3).

На рентгенограммах образцов с добавками оксидов Co, Ni, Mn, обожженных при температуре 1200°C, отсутствуют пики этих оксидов, а также уменьшается интенсивность пиков протоэнстатита (d = 3.17Å (2 Θ = 28.1°) и 2.88Å (2 Θ = 31°)) по сравнению с холостой пробой, причем при увеличении количества оксида свыше 20% протоэнстатит исчезает полностью в случае CoO и NiO, в случае MnO₂ - остается в небольшом количестве (рентгенограммы с CoO представлены на рис.1). Одновременно с этим наблюдается изменение интенсивности пиков оливина: пик при d = 2.77Å (2 Θ = 32.3°) по интенсивности становится сравним с пиками при d=2.52 (2 Θ = 35.8°) и 2.46Å (2 Θ = 36.5°). Как следует из литературы (Чичагов и др., 1982), интенсивность пика при d=2.77Å у магнезиальножелезистого оливина увеличивается по мере увеличения содержания железа, изоморфно замещающего магний. Данный факт объясняется тем, что линия с d = 2.77Å является отражением от плоскости кристалла оливина (130), на которой расположены катионы Mg, а также катионы, изоморфно замещающие его. Таким образом, усиление этого пика в образцах с добавкой CoO, NiO, MnO₂ с од

Образец	Фазовый состав
СВС-4 холостая	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит
CBC-4+5 % Cr ₂ O ₃	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит, $\mathrm{Cr_2O_3}$
CBC-4+5 % CoO	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит
CBC-4+20 % CoO	Оливин, магнетит
CBC-4+30 % CoO	Оливин, магнетит
CBC-4+5 $\%$ MnO ₂	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит
CBC-4+20 %MnO ₂	Оливин, немного протоэнстатита, магнетит
CBC-4+5 % NiO	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит
ВП-1 холостая	Оливин, периклаз, магнетит
ВП-1 +20 % NiO	Оливин, оксид Mg-Ni, магнетит
ВП-1+20 % СоО	Оливин, оксид Mg-Co, магнетит

Габлица 1. Фазовый	состав термообработ	ганных образцов ($T = 1200 \circ C$).
Table 1. Phase of	composition of calcin	ed samples (T=12	00°C).

новременным исчезновением пиков протоэнстатита можно объяснить реакцией оксидов и аморфного энстатита с образованием оливина, часть позиций магния в котором занимают катионы Co, Ni, Mn, соответственно (см. реакции (1) – разложение серпентина, (2) – образование оливина). Железо в оливине, по нашему мнению, также присутствует, т.к. оно входило в состав исходного серпентина и, хотя при разложении серпентина часть железа выделилась в виде магнетита, но часть, видимо, осталась в структуре новообразованного оливина, что подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии. При использовании MnO_2 имеет место также заметный сдвиг дифракционных пиков новообразованного оливина в сторону увеличения межплоскостных расстояний d, что можно объяснить большим эффективным радиусом катиона марганца по сравнению с катионами магния, кобальта и никеля (Mg²⁺- 0.74Å; Co²⁺- 0.74Å; Mn²⁺- 0.91Å; Ni²⁺- 0.69Å).

$$(Mg,Fe)_{3}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} = (Mg,Fe)_{2}SiO_{4} + (Mg,Fe)SiO_{3} + 2H_{2}O$$
 (1)

$$(Mg,Fe)SiO_3 + MeO = (Mg,Fe,Me)_2SiO_4$$
, где Me - Co, Ni, Mn (2)



Рис. 1. Рентгенограммы обожженных при 1200°С образцов пробы СВС-4. 1 – с добавкой 30 % СоО, 2 – с добавкой 20 % СоО, 3 – холостая проба (без добавок).

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples calcined at 1200 °C. 1 – 30 % CoO added, 2 –20 % CoO added, 3 – without additional oxide. Анализ параметров элементарной ячейки новообразованного оливина (см. табл. 2) показывает, что из серпентина с добавкой оксидов **Co**, **Mn образуется оливин с бо́льшими значениями пара**метров элементарной ячейки, чем в холостой пробе, с добавкой оксида Ni – с меньшими. Наиболее сильно увеличивается параметр b, что также является свидетельством образования единой оливиновой фазы из продуктов разложения серпентина и оксидов Co, **Mn**, **в которой часть позиций маг**ния занимают катионы Co, **Mn соответственно, что и приводит к увеличению параметров элемен**тарной ячейки оливина. Величины изменений параметров при введении разных катионов согласуются с таковыми, приведенными в справочнике (Чичагов и др., 1982) для соединений ряда твердых растворов форстерит – ортосиликат кобальта, форстерит – ортосиликат никеля, форстерит – фаялит.

Полученный в результате выполненных экспериментов оливин имеет темный цвет вследствие того, что его зерна пронизаны большим количеством включений гематита (образовавшегося из исходного магнетита при нагревании) и магнетита, который образовался за счет железа, высвободившегося при разложении серпентина. Таким образом, полученный продукт можно использовать в качестве керамического пигмента коричневого цвета – при добавлении NiO, темно-коричневого цвета – MnO₂, черного – CoO. Для того, чтобы получить керамические пигменты более разнообразной цветовой гаммы, необходимо выполнить обогатительные операции для удаления магнетита, как предварительно, так и после обжига. Выделенный магнетит при этом также может быть использован как коричневый керамический пигмент.

Образец	$a \pm \Delta a$, Å	$b \pm \Delta b$, Å	$c \pm \Delta c$, Å	V, Å ³
CBC-4	$\textbf{4.741} \pm \textbf{0.002}$	10.180 ± 0.003	5.969 ± 0.003	288.13
CBC-4 MnO ₂ 5 %	4.743 ± 0.003	10.211 ± 0.006	5.981 ± 0.003	289.66
CBC4 NiO 5 %	4.738 ± 0.004	10.178 ± 0.003	5.968 ± 0.002	287.84
CBC-4 CoO 5 %	4.753 ± 0.001	10.200 ± 0.002	5.978 ± 0.001	289.83
CBC-4 CoO 30 %	4.763 ± 0.001	10.229 ± 0.001	5.985 ± 0.001	291.6
ВП-1	4.752 ± 0.001	10.200 ± 0.002	5.983 ± 0.001	289.98
ВП-1 СоО 20 %	4.753 ± 0.001	10.203 ± 0.002	5.974 ± 0.001	289.69
ВП-1 СоО 13 %	4.754 ± 0.001	10.208 ± 0.002	5.976 ± 0.001	289.69

Таблица 2. Параметры з	олементарной ячейки оливина.
Table 2. Olivin	e Unit Cell Parameters.

В составе пробы апокарбонатного серпентинита ВП-1 почти отсутствует железо: магнетита нет, а в хризотиле его содержится менее 1 %. По результатам рентгенофазового анализа, при термообработке пробы ВП-1 без оксидов-хромофоров при температурах 1100-1200 °С образуются оливин (форстерит), периклаз, немного магнетита (табл.1).

На рентгенограммах образцов с добавками оксидов СоО и NiO, обожженных при температурах 1100-1200 ° С, пик при d = 2.77 Å (2 Θ =32.3°) сравним (с NiO) и даже больше (с CoO) по интенсивности с пиками при d = 2.52 (2 Θ =33.8°) и 2.46 Å (2 Θ =36.5°), хотя в данной пробе этот эффект выражен не так сильно, как в CBC-4 (см. рис. 2). Объяснение наблюдаемых результатов аналогично пробе CBC-4: происходит образование магнезиально-кобальтового и магнезиально-никелевого оливина, соответственно. Часть введенного оксида кобальта образует смешанный оксид магниякобальта, что подтверждается изменениями на рентгенограмме: интенсивность пика периклаза при d=2.44Å (2 Θ =37°) существенно меньше по сравнению с пиком при d=2.11Å (2 Θ =42.9°), а у смешанного магнезиально-кобальтового оксида интенсивности данных пиков сопоставимы, что наблюдается и в нашем случае. Образование смешанного оксида магния-никеля также имеет место (интенсивность пика при d=2.44Å также возрастает, но в меньшей степени, чем с CoO). Кроме того, на рентгенограмме пробы с CoO пики смешанного оксида сдвинуты в сторону больших межплоскостных расстояний по сравнению с периклазом (в пробе с оксидом никеля подобного не наблюдалось) (см. рис. 2). Исследования, выполненные методом сканирующей электронной микроскопии, также подтверждают образование смешанных оксидов. Таким образом, в данных образцах, возможно,



Рис. 2. Рентгенограммы обожженных при 1200°С образцов пробы ВП-1. 1 – холостая проба (без добавок), 2 – с добавкой 20% NiO, 3 – с добавкой 20% CoO).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples BII-1 calcined at 1200° C. 1 – withou additional oxide, 2 – 20 % NiO added, 3 – 20 % CoO added.

присутствуют по две хромофорные фазы – магнезиально-кобальтовый оливин и смешанный оксид кобальта-магния, либо магнезиально-никелевый оливин и смешанный оксид никеля-магния.

Анализ параметров элементарной ячейки новообразованных оливинов (см. табл. 2) в данном случае не выявил заметных различий между оливином холостой пробы и проб с оксидамихромофорами. Возможно, это связано с тем, что в холостой пробе фазовый переход аморфного энстатита в оливин происходит вследствие его реакции с оксидом магния, образовавшемся из разложившегося брусита, а в пробах с добавками оксидов Со и Ni – одновременно и с оксидом магния, и с оксидами-добавками. Концентрации CoO и NiO в новообразованном оливине, определенные методом рентгеноспектрального микроанализа, в данной серии экспериментов не превышают 10 % для CoO, 5 % – NiO, в то время как в серии экспериментов на основе пробы CBC-4 – достигают 10 % – для NiO, 20 % – CoO. Цвет магнезиально-кобальтового оливина – розовый, магнезиальноникелевого – светло-светло-зеленый, что объясняется нахождением катионов Со и Ni в октаэдрической координации.

Таким образом, на основе как апоультрамафитового, так и апокарбонатного серпентинита получены оливины, содержащие в своей структуре катионы-хромофоры Ni, Co, Mn. Поскольку оливин – жаростойкий минерал, то можно предполагать, что полученные материалы могут быть использованы в качестве керамических пигментов.

Выводы

1. На основе серпентинитов разного минерального состава могут быть получены керамические пигменты, основная хромофорная фаза которых имеет структуру оливина.

2. В керамических пигментах, полученных на основе апоультрамафитовых серпентинитов, окраска образуется за счет комбинации хромофорных фаз: оливина, содержащего введенные катионы-хромофоры, гематита, а также магнетита.

3. В керамических пигментах, полученных на основе апокарбонатных серпентинитов, основной хромофорной фазой является оливин, содержащий введенные катионы-хромофоры, также возможно образование дополнительных хромофорных фаз, образующихся за счет разлагающихся карбонатных минералов или брусита. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП КарНЦ РАН.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГ КарНЦ РАН № 0000-018-118020290175-2.

Литература

- 1. Иванова В. П. и др. Термический анализ минералов и горных пород. Л.:Недра, 1974. 399 с.
- 2. Масленникова Т.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. 2-е изд. М. Изд-во: ООО РИФ «Стройматериалы». 2009. 224 с.
- Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Керамические пигменты на основе природного и техногенного минерального сырья. Томск. Изд-во: ТПУ. 2014. 261 с.
- 4. Чичагов А.В., Сипавина Л.В. Рентгенометрические параметры твердых растворов. М. Изд-во: Наука. 1982. 172с.
- 5. Gualtieri A.F., Giacobbe C., Viti C. The dehydroxylation of serpentine group minerals // American Mineralogist. 2012. N. 97(4). P. 666–680. DOI:10.2138/am.2012.3952.

Четвертичные отложения и рельеф Кандалакшского залива: история изучения и современные данные об их формировании

Рыбалко А.Е.^{1,2}, Барымова А.А.^{1,2}, Токарев М.Ю.³, Репкина Т.Ю.³

¹ Институт наук о Земле СПБГУ, Санкт-Петербург, alek-rybalko@yandex.rul, spbu@spbu.ru ² ЦМИ МГУ, Москва, info@marine-rc.ru ³ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, dean@geol.msu.ru

Аннотация. Изучение геологического строения Кандалакшского залива, началось почти 90 лет тому назад. Изучение четвертичного покрова было предпринято в 50-х годах XX века, в рамках экспедиции ИОРАН. Здесь были получены первые длинные керны, вскрывающие все литостратиграфические горизонты, вплоть до морены, проведены биостратиграфические исследования. Была также создана первая модель дегляциации Скандинавского ледника в беломорской впадине, сопровождающейся формированием приледникового бассейна. Следующий этап исследований связан с экспедициями ВСЕГЕИ (1969-1976 гг.). В этот период впервые были проведены сейсмоакустические исследования, разработана подробная литостратиграфическая схема, создан комплект геологических карт. На последнем этапе изучения геологии Кандалакшского залива резко повысилась роль сейсмоакустических исследований. Было установлено широкое развитие современных геодинамических и связанных с ними гравитационных процессов. В статье рассматривается сейсмостратиграфическое внимание уделяется формированию ледникового рельефа.

Ключевые слова: Кандалакшский залив, четвертичные отложения, сейсмоакустическое профилирование, ледниковые отложения, голоцен, история развития, приледниковый бассейн.

Quaternary sediments and the relief of the Kandalaksha Bay: the history of the study and modern data on their formation

Rybalko A.E.^{1,2}, Barymova A.A.^{1,2}, Tokarev M.Yu.³, Repkina T.Yu.³

¹ Institute of Earth Sciences, SPSU, Saint Petersburg, alek-rybalko@yandex.rul, spbu@spbu.ru

- ² MRC MSU, Moscow, info@marine-rc.ru,
- ³ Lomonosov MSU, Moscow, dean@geol.msu.ru

Abstract. The study of the geological structure of Kandalaksha Bay began almost 90 years ago. But a real investigation of the Quaternary cover was undertaken in the 50s of the XX century, as part of the IORAN expedition. Here, The first long core of bottom sediments were discovered, striping all lithostratigraphic horizons, down to the moraine, and biostratigraphic investigations were carried out. The first model of the deglaciation of the Scandinavian glacier in the White Sea basin was also created, accompanied by the formation of a pereglacial Lake. The next stage of research is associated with the expeditions of VSEGEI (1969-1976). During this period, seismic-acoustic studies were carried out for the first time, a detailed lithostratigraphic scheme was developed, and a set of geological maps was created. At the last stage of studying the geology of Kandalaksha Gulf, the role of seismic-acoustic studies has sharply increased. The wide development of modern geodynamic and related gravitational processes was established. The article considers the seismic stratigraphic and lithostratigraphic structure of the Quaternary deposits of the Kandalaksha Gulf. Special attention is paid to the formation of the glacial relief.

Key words: Kandalaksha Bay, Quaternary sediments, seismoacoustic profiling, glacial sediments, Holocene, history, glacial basin.

Сто лет назад состоялась первая экспедиция А.Е. Ферсмана на Кольский полуостров, что сопоставляется с началом кольской геологии. Также 99 лет назад был организован институт Плавморнин в Мурманске (приемником которого является современный ПИНРО), и в 1921 году состоялся первый геологический рейс в Баренцево море на пароходе «С. Малыгин», что положило начало арктической морской геологии. Таким образом, Белое и Баренцево моря можно смело рассматривать как колыбель отечественных морских исследований. Главным объектом изучения этих первых морских геологов являлись донные осадки и рельеф, так как сами эти работы были направлены на воспроизводство рыбной базы. В Белом море первые сведения о донных осадках были получены гидробиологами, которые начали проводить свои исследования здесь уже в XIX веке. Наибольший вклад в описание отложений морского дна внес выдающийся гидробиолог К.М. Дерюгин, который впервые составил схемы распространения донных осадков, впервые указал на нахождение на значительных глубинах песков, описал железо-марганцевые конкреции (Дерюгин, 1928).

Первое литостратиграфическое описание четвертичных отложений Белого моря и характеристика этапов развития беломорского бассейна в позднечетвертичное время было дано И.К. Авиловым в 1956 году, который обобщил все материалы довоенных исследований (Авилов, 1956). Одновременно вопросы формирования морей вокруг Кольского полуострова затрагивались и при изучении четвертичных отложений суши. Наибольший вклад в изучение этой проблемы был внесен М.А. Лавровой (Лаврова, 1947), которая подробно рассмотрела этап дегляциации и наметила подробности развития в беломорской впадине послеледниковых трансгрессий и регрессий. Однако, наиболее существенный вклад в изучение истории развития Белого моря и стратиграфии позднечетвертичных отложений был внесен сотрудниками Беломорской экспедиции ИО АН СССР с 1964 по 1968 гг. Проведенные исследования впервые включали изучение длинных колонок с использованием литологических методов, палинологического и диатомового анализа. В составленной по результатам этих исследований стратиграфической схеме были выделены ледниковые, ледниковоозерные, ледниково-морские и морские отложения, а также переходные слои между двумя последними подразделениями. (Невесский, Медведев, 1973; Невесский и др., 1976).

Наибольший вклад в изучение литостратиграфии четвертичных отложений и донного рельефа Кандалакшского залива внесли работы ВСЕГЕИ (1971-1976 гг.). Эти работы включали площадное опробование донных осадков с помощью грунтовых трубок и ковшей-дночерпателей по сети масштаба 1:200000, а также впервые выполненные в этом районе совместно с МГУ сейсмоакустические работы (Спиридонов и др., 1985; Калинин и др., 1976). Результатом этих работ были комплект геологических карт, разработанная и основанная на данных палинологического, диатомового и микрофаунистического анализов первая стратиграфическая схема четвертичных отложений залива и палеогеографическая схема развития водных бассейнов в пределах акватории современного залива (Рыбалко, 1976).

Материалы геологосъемочных работ ВСЕГЕИ послужили основой для составления комплекта геологической карты масштаба 1:1000000 листов Q-35-37 (новая серия), (Государственная..., 2004), а также неоднократно использовались кольскими геологами для собственных региональных палеогеографических реконструкций (Афанасьев и др., 1976; Евзеров, 1996).

Вопросы формирования четвертичных отложений Кандалакшского залива были связаны также с исследованиями ИОРАН в рамках научно-целевой программы «Мировой океан» под руководством академика А.П. Лисицына (Лисицын, 2010). В это же время (2003-2006 гг.) в Белом море проводились комплексные работы ОАО МАГЭ с целью получения геолого-геофизической основы для подготовки комплекта Государственной геологической карты масштаба 1:1000000 3-го поколения на листе Q-35(36)-Апатиты. (Государственная..., 2004).

Значительный вклад в изучение геологии Кандалакшского залива внесли регулярные исследования, которые начали проводиться с Беломорской биологической станции (ББС) МГУ с начала 2000-х годов. Они включали геофизические работы, главным образом, сейсмоакустические, геологический пробоотбор, а в последние годы и бурение прибрежных озер. Одним из главных результатов этих регулярных наблюдений было установление роли гравитационных движений в формировании современных подводных ландшафтов. В последние годы было обращено большое внимание и на современные геодинамические движения (Шварев, 2018).

Завершая экскурс в историю изучения геологии Кандалакшского залива, а также палеогеографии его в позднем неоплейстоцене – голоцене, укажем, что как на заре развития геологических исследований в данном регионе, так и на современной стадии большое внимание уделялось исследованиям на берегах, которые непосредственно затрагивали вопросы развития Белого моря, как морского бассейна. Здесь надо, прежде всего, указать на широко развитое в настоящее время бурение озер. В кернах полученных скважин выделялись границы смены морского озерным режимом, а методами абсолютного датирования и биостратиграфии определялся возраст этого события (Колька и др., 2013).

Кандалакшский залив представляет грабенообразный ров северо-западного простирания, протягивающийся от кутовой части до условной линии мыс Олений – мыс Чаваньга. Он состоит из двух четко различающихся по морфологии бассейнов: глубоководного грабена, по оси которого он выполнен мощной толщей верхнепротерозойских песчаников терской свиты. Эта наиболее глубоководная часть Белого моря замыкается у островов Средние луды. Далее он сильно сужается, глубоководная часть превращается в узкую извилистую ложбину, которая простирается до самой кутовой части. Глубины здесь обычно не превышают 60 м, а в самой вершине снижаются до 20 м.

Мощность четвертичного покрова и его строение чрезвычайно изменчивы. В осевой части залива она может достигать 60 м, но обычно составляет 20-50 м. Наибольшая информация об его строении получена в результате сейсмоакустического профилирования (Рыбалко и др., 2017).

В основании разреза рыхлых отложений залегает морена (тилл), представленная отложениями осташковского горизонта валдайского надгоризонта. На сейсмограммах они характеризуются нерегулярным, хаотическим типом записи с отдельными, довольно протяженными (до 10-20 км) отражающими рефлекторами. Характер залегания, в основном, облекающий, хотя на поднятиях кристаллического фундамента могут формироваться грядообразные формы. Мощность ледниковых отложений варьирует от первых до 25 м. Они сложены плотными сухими, серыми глинистыми песками с постоянным присутствием валунно-галечного материала, количество которого может достигать 50 % всего объема осадков.

Приведенные данные позволяют считать, что ледниковые отложения представлены двумя генетическими типами: основной и краевой (грядообразные положительные формы рельефа) моренами. Геологические данные позволяют выделить также поверхностный горизонт морен, возникающий при выносе мелкозема при таянии ледника, а также в результате воздействия современных волновых процессов. Картирование моренных гряд на дне Белого моря во многом помогло восстановить картину дегляциации в морском бассейне, характеризующуюся неоднократными осцилляциями ледника в период с 13000 до 9000 лет назад, когда ледник оставил пределы современной беломорской котловины.

Ледниковые образования перекрыты обычно сейсмогоризонтом, представленным полупрозрачными слоистыми осадками. По данным геологического пробоотбора им соответствует толща пепельно-серых песчанистых алевроглин с характерной ленточноподобной слоистостью и примесью гравия и гальки кристаллических пород. Общая мощность вскрытого пробоотбором горизонта обычно составляет первые метры, но может возрастать по геофизическим данным до 15-20м. Описываемые отложения образуют обширные выходы на поверхности морского дна, прикрытые маломощным чехлом подводного перлювия (валунно-галечной отмостки), на глубинах менее 60 м.

Определение возраста данных отложений опирается на результаты спорово-пыльцевого анализа. Было выделено 5 палинокомплексов (Е.А. Спиридонова, 1980). В трех из них преобладали перигляциальные элементы флоры, которые разделены двумя толщами с преобладанием древесной пыльцы, главным образом сосны и ели. По данным диатомового анализа, выполненного Т.Е. Лодышкиной, в тех же разрезах, были выявлены в незначительных количествах морские и солоноватоводно-морские сублиторальных формы диатомей, пики развития которых четко коррелировались с периодами преобладания древесных растений. Это позволило сопоставить слои с господством пыльцы перигляциальных элементов со стадиалами раннего, среднего и позднего дриаса, а разделяющие их горизонты – с межстадиалами беллинг и аллеред (Алявдин и др., 1977). Таким образом, можно утверждать, что уже в позднем неоплейстоцене в Кандалашском заливе существовал приледниковый водный бассейн с сезонным ледовым покровом.

Именно в этот период, во впадину Кандалакшского залива вместе с талыми водами поступила основная масса обломочного материала. Данные сейсмоакустического профилирования убедительно свидетельствуют, что в позднем неоплейстоцене происходил главный этап выравнивания донного постледникового рельефа. Господствующим процессом седиментации в это время было отло-
жение и переотложение обломочного материала из-за пульсационного поступления кластического материала и неустойчивой гидродинамики приледниковых бассейнов. Это приводило к локальным процессам размыва и переотложения обломочного материала.

Наиболее верхний сейсмоакустический горизонт, хорошо выделяемый по данным высокочастотного сейсмопрофилирования (Рыбалко и др., 2017), уверенно сопоставляется с толщей голоценовых нефелоидных отложений. Этот горизонт по данным геологического пробоотбора состоит из двух пачек. Нижняя из них, встречающаяся, только в наиболее полных разрезах, представлена тонкоотмученными глинами (плотными илами) коричневого цвета. Максимальная вскрытая мощность этих отложений составляет 1.2 м. Характерно присутствие в них аутигенных микроконкреций сульфидов, а также появление четких черных стяжений гидротроилита и редких обломков раковин морских моллюсков. По данным палинологического анализа (определения Е.А. Спиридоновой) было выделено два палинокомплекса, которые по ее данным можно соотнести с пребореальным и бореальным временем голоцена (Алявдин и др., 1977).

Верхняя пачка покровного сейсмостратиграфического комплекса представлена фациально разнообразными отложениями, которые обычно относятся к среднему и верхнему голоцену. В открытой части моря – это типичные нефелоидные осадки. Средняя мощность описываемой толщи составляет 4-5 метров, но может достигать 10-15 м. В прибрежной зоне (до глубин 10 м) этим осадкам соответствуют толщи песков и песчано-галечных образований, формирование которых связано с волновыми процессам. Мощность прибрежных песчаных тел может достигать 10 и более метров (Рыбалко и др., 2017).

По данным спорово-пыльцевого анализа в их составе выделяются четыре последовательно сменяющих друг друга по разрезу палинокомплекса. Первый из них соотносится со второй половиной бореального времени голоцена (Алявдин и др. 1977). Второй спорово-пыльцевой спектр, в котором присутствует пыльца широколиственных пород соответствует атлантическому времени голоцена (Джиноридзе и др. 1979). Третий и четвертый спорово-пыльцевые спектры отражают суббореальное и субатлантическое время голоцена.

Проведенные в 2005-2015 гг. исследования показали, что большую роль в формировании осадочного покрова Кандалакшского залива сыграли гравитационные процессы, выражающиеся в перемещении крупных оползней по относительно крутым склонам депрессий как самого центрального грабена, так и оперяющих депрессий губ и проливов. Одновременно было установлено широкое распространение палеодислокаций как на берегах, так и на дне, что свидетельствует о существовании в период всего существования палеобассейна современных геодинамических движений. Их проявление можно установить вплоть до настоящего времени, а сами эти движения являлись своеобразным «спусковым курком» для развития подводных гравитационных процессов. Результаты геодинамических процессов существенно моделировали рельеф морского дна, что позволяет многие участки его относить к структурно предопределенным.

Таким образом, за почти 90-летний период морские геологические исследования позволили оценить мощность и распространение чехла четвертичных отложений в Белом море и Кандалакшском заливе в частности, охарактеризовать его структуру, охарактеризовать литостратиграфическую схему строения, наметить основные возрастные этапы формирования палеобассейнов. Показано широкое развитие современных геодинамических и связанных с ними гравитационных процессов. Ближайшие задачи на будущее: объединение данных по суше и по морскому дну для создания целостной картины беломорского бассейна.

Работы были выполнены при поддержке грантов РФФИ 20-05-00613 и 18-05-00303.

Литература

- Авилов И.К. Мощность современных осадков и послеледниковая история Белого моря // Тр. Гос. океаногр. ин-та. 1956. Вып. 3. С. 45–47.
- Алявдин Ф.А., Мануйлов С.Ф., Рыбалко А.Е. др. Новые данные по геологии северо-западной части Белого моря // Природа и хозяйство Севера. Мурманск. 1977. Вып. 6. С. 30–38.

- Афанасьев А.П., Евзеров В.Я., Каган Л.Я., Кошечкин Б.И., Лебедева Р.М., Рубинраут Г.С., Стрелков С.А. История формирования рельефа и рыхлых отложений северо-восточной части Балтийского щита. Л. Изд-во: Наука. 1976. 164 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000 000 (новая серия). Лист Q-(35)-37. Кировск. Объяснительная записка. СПб. Изд-во: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2004. 268 с.
- 5. Дерюгин К.М. Фауна Белого моря и условия ее существования // Л. Изд-во: Гос. гидрол. ин-т. 1928. 511 с.
- Джиноридзе Р.Н., Кириенко Е.А., Калугина Л.В. и др. Стратиграфия верхнечетвертичных отложений северной части Белого моря // Позднечетвертичная история и седиментогенез окраинных и внутренних морей. М. Изд-во: Наука. 1979. С. 34–39.
- 7. Евзеров В.Я. Специфика формирования маргинальных гряд поздневалдайского ледникового покрова в условиях арктического климата // Геоморфология. 1996. № 2. С. 64–71.
- 8. Калинин А.В., Калинин В.В. Пивоваров Б.Л. Сейсмоакустические исследования на акваториях. М. Изд-во: Недра. 1983. 204 с.
- 9. Колька В.В., Евзеров В.Я., Мёллер Я.Й., Корнер Г.Д. Перемещение уровня моря в позднем плейстоцене – голоцене и стратиграфия донных осадков изолированных озер на южном берегу Кольского полуострова, в районе поселка Умба // Изв. РАН. Сер. геогр. 2013. № 1. С. 73–88.
- Лаврова М.А. Основные этапы четвертичной истории Кольского полуострова // Известия Всесоюзного Географического общества. 1947. Т. 79. Вып. 1. С. 21–38.
- 11. Лисицын А.П. Природная среда водосбора Белого моря // Система Белого моря. Т. І. М. Изд-во: Науч. мир. 2010. С. 353–445.
- Невесский Е.Н., Медведев В.С. Осадконакопление в Кандалакшском заливе в поздне- послеледниковое время // Процессы развития и методы исследования прибрежной зоны моря. М. Изд-во: Наука. 1973. С. 54–75.
- 13. Невесский Е.Н., Медведев В.С., Калиненко В.В. Белое море седиментогенез и история развития в голоцене. М. Изд-во: Наука. 1977. 235 с.
- 14. Рыбалко А.Е. Литология верхнечетвертичных отложений Кандалакшского залива и некоторые вопросы седиментогенеза на гляциальных шельфах. Автореферат канд. диссерт. Л. Изд-во: ВСЕГЕИ. 1976. 20 с.
- Рыбалко А.Е., Журавлев В.А., Семенова Л.Р., Токарев М.Ю. Четвертичные отложения Белого моря и история развития современного беломорского бассейна в позднем неоплейстоцене-голоцене // Система Белого моря. Т. IV. Процессы осадкообразования, геология и история. М. Изд-во: Научный мир. 2017. С. 16–84.
- 16. Спиридонов М.А., Девдариани Н.А., Калинин А.В., Кропачев Ю.П., Мануйлов С.Ф., Рыбалко А.Е., Спиридонова Е.А. Геология Белого моря // Советская геология. 1980. № 4. С. 46–56.
- 17. Шварев С.В., Никонов А.А. Морфотектоника бассейна Белого моря в сопоставлении с уточненными характеристиками исторических землетрясений // Материалы Всероссийской научной конференции «Поздне- и постгляциальная история Белого моря: геология, тектоника, седиментационные обстанов-ки, хронология»: сборник статей. М. Изд-во: КДУ, Университетская книга. 2018. С. 174–179.

Поисково-оценочные работы на ультракалиевые породы Забайкалья (сынныриты) для производства минеральных удобрений

Рыцк А.Ю.¹, Каюков А.Е.¹, Пестриков А.А.², Быстрицкий А.О.¹, Осташева М.А.¹, Маев И.О.¹, Хвалёв В.В.¹, Иващенкова О.В.¹, Смыслов С.А.¹, Фёдоров М.М.¹

¹ ООО «Байкал Недра Гео», Санкт-Петербург, ceo@bngeo.com; ak@bngeo.com; a.bystritsky@bngeo. com; m.ostasheva@bngeo.com; i.maev@bngeo.com; hvalev@bngeo.com; ivaschenkova@bngeo.com; petra@bngeo.com; m.fedorov@bngeo.com

² ООО «Инжиниринг минеральных ресурсов», Санкт-Петербург, apestrikoff@gmail.com

Аннотация. В статье рассмотрены основные цели поисково-оценочного этапа геологоразведочных работ на высококалиевые сынныриты участка недр Калюмный, респ. Бурятия, РФ. Приведены основные результаты работ по состоянию на февраль 2020 года и охарактеризованы способы определения химического состава пород, слагающих Сыннырский ультращелочной массив. Выполнено сопоставление результатов определения оксида калия ICPMS по HCAM-487-хс и с помощью портативного XRF – анализатора Vanta.

Ключевые слова: щелочные породы, сыннырит, калий, аналитика, Забайкалье.

Scopind studygeological work on ultra-potassium rocks of Transbaikalia (synnyrites) for the production of SOP

Rytck A.Y.¹, Kayukov A.E.¹, Pestrikov A.A.², Bystritsky A.O.¹, Ostasheva M.A.¹, Mayev I.O.¹, Khvalev V.V.¹, Ivaschenkova O.V.¹, Smyslov S.A.¹, Fedorov M.M.¹

¹LLC «BNG», Saint-Petersburg, ceo@bngeo.com; ak@bngeo.com; a.bystritsky@bngeo.com; m.ostasheva@ bngeo.com; i.maev@bngeo.com; hvalev@bngeo.com; ivaschenkova@bngeo.com; petra@bngeo.com; m.fedorov@bngeo.com

³ LLC «EMR», Saint-Petersburg, apestrikoff@gmail.com

Abstract. The article presents the main goals of the scoping study stage of geological exploration for ultrapotassium synnyrites of the Kalyumny area, Buryatia, Russia. The main results of the work as of February 2020 are presented and methods for determining the chemical composition of rocks composing the Synnyr ultra-alkaline massif are described. Comparison of results of determination of potassium oxide ICPMS by NSAM-487 and using a portable XRF analyzer Vanta was performed.

Key words: alkaline rocks, synnyrite, potassium, analytics, Transbaikalia.

Введение

В настоящей статье приведены геологические задачи и основные результаты, полученные за первые два года реализации комплекса поисково-оценочных работ, проведенных в рамках проекта по вовлечению в промышленную разработку специфических высококалиевых щелочных пород – сынныритов.

Впервые присутствие нефелиновых сиенитов в Забайкалье было установлено в 90-х годах XX века, однако отнесены эти породы были к одной из составляющих гранитного интрузивного комплекса (ныне выделяется как Конкудеро-Мамаканский). В 20-30-х годах прошлого века при составлении геологической карты масштаба 1:1000000 на территорию Мамского горнорудного района Г.В. Дитмаром фельшпатоидные сиениты были определены в самостоятельную геологическую формацию, однако масштабы их распространения так и остались не выясненными. С конца 50-х годов XX века началось систематическое геологическое изучение северо-восточной части Байкальской складчатой системы научной группой ВСЕГЕИ под руководством Л.И. Салопа, в работе которой принимал активное участие А.Я. Жидков, который и выделил на этой территории Северобай-кальскую провинцию щелочных и фельшпатоидных сиенитов, насчитывающую более 15-ти разнообразных по форме и составу интрузивных тел, составил первые геологические карты наиболее крупных Сыннырского (около 600 кв. км.) и Бурпалинского (около 200 кв. км.) массивов. Кро-

ме того, этим автором были открыты ультракалиевые кальсилит-нефелиновые сиениты, получившие название сынныриты. Основным полезным компонентом сыннырита является кальсилит – калиевый аналог нефелина.

В 1979 году на базе Северобайкальской ГРЭ ПГО Бурятгеология была образована Сыннырская партия, приступившая к поисково-оценочным работам на наиболее перспективных участках распространения ультракалиевых пород. Была выполнена проходка канав и проведено сплошное опробование их полотен, а также большой объем маршрутных геологических и геофизических исследований. В результате для участка Калюмный была составлена геологическая карта масштаба 1:10000, подсчитаны запасы потенциального калийно-глиноземного сырья по категории C_2 в количестве 679 млн. т. и прогнозные ресурсы категории P_1 в количестве 1.85 млрд.т., однако ввиду отсутствия изучения рудных залежей на глубину запасы приняты не были. Среднее содержание K_2O в сынныритах составило 18.4 масс. %, $Al_2O_3 - 22.9$ масс. % (Ушаков, 1986).

Основным направлением технологических исследований советского периода являлось изучение агрохимических свойств молотого сыннырита – предполагалось внесение его в непосредственно в почву в качестве бесхлорного калийного удобрения, была показана его более низкая эффективность по сравнению с традиционными типами калийных удобрений, что предполагалось компенсировать пролонгированностью действия.

В 2016 году лицензию на разведку и добычу сыннырита на участке недр «Калюмный» приобрело ООО «Байкал Недра Гео» (г. Санкт-Петербург), которое сформировало геологическую службу для проведения работ по лицензии. Целью проведения оценочных и разведочных работ на участке является точное установление пространственных границ распространения тел сынныритов для подсчета запасов и изучение вещественного состава сынныритов для разработки экономически эффективной технологии получения понятных рынку товарных калийных удобрений и глиноземного сырья.

В отечественной геологоразведочной практике к настоящему времени сложилась устойчивая система проведения геологоразведочных работ (ГРР) в строгом соответствии с инструкциями и разнообразными методическими рекомендациями, которые разработаны отраслевыми институтами для всех видов полезных ископаемых и всех стадий работ. Сынныриты являются уникальными породами и ранее не вовлекались не только в промышленную разработку, но и в полноценный геологоразведочный процесс, соответственно на данный вид сырья отсутствуют надежные методические основы оценочных и разведочных работ, на которые можно было бы ориентироваться исполнителям.

Для заверки результатов ранее проведенных поисковых работ и прослеживания тел сынныритов на глубину была разработана собственная программа работ, которая включала заверку результатов ранее проведенных ГРР, сгущение сети канав на участке, заверку распространения тел сынныритов на глубину, аналитические и технологические исследования. Технологические и аналитические исследования проводятся в течении всего этапа оценочных работ, а непосредственно полевые работы были спланированы в следующей последовательности:

 проходка и переопробование старых канав, пройденных через 200-400 метров по простиранию тел сынныритов с целью заверки результатов исторического опробования;

– заверка и опробование тел сынныритов на глубину по сети 800-400 × 200 для подсчета запасов категории C, и по сети 200 × 200 метров для подсчета по категории C,;

 – заверка рудных тел канавами по простиранию и бурение скважин на флангах для оценки прогнозных ресурсов.

Для проходки канав первого этапа и сгущения сети была сохранена ориентировка канав предшественников, а бурение скважин было запланировано по этим же профилям, но таким образом, чтобы получить полностью перекрытый геологический разрез, как в случае подтверждения субвертикального падения рудных тел в сторону центра сыннырского массива, так и в случае их более пологого залегания или выклинивания с глубиной.

Проведенные в течение первого полевого сезона заверочные работы по историческим канавам в целом подтвердили как положение тел сынныритов в плане, так и их качественные характеристики, однако бурение первых же скважин полностью перевернуло представление исполнителей о геологическом строении участка – тела сынныритов, прослеженные от выходов на поверхность падают на C3 к центру массива под углами от 40° до практически горизонтального залегания (рис. 1). Дальнейшее наращивание площади заверки бурением полностью подтвердило данные выводы и окончание запланированного комплекса буровых и горнопроходческих работ позволит надежно определить морфологические параметры сынныритовых тел и подсчитать запасы сырья с высокой степенью достоверности.

Одной из ключевых проблем при планировании работ являлся выбор оптимального способа определения содержаний полезных компонентов ($K_2Ou Al_2O_3$), а также их кислоторастворимых форм в пробах из пород сыннырского массива. В соответствии с требованиями ФБУ «ГКЗ РФ» для подсчета запасов полезных ископаемых допускается применение только аналитических результатов, которые получены по методикам измерений не ниже III категории точности в аттестованных лабораториях, в область аккредитации которых данные методики включены.

Наиболее подходящей по точности, времени и стоимости методикой определения основных породообразующих компонентов в горных породах на данный момент является ICP-AES(HCAM 487-хс). На момент подготовки работ методика 487-хс определяла верхний предел обнаружения K_2O в горных породах в 10 масс. %, а по результатам исторических работ в сынныритах были установлены содержания оксида калия до 24 масс. %. До начала поисково-оценочной стадии работ имеющийся у исполнителей каменный материал был передан в отдел метрологии ФГБУ ВИМС для исследований на возможность расширения верхнего предела обнаружения оксида калия. В результате проведенных работ методика НСАМ 487-хс была выпущена в редакции 2018 года с верхним пределом обнаружения K_2O в 25 масс. %.

Вторым направлением подготовки поисково-оценочных работ по количественным методам анализа стала разработка отделом метрологии ФГБУ «ВИМС» специально для данного проекта методики определения кислоторастворимых (kr) форм оксида калия и оксида алюминия в сынныритах. Определение кислоторастворимых форм полезных компонентов является крайне важным аспектом для данного проекта по причине того, что детально разработана технология сернокислотного выще-





лачивания растворимых форм калия и алюминия из сынныритов в раствор с осаждением глинозема и последующим восстановлением из раствора сульфата калия (товарного удобрения). В настоящее время ведется разработка экономически эффективной технологии полного вскрытия сынныритов с целью извлечения всего содержащегося в породе калия и алюминия (а не только их кислоторастворимых форм) в товарную продукцию. По результатам методических работ ФГБУ «ВИМС» разработана методика НСАМ 555-хс (также ICP-AES) III категории точности с верхними пределами обнаружения для K₂O kr в 10 масс. %, для Al₂O₃ kr в 50 масс. %.

По содержанию основного полезного компонента – K_2O (рис. 2) четко выделяется три выборки проб – в диапазонах 4-11.5, 11.5-16.5 и наиболее многочисленная – от 16.5 до 20.0 масс.%. Результаты определения калия четко коррелируют с литотипами пород, установленными при документации (практически не содержат «переходных» разностей). При этом по содержанию кислоторастворимых форм калия сынныриты определяются еще более четко за счет отсутствия кальсилита в других породах участка.

Проведение работ поисково-оценочной стадии подразумевает непрерывное опробование скважин и горных выработок по всей протяженности для надежного определения состава всех разновидностей пород с целью определения кондиционных лимитов для подсчета запасов по результатам технологических испытаний и экономических расчетов. Такой подход подразумевает раздельное опробование петрографических типов пород для получения объективной информации об их химическом составе и технологических свойствах.

Основные петрографические разности, слагающие породы массива на участке Калюмный (сынныриты, нефелиновые и щелочные сиениты, полевошпатовые местасоматиты и др.), несмотря на крайне различный химический состав, оказались часто визуально неотличимы при документации керна. Применение химических методов определения состава пород для целей их детальной документации в канавах и керне скважин и дальнейшего опробования оказывается невозможным в связи с большим объемом поступающего на опробование материала, а также дискретностью транспортировки проб с участка работ.

Для оперативного определения химического состава пород при документации и разметке границ опробования использовался портативный XRF-анализатор OlympusVanta. Для использования экспресс-анализа химического состава пород при документации керна была

разработана следующая методика: после раскладки керновых ящиков в документаторской и его оттайки и просушки, керновые ящики размечались по бортам и перегородкам штрихами по линейке через каждые 25 см. Далее оператор производил экспресс анализ керна по точкам строго напротив проставленных на перегородках меток, а рядом с метками маркером выписывал полученные содержания оксида калия, полная таблица определений всех элементов по всей скважине загружалась в базу данных по окончании смены.

По состоянию на 30.01.2020 г. XRF-анализатором проанализирован весь керн пробуренных на первом этапе скважин – 18200 пог.м., а из аналитической лаборатории к моменту написания статьи пришли результаты определения химического состава пород по 1274 рядовым пробам. Для оценки корректности определения содержания оксида калия XRF-анализатором и возможности его применения в дальнейшем для расчленения разреза и в качестве метода определения содержаний полезных компонентов выполнено сопоставление результатов, полученных экспресс-способом непосредственно при документации керна и по данным аналитической лаборатории ФГБУ «ВИМС» методом ICP-AES (HCAM 487-хс). Для корректности сопоставления результаты анализа были усреднены по отметкам начала и окончания интервалов рядового опробования.

На рисунке 3 приведены диаграмма рассеяния XRF-ICP и график квантилей (50 классов) для содержаний K₂O. На диаграмме рассеяния отмечается отличная сходимость между способами определения оксида калия – практически все точки расположены строго вдоль линии равенства, а коэффициент корреляции между способами составляет 0.97. Однако на графике квантилей по усредненным результатам по классам содержаний четко видно, что при содержаниях K₂O до 13 масс. %, определения XRF-способом завышают оценку содержаний в среднем на 8-10



Рис. 2. Гистограмма распределения содержаний K₂O(верх) и распределения K_kr(низ) в породах участка. Fig. 2. Histogram of the distribution of K₂O (top) and K_kr (bottom) contents in the rocks of the site.



Рис. 3. Диаграмма рассеяния точек содержаний K₂O по данным химического анализа HCAM-487 хс и по данным ЧКА-анализатора (верх) и график квантилей по тем же показателям (низ).

Fig. 3. The scattering diagram of K_2O content points according to the chemical analysis of NSAM-487 XC and according to the XRF analyzer (top) and the quantile graph for the same indicators (bottom).

отн. %, в диапазоне от 13 до 15 масс %, наоборот, происходит занижение содержаний оксида калия на 1-3 отн. %, а в классе свыше 15 масс. % вновь происходит занижение содержаний относительно лабораторных на 1-2 отн. %. Точки изменения знака отклонения определения способом XRF от ICP с занижения на завышение содержаний и обратно хорошо коррелируют с границами классов К₂О, выделенными на гистограмме распределения его содержаний по всей выборке проб, которые соответствуют породным разновидностям – до 11.5 масс. % - шонкиниты, с 11.5 до 16.5 масс. % - сиениты и метасоматиты, свыше 16.5 масс. % - «собственно сынныриты».

В целом, несмотря на незначительные, но систематические отклонения результатов определения оксида калия экспресс-способом, результаты могут быть успешно использованы для документации керна и разметки границ рядового опробования, которое уже направляется в аналитическую лабораторию на химический анализ, результаты которого могут быть использованы при подсчете запасов. Методичное использование экспресс-анализатора по размеченным интервалам позволит по итогу оценочных работ накопить обширный статистический материал и при проведении разведочных работ использовать данный способ в качестве основного для оперативного выделения рудных интервалов при документации, что позволяет существенно сэкономить время и средства на проведении аналитических работ, направляя на химический анализ только рудные пробы и незначительное количество околорудных вмещающих пород.

Заключение

В результате выполнения буровых работ первого этапа установлено пологое

залегание тел сынныритов среди вмещающих шонкинитов и сиенитов. Для корректного определения химического состава пород участка разработана (расширена) ICPMS методика определения высоких содержаний оксида калия и алюминия, а также их кислоторастворимых форм. Для оперативного определения химического состава пород при геологической документации керна показана возможность применения портативного XRF-анализатора Vantac с приемлемой точностью.

Реализация запланированных на поисково-оценочной стадии геологоразведочных работ позволит произвести корректную качественную и количественную оценку запасов сынныритов на участке недр Калюмный, разработать эффективную технологию переработки руд в минеральные удобрения и произвести максимально рациональное планирование разведочных работ для вовлечения пород участка в промышленное освоение.

Благодарность

Вся работы выполняются за счет собственных средств ООО «Байкал Недра Гео». Авторы отмечают, что выполнение данных работ – усилия всех сотрудников компании ООО «Байкал Недра Гео». Авторы выражают благодарность предшественникам, всем своим друзьям, коллегам, близким и «TheCure» за вдохновение на написание данной статьи.

Литература

1. Ушаков А.А., Морозов С.И., Жидков А.Я. Результаты поисково-оценочных работ на комплексные калийно-глиноземные руды в пределах сыннырского щелочного массива. Отчет сыннырской партии 1979-86 гг. УДК 553.5\6.044.003.1 (571.54). 160 с. 18\343 с.

Структурные особенности биогенного апатита субфоссильных скелетных остатков (черепов и рогов) северного оленя из Арктической зоны Западной Сибири

Рянская А.Д.¹, Киселева Д.В.¹, Панкрушина Е.А.¹, Косинцев П.А.², Бачура О.П.², Гусев А.В.³ ¹ Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, tosanka 2008 (датай вот

tosenka2008@gmail.com

² Институт экологии растений и животных УрО РАН, Екатеринбург

³ Научный центр изучения Арктики, Салехард

Аннотация. Ископаемые костные и зубные ткани – ценный источник палеонтологической, палеоэкологической и археологической информации. Диагенетические изменения, возникающие практически сразу после смерти и захоронения индивида в среде осадконакопления, могут влиять на корректность извлекаемой из них палеоинформации. В работе на основании исследования структурных характеристик биогенного апатита субфоссильных костей и рогов северного оленя методом рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (параметров и объема элементарной ячейки, степени кристалличности, размеров областей когерентного рассеяния) проведена оценка влияния диагенетических изменений на скелетные ткани. Выявлены тренды фоссилизации в тафономических условиях вечной мерзлоты, а также наименее и наиболее измененные образцы.

Ключевые слова: кости, рога, северный олень, биоапатит, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, кристалличность, фоссилизация, диагенез.

Structural features of biogenic apatite of subfossil reindeer skeletal remains (skulls and antlers) from the Arctic zone of Western Siberia

Ryanskaya A.D.¹, Kiseleva D.V.¹, Pankrushina E.A.¹, Kosintsev P.A.², Bachura O.P.², Gusev A.V.³ ¹ A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, tosenka2008@gmail.com

² Institute of Animal and Plant Ecology, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg ³ Arctic Research Center, Salekhard

Abstract. Fossil bone and dental tissue is a valuable source of paleontological, paleoecological and archaeological information. Diagenetic changes that occur almost immediately after the death and burial of an individual in a sedimentation environment can affect the correctness of the paleoinformation extracted from them. Based on a study of the structural characteristics of biogenic apatite of subfossil reindeer bones and antlers by X-ray phase and X-ray diffraction analysis (unit cell parameters and volume, crystallinity, sizes of coherent scattering regions), the effect of diagenetic changes on skeletal tissues is estimated. The trends of fossilization in the permafrost taphonomic conditions, as well as the least and most altered samples are revealed.

Keywords: bone, antler, reindeer, bioapatite, X-Ray diffraction and structure analysis, crystallinity, fossilization, diagenesis.

Введение

Одним из основных источников палеонтологической, палеобиологической, палеоэкологической и археологической информации являются твердые ткани костей и зубов. Несмотря на видимую хорошую сохранность, большинство из них подвергается ряду диагенетических изменений, возникающих практически сразу после смерти и захоронения индивида в среде осадконакопления. В ряде случаев такие диагенетические изменения могут влиять на корректность и воспроизводимость извлекаемой из них палеоинформации, а могут и способствовать ее сохранению посредством встраивания различных ионов в кристаллическую решетку и/или перекристаллизации апатита (Elorza et al., 1999). Эти процессы контролируются как внешними микробиологическими и физико-химическими условиями окружающей среды захоронения: химическим составом породы и грунтовых вод, окислительно-восстановительными условиями и др., так и внутренними структурными и гистологическими параметрами самой ткани: размером пор и кристаллитов, содержанием органической фазы и неорганических примесей (Tütken, 2003; Trueman et al., 2004).

Многие работы фокусируются на количественной оценке диагенетического изменения скелетных тканей с использованием структурных и микроструктурных исследований (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, инфракрасная и Рамановская спектроскопия) (Lee-Thorp, Sponheimer, 2003; Stathopoulou et al., 2008), которые позволяют получать информацию о кристалличности биогенного апатита, параметрах элементарной ячейки, размерах кристаллитов, анионных и катионных замещениях, примесном составе карбонат-ионов.

Поскольку большинство изменений химического состава происходит на стадии раннего диагенеза в течение 10³-10⁵ лет (Tütken, 2003), для изучения этого процесса подходят археологические образцы скелетных тканей из местонахождений железного и бронзового века, которые характеризуются высокой степенью сохранности коллагена и отсутствием перекристаллизации биогенного апатита. Одним из таких археологических памятников является городище Усть-Полуй, расположенное в зоне «вечной» мерзлоты лесотундры (Салехард, Россия). Фаунистические сборы из Усть-Полуя включают обширные коллекции скелетных остатков (костей, зубов и рогов) северного оленя, которые накапливались в течение 500 лет, длительность их нахождения в вечной мерзлоте составляет от 2300 до 1800 лет (Silaev et al., 2017; Losey et al., 2018).

Цель работы – оценка структурных преобразований биогенного апатита при раннем диагенезе в среде вечной мерзлоты на примере субфоссильных костей и рогов северного оленя из Арктической зоны Западной Сибири (святилище Усть-Полуй, Салехард, Россия).

Материалы и методы

Исследовано 17 образцов (Табл. 1) из местонахождения Усть-Полуй: четыре пары череп-рог от четырех особей (УП1-4), два черепа без рогов (УП5-6) и четыре фрагмента сброшенных рогов от различных особей (УП7-10). Для сравнения были исследованы остатки черепа и рогов современного северного оленя (ПУ1) - остатка добычи хищников с Полярного Урала; причем проанализировано как основание, так и верхушка рога. Перед анализом проводили ручное измельчение проб в яшмовых ступках.

Дифрактограммы получены с использованием рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-7000: трубка с медным анодом (λ =1.5406 Å), диапазон брэгговских углов 2 Θ 3-70°, скорость съемки 1°/мин, напряжение 40 кВ, ток 30 мА. Количественный полнопрофильный рентгенофазовый анализ проведен методом Ритвельда с помощью программы SiroQuant (Sietronics, Австралия) в соответствии с работой (Рянская и др., 2015).

Результаты и обсуждение

Дифрактограммы исследованных образцов характеризуются наличием уширенных плохоразрешенных пиков и значительного фона, свидетельствующих о наличии микронапряжений и аморфной или слабоокристаллизованной фазы, что, в целом, характерно для современной и субфоссильной костной ткани. Фазово-минеральный состав костей и рогов оленей, а также уточненные методом Ритвельда параметры элементарной ячейки биогенного апатита приведены в таблице 1. Образцы состоят, главным образом, из гидроксилапатита (96.3-100 %) с незначительной примесью кварца (0-6.4 %), наличие которого может быть обусловлено попаданием из вмещающих супесчаных отложений. Ткани современного оленя на 100 % представлены гидроксилапатитом.

Анализ параметров элементарной ячейки биоапатита выявил линейную зависимость между параметрами a и c и ее объемом. Почти все ткани рогов по параметру a укладываются в диапазон между (карбонат-)гидроксилапатитом и фторапатитом, с линейным увеличением объема ячейки от фторапатита к гидроксилапатиту. При этом черепа УП6 и УП2 ближе к гидроксилапатиту; рога занимают промежуточное положение. Исключение составляет основание рога современного оленя ПУ1, которое характеризуется минимальными значениями a=9.36 Å и объема ячейки V=518.6 Å³, которые ближе к карбонат-фторапатиту (франколиту).

В упрощенном виде выявленный тренд можно объяснить совокупным воздействием нескольких факторов, таких как вероятный избыток F⁻ в позициях OH⁻-групп с уменьшением параметра а и объема ячейки (характерно для исходно более пористых рогов, более активно промываемых грунтовыми поровыми водами), а также уменьшение и/или перераспределение карбонатных групп A и В типа (замещающих OH и фосфатные группы, соответственно) с уменьшением параметра с и объема ячейки апатита (Stathopoulou et al., 2008; Lee-Thorp, Sponheimer, 2003).

Таблица 1. Минеральный состав, уточненные параметры элементарной ячейки, индекс кристалличности (CI) и размеры кристаллитов биогенного апатита костей и рогов северного оленя.

Table 1. Mineral composition, refined unit cell parameters, crystallinity index (CI) and crystallite dimensions of biogenic apatite from reindeer bones and antlers.

Nº	Шифр пробы	Ткань	Фазовый состав	Параметры элементарной ячейки, Å		V _{cell} , Å ³	CI	Размеры кристаллитов, нм	
				a, b	с	cen		Длина	Ширина
1	УП1 736/4898_cr	Череп	HAp-100%	9.4417	6.8747	530.7	0.62	29.3	7.6
2	УП1 736/4898_cor	Рог	HAp – 99%, Q – 1%	9.4075	6.8575	525.6	0.63	28.9	7.1
3	УП2 736/21957_cr	Череп	HAp – 98.4%, Q – 1.6%	9.4348	6.8801	530.4	0.60	33.0	8.3
4	УП2 736/21957_cor	Рог	HAp – 97.6%, Q – 2.4%	9.4151	6.8672	527.2	0.59	33.4	9.3
5	УП3 736/6524_cr	Череп	HAp - 100%	9.4509	6.8851	532.6	0.62	30.1	11.6
6	УП3 736/6524_cor	Рог	HAp - 100%	9.4263	6.8680	528.5	0.61	32.2	9.2
7	УП4 736/6523_cr	Череп	HAp – 98.2%, Q – 1.8%	9.4071	6.8642	526.1	0.62	31.7	9.1
8	УП4 736/6523_cor	Рог	HAp – 98%, Q – 2%	9.4203	6.8669	527.7	0.60	32.7	7.5
9	УП5 736/4899_cr	Череп	${{ m HAp}-95.4\%,}\ Q-4.6\%$	9.3935	6.8677	524.8	0.67	29.3	9.2
10	УП6 736/21326_cr	Череп	HAp – 93.6%, Q – 6.4%	9.4253	6.8821	529.5	0.38	52.0	12.9
11	УП7 736/31996_cor	Рог	HAp – 96.5%, Q – 3.5%	9.4421	6.8745	530.8	0.56	35.2	9.0
12	УП8 736/3977_cor	Рог	HAp – 97.2%, Q – 2.8%	9.4155	6.8657	527.1	0.56	34.8	10.1
13	УП9 736/6411_cor	Рог	HAp-100%	9.4306	6.8728	529.4	0.61	32.4	7.6
14	УП10 736/6507_cor	Рог	HAp - 100%	9.4204	6.8741	528.3	0.64	29.3	10.4
15	ПУ1 9004/1889_cr	Череп	HAp - 100%	9.4465	6.8926	532.7	0.64	30.4	8.9
16	ПУ1 9004/1889_cor_ ba	Рог осно- вание	HAp-100%	9.3669	6.8252	518.6	0.67	28.3	10.3
17	ПУ1 9004/1889_cortip	Рог вер- хушка	HAp-100%	9.4311	6.8656	528.9	0.82	22.8	11.0

Под кристалличностью понимается степень упорядоченности апатитовой фазы на атомном уровне, следовательно, анализ уширения линий на дифрактограммах может быть использован для простейшей оценки кристалличности в апатите костной ткани. Следуя (Elorza et al., 1999), мы рассчитали индексы кристалличности (CI, crystallinity index) как полную ширину на уровне половинной амплитуды (FWHM, full width at half maximum) рефлекса апатита 002, выраженной в градусах 20. Полученные значения CI (табл. 1) несколько больше, чем типичные для современных: различными исследователями указываются диапазоны 0.39-0.48 (Elorza et al., 1999) и 0.32-0.39, а также 0.41-0.54 для свежей костной ткани млекопитающих (Sillen, 1989). Тем не менее, значения индекса кристалличности апатита субфоссильных образцов значительно больше, чем в костной ткани пермской парарептилии (0.266-0.250, Ryanskaya et al., 2019), в кости юрского сейсмозавра (0.15, Chipera & Bish, 1991) и в мезозойских костных остатках (0.2-0.3, Elorza et al., 1999), что не противоречит современным представлениям об увеличении кристалличности (уменьшении индекса кристалличности) при фоссилизации.

Основываясь на гексагональной структуре апатита, нами были рассчитаны средние размеры области когерентного рассеяния (кристаллитов): длина с использованием рефлекса апатита 002 и ширина с использованием рефлекса 310 (Dumont et al., 2011; Ryanskaya et al., 2019) по формуле Шеррера:

$t = K\lambda/(FWHM \cdot \cos\theta)$

где t – размер кристаллита, нм; K – постоянная Шеррера, K = 2 для рефлекса 002 и K = 1 для рефлекса 310 (Dumont et al., 2011); λ – длина волны используемого излучения, Å (1.5406 Å для Cu Kα); FWHM - полная ширина на уровне половинной амплитуды измеренного рефлекса, радианы; θ – половина угла дифракции для измеренного рефлекса, градусы.

Рассчитанные размеры кристаллитов (нм) приведены в таблице 1. Они составляют 28.9-52.0 (среднее 33.2) нм в длину и 7.1-12.9 (среднее 9.2) нм в ширину для субфоссильных образцов и 22.8-30.4 (среднее 27.2) нм в длину и 8.9-11.0 (среднее 10.1) нм в ширину для современных тканей. Это в целом соответствует средней длине кристаллитов современных костей млекопитающих около 40 нм (Trueman et al., 2004), а также субфоссильных образцов костной ткани бизона и лошади 10×15 нм (Dumont et al., 2011), и кости современного лося 20.6×8.3 нм (Chipera & Bish, 1991).

В целом, полученные размеры областей когерентного рассеяния (кристаллитов) апатита скелетных субфоссильных и современных тканей, а также индексов кристалличности не противоречат литературным данным. Однако, образец черепа УП6 выбивается из общей картины: он имеет самый низкий индекс кристалличности CI=0.38, и, соответственно, самое высокое значение размеров кристаллитов 52 нм в направлении (002), что может свидетельствовать о большей степени его диагенетических преобразований по сравнению с остальными. Авторами (Reiche et al., 2002) отмечается факт увеличения длин кристаллитов (до более чем 100 нм) апатита субфоссильных костей млекопитающих, захороненных в особых геохимических обстановках, например, на затапливаемых территориях; при этом процесс диагенетического изменения размеров кристаллитов может иметь два объяснения: вымывание мелких кристаллитов либо растворение и переосаждение мелких кристаллитов, приводящее к общему увеличению среднего размера. Следует отметить также, что образец УП6 имеет в своем составе наибольшее количество примесного кварца, что может косвенно свидетельствовать о большей пористости костной ткани.

Таким образом, для отличающихся по структурным параметрам черепов УП2, УП4, УП5 и УП6 можно предположить наибольшее влияние диагенетических изменений в результате отличных от основной массы условий фоссилизации, вероятно способствовавших потере органического вещества и/или карбонатных группировок биоапатита в большей мере, чем для остальных костей и рогов. Для всех рогов также характерны диагенетические изменения различной степени; при этом УП7, УП9 и верхушка рога ПУ1 наименее изменены. Следовательно, они будут сохранять скорее параметры среды захоронения, чем прижизненные характеристики организма.

Выводы

Субфоссильные костные ткани (черепа) и рога северного оленя из Усть-Полуя характеризуются наличием микронапряжений и аморфной или слабоокристаллизованной минеральной фазы гидроскилапатита, в целом присущих современной костной ткани. Тем не менее, в них обнаружены раннедиагенетические изменения различной степени (изменение индекса кристалличности, параметров и объема элементарной ячейки, уменьшение и перераспределение карбонатных замещений, из-

менение размеров кристаллитов). Наименее измененные образцы (современная ткань черепа оленя с Полярного Урала, УП1 и УП3) могут быть использованы для извлечения палеосигнала, а в остальных, наиболее измененных, образцах он может частично или полностью перекрываться характеристиками среды захоронения в супесчаных отложениях на территории Усть-Полуя.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» и поддержана грантом РФФИ №18-35-00462.

Литература

- 1. Рянская А.Д., Щапова Ю.В., Гуляева Т.Я., Галахова О.Л., Петрищева В.Г., Горбунова Н.П., Татаринова Л.А. Полнопрофильный рентгенодифракционный анализ фазово-минерального состава пород-коллекторов нефти и газа с использованием программы SiroQuant (на примере искусственных смесей) // ЕЖЕГОДНИК-2014. Тр. ИГГ УрО РАН. 2015. № 162. С. 267–275.
- 2. Chipera S.J. and Bish D.L. Applications of X-ray diffraction crystallite size/strain analysis to Seismosaurus dinosaur bone // Advances in X-ray Analysis. 1990. V. 34. P. 473–482.
- Elorza J., Astibia H., Murelaga X., Pereda-Suberbiola X. Francolite as a diagenetic mineral in dinosaur and other Upper Cretaceous reptile bones (Lano, Iberian Peninsula): microstructural, petrological and geochemical features // Cretaceous Research. 1999. V.20. P. 169–187. DOI: 10.1006/cres.1999.0144.
- Lee-Thorp J., Sponheimer M. Three case studies used to reassess the reliability of fossil bone and enamel isotope signals for paleodietary studies // Journal of Anthropological Archaeology. 2003. V. 22. P. 208–216. DOI: 10.1006/jasc.1998.0293.
- Losey R.J., Fleming L.S., Nomokonova T., Gusev A.V., Fedorova N.V., Garvie-Lok S., Bachura O.P., Kosintsev P.A., Sablin M.V. Human and Dog consumption of Fish on the Lower Ob River of Siberia: evidence for a major Freshwater Reservoir Effect at the Ust'-Polui site // Radiocarbon. 2018. V. 60. No. 1. P. 239–260. DOI: 10.1017/RDC.2017.77.
- 6. Reiche I., Vignaud C., Menu M. The crystallinity of ancient bone and dentine: new insights by transmission electron microscopy // Archaeometry. 2002. V. 44 (3). P. 447–459. DOI: 10.1111/1475-4754.00077.
- Ryanskaya A.D., Kiseleva D.V., Shilovsky O.P. & Shagalov E.S. XRD study of the Permian fossil bone tissue // Powder Diffraction. 2019. V. 34(S1). S14-S17. DOI: 10.1017/S0885715619000174.
- Silaev V.I., Parshukova M.N., Slepchenko S.M., Smoleva I.V., Kiseleva D.V., Shanina S.N., Tropnikov E.A., Khazov A.F. Ust-Poluyskoye site-sanctuary: the experience of mineralogical and geochemical studies of human bone remains. Syktyvkar. 2017. 68 p.
- 9. Sillen A. Diagenesis of the inorganic phase of compact bone. In: The chemistry of prehistoric human bone (ed. Price T. D.). Cambridge University Press, Cambridge: 1989. P. 211–229.
- Stathopoulou E.T., Psycharis V., Chryssikos G.D., Gionis V., Theodorou G. Bone diagenesis: New data from infrared spectroscopy and X-ray diffraction // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2008. V. 266. P. 168–174. DOI:10.1016/j.palaeo.2008.03.022.
- 11. Trueman C.N.G., Behrensmeyer A.K., Tuross N., Weiner S. Mineralogical and compositional changes in bones exposed on soil surfaces in Amboseli National Park, Kenya: diagenetic mechanisms and the role of sediment pore fluids // Journal of Archaeological Science. 2004. V. 31. P. 721–739. DOI:10.1016/j.jas.2003.11.003.
- 12. Tütken T. Die Bedeutung der Knochenfrühdiagenese für die Erhaltungsfähigkeit in vivo erworbener Elementund Isotopenzusammensetzungen in fossilen Knochen. Universität Tübingen. 2003. 343 p. Online dissertation: http://tobias-lib.unituebingen. de/volltexte/2003/962/>.

Вариолитовые лавы базальтов Мауранипурского зеленокаменного пояса Бунделкханского кратона Индийского щита

Светов С.А.¹, Сингх В.К.², Чаженгина С.Ю.¹, Рыбникова З.П.¹, Гоголев М.А.¹, Мишра С.³

¹ Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, ssvetov@krc.karelia.ru ² Геологический факультет Бунделкхандского университета, Джанси, Индия, vinodksingh@bujhansi.ac.in

³ Геологический факультет университета Хемвати Нандан Бахугана Гарваль, Индия, smpsgeo@gmail.com

Аннотация. В результате изучения мезоархейской базальтовой ассоциации зеленокаменного пояса Мауранипур (Бунделкханский кратон, Индийский щит) установлено существование в разрезе вариолитовых лав (подушечных и массивных), в которых ярко проявлен процесс силикатной несмесимости (сосуществования двух расплавов базальтового и андезидацитового состава). Несмесимость маркируется наличием вариолей (глобул) контрастного химического состава по отношению к основному матриксу и процессами коалесценции с образованием линзовидных скоплений ликвата в ядрах подушечных лав и кровле массивных потоков. Вероятно, их образование связано с процессами «низкотемпературной» метастабильной ликвации, проходящей в режиме «in situ» в пределах лавовых потоков, покровов или отдельных подушек после их излияния.

Ключевые слова: Архей, Банделькханский кратон, зеленокаменный пояс, базальты, вариолитовые лавы.

Variolithic lavas of basalts of the Mauranipur greenstone belt of the Bundelkhand craton, Indian Shield

Svetov S.A.¹, Singh V.K.², Chazhengina S.Y.¹, Rybnikova Z.P.¹, Gogolev M.A.¹, Mishra S.³ ¹ Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, Russia, ssvetov@krc.karelia.ru ² Department of Geology, Bundelkhand University, Jhansi, India, vinodksingh@bujhansi.ac.in ³ Department of Geology, Hemvati Nandan Bahuguna Garhwal University, Srinagar-Garhwal, India, smpsgeo@gmail.com

Abstract. The pillow and massive variolitic lavas with the signs of silicate immiscibility were documented firstly for the Mesoarchean basalt series from Mauranipur greenstone belt. The silicate immiscibility is indicated by occurrence of the varioles (globules) with the differing chemical composition compared to matrix along with the coalescence processes marked by the formation of lense clusters in the cores of the pillow lavas and top of the lava flows. The formation of the variolated structure might be caused by the «low-temperature» metastable liquation occurring «in situ» within the lava flows, lava beds and lava pillows after eruption.

Key words: Archean, Bundelkhand craton, greenstone complex, basalts, variolithic lavas.

Introduction

Variolitic (globular) lavas are widely distributed in the basalt and andesite-basalt associations from the Archean to Phanerozoic. Usually its genesis is considered to be connected with various processes including 1) liquation differentiation, supposedly the differentiation of initially homogeneous silicate melt into several immiscible phases, which can either be crystallized simultaneously or separated due to the gravitational fractionation (Greig, 1927; Gelinas, 1974; Veksler et al., 2007); 2) crystallization of spherulites during melt overcooling (Zavaritskii, Sobolev, 1961).

Up to now, a lot of field geological observations of liquid silicate immiscibility were obtained for various rocks (Fergusson, 1972; Gelinas et al., 1976; Hanski, 1993; Fovler et al., 2002; Krassivskaya et al., 2010), however the most abundant manifestation of it is the variolite formation in the basalt lavas. From the 1970s, the numerous studies have revealed the variolotic lavas from the Archean basalt komatiites of the Barberton greenstone complex (South Africa) (Fergusson et al., 1976), holeiitic lavas from the Rouyn-Noranda area of the Abitibi greenstone belt (Canada) (Gelinas et al., 1976), basalt lava lakes of the Kilauea and Makapuhi volcanoes (Hawaii islands), iron-rich basalts in Greenland (Anderson, Gottfried, 1971) and others.



Fig. 1. (a) Scheme of the cratonic blocks of the Indian Shield; (b) map showing the tectonic division of the Bundelkhand Craton (Slabunov & Singh 2019).

Рис. 1. (а) Схема кратонов Индийского щита; (b) схема тектонического районирования Бунделкхандского кратона (Slabunov & Singh 2019).

Field trips made in 2017-2018 in order to study the Mesoarchean mafic sequences of the Bundelkhand Craton (Indian Shield) revealed a few types of variolitic lavas from Mauranipur greenstone belt that had never been reported earlier.

Geological setting

The Indian Shield consists of few segments of the Archean cratons, including the Dharwar, Bastar, Singhbhum, Avali, and Bundelkhand craton (Fig. 1, a) represented by, represented by distinguishing rock sequences characterized by different geological genesis. The study was carried out within the central terrain of the Bundelkhand Craton (Babina-Mauranipur-Mahoba area) composed of granite-greenstone complex represented by the Paleo-Neoarchean tonalite–trondhjemite–granodiorite (TTG), Paleoarchean oceanic rocks, Mezo-Neoarchean greenstone rocks, and Neoarchean granodiorite-granite suits (Singh et al., 2019 a; Singh et al., 2019 b).

The sections of Mezoarchean (2.8 Ga) greenstone rocks were mostly wwell-preserved in the Babina and Mauranipur Belts (Fig. 1 b), formed by the mafic lavas, felsic volcanics, and metasedimentary rocks (BIF). The mafic sequence is cut by the Neoarchean felsic dykes dated at 2557 ± 33 Ma (Slabunov, Singh, 2018).

The detailed geological survey in the Mauranipur greenstone belt revealed the relict of the sequence of Mezoarchean mafic assemblages with the thickness of 600 m (Baragaon locality), and, additionally, small (up to 100 m²) xenoliths of pillow lavas preserved in the Neoarchean granitoids (Madha locality, streambed of the River Sukhnai Nadi). The bottom section of mafic assemblage is represented by pillow lava flows (or lava beds) with the thickness varying from 10-15 to 70 m. The lavas contain closely packed strike elongated pillows with the long axis length from 30 cm to 2 m. The pillows are characterized by zoned structure marked by the coarsely grained central part and fine grained chilg rims (up to 3 cm). Spaces between pillows are filled with tuff material with clastic and chemogenic siliceous mixtures. Some pillows indicated the direction of the top of the lava flow.

Variolitic lava texture

It is noteworthy that the indication of some strata with the signs of liquid immiscibility among the pillow lava flows is of great importance. на In this case, the pillow lavas have a variolitic structure in the pillow cores (Fig. 2, a) presented by either separate rounded varioles, i.e., globules from 1-2 mm to 5 cm

in size with differing color and composition compared with the host rock or lenses produced by the variole coalescence (Fig. 2 b, c). The effect of liquid immiscibility on crystallization is evidenced by the fractional zoning of pillows (Fig. 2b) with the following distinguished zones: (1) chilg zone with the thickness < 2 cm; (2) boundary massive fine grained zone with the thickness 1-6 cm; (3) light zone in the pillow core produced by the coalescence of globules; (4) zone of separate globules and matrix; (5) zone with relict matrix in the pillow core.

It should be mentioned that pillow lava assemblages are interbedded with strata of volcanogenic sedimentary rocks of low thickness. The top and middle parts of the section along with the pillow lavas the massive, amygdaloidal and variolitic lavas are abundant. The thickness of these flows reaches 15-20 m. In variolitic lavas, the concentration of varioles increases from the bottom to the top. In top and central parts of the flow, there are variole producing lense clusters alternating with matrix, in which separate varioles can be observed. This alternation of liquation strata with varying thickness is marked by the change of dark



Fig. 2. Photographs of field occurrence of pillow lavas from basalts in the Mauranipur greenstone belt. a – overview and packing of pillows; b – liquation zoning in pillows (numbers are noted in the text); c – the formation of the pillow cores due to the coalescence of separate globules.

Рис. 2. Фотографии обнажений подушечных лав базальтов зеленокаменного пояса Мауранипур. а – общий вид подушек и характер их упаковки; b – пример ликвационной зональности в подушках (цифры описаны в тексте); с – формирование ядер в подушках за счет слияния отдельных глобул. green grey color to the light green grey color of the rocks observed in the deposits. The lavas are traced along the strike direction for 150-200 m. In the bottom of the section, the mafic rocks are cutted by diorite dykes and quartz veins. Intrusive bodies are presented by the ultramafic rocks. The studied rock sequence experienced tectonical deformations and was metamorphosed in amphibolite facies. The primary minerals were substituted by secondary mineral assemblage including hornblende, magnetite, epidote, albite, and quartz, but the initial rock texture was preserved.

Chemical composition

According to the chemical composition, the mafic assemblage is classified as calc-alkaline basalt– andesite. Malvia et al. (2006) assumed that this complex could be attributed to oceanic komatiitic, according to the authors to island-arc tholeiitic (IAT) complexes.

The analysis of variolate morphology and chemical composition of globules and matrix was provided with a VEGA II LSH (Tescan) scanning electron microscope accompanied by a INCA Energy 350 energy dispersive detector in the Analytical Centre of the Institute of Geology, Karelian Research Centre, RAS. Since the chemical composition of variolate was determined by the microprobe analysis, the FeO content was evaluated as total.

The concentration of major elements in the globule-matrix system were analyzed using the detailed square scanning (Fig. 3). SiO₂ content in globules varies from 53.5 to 65.8 wt. %, Al₂O₃ from 13.6 to 18.5 wt. %, FeO $*_{tot}$ from 5.7 to 8.4 wt. %, MgO from 4.9 to 7.5 wt. %, CaO from 5.8 to 10.1 wt. %, Na₂O from 3.3 to 6.8 wt. %, and K₂O from 0.7 to 3.9 wt. %. Variole composition corresponds to the sub-alkaline andesite rocks with (Na₂O+Ka₂O) content ca. 3-10 wt. %.

In the binary diagrams (Fig. 3), the whole-rock, variole and matrix compositions follow the common trends of fractionation with R2>0.94 for stable components (FeO*, Al_2O_3). It might be the evidence of initial crystallization of single primary basalt melt with its further differentiation of into two phases, i.e.,



Fig. 3. Binary variation diagrams of SiO_2 , $FeO^*_{(total)}$, Al_2O_3 , Na_2O versus MgO content in whole-rock, matrix and varioles from variolitic lavas of the Mauranipur greenstone belt.

Рис. 3. Бинарные диаграммы SiO₂, FeO*_(total), Al₂O₃, Na₂O – MgO для ликвационных образований (вариолей, матрикса, пород в целом) зеленокаменного пояса Мауранипур.

felsic phase composed globules and lenses and mafic phase composed matrix. Concomitantly, the deviations of SiO_2 and alkali, particular Na_2O , contents from the fractionation trends are observed (Fig. 3). The data reflect the redistribution of these components due to their mobility in the metamorphic processes.

Conclusions

The variolitic lavas (pillow and massive) with the signs of silicate immiscibility were documented firstly for the Mesoarchean basalt series from the Mauranipur greenstone belt. The silicate immiscibility is indicated by occurrence of the varioles (globules) with the differing chemical composition compared to matrix along with the coalescence processes marked by the formation of lenses clusters in the cores of the pillow lavas and top of the lava flows. The formation of the variolated structure might be caused by the low-temperature metastable liquation occurring in situ within the lava flows, lava beds and lava pillows after eruption. The differentiation trend moves toward the formation of more felsic and alkaline rich silicate phases, whereas the residual matrix is enriched with FeO (up to 18 wt.%) and MgO (up to 14 wt.%). It is the fluid phase that might provide the trigger mechanism for the liquation processes.

Acknowledgement

This research was partially supported by RFBR N 17-55-45005 through the Collaboration Program between Karelian Research Centre, RAS, Petrozavodsk, Russia and Bundelkhand University, India. The financial support for the research was from the Federal budget for the implementation of the state order.

Reference

- 1. Anderson A.T, Gottfried D. Contrasting behaviour of P, Ti and Nb in a differentiated high-alumina olivinetholeiite and a calc-alkaline andesite suite // Geol Soc Am Bull. 1971 82. P. 1929–1942. Doi.org/10.1130/0016-7606(1971)82[1929:CBOPTA]2.0.CO;2.
- 2. Fergusson J. Silicate immiscibility in the ancient basalts of the Barberton Mountain Land, Traansvaal // Nat. Phys. Sci. 1972. 235. P. 86–89.
- Fowler A.D., Berger B., Shore M. Supercooled rocks: development and significance of varioles, spherolites, dendrites and spinifex in archaean volcanic rocks, Abitibi greenstone belt. Canada // Precambrian Res. 2002. 115. P. 311–328.
- 4. Gelinas L. Textural and chemical evidence of liquid immiscibility in variolitic lavas // Abstr. Am. Geophys. Union. 1974. 55. P. 486.
- Gelinas L., Brooks C., Trzcienski W. E. Archean variolites quenched immiscible liquids // Can. J. Earth Sci. 1976. 13. P. 210–230.
- 6. Greig J. W. Immiscibility in silicate melts // Am. J. Sci. 1927. 73. P. 133–154.
- 7. Hanski E. J. Globular Ferropicritic Rocks at Pechenga, Kola Peninsula (Russia): Liquid Immiscibility Versus Alternation // Lithos. 1993. 29. P. 197–216.
- Krassivskaya I.S., Sharkov E.V., Bortnikov N.S., Chistyakov A.V., Trubkin N.V., Golovanova T.I. Variolitic lavas in the axial rift of the mid-atlantic ridge and their origin (Sierra Leone area, 6°18'N) // Petrology. 2010. 18 (3). P. 263–277.
- 9. Malviya V.P., Arima M., Pati J.K., Kaneko Y. Petrology and geochemistry of metamorphosed basaltic pillow lava and basaltic komatiite in the Mauranipur area: subduction related volcanism in the archean Bundelkhand craton, Central India // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2006. 101(4). P. 199–217. DOI: 10.2465/jmps.101.199.
- Singh P.K., Verma S.K., Moreno J.A., Singh V.K., Malviya P.K., Oliveira E.P., Mishra S., Arima M. Geochemistry and Sm-Nd isotope systematics of metabasalts from the Babina and Mauranipur greenstone belts, Bundelkhand craton: Implications for tectonic setting and Paleoarchean mantle evolution // Lithos. 2019 a. 330–331. P. 90–107. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.02.010.
- 11. Singh P.K., Verma S.K., Singh V.K., Moreno J.A., Oliveira E.P., Mehta P. Geochemistry and petrogenesis of sanukitoids and high-K anatectic granites from the Bundelkhand craton: Implications for the late-Archean crustal evolution // Journal of Asian Earth Sciences. 2019 b. 174. P. 263–282. https://doi.org/10.1016/j. jseaes.2018.12.013.
- 12. Slabunov A.I., Singh V.K. Meso–Neoarchaean crustal evolution of the Bundelkhand Craton, Indian Shield: new data from greenstone belts // International Geology Review. 2019. 61. P. 1409–1428. Doi.org/10.1080/0 0206814.2018.1512906.
- 13. Veksler I., Dorfman A., Borisov A., Wirth R., Dingwell D. Liquid immiscibility and the evolution of basaltic magma // J. Petrol. 2007. 48. P. 2187–2210.
- 14. Zavaritskii A. N., Sobolev V. S. Physicochemical principles of petrography of igneous rocks. Gosgeoltekhizdat, Moscow. 1961. 400 p. [in Russian].
- 15. Slabunov A.I., Singh V.K. The new tectonic division of the Bundelkhan craton, Indian shield // Abstract of Fersman Scientific Conference. Apatity. 2019. 16. P. 521–524. https://doi.org/10.31241/FNS.2019.16.106\$.

Электронная микроскопия жильного кварца месторождения Фенькина-Лампи (Карелия)

Светова Е.Н., Бубнова Т.П.

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, ensvetova@igkrc.ru

Аннотация. Представлены результаты электронно-микроскопического исследования молочно-белого жильного кварца месторождения Фенькина-Лампи. Проанализирована исходная кварцевая крупка и кварцевые концентраты различной степени очистки. Операции обогащения кварцевой крупки фракции –0.63+0.1 мм включали электромагнитную сепарацию, сверхвысокочастотную и ультразвуковую обработку, кислотное выщелачивание в HCl (10 % p-p, 100 °C, 1 час) и HF_{конц} (100 °C, 1 час). Выявлены основные особенности удаления микроминеральных и газово-жидких включений в технологическом процессе.

Ключевые слова: жильный кварц, обогащение, электронная микроскопия, Фенькина-Лампи.

Electron microscopy of vein quartz of the Fenkina-Lampi deposit (Karelia)

Svetova E.N., Bubnova T.P.

Institute of Geology, Karelian Research Centre, RAS, Petrozavodsk, ensvetova@igkrc.ru

Abstract. The results of electron microscopy studies of milky white vein quartz of the Fenkina-Lampi deposit are presented. The initial quartz grains (-0.63+0.1 mm) and quartz concentrates of various treatment degree are analyzed. The processing included electromagnetic separation, microwave and ultrasonic treatment, HCl and HF leaching. The main features of the removal of mineral and fluid inclusions in the process are revealed.

Key words: vein quartz, processing technology, electron microscopy, Fenkina-Lampi.

Важным критерием при качественно-технологической оценке кварцевого сырья является содержание элементов-примесей, входящих в кварц в виде микроминеральных и газово-жидких включений (ГЖВ), а также локализующихся в его кристаллической структуре. Для получения высококачественных кварцевых концентратов технология обогащения предусматривает стандартные методы удаления минеральных примесей и газово-жидких включений, с которыми связана основная часть элементов-примесей: магнитную сепарацию, флотацию, термическую и кислотную обработку кварцевой крупки. Разрабатываются и применяются нестандартные подходы: воздействие сверхвысокочастотных (СВЧ) электромагнитных колебаний, плазмоочистка (Насыров, 2009; Скамницкая и др., 2013; Гришин и др., 2013). Химические анализы подтверждают эффективное снижение содержания примесей после таких операций, однако полного их удаления не происходит. В кварце остаются структурные примеси, удаление которых пока недостижимо, а также часть неструктурных примесей, связанных с твердыми и жидкими микрочастицами. Количество остающихся включений в кварце варьирует в зависимости от их состава, формы нахождения, от особенностей строения самого кварца.

С целью контроля чистоты кварцевой крупки и выявления особенностей удаления минеральных и ГЖВ при разных операциях очистки нами проведено сравнительное электронномикроскопическое изучение исходной и обогащенной крупки жильного кварца месторождения Фенькина-Лампи. Как показывают ранее выполненные минералого-технологические исследования, среди твердых минеральных включений для данного кварца наиболее характерны хлорит и кальцит, в меньшем количестве присутствуют слюды, полевой шпат, оксиды и гидроксиды железа, единичные микровключения рутила, апатита, циркона. Минеральные примеси приурочены в основном к трещинам и границам кварцевых зерен, что благоприятно для их удаления при технологической обработке. Серьезной проблемой при обогащении слабопрозрачного кварца является присутствие в нем большого количества ГЖВ, влияющих на чистоту кварцевых концентратов (Скамницкая, Данилевская, 2009; Скамницкая и др., 2019). С учетом данной особенности в операции очистки



Рис. 1. Электроно-микроскопические изображения зерен исходной кварцевой крупки. а – типичное кварцевое зерно; **b** – **поверхность скола с осажденной кварцевой крошкой (1) и порами от вскрыв**шихся ГЖВ (2); **с** – включения магнетита по микротрещинам в кварце.

Fig. 1. Electron microscopy images of untreated quartz grains.

a - typical quartz grain; b - grain surface with precipitated quartz chips (1) and pores from released fluid inclusion (2); <math>c - iron oxide (1) inclusions.

включена СВЧ обработка кварцевой крупки. Суть СВЧ воздействия состоит в эффекте декрепитации (вскрытии ГЖВ), возникающем при нагревании жидкости, входящей в состав ГЖВ. В результате резкого возрастания давления происходит разрыв и растрескивание окружающего зерна с выходом содержащейся жидкости.

Технологические эксперименты выполнены на лабораторном оборудовании отдела минерального сырья ИГ КарНЦ РАН под руководством Л. С. Скамницкой. Обогащение кварцевой крупки фракции –0.63+0.1 мм проводилось в следующей очередности: 1. Электромагнитная сепарация с последующим скрабированием. 2. СВЧ обработка (900 Вт, 2.45 ГГц, 10 мин). 3. Ультразвуковая дезинтеграция в водной среде (ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т, 22 Гц, 3 мин). 4. Выщелачивание в HCl (10 % p-p, 100 °C, 1 час). 5. Выщелачивание в HF_{конц} (100 °C, 1 час). После каждой операции производилась промывка крупки в дистиллированной воде.

Анализ напыленной углеродом кварцевой крупки разной степени очистки выполнен на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH (Tescan), оснащенном энергодисперсионным анализатором INCA Energy 350 в Аналитическом центре ИГ КарНЦ РАН. При разных увеличениях исследована крупка исходного кварца; концентрат, полученный в результате электромагнитной сепарации и СВЧ-обработки; концентраты, полученные после кислотного выщелачивания в HCl и HF.

Согласно результатам исследования, крупка исходного крупнозернистого молочно-белого кварца представлена относительно изометричными зернами с гладкими гранями или с типичными для кварца раковистыми сколами (рис. 1 а). На поверхности зерен наблюдается осажденная кварцевая пыль, образовавшейся в процессе дробления кварца. Местами зерна несут следы от вскрывшихся вдоль сколов газово-жидких включений (рис. 1 b). Среди минеральных примесей часто наблюдается железооксидные фазы, локализованные по микротрещинкам (рис. 1 с) или образующие пленки на поверхности зерен. Реже отмечаются включения плагиоклаза, галита и кальцита.

Результатом электромагнитной сепарации и скрабирования кварцевой крупки в водной среде стало удаление техногенных магнитных частиц и осажденной пылевидной фракции кварца, связанных с процессом дробления.

СВЧ-обработка кварцевой крупки приводит к расколу некоторой части зерен, в основном наиболее крупных. Очагами разрушений, по-видимому, являются исходные поверхностные микротрещины, границы блоков, линейные дислокации и другие концентраторы напряжений. В результате такого воздействия в общей массе зерен образуется большое количество тонкопластинчатых кварцевых частиц (рис. 2), которые концентрируются в процессе обработки на поверхности воды в виде пленки. На сколах частиц наблюдается большое количество вскрытых вакуолей газово-жидких включений (рис. 2 b). Вместе с тем, отмечаются твердофазные включения размером 5-15 мкм, отвечающие по составу кальциту, ангидриту, плагиоклазу (рис. 2 с). Вероятно, данные микроминеральные включения были вскрыты вследствие раскалывания кварцевых зерен и частично осаждены на их поверхности. Для удаления с поверхности кварца осажденных микровключений далее выполнена ультразвуковая дезинтеграция кварцевой крупки в дистиллированной воде.

Обработанная соляной кислотой кварцевая крупка представлена преимущественно нетронутыми травлением зернами с гладкой или тонковолокнистой поверхностью сколов (рис. 3 а). Небольшая часть зерен характеризуется локальными участками поверхности со следами активного растворения (рис. 3 b, c). В единичных случаях отмечаются железооксидные микровключения (рис. 3 b).

Воздействие плавиковой кислоты на кварцевую крупку приводит к формированию огромного количества борозд травления, образующих часто сетку дефект-каналов на поверхности зерен (рис. 3 d). Местами, в результате активного растворения наблюдаются тончайшие кварцевые иголки размером менее 1 мкм (рис. 3 e). Растворение кварца сопровождается высвобождением микроминеральных включений, локализованных в близповерхностных участках зерен. В ряде случаев отмечаются оставшиеся после травления включения оксидов железа, хлоридов натрия и калия (рис. 3 e). Можно предположить, что такие включения были скрыты за тончайшими кварцевыми стенками, препятствовавшими их высвобождению при контакте с кислотой, а попав в вакуум при напылении электропроводящим слоем, прорвали их. Выделения хлоридов натрия и калия могли также образоваться в результате высыхания солевых растворов из вскрывшихся ГЖВ.

Таким образом, электронно-микроскопические исследования позволяют качественно контролировать чистоту кварцевой крупки в процессе технологических операций и выявлять поверхностные особенности зерен кварца, обусловленные глубоким обогащением. Энергетическое воздействие полем СВЧ приводит к декрепитации большого количества ГЖВ, о чем свидетельствуют множественные следы от вскрытых ГЖВ в виде пор характерного размера и морфологии. Кислотное травление сопровождается активным растворением близповерхностной части кварцевых зерен и высвобождением микроминеральных включений из этих областей. Очевидно, что растворение кварца происходит вдоль залеченных трещин, содержащих эти включения, около микротрещин и других напряженных участков. Однако полного удаления твердофазных примесей не происходит. Количественная оценка эффективности удаления элементов примесей и газово-жидких включений в кварцевых концентратах будет выполнена в предстоящей работе.



200мкт

40мкт

10мкт

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения зерен СВЧ-обработанной кварцевой крупки. а – тонкопластинчатая частица кварца; **b** – **деталь поверхности скола со следами от вскрывшихся** ГЖВ; **с** – **ми**кронеоднородное включение кальцита (Cal).

Fig. 2. Electron microscopy images of quartz grains treated by microwave. a – thin-platy quartz grain, b – pores of released fluid inclusions; c – microinhomogeneous calcite (Cal) inclusion.



Рис. 3. Электроно-микроскопические изображения зерен обработанной кислотами кварцевой крупки (верхний ряд – после обработки HCl, нижний – после HF): а – нетронутое травлением зерно кварца; b – растворенная область поверхности зерна с примесным железооксидным включением (1); с – форма растворения кварца; d – сеть дефект-каналов на зерне кварца; е – форма растворения кварца; f – минеральные включения оксида железа и галита.

Fig. 3. Electron microscopic images of acid-treated quartz grains (upper line – after leaching in HCl, lower line – after leaching in HF): a – quartz grain untouched by acid leaching; b – dissolved part of grain surface with iron oxide inclusion (1); c – detailed image of quartz dissolution; d – quartz grain with defect channels network; e – form of quartz dissolution; f – inclusions of iron oxide (1) and halite (2).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геологии КарНЦ РАН.

Литература

- Гришин Ю.М., Козлов Н.П., Кулагин А.Ю. Экспериментальное исследование финишного этапа обогащения кварца в плазменных потоках // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. Вып. 10. URL: http://engjournal.ru/ catalog/ machin/ plasma/1027.html.
- 2. Насыров Р.Ш. СВЧ-декрепитация газожидкостных включений в кварцевых зернах // Обогащение руд. 2009. № 2. С. 26–27.
- 3. Скамницкая Л.С., Данилевская Л.А. Выбор методов обогащения кварца на основе закономерностей распределения и форм нахождения в нем примесей (на примере участков Меломайс и Фенькина-Лампи) // Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов. Сборник научных статей по материалам российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: КарНЦ РАН. 2009. С. 83–94.
- 4. Скамницкая Л.С., Данилевская Л.А., Раков Л.Т., Дубинчук В.Т. Способ обогащения природного кварцевого сырья. Патент №2483024 РФ. 2013. Бюл. №15. 9 с.
- 5. Скамницкая Л.С., Светова Е.Н., Шанина С.Н. Влияние газово-жидких включений на качество жильного кварца // Обогащение руд. 2019. №2. С. 20–26. DOI: 10.17580/or.2019.02.04.

Механизм дегидратации мурманита, $Na_4Ti_4(Si_2O_7)_2O_4 \cdot 4H_2O_7$

Сидельникова О.Ф.¹, Пахомовский Я.А.^{1,2}, Паникоровский Т.Л.³, Базай А.В.^{1,2}, Бочаров В.Н., Яковенчук В.Н.^{1,2}, Михайлова Ю.А.¹, Кривовичев С.В.²

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru, pakhom@geoksc. apatity.ru, ylya_korchak@mail.ru

² Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, s.krivovichev@ksc.ru

³ Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ PAH, Anamumы, taras.panikorovskii@ksc.ru

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Ресурсный центр «Геомодель», Санкт-Петербург, bocharov@molsp.phys.spbu.ru

Аннотация. Описан характер фазового необратимого (при нормальных условиях) перехода из мурманита Na₄Ti₄(Si₂O₇)₂O₄ · 4H₂O в фазу Na₄Ti₄(Si₂O₇)₂O₄ при 150 °C. Структура исходного была уточнена в пространственной группе *P-1* с *R*-фактором 0.077 для 1660 независимых рефлексов a = 5.3822(6), b = 7.0538(8), c = 11.6477(15) Å, $\alpha = 86.385(9)^\circ$, $\beta = 81.967(10)^\circ$, $\gamma = 89.970(9)^\circ$, V = 436.98(9) Å³. Структура дегидратированной фазы уточнена в пространственной группе *P-1* с *R*-фактором 0.096 для 1643 независимых рефлексов a = 5.3089(9), b = 7.0373(13), c = 9.822(4) Å, $\alpha = 81.74(2)^\circ$, $\beta = 80.60(2)^\circ$, $\gamma = 89.862(14)^\circ$ V = 358.18(17) Å³. Выход структурной воды вызывает изменение координации титана в *H*-слое с октаэдрической на пятивершинную. Изменение в КР-спектрах мурманита подтверждают наличие фазового перехода при температуре около 125 °C.

Ключевые слова: мурманит, титаносиликат, кристаллическая структура, фазовый переход.

Mechanism of murmanite dehydration, Na, Ti, (Si, O, O, · 2H, O

Sidelnikova O.F.¹, Pakhomovsky Ya.A.^{1,2}, Panikorovskii T.L.³, Bazai A.V.^{1,2}, Bocharov V.N.⁴, Yakovenchuk V.N.^{1,2}, Mikhailova Yu.A.¹, Krivovichev S.V.²

¹ Geological Institute FRC KSC RAS, Apatity, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru

² Laboratory of geo-insired technologies and environmental safety of Arctic region FRC KSC RAS, Apatity, taras.panikorovskii@ksc.ru

³ Nanomaterials Research Center FRC KSC RAS, Apatity, taras.panikorovskii@ksc.ru

⁴ St. Petersburg State University, Resource Center "Geomodel", St. Petersburg, bocharov@molsp.phys.spbu.ru

Abstract. The character of the phase of irreversible (under normal conditions) transition from murmanite $Na_2Ti_2(Si_2O_7)O_2 \cdot 2H_2O$ to the $Na_2Ti_2(Si_2O_7)O_2$ phase at 150 °C is described. The initial structure was refined in the P-1 space group with R₁ factor of 0.077 for 1660 independent reflections a = 5.3822(6), b = 7.0538(8), c = 11.6477(15) Å, $\alpha = 86.385(9)^\circ$, $\beta = 81.967(10)^\circ$, $\gamma = 89.970(9)^\circ$, V = 436.98(9) Å³. The structure of the dehydrated phase was refined in the P-1 space group with R₁ factor of 0.096 for 1643 independent reflections a = 5.3089(9), b = 7.0373(13), c = 9.822(4) Å, $\alpha = 81.74(2)^\circ$, $\beta = 80.60(2)^\circ$, $\gamma = 89.862(14)^\circ$ V = 358.18(17) Å³. The yield of structural water causes a change in the coordination of titanium in the H-layer from the octahedral to the five-vertex. The changes in the Raman spectra of murmanite confirms the phase transition at the temperature of ca. 125 °C.

Keywords: murmanite, titanosilicate, crystal structure, phase transition.

Введение

Мурманит широко распространен в Ловозерском массиве как в пегматитовых телах, так и в породах (Герасимовский 1936). Впервые он был найден Вильгельмом Рамзаем в 1890 году и записан как минерал №3. В отчетах экспедиции А.Е. Ферсмана в 1923 году этот минерал был упомянут как «виолофиллит», а после детального описания Н.Н. Гутковой ему было дано название по местности – мурманит (Гуткова 1930). Отмечено, что при нагревании мурманита наблюдаются три эндотермических пика при 165, 315 и 730 °С, первый из которых соответствует выходу молекулярной воды из структуры минерала (Власов и др. 1956). Исследования типоморфных свойств породообразующих минералов могут быть ключом для понимания геологической эволюции Ловозерского массива. Изученный образец мурманита (шайба B-5а) был обнаружен в одном из содалитомикроклиновых прожилков в рассланцованных луявритах горы Куамдеспакх Ловозерского массива. Мурманит здесь образует прямоугольные кристаллы (до 10 см в длину), расположенные как в зальбандах прожилков, так и во вмещающих луявритах. В ассоциации с мурманитом, кроме содалита и микроклина присутствуют сферолиты длиннопризматических кристаллов эгирина и крупные (до 1 см в поперечнике) кристаллы эвдиалита.

Эксперимент

Химический состав (табл. 1) был изучен на волнодисперсионном электроннозондовом микроанализаторе Cameca MS-46 (ГИ КНЦ РАН; напряжение и сила тока 20 кВ и 20-30 нА, диаметр зонда 20 мкм).

Спектр комбинационного рассеяния (КР) был получен с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 (ресурсный центр «Геомодель» СПбГУ) с поверхности кристалла Ti-Nb упорядоченного ферсманита (при комнатной температуре и длине волны 514 нм).

Рентгеноструктурый анализ проводился на дифрактометре Agilent Technologies Xcalibur EOS (ресурсный центр «РДМИ» СПбГУ), оснащенного плоским ССD детектором, при комнатной температуре с использованием монохроматического Мо $K\alpha$ излучения ($\lambda = 0.71069$ Å). Параметры элементарной ячейки уточнялись методом наименьших квадратов. Поправка на поглощение определена эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибрования SCALE ABSPACK, в программном комплексе CrysalysPro (Agilent Technologies, 2014). Уточнение структуры проводилось с помощью программы SHELX (Sheldrick, 2015).

Результаты

Химически (мас.	й состав, %)	Коэффициент в формуле (на 4 атома Si+Al)			
Оксид		Элемент			
SiO ₂	32.95	Si	1.94		
TiO ₂	32.50	Ti	1.44		
Al ₂ O ₃	0.06	Al	0.01		
FeO	1.64	Fe ²⁺	0.08		
MnO	1.94	Mn ²⁺	0.10		
CaO	3.33	Ca	0.21		
Na ₂ O	13.14	Na	1.50		
K ₂ O	0.11	K	0.01		
Ta ₂ O ₅	0.21	Та	0.00		
MgO	0.50	Mg	0.04		
SrO	0.49	Sr	0.02		
Nb ₂ O ₅	4.06	Nb	0.11		
P ₂ O ₅	1.09	Р	0.05		
Total	92.02				

Таблица 1. Химический состав изученного мурманита. Table 1. Chemical composition of the studied murmanite.

Исходя из данных химического состава, эмпирическая формула минерала (Si+Al+P = 2) может быть записана как $(Na_{1.50}Ca_{0.21}Sr_{0.02}K_{0.01})_{\Sigma 1.74}(Ti_{1.44}Nb_{0.11}Mn_{0.10}Fe^{2+}_{0.08}Mg_{0.04})_{\Sigma 1.77}[(Si_{1.94}P_{0.05}Al_{0.01})_{\Sigma 2}O_7]OH_{1.24}O_{0.76} \cdot 2H_2O.$ Спектр комбинационного рассеяния изученного мурманита (рис. 1) в области колебаний Si-O

и Si-O-Si связей при увеличении температуры остается практически неизменным, лишь незначительно меняется положение и интенсивность полос в области симметричных и ассиметричных колебаний Si-O связей.

Наиболее сильные изменения в КР-спектре мурманита наблюдались в области колебаний О–Н связей (рис. 2). Так при температуре 25 °С в спектре присутствует широкая интенсивная полоса при



Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния образца мурманита B-5a в диапазоне температур 25-175°C. Fig. 1. Raman spectrum of B-5a murmanite sample in the temperature range of 25-175°C.

3465 см⁻¹, отвечающая колебаниям О–Н связи в молекуле H₂O, а также менее интенсивная полоса при 3572 см⁻¹, соответствующая аналогичным колебаниям в OH-группе. Первая полоса практически полностью исчезает при температуре 125 °C, вторая в интервале 150-175 °C. Исчезновение полос соответствуют выходу молекулярной воды и (возможно) удалению протонов в OH-группах.

Структура минерала впервые была решена А.Д. Халиловым с соавторами (1965) в пространственной группе *P*1. *a* = 5.50, *b* = 7.00, *c* = 11.94 Å, α = 96°00', β = 100°26', γ = 88°55', формула минерала была определена как Na₂Mn[Ti₂(OH)₄(Si₂O₇)₂] (H₂O)₄. В более поздней работе этого автора об-



Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния образца мурманита **В-5а в регионе колебаний О-Н связи, диапа**зон температур 25-150°С.

Fig. 2. Raman spectrum of B-5a murmanite sample in the region of O-H vibration bonds, the temperature range is 25-150 °C.



Рис. 3. Кристаллическая структура мурманита и его дегидратированной модификации. Fig. 3. The crystal structure of murmanite and its dehydrated modification.

щая формула минерала была уточнена как $Na_4Ti_4(Si_2O_7)_2O_4(H_2O)_4$, в которой отмечена переоценённая роль марганца ранее (Халилов 1989). Позднее структура мурманита повторно уточнена Ф. Камара с соавторами (Сатага et al. 2008) в пространственной группе *P*-1 и подтверждена формула минерала, предложенная в работе Халилова (1989).

Уточнение структуры мурманита при комнатной температуре (рис. 2)показало соответствие структурной модели, предложенной Ф. Камарой с соавторами. Уточнение проводилось в пространственной группе *P-1* с *R*-фактором 0.077 для 1660 независимых рефлексов a = 5.3822(6), b = 7.0538(8), c = 11.6477(15) Å, $\alpha = 86.385(9)^\circ$, $\beta = 81.967(10)^\circ$, $\gamma = 89.970(9)^\circ$, V = 436.98(9) Å³. Формулу по данным структурного уточнения можно записать как Na₄(Ti_{3.60}Nb_{0.40})_{E4}(Si₂O₇)₂O₄ · 4H₂O.

Структура дегидратированной фазы уточнена в пространственной группе *P-1* с *R*-фактором 0.096 для 1643 независимых рефлексов a = 5.3089(9), b = 7.0373(13), c = 9.822(4) Å, $\alpha = 81.74(2)^{\circ}$, $\beta = 80.60(2)^{\circ}$, $\gamma = 89.862(14)^{\circ}$ V = 358.18(17) Å³. Выход структурной воды вызывает изменение координации титана в *H*-слое с октаэдрической на пятивершинную. Сочленение *HOH*-пакетов происходит одновременно с миграцией катионов натрия в межпакетное пространство без потери кристалличности материала.

Исследования проводились в рамках научной темы ФИЦ КНЦ РАН 0226-2019-0011 (исследование химического состава и спектроскопических характеристик) и при финансовой поддержке РФФИ 18-29-12039 (рентгеноструктурные исследования).

Литература

- 1. Гуткова Н.Н. Новый титаносиликат мурманит из Ловозерских тундр // Докл. АН СССР. Сер. А. 1930. С. 731–736.
- 2. Герасимовский В.И. Мурманит Ловозерских тундр // Редкие металлы. 1936. № 4. С. 37–39.
- 3. Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозерский щелочной массив. ИМГРЭ АН СССР. М. Изд-во: АН СССР. 1959. 618 с.
- 4. Халилов А.Д. Уточнение кристаллической структуры мурманита и новые данные о его кристаллохимических особенностях // Минер. журн. 1989. № 11, 5. С. 19–27.
- Cámara F, Sokolova E, Hawthorne F C, Abdu Y (2008) From structure topology to chemical composition. IX. Titanium silicates: revision of the crystal chemistry of lomonosovite and murmanite, Group-IV minerals, Mineralogical Magazine. V. 72. P. 1207–1228.
- 6. Agilent Technologies (2014) CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, UK.
- 7. Sheldrick, G.M. (2015). SHELXT Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Cryst. A 71. P. 3–8.

Щелочные породы пойкилитовой структуры: «предпегматиты» Ловозерского массива

Сидельникова О.Ф., Михайлова Ю.А., Пахомовский Я.А.

Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, olga.sidelnikova97@gmail.com; mikhailova@geoksc.apatity.ru; pakhom@geoksc.apatity.ru

Аннотация. В статье приведены краткие геологическая и петрографическая характеристики пород «комплекса пойкилитовых сиенитов» Ловозерского массива, а также сопоставление химических составов этих пород с другими щелочными породами массива. На основании этих данных сделано предположение, что пойкилитовые породы образовались в результате кристаллизации солевого расплава-раствора, обособившегося от силикатного расплава в результате несмесимости.

Ключевые слова: Ловозерский щелочной массив, пойкилитовая структура, пегматиты.

Poikilitic alkaline rocks of the Lovozero massif: rocks preceding pegmatites

Sidelnikova O.F., Mikhailova J.A., Pakhomovsky Y.A.

GI KSC RAS, Apatity, olga.sidelnikova97@gmail.com; mikhailova@geoksc.apatity.ru; pakhom@geoksc.apatity.ru

Abstract. The article is about geological and petrography characteristic of the rocks of the "complex of poikilitic syenites" of the Lovozero massif, as well as a comparison of the chemical compositions of these rocks with other alkaline rocks of the massif. It is assumed that poikilitic rocks were formed as a result of crystallization of a hydrosaline melt, which was separated from a silicate melt as a result of immiscibility.

Key words: Lovozero alkaline massif, poikilitic texture, pegmatites.

Введение

Ловозерский щелочной массив – расслоенный лакколит возрастом 360-370 млн. лет (Kramm, Kogarko, 1994), расположенный среди архейских гнейсов в юго-западной части Балтийского щита. Верхняя часть массива, мощностью до 800 метров, не обладает выраженным расслоением, обогащена минералами группы эвдиалита и выделена в отдельный комплекс – эвдиалитовых луявритов. Нижележащая совокупность слоев называется дифференцированным комплексом. Элементарной единицей расслоенности (ритмом) является последовательность щелочных пород (снизу вверх): уртит-фойяит-луяврит (Буссен, Сахаров, 1972). Контакт между подстилающим луявритом и вышележащим уртитом резкий. Ловозерский массив широко известен в основном благодаря чрезвычайно широкому минеральному разнообразию, сосредоточенному преимущественно в многочисленных пегматито-гидротермальных жилах. Часть таких жил имеет относительно простой набор минералов, отражающий химический состав материнских пород, но наиболее интересная и разнообразная редкометалльная минерализация обнаружена в пегматитах, связанных с породами «комплекса пойкилитовых сиенитов» (Семёнов, 1972). Это обособленные тела щелочных пород пойкилитовой структуры, вопрос об относительном времени формирования которых в ходе становления массива остается не решенным (Буссен, Сахаров, 1967, 1972; Власов и др., 1959). В этой статье мы, опираясь на геологическую, петрографическую и петрохимическую характеристики пород «комплекса пойкилитовых сиенитов», предлагаем гипотезу их формирования.

Геологическая характеристика

Породы «комплекса пойкилитовых сиенитов» образуют округлые или линзовидные тела разного размера (от 10 см до 200 м в поперечнике) в толще эвдиалитового и дифференцированного комплексов. Границы с вмещающими породами резкие, трахитоидность последних или обтекает тела пойкилитовых пород или вблизи этих тел приобретает хаотичный характер. Иногда можно встретить апофизы вмещающих нефелиновых сиенитов внутри тел пойкилитовых пород. На границе между пойкилитовыми породами и вмещающими нефелиновыми сиенитами расположена контактная зона: прерывистая кайма эгиринитов (мощностью до 10 см), а со стороны пойкилитовых пород – зона крупнозернистого строения (мощностью до 20 см), сложенная микроклином и эгирином.

Петрография

Породообразующими минералами пород «комплекса пойкилитовых сиенитов» являются содалит, нефелин, канкринит, микроклин-пертит и эгирин. Комплекс объединяет разнообразные породы, отличающиеся как по модальному составу, так и текстуре: пятнами, полосами распределены темноцветные минералы, меняется соотношение породообразующих фельдшпатоидов – содалита, нефелина, канкринита, варьирует количество пойкилокристаллов микроклин-пертита вплоть до полного их отсутствия. Все три фельдшпатоида не встречаются вместе, характерны ассоциации или нефелин+содалит или нефелин+канкринит, вторая встречается реже. При уменьшении количества пойкилитового микроклин-пертита преобладающим фельдшпатоидом становится нефелин, а порода приобретает неравномернозернистую структуру, обусловленную широкими вариациями размеров зерен нефелина.

Согласно классификации IUGS (Le Maitre, 2002) пойкилитовые и неравномернозернистые породы, ввиду их переменчивого модального состава, относятся как к фоидолитам, так и к нефелиновым сиенитам (фойяитам): A = 0.70 %, F = 14-67 %, M' = 5-55 %. Фельдшпатоиды образуют идиоморфные, реже неправильной формы зерна, размером до 8 мм. Они интенсивно натролитизированы, вплоть до формирования полных натролитовых псевдоморфоз. Интерстиции фельдшпатоидов заполнены звездчатыми сростками мелких (0.05×0.1 мм в среднем) игольчатых кристаллов эгирина. Изменение содержания эгирина обуславливает постепенный переход от уртитов к ийолитам. Микроклин-пертит обычно образует очень крупные (до 10 см в длину) пойкилокристаллы с включениями фельдшпатоидов и редких мелких кристаллов эгирина. Набор акцессорных минералов зависит от характера фельдшпатоидов: вместе с содалитом встречены лопарит, минералы группы эвдиалита, магнезиоарфведсонит, лампрофиллит, пирит, сфалерит, леллингит и молибденит. В канкринитовых породах присутствуют фторапатит, ильменит, титанит, магнетит, флюорит, циркон, феррифторкатофорит, пирротин, сфалерит, кобальтпентландит (рис. 1).



Рис. 1. Пойкилитовый фойяит. Фото шлифов ЛВ-352/13 (а) и ЛВ-352/7 (б) в проходящем свете. Аb – альбит, Aeg – эгирин, Mc – микроклин, Ntr – натролит, Nph – нефелин, Sdl – содалит.

Fig. 1. Foyaite with poikilitic texture. Photos of thin section JB-352/13 (a) and JB-352/7 (b) in transmitted light. Ab – albite, Aeg – aegirine, Mc – microcline, Ntr – natrolite, Nph – nepheline, Sdl – sodalite.

Петрохимия

Химический состав пойкилитовых и неравномернозернистых пород отражен на рисунках 2 и 3 в сравнении со щелочными породами других комплексов массива. По содержанию суммы щелочей (14.2-21.5 вес. %) пойкилитовые породы близки к уртитам дифференцированого и эвдиалитового комплексов (рис. 2), в неравномернозернистых значение этой суммы в среднем ниже, но и оно является повышенным (до 19.5 вес. %) относительно прочих пород массива, кроме уртитов. Сумма щелочей в изученных породах повышена исключительно за счет натрия, концентрация калия в них фактически самая низкая (рис. 3). Пойкилитовые породы близки к уртитам и по низкой концентрации кремнезема, в то время как неравномернозернистые разновидности содержат его в количестве промежуточном между уртитами и прочими породами массива.



Рис. 2. Составы пород Ловозерского массива в координатах $SiO_2 - Na_2O+K_2O$. Fig. 2. Na₂O+K₂O vs SiO₂ scatterplot for alkaline rocks of the Lovozero massif.

Содержание Al_2O_3 в пойкилитовых и неравномернозернистых породах колеблется в узком интервале от 17.5 до 23 вес. %, что также сопоставимо с уртитами эвдиалитового комплекса и с фойяитами дифференцированного комплекса. Вмещающие малиньиты и породы контактных зон характеризуются более низкими содержаниями $Al_2O_3 -$ от 10.5 до 22 вес. % и по данному показателю соотносятся с малиньитами эвдиалитового и дифференцированного комплексов. По содержанию Fe_2O_3 пойкилитовые породы коррелируют с малиньитами эвдиалитового и дифференцированного комплексов, но пределы содержаний у последних заметно шире: содержание данного компонента составляет 2-8 вес. %. В неравномернозернистых породах содержание Fe_2O_3 достигает 10.5 вес. %. Заметно ниже концентрация FeO: от 1.5 до 2.5 вес. % в пойкилитовых породах и от 0.9 до 2.5 вес. % – в неравномернозернистых. Пойкилитовые породы характеризуются самым низким содержанием MnO – от 0.14 до 0.25 вес. %, а в неравномернозернистых породах содержание этого компонента достигает 0.72 вес. %. Такие низкие значения установлены только в уртитах дифференцированного комплекса. По концентрации MgO, P_2O_5 и CaO отличий пойкилитовых и неравномернозернистых пород от прочих пород массива нет. Пойкилитовые и неравномернозернистые породы среди прочих пород массива характеризуются наиболее высокими содержаниями Cl, оно достигает 3.52 вес. %.

Обсуждение результатов

Главными отличиями изученных пойкилитовых и неравномернозернистых фойяитов и ийолит-уртитов от близких по составу фойяитов и фоидолитов дифференцированного и эвдиалитового комплексов является наличие гигантских пойкилитовых кристаллов микроклин-пертита и



Рис. 3. Вариации химического состава щелочных пород Ловозерского массива. Условные обозначения приведены на рис. 2.

Fig. 3. Chemical composition of alkaline rocks of the Lovozero massif. See the legend in Fig. 2.

наличие породообразующих содалита и, что реже, канкринита. Соответственно, главная особенность химизма этих пород – значительное обогащение Na и Cl. Установлено (Mikhailova et al., 2019), что лейкократовые породы в составе дифференцированного и эвдиалитового комплексов (уртиты и фойяиты) образовались в ходе фракционной кристаллизации нефелин-сиенитового расплава и являются более поздними по отношению к меланократовым разновидностям. Судя по обилию летучих компонентов, пойкилитовые и неравномернозернистые фойяиты и ийолит-уртиты также, вероятно, кристаллизовались из остаточного расплава-раствора в завершении магматического процесса. Повышенная концентрация натрия и хлора в этом расплаве-растворе могли стать причиной проявления несмесимости (Veksler, 2004) и остаточный NaCl-H₂O флюид обособился, сформировав своеобразные «пузыри». Обособление такого остаточного расплава произошло до полной консолидации окружающих пород и поэтому трахитоидность последних часто обтекает тела пойкилитовых и неравномернозернистых пород. Расплав-раствор, обособившийся в результате возникновения несмесимости, кристаллизовался самостоятельно. Содалит, образовавшийся первым, сконцентрировал в своем составе хлор и натрий и далее последовала уже собственно пегматито-гидротермальная стадия – образование гигантских кристаллов микроклина, сегрегаций эгирина. На этой стадии сформировались и редкометальные пегматиты, пространственно связанные с телами пойкилитовых пород. Экспериментальные исследования (Veksler et al., 2012) показывают, при возникновении несмесимости между силикатными и солевыми расплавами (хлоридными, фторидными, фосфатными и сульфатными) следует ожидать высоких концентраций редких металлов и других рудообразующих элементов именно в солевых расплавах. Такая «экстракция» солевым расплавом редких элементов, вероятно, и объясняет минеральное разнообразие пегматитов, связанных с «комплексом пойкилитовых сиенитов».

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0051.

Литература

- 1. Буссен И.В., Сахаров А.С. Геология Ловозерских тундр. Л. Изд-во: Наука. 1967. 125 с.
- 2. Буссен И.В., Сахаров А.С. Петрология Ловозерского щелочного массива. Л.: Наука. 1972. 296 с.
- Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозерский щелочной массив. М. Изд-во: АН СССР. 1959. 624 с.
- 4. Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М. Изд-во: Наука. 1972. 308 с.
- 5. Kramm U., Kogarko L.N. Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero agpaitic centres, Kola Alkaline province, Russia. Lithos. 1994. V. 32. P. 225–242. Doi: 10.1016/0024-4937(94)90041-8.
- 6. Le Maitre R.W. (Ed.) Igneous Rocks. A Classification and Glossary of Terms; Cambridge University Press: Cambridge, UK. 2002. 236 p.
- Mikhailova J.A., Ivanyuk G.Y., Kalashnikov A.O., Pakhomovsky Y.A., Bazai A.V., Yakovenchuk V.N. Petrogenesis of the Eudialyte Complex of the Lovozero Alkaline Massif (Kola Peninsula, Russia) // Minerals. 2019. T. 9. №. 10. C. 581. Doi: 10.3390/min9100581.
- 8. Veksler I.V. et al. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2012. T. 79. C. 20–40. Doi: 10.1016/j.gca.2011.11.035.
- 9. Veksler I.V. Liquid immiscibility and its role at the magmatic–hydrothermal transition: a summary of experimental studies // Chemical Geology. 2004. T. 210. №. 1-4. C. 7–31. Doi: 10.1016/j.chemgeo.2004.06.002.

К минералогии эксплозивных брекчий массива Салланлатва, Кольский регион

Сидоров М.Ю., Фомина Е.Н., Козлов Е.Н.

Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, sidorov@geoksc.apatity.ru; fomina_e.n@mail.ru; kozlov_e.n@mail.ru

Аннотация. Эксплозивные карбонатитовые брекчии массива Салланлатва характеризуются разнообразным минеральным составом обломков, вкрапленников и цемента, что свидетельствует об их позднем происхождении. Преимущественно карбонатный состав цемента брекчии указывает на повышенную активность карботермального флюида на поздних этапах образования массива. Поздние гидротермальные процессы проявились в образовании прожилков и каверн с Sr-Ti-REE минерализацией.

Ключевые слова: массив Салланлатва, карбонатиты, эксплозивные брекчии.

On the mineralogical characteristics of explosive breccias of the Sallanlatva massif, Kola region

Sidorov M.Yu., Fomina E.N., Kozlov E.N.

Geological Institute of KSC RAS, sidorov@geoksc.apatity.ru; fomina_e.n@mail.ru; kozlov_e.n@mail.ru

Abstract. The explosive carbonatite breccias of the Sallanlatva massif are characterized by varying mineralogical composition of rock fragments, phenocrysts, and matrix, which indicates the late formation of breccias. The predominance of carbonate composition of breccias matrix suggests a high activity of the carbothermal fluid at late formation stages of the massif. Late hydrothermal processes yielded veins and caverns with Sr, Ti, and REE minerals.

Key words: Sallanlatva massif, carbonatites, explosive breccias.

Введение

Карбонатиты, входящие в состав многих щелочно-ультраосновных комплексов, являются уникальными геологическими объектами магматического происхождения. Карбонатитовые массивы характеризуются общей для большинства из них последовательностью образования от ранних кальциокарбонатитов через магнезиокарбонатиты к поздним феррокарбонатитам (Kapustin, 1980; Mitchell, 2005). Помимо карбонатов Са, Мд и Fe для карбонатитовых массивов характерна весьма разнообразная и подчас уникальная минерализация. Присутствие промышленных скоплений минералов Fe, P, а также высокозарядных (HFSE - Nb, Zr, Ti) и редкоземельных (REE) элементов делает карбонатитовые массивы важнейшим источником множества полезных ископаемых. Связанные с карбонатитовыми комплексами критически важные для современной промышленности месторождения HFSE и REE занимают лидирующие позиции как по запасам и ресурсам, так и по объемам добычи (Chakhmouradian, 2006; Mitchell, 2015; Richardson and Birkett, 1995; Simandl and Paradis, 2018). Значительная часть этих месторождений связана с поздними гидротермальными или карботермальными процессами, поэтому изучение поздних этапов образования и преобразования карбонитов является актуальным как в прикладном, так и в фундаментальном аспектах. Ценную информацию о протекании поздних процессов может дать исследование разнообразных брекчированных пород с карбонатитовым и силикокарбонатитовым цементом, часто формирующихся на завершающихся этапах становления карбонатитовых комплексов. Позднемагматические и постмагматические (в том числе эксплозивные процессы), приведшие к образованию карбонатитовых и силикокарбонатитовых брекчий, а также их положение в общей последовательности карбонатитогенеза ещё далеки от полного понимания и привлекают пристальный интерес (LeBas, 1977, 2008; Капустин, 1983; Kresten, 1988; Swinden and Hall, 2012)two main types of fenites occur: predominantly potassic fenites associated with ijolite intrusions, and predominantly sodic fenites associated with the intrusions of pyroxene sövites. The fenitization is described quantitatively by mass-transfer equations referring to the average wall-rock composition (AWR.

Геология массива Салланлатва

Массив Салланлатва, расположенный в южной части Кольского региона, является одним из щелочно-ультраосновных комплексов девонской Кольской щелочной провинции (Zaitsev et al., 2014). Он является многофазной интрузией центрального типа, внешняя зона которой сложена мельтейгитами, внутренняя – ийолитами, а центральная –карбонатитами, которые являются наиболее молодыми образованиями массива (Серба, 1962; Кухаренко и др., 1965; Sitnikova et al., 2000). По своему составу Салланлатва отличается от других массивов Кольского региона наличием крупных тел, сложенных доломитовыми, анкеритовыми, брейнеритовыми, магнезитовыми и сидеритовыми карбонатитами (Zaitsev et al., 2004). Для карбонатитов Салланлатвы установлено присутствие промышленных концентраций Nb (луешит, пирохлор) и REE (анкилит, монацит) (Афанасьев, 2011). Другой особенностью массива являются значительные скопления барита в поздних доломитовых, магнезит-доломитовых, анкеритовых и сидеритовых карбонатитах (Афанасьев, 2011).

Геология, петрография и минералогия карбонатитовых эксплозивных брекчий

Эксплозивные карбонатитовые брекчии в массиве Салланлатва обнаружены только в пяти скважинах, пробуренных в 1980-х гг. во время геологоразведочных работ (Афанасьев, 2011).



Рис. 1. а и b – полированные образцы эксплозивных брекчий массива Салланлатва; а – с глубины 229.5 м; b – с глубины 186.0 м. с – глиммеритовые обломки в сидерит-Fe-доломитовом цементе. d – сидеритовые обломки в хлорит-Fe-доломитовом цементе. Для рис. с и d ширина поля составляет 2.5 см. Fe-доломит – железистый доломит.

Fig. 1. a and b – polished samples of explosive breccias of the Sallanlatva massif; a – the sample from the depth of 229.5 m; b – sample from the depth of 186.0 m. c – glimmerite fragments in the siderite-Fe-dolomite matrix. d – siderite fragments in the chlorite-Fe-dolomite matrix. The field width for Figures c and d is 2.5 cm. Fe-dolomite – ferrous dolomite.

На дневной поверхности они не найдены, и морфология их тел не установлена. В нашем исследовании мы приводим данные по эксплозивным карбонатитовым брекчиям, выявленных в керне одной из этих скважин. Наклонная скважина вскрыла два крутозалегающих тела эксплозивных брекчий. По направлению от центра массива к его краю первое тело вскрыто в интервале 175.0-191.8 м (истинная мощность 9.3 м), а второе – в интервале 228.0-258.0 м (истинная мощность 11.2 м). Выше- и нижележащими по положению в скважине породами для брекчий являются сидерит-анкеритовые карбонатиты, а в интервале между брекчиями залегают флогопит-кальцитовые карбонатиты с луешитом и обломками ийолитов.

Эксплозивные брекчии представляют собой гибридные породы с брекчиевой текстурой (рис. 1 а и b) и гипидиоморфнозернистой, флюидальной или порфировидной структурой цемента. Форма обломков угловатая, иногда угловато-округленная. В изученных нами образцах обломки представлены глиммеритами (рис. 1, с) и сидеритовыми карбонатитами (рис. 1, d). В эксплозивных брекчиях из других скважин среди обломков встречаются пироксениты, ийолиты, кальцитовые и анкеритовые карбонатиты, а также флогопит-франколитовые породы (Афанасьев, 2011). Также в цементе присутствуют вкрапленники магнетита, пирита и барита. Выделяются два типа цемента, главные минералы которых представлены железистым доломитом, сидеритом, баритом, хлоритом (шамозитом), стронцианитом, гематитом. Вариации содержания этих минералов на отдельных участках породы определяют тип цемента. Цемент первого типа представляет собой мелкосреднезернистую массу, сложенную преимущественно железистым доломитом, в котором присутствуют многочисленные вкрапленники Mg-сидерита, а также ксеноморфные образования барита и стронцианита. Цемент второго типа – мелкозернистая порода, состоящая из агрегата железистого доломита и хлорита. В цементах обоих типов присутствуют многочисленные каверны. Часть каверн заполнена поздним стронцианитом, анкилитом-(Се), рабдофаном-(Се), а также оксидами Ті и гидроксидами Fe. Минеральный состав эксплозивных карбонатитовых брекчий характеризуется большим разнообразием (ниже по тексту приведены формулы лишь тех фаз, чьи кристаллохимические формулы не полностью отвечают «идеальным» формулам соответствующих минералов).

Сульфиды представлены в основном вкрапленниками кубических кристаллов пирита [Fe_{0.9-1.0}Co_{0.0-0.1}S₂], который иногда встречается в виде цементирующей массы для кристаллов железистого доломита и сидерита. В меньшей степени распространены пирротин [Fe_{0.8}S], галенит [Pb_{1.00}Fe_{0.0-0.1}S], халькопирит, сфалерит[Zn_{0.8-0.9}Fe_{0.1-0.2}S], гессит [Ag₂Te] и Pb-Bi-S фаза, главным образом встречающиеся в виде мелких включений в кристаллах пирита.

Оксиды представлены вкрапленниками кристаллов магнетита $[Fe^{2+}_{1.01.2}Fe^{3+}_{1.52.00}Si_{0.00.2}Ti_{0.0-0.1}O_4]$, а также небольшими кристаллами пирохлора. В кристаллах пирохлора часто наблюдается зональность: сильно трещиноватая центральная зона $[(Ca_{0.3}Ce_{0.1}Ba_{0.1}Na_{0.1}U_{0.1})_{0.7}(Nb_{1.5-1.65}Fe^{3+}_{0.2}Ti_{0.1}Ta_{0.1})_{1.9-2.0}O_6(OH)]$ и внешняя часть с хорошо проявленной осциляторной зональностью $[(Ca_{0.9}Na_{0.5-1.0}Ce_{0.1})_{1.5-2.0}(Nb_{1.6-1.9}Si_{0.00.2}Ti_{0.0-0.2})_{1.9-2.0}O_6(F_{0.8-1.0}OH_{0.0-0.2})_{1.0}]$. Гематит образует очень мелкую рассеянную вкрапленность в небольших участках цемента из железистого доломита. Ильменит $[Fe_{0.9-1.0}Ti_{0.8-1.0}Nb_{0.0-0.2}O_3]$ и оксиды титана, часто со значительным содержанием Nb выполняют поздние тонкие прожилки в брекчии.

Карбонаты слагают основной объём брекчий и представлены как в обломках, так и в цементе брекчии. Железистый доломит $[Ca_{0.5}Mg_{0.3-0.4}Fe_{0.2}CO_3]$ является основным минералом цемента брекчий. «Чистый»доломит $[Ca_{0.5}Mg_{0.5}(CO_3)]$ образует редкие ксеноморфные зёрна в цементе из железистого доломита. Кальцит $[Ca_{0.9-1.0}Mg_{0.0-0.1}Fe_{0.0-0.1}(CO_3)]$ также представлен отдельными кристаллами в цементе из железистого доломита. Сидерит $[Fe_{0.7-0.9}Mg_{0.1-0.2}Mn_{0.0-0.1}(CO_3)]$ встречается в виде обломков и вкрапленников в цементе, а также является составной частью цемента, образуя срастания с железистым доломитом. Витерит $[Ba_{0.91.0}Sr_{0.0-0.1}(CO_3)]$ встречен в виде отдельных зёрен в барите. Анкилит-(Ce) $[(Ce_{0.5-0.6}La_{0.3-0.4}Nd_{0.1}Pr_{0.1})_{0.9-1.0}Sr_{1.0-1.1}(CO_3)_2(OH)(H_2O)]$ выполняет мелкие прожилки и каверны в цементе брекчий. Стронцианит обычно образует ксеноморфные зёрна в цементе в ассоциации с баритом, встречается в виде прожилков и, вместе с анкилитом-(Ce) и поздним баритом, выполняет каверны. Бредлеит $[(Na_{2.2-2.6})(Mg_{0.3-0.4}Fe_{0.4}Mn_{0.1})_{0.9}(P_{1.1}O_4)(CO_3)]$, безводный карбонат Na и Mg со значительной примесью Fe и с дополнительным анионом (PO_4), встречен в виде неболь-

ших включений в пирите. Ранее бределеит был найден в массиве Салланлатва как дочерний минерал во флюидных включениях и в виде твердофазных включений в луешите и магнетите в кальцитовых карбонатитах (Zaitsev et al., 2004).

Из *сульфатов* в эксплозивной брекчии выявлен лишь барит. Он распространен как в обломках глиммеритов, где он цементирует кристаллы биотита, так и в цементе. В цементе барит встречается в виде крупных вкрапленников и прожилков, а иногда он цементирует раздробленные вкрапленники сидерита и пирита.

Силикаты представлены биотитом $[(K_{0.9}Na_{0.0-0.1})_{0.9-1.0}(Fe^{2+}_{0.8-1.8}Mg_{1.2-2.1}Ti_{0.2})_{3.0-3.1}(Si_{2.8-2.9}Al_{1.1})_{3.9}O_{10}(OH)_{2}]$, который слагает глиммеритовые обломки и тонкозернистыми агрегатами минералов группы хлорита переменного состава, которые вместе с железистым доломитом образуют цемент второго типа.

Выводы

Разнообразие минерального состава эксплозивных карбонатитовых брекчий массива Салланлатва свидетельствует о вовлечении в процесс их образования ранее сформированных пород (глиммеритов, пироксенитов, ийолитов, кальцитовых, доломитовых и сидеритовых карбонатитов). Это также подтверждается присутствием в цементе брекчий таких «сквозных» для массива Салланлатва минералов, как магнетит, пирохлор и барит. Преимущественно железисто-доломитовый и сидеритжелезисто-доломитовый состав цемента брекчий указывает на то, что карботермальный флюид на завершающих этапах образования массива оставался ещё в достаточных количествах и находился в таких термодинамических условиях, которые привели к его взрывному внедрению в ранее образованные породы. Более поздним были гидротермальные процессы образования прожилков и каверн, выполненных Nb-содержащими оксидами титана, рабдофаном-(Ce), акилитом-(Ce) и стронцианитом в цементе брекчий.

Благодарность

Авторы выражают глубочайшую благодарность сотрудникам ТФГИ по СЗФО за оказанное содействие.

Работа выполнена в рамках исследовательского проекта Российского научного фонда «Механизм образования поздних редкометальных (РЗЭ, Nb) карбонатитов: от магмогенерации до гипергенеза» № 19-77-10039. Отбор керна производился из коллекции ТФГИ по СЗФО в рамках темы НИР ГИ КНЦ РАН № 0226-2019-0053.

Литература

- Афанасьев Б.В. Минеральные ресурсы щёлочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб. Изд-во: «Роза ветров». 2011. 224 с.
- 2. Капустин Ю.Л. Трубки взрыва в карбонатитовых комплексах // Советская геология. 1983. Т. 4. С. 102–114.
- Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г., Багдасаров Э.А., Римская-Корсакова О.А., Нефёдов Е.И., Ильинский Г.А., Сергеев А.С., Абакумова Н.Б. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и северной Карелии. Москва. Изд-во: Недра. 1965. 772 с.
- 4. Серба Б.И. Салланлатвинский массив щелочных пород и карбонатитов // Магматические образования Кольского полуострова. Л. Изд-во: АН СССР. 1962. С. 58–64.
- Chakhmouradian A. R. High-field-strength elements in carbonatitic rocks: Geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of carbonatites // Chemical Geology. 2006. V. 235(1–2). P. 138–160. Doi:10.1016/j.chemgeo.2006.06.008.
- 6. Kapustin Y.L. Mineralogy of Carbonatites: Amerind Publishing, New Delhi. 1980. 259 p.
- Kresten P. The chemistry of fenitization: Examples from Fen, Norway // Chemical Geology. 1988. V. 68(3–4).
 P. 329–349. Doi:10.1016/0009-2541(88)90030-7.
- Le Bas M.J.: Carbonatite-Nephelinite Volcanism: an African Case History, Kluwer Academic Publishers., 1977. 347 p.
- 9. Le Bas M. J. Fenites associated with carbonatites // Canadian Mineralogist. 2008. V. 46(4). P. 915–932. Doi:10.3749/canmin.46.4.915, 2008.
- Mitchell R.H. Carbonatites and carbonatites and carbonatites // Canadian Mineralogist. 2005.V. 43. P. 2049–2068. Doi: 10.2113/gscanmin.43.6.2049.
- 11. Mitchell, R. H. Primary and secondary niobium mineral deposits associated with carbonatites // Ore Geology Review. 2015. V. 64. P. 626–641. Doi:10.1016/j.oregeorev.2014.03.010, 2015.
- 12. Richardson D.G. and Birkett T.C. Carbonatite-Associated Deposits, in Geology of Canadian Mineral Deposit Types // Geological Society of America. 1995. P. 541–558.
- 13. Simandl G.J. and Paradis S. Carbonatites: related ore deposits, resources, footprint, and exploration methods // Applied Earth Science. 2018. V. 127(4). P. 123–152. Doi:10.1080/25726838.2018.1516935, 2018.
- Sitnikova M.A., Zaitsev A.N., Wall F., Chakhmouradian A.R., Subbotin V.V. Evolution of chemical composition of rock-forming carbonates in Sallanlatvi Carbonatites, Kola Peninsula, Russia // Journal fo African Earth Sciences, 2001. V. 32. Issue 1. P. A-34.
- 15. Swinden S. and Hall, M. NI 43-101 Technical Report and Mineral Resource Estimate for the Songwe Hill Rare Earth Element (REE) Project, Phalombe District, Republic of Malawi. 2012.
- Zaitsev A.N., Sitnikova M.A., Subbotin V.V., Fernández-Suárez, J. and Jeffries, T. E. Sallanlatvi Complex a rare example of magnesite and siderite carbonatites, in Phoscorites and carbonatites from mantle to mine // Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. 2004. P. 201–245.
- Zaitsev A.N., Terry Williams, C., Jeffries, T.E., Strekopytov, S., Moutte, J., Ivashchenkova O.V., Spratt, J., Petrov S.V., Wall F., Seltmann R. and Borozdin A.P. Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: Examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turiy Mys complexes // Ore Geology Review. 2014.V. 61. P. 204–225. Doi:10.1016/j.oregeorev.2014.02.002, 2014.

Новые поступления в коллекцию Музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова в 2019 г.

Сидоров М.Ю., Жихарева Н.Г.

Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, sidorov@geoksc.apatity.ru; zhihareva@geoksc.apatity.ru

Аннотация. В 2019 г. в основной фонд музея поступили 95 образцов минералов из Хибинского, Ловозерского, Мончегорского, Африкандского и Ковдоского массивов, Кейвского террейна, Беломорского побережья, Печенгской, Имандра-Варзугской, Колмозерской струкурных зон и других объектов Кольского региона. Образцы редкого фосфата лития трифилина (LiFe₂+PO₄), ванадиевого пироксена наталиита (NaV₃+Si₂O₆) и сложного оксида ванадия и титана кызылкумита (V₃+Ti₂O₅(OH)) были впервые найдены на территории Кольского региона и впервые поступили в коллекцию музея. На 402 образца минералов, руд и горных пород пополнилась коллекция научно-вспомогательного фонда музея.

Ключевые слова: музейные экспозиции, коллекции минералов и горных пород, Кольский регион.

New arrivals in I.V. Belkov's Museum of Geology and Mineralogy in 2019

Sidorov M.Yu., Zhikhareva N.G.

Geological Institute of KSC RAS, sidorov@geoksc.apatity.ru; zhihareva@geoksc.apatity.ru

Abstract. The main collection of the museum was increased by 95 mineral samples from the Khibiny, Lovozero, Monchegorsk, Afrikanda and Kovdor massifs, White Sea seashore, Pechenga, Imandra-Varzuga, Kolmozero, Keivy structures, and other areas of Kola region. Rare lithium phosphate triphylite ($\text{LiFe}_2+\text{PO}_4$), vanadium-bearing pyroxene natalyite ($\text{NaV}_3+\text{Si}_2\text{O}_6$) and vanadium-titanium oxide kyzylkumite ($\text{V}_3+\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})$) were first found in Kola region and entered the Museum collection. The auxiliary scientific collection was increased by 402 mineral, ore and rock samples.

Key words: museum exhibitions, mineral and rock collections, Kola region.

Введение

Музей геологии и минералогии им. И.В. Белькова (Геологически институт ФИЦ КНЦ РАН) является одним из крупнейших собраний минералов и горных пород Кольского региона (Сидоров и др., 2019; Kompanchenko and Sidorov, 2019). В этом году музей вместе с ФИЦ КНЦ РАН отмечает 90 лет со дня образования в 1930 г., когда в одном из кабинетов Хибинской горной станции АН СССР «Тиетта» была организована коллекция минералов и горных пород (Халезова, 2017). С самого начала музей был региональным и пополнялся исключительно образцами минералов и горных пород, найденными в Кольском регионе. Не смотря на такое ограничение, на начало 2020 г. в основном фонде музея насчитывалось 9270 образцов. Среди экспозиций музея особо выделяется систематическая коллекция минералов (более 2000 образцов), петрографическая коллекция магматических, метаморфических и осадочных пород Кольского региона (более 1200 образцов), коллекция новых минералов, впервые найденных в Кольском регионе (более 200 минералов).

Новые поступления в основной фонд музея

В течение 2019 года в основном музейном фонде были зарегистрированы 95 образцов, из них 74 образца выставлены в экспозиции музея, 4 образца – в экспозиции петрографической коллекции и 17 образцов помещены в фонды музея на хранение. Коллекции Музея пополнили сотрудники Геологического института ФИЦ КНЦ РАН: В.Л. Семёнов, Е.Н. Фомина, Е.Н. Козлов, В.Ю. Калачёв, Ю.Н. Яковлев, Ю.Н. Нерадовский, А.А. Компанченко, И.А. Горбунов, Н.М. Кудряшов, Н.Г. Жихарева, М.Ю. Сидоров. В дар получены образцы минералов и пород от сотрудников других организаций и частных коллекционеров – Г.С. Ильина (Научно-организационный отдел ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты), И.С. Красоткина (пенсионер, г. Кировск), А.В. Калинина (геолог Кировского рудника, ОАО «Апатит»).



Рис. 1. Новые поступления в основной фонд музея в 2019 г.

а – апатит жёлтого цвета (ГИМ 7796, Кировский рудник, Хибинский массив, А.В. Калинин); b – юкспорит (ГИМ 7825, Хибинский массив, Г.С. Ильин); с и d – беломорские «рогульки» (ГИМ 7845 и ГИМ 7855/2, Беломорское побережье, Г.С. Ильин); е – жёлтый сфалерит в эгирине (ГИМ 7877, Ловозёрский массив, Г.С. Ильин); f – мурманит с чёрным эгирином (ГИМ 7856, Ловозёрский массив, Е.Н. Козлов).

Fig. 1. New arrivals in main collection of the museum in 2019.

a – yellow apatite (GIM 7796, Kirovsk mine, Khibiny massif, A.V. Kalinin); b – yuksporite (GIM 7825, Khibiny massif, G.S. Il'in); c and d – carbonate pseudomorphous after ikaite (GIM 7845 and GIM 7855/2, White Sea seashore, G.S. Il'in); e – yellow sphalerite in aegirine (GIM 7877, Lovozero massif, G.S. Il'in); f – murmanite and black aegirine (GIM 7856, Lovozero massif, Ye.N. Kozlov).



Рис. 2. Новые поступления в основной фонд Музея в 2019 г.

а – кианит (ГИМ 7806, Кейвы, В.Ю. Калачёв); b – синий трифилин (ГИМ 7871, Колмозеро, Н.М. Кудряшов); с – эльбаит и сподумен в альбите (ГИМ 7811, Колмозеро, Н.Г. Жихарева); d и е – кристаллы магнетита с доломитом (ГИМ 7826, Ковдорский массив, М.Ю. Сидоров); f – жёлтый стильбит с кварцем (ГИМ 7823, Оленегорское месторождение, В.Ю. Калачёв).

Fig. 2. New arrivals in main collection of the museum in 2019.

a – kyanite (GIM 7806, Keivy, V.Yu. Kalachev); b – blue triphylite (GIM 7871, Kolmozero, N.M. Kudryshov); c – elbaite and spodumene in albite (GIM 7811, Kolmozero, N.G. Zhikhareva); d and e – magnetite crystals with dolomite (GIM 7826, Kovdor massif, M.Yu. Sidorov); f – yellow stilbite with quartz (GIM 7823, Olenegorsk mining, V.Yu. Kalachev). Систематическая коллекция музея в этом году пополнилась представительными образцами минералов Хибинского массива (28 образцов) из класса галогенидов (виллиомит), карбонатов (хальконатронит), сульфидов (галенит), фосфатов (футляровидный кристалл фторапатита, апатит редкого жёлтого цвета (рис. 1 а), монацит, гояцит), оксидов (ильменит, лопарит, ринкит, анатаз, рутил, гематит, гётит) и силикатов (виноградовит, натролит, анальцим, пектолит, эгирин, микроклин, эвдиалит, канкринит, юкспорит (рис. 1 b), пектолит, биотит).

Из Печенгской структурной зоны были приняты 18 образцов минералов, из которых наибольший интерес представляют образцы сложного оксида ванадия и титана кызылкумита (Южная Печенга, первая находка в Кольском регионе и первое поступление в музей), а также полированные образцы вкрапленных, брекчированных и сплошных медно-никелевых руд Аллареченского месторождения. Из класса силикатов в коллекцию были приняты полированные образцы антигорита и серпентина.

Беломорское побережье Кольского региона дало 13 представительных образцов «беломорских рогулек» - карбонатных псевдоморфоз по икаиту, часть образцов полирована (рис. 1 с и d).

Из Ловозёрского щелочного массива в систематическую коллекцию музея были приняты 9 образцов из класса карбонатов (сидерит), класса сульфидов (сфалерит (рис. 1 е) и галенит), класса оксидов (герасимовскит), класса силикатов (эльпидит, коробицынит, лоренцинит, эгирин, мурманит (рис. 1 f), уссингит, эвдиалит, альбит).

Из Кейвской структуры в коллекцию были приняты 4 образца кианита (рис. 2 а) и амазонита.

Из структуры Колмозеро-Воронья в коллекцию были приняты 4 образца, из которых наибольший интерес представляет редкий фосфат лития трифилин (первая находка в Кольском регионе и первое поступление в музей, (рис. 2 b), а также ассоциация эльбаита и сподумена в альбите (рис. 2 с).

Из Мончегорского рудного района в коллекцию поступили 3 образца сульфидных, хромитовых и окисленных руд.

Из Имандра-Варузугской структурной зоны были приняты 3 образца, в двух из которых ранее был определен редкий ванадиевый пироксен наталиит (первая находка в Кольском регионе, первое поступление в музей).

Из Африкандского массива в систематическую коллекцию были приняты 3 образца с представительной для этого массива ассоциацией титанита, кальцита, перовскита, магнетита и пироксена.

Коллекция Ковдорского массива пополнилась на 1 образец магнетитовой руды с кристаллами доломита, магнезита и пирита (рис. 2 d и е). Из Шонгуйского месторождения поступил 1 образец кристалла берилла в кварце и микроклине. Из Чагве-Уайвского массива поступил 1 образец с кристаллами циркона. Из массива Чапес-Варака в коллекцию поступил 1 образец талька. Из Оленегорского железорудного месторождения был принят 1 образец со стильбитом и кварцем (рис. 2 f). Из Фёдоровой тундры в коллекцию поступил 1 образец бедной вкрапленной сульфидной медноникелевой руды.

В экспозиции петрографической коллекции музея в этом году были выставлены 4 новых образца. Из Печенгской структурной зоны в коллекцию поступил 1 образец яшмовидной породы и 1 полированный образец из зоны закалки в основных вулканитах. Из Контозерского массива был принят 1 образец карбонатитовых лав. В коллекцию осадочных пород был принят 1 образец глинисто-карбонатного стяжения с Беломорского побережья.

Новые поступления в научно-вспомогательный фонд музея

В 2019 году на 402 образца с минералами, рудами и породами пополнилась коллекция научновспомогательного фонда музея. Новые поступления распределены по следующим районам:

Хибинский массив – 154 образца (В.Л. Семёнов, Г.С. Ильин, А.В. Калинин, Калачёв В.Ю., И.С. Красоткин, М.Ю. Сидоров);

Африкандский массив – 90 образцов (М.Ю. Сидоров);

Печенгская структурная зона – 32 образца (в т.ч. по Аллареченскому району 18 образцов) (В.Ю. Калачёв, Ю.Н. Яковлев);

Беломорское побережье – 22 образца (В.Ю. Калачев, Г.С. Ильин);

Шонгуйское редкометалльное месторождение – 22 образца (М.Ю. Сидоров);

Ловозёрский массив – 14 образцов (В.Ю. Калачёв, Е.Н. Козлов, Е.Н. Фомина, Г.С. Ильин, М.Ю. Сидоров);

Кейвы – 12 образцов (В.Ю. Калачёв, М.Ю. Сидоров);

Ковдорский массив - 10 образцов (В.Ю. Калачев, Ю.Н. Яковлев;

Ёнский район – 5 образцов (Ю.Н. Яковлев, В.Ю. Калачев);

Мончеплутон – 4 образца (В.Ю. Калачев)

Вороньи тундры – 1 образец (В.Ю. Калачёв);

Мурманское побережье – 1 образец (В.Ю. Калачёв).

Из старых коллекций Музея в научно-вспомогательный фонд приняли 36 образцов со следующими минералами и рудами - аксинит, серпентин, кальцит, оруденелый филлит, сплошная, мелковкрапленная и вкрапленная сульфидные руды (Печенгская структурная зона).

Благодарность

Сотрудники Музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова ГИ ФИЦ КНЦ РАН выражают признательность всем, кто помогал пополнять фонды музея. Также мы благодарим сотрудников Лаборатории физических методов исследования пород, руд и минералов №32 ГИ ФИЦ КНЦ РАН за точную диагностику образцов.

Литература

- Сидоров М.Ю., Жихарева Н.Г., Компанченко А.А. Музей геологии и минералогии имени И.В. Белькова: прошлое, настоящее, будущее // Материалы научной конференции «Минералогические музеи – 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра». СПб. Изд-во: С.-Петерб. гос. ун-т. 2019. С. 52–54.
- 2. Халезова Е.Б. Дорога длиною в жизнь. 2017. Мемуары. www.halezova.ru/title.htm.
- Kompanchenko A.A., Sidorov M.Yu. Museum of Geology and Mineralogy of I.V. Bel'kov (Geological Institute of the KSC RAS): on the threshold of the 90th anniversary // Proceedings of 4th International Scientific Conference «Arctic: History and Modernity». IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2019. 302. 012044. DOI: 10.1088/1755-1315/302/1/012044.

Природные и техногенные факторы в формировании геохимии современных донных отложений малых озер г. Мурманска (Арктическая зона РФ)

Слуковский З.И.^{1,2}, Даувальтер В.А.¹, Гузева А.В.^{1,3}, Денисов Д.Б.¹, Черепанов А.А.¹

¹Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, slukovsky87@gmail.com

² Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

³ Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург

Аннотация. В статье приводятся данные по содержанию химических элементов, включая тяжелые металлы, в современных донных отложениях трех малых озер г. Мурманска. Дается оценка уровня обогащения и обеднения элементами озерных осадков по сравнению с кларком земной коры, а также оценка накопления тяжелых металлов относительно фона региона исследования. Приводятся сведения, объясняющие влияние природных (в первую очередь, геологических) и антропогенных факторов на формирование геохимической специфики донных отложений озер г. Мурманска.

Ключевые слова: малые озера, донные отложения, химический состав, тяжелые металлы, урбанизация, Мурманск, Арктика.

Nature and technogenic factors in the geochemistry of recent bottom sediments of small lakes of Murmansk (Arctic zone of Russia)

Slukovskii Z.I.^{1,2}, Dauvalter V.A.¹, Guzeva A.V.^{1,3}, Denisov D.B.¹, Cherepanov A.A.¹

¹Institute of the North Industrial Ecology Problems of Kola Science Center of RAS, Apatity, slukovsky87@gmail.com ²Institute of Geology of Karelian Research Centre of RAS, Petrozavodsk

³ Institute of Limnology RAS, Saint Petersburg

Abstract. Data on the content of chemical elements, including heavy metals, in the recent sediments of the three lakes of Murmansk city are presented. Assessment of the level of enrichment and impoverishment of lake sediments by the elements in comparison with the average content of elements in the Earth's continental crust as well as an assessment of accumulation of heavy metals regarding the background is given. The evidence of the influence of nature (firstly, geological) and technogenic factors on the geochemistry features of the studied urban lake sediments are presented.

Key words: small lakes, bottom sediments, chemical composition, heavy metals, urbanization, Murmansk, Arctic.

Введение

Городская среда формирует специфические аномалии в геохимии депонирующих сред, таких как донные отложения (ДО) водных объектов, в том числе озер. В первую очередь, это происходит под воздействием выбросов промышленных предприятий и транспорта. Основными индикаторами техногенного преобразования окружающей среды на примере ДО озер служат тяжелые металлы (ТМ) и сопутствующие им химические элементы (Даувальтер и др., 2018). С другой стороны, на геохимии озерных осадков может сказываться и природное влияние, в первую очередь вызванное миграцией элементов из горных пород территории водосбора. В зависимости от ряда факторов, к числу которых можно отнести влияние климата и рельефа, интенсивности выветривания геологических формаций и близости источников антропогенных выбросов, будут выделяться доминирующие процессы, влияющие на накопление вещества в ДО озер. Основой целью данного исследования является оценка уровня накопления химических элементов в современных ДО трех озер г. Мурманска с выделением природных и техногенных факторов, влияющих на геохимическую специфику процесса седиментации в выбранных урбанизированных водоемах.

Район и методы исследования

Мурманск – столица Мурманской области и крупнейший город мира, полностью расположенный за Полярным кругом, с населением около 300 тыс. человек. На территории Мурманска и вблизи него расположено несколько десятков озер, имеющих как хозяйственно-бытовое, так и рекреационное значение для жителей и гостей города. В данной работе для анализа геохимических особенностей ДО озер были выбраны три водоема, находящихся в разных частях Мурманска: оз. Северное, оз. Семеновское и оз. Окуневое (рис. 1).



Рис. 1. Район исследования. Fig. 1. Study area.

Отбор проб ДО озер был произведен в апреле 2019 года со льда. С каждого водного объекта в районе максимальной глубины при помощи отборника гравитационного типа Limnos было отобрано по одной колонке ДО. После отбора каждая колонка делилась на последовательные слои через 1 см, пробы складировались в пластиковые контейнеры, которые подписывались и укладывались в сумку-холодильник. Далее пробы доставлялись в лабораторию. Просушивание образцов проб ДО перед анализом до воздушно-сухого состояния проводилось при комнатной температуре, а до абсолютно-сухого – в сушильном шкафу при температуре около 110 °C. Аналитические исследования проводились на базе Института геологии Карельского научного центра РАН (Петрозаводск). Для оценки валовых концентраций элементов проводилось разложение образцов ДО путем кислотного вскрытия в открытой системе с использованием смеси HF, HNO₃ и HCl. Содержание химических элементов в пробах ДО озер определяли масс-спектральным методом на приборе XSeries-2 ICP-MS.

Результаты и обсуждение

Анализ содержания 41 химического элемента, включая ТМ, в ДО озер Северного, Семеновского и Окуневого выявил (рис. 2), что в целом все изучаемые отложения обогащены Сu, Zn, Mo,



Рис. 2. Медианный уровень накопления химических элементов в ДО озер г. Мурманска относительно кларка континентальной земной коры (цифры после названия озер на графике означают диапазон глубины проникновения в ДО каждого из водоемов).

Fig. 2. The median level of accumulation of chemical elements in the sediments of the Murmansk lakes regarding to the average of their content in the Earth's continental crust.

Cd, Sb, Pb и Bi относительно среднего содержания (кларка) этих элементов в континентальной земной коре (Wedepohl, 1995). Кроме того, в осадках оз. Северного и оз. Окуневого отмечено повышенное содержание U, причем для ДО оз. Северного установлены более чем 100-кратные превышения кларка. С другой стороны, изучаемые осадки значительно обеднены Rb, Nb, Cs, Hf и Th (рис. 2).

Учитывая, что исследованные озера расположены в зоне прямого воздействия техногенных выбросов от промышленных предприятий и транспорта г. Мурманска, то очевидно, что такие элементы как Cu, Zn, Mo, Cd, Sb, Pb и Bi обогащали ДО городских водоемов в результате антропогенного влияния на протяжении как минимум последних 150-200 лет. Динамика усиления техногенной нагрузки на окружающую среду города хорошо отражена в вертикальном распределении TM и ряда сопутствующих элементов в колонках ДО каждого из исследованных озер (рис. 3). Подобное поведение TM в озерных осадках озер, находящихся в зоне антропогенного влияния, – характерное явление, отмечаемое во многих исследованиях по всему миру, включая северные регионы России (Моисеенко и др., 2000; Escobar et al., 2013; Kuwae et al., 2013; Слуковский, Даувальтер, 2019). Следует обратить внимание, что своеобразным маркером влияния ТЭЦ г. Мурманска, работающей на мазуте, на экосистемы городских озер, является резкое и многократное увеличение V и Ni, содержащихся в нефтепродуктах в виде примесей, в самых верхних слоях ДО озер Северного, Семеновского и Окуневого (рис. 3). Аналогичные закономерности ранее были отмечены в ДО городского озера на территории г. Петрозаводска (Карелия), где ТЭЦ также работает на мазуте (Слуковский, 2018).

Необычное поведение U и сопутствующего ему Мо в изученных ДО озер, особенно в осадках оз. Северного (рис. 4), можно объяснить влиянием коренных пород северо-западной части Мурманской области, так как ранее в этих образованиях отмечались урановые оруденения (Савицкий и др., 1995). При этом с U в обозначенных породах, преимущественно магматического и метаморфического генезиса, хорошо коррелируют и другие элементы, например, Мо. Это объясняет тесную взаимосвязь U и Мо в ДО оз. Северного. Следует добавить, что подобное повышенное накопление U в современных депонирующих средах не редкость в северных широтах мира. Например, на территории стран Северной Америки и Европы широко распространены торфяники, обогащенные U (Миронов и др., 2015). Согласно исследованиям, геологические источники этого металла обычно находятся вблизи изученных болот и болотистых районов.

Кроме ТЭЦ на загрязнение окружающей среды г. Мурманска также оказывают влияние выбросы автомобильного и железнодорожного транспорта, пыль с портового угольного терминала, мусоросжигательный завод и другие предприятия. Нельзя исключать и воздействие дальнего пере-





носа загрязнителей со стороны крупных предприятий других районов Мурманской области (Слуковский, Даувальтер, 2019) и соседних с ней регионов России и Европы, учитывая, что ранее повышенное содержание Cu, Ni, Co, Pb, Sn, Bi и Sb было установлено в современных ДО озер, расположенных в 60-70 км на северо-запад от района исследования (Даувальтер и др., 2018).

Заключение

Проведенные исследования геохимических особенностей ДО трех малых озер г. Мурманска с анализом вертикального распределения ТМ в колонках осадков выявили значительное техногенное влияние на высокий уровень накопления в ДО Си, Zn, Mo, Cd, Sb, Pb, V и Вi. Главным образом, на ухудшение экологической обстановки в городе влияют выбросы ТЭЦ, угольного терминала и транспорта. С другой стороны, установленное повышенное накопление U и Mo в ДО оз. Северно-



Рис. 4. Вертикальное распределение урана и молибдена в колонке ДО оз. Северного (г. Мурманск). Fig. 4. Vertical distribution of uranium and molybdenum in the sediment core of the Lake Severnoe (Murmansk).

го, расположенного на выезде из г. Мурманска, связано с влиянием уранового оруденения магматических и метаморфических пород северо-западной части региона.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-77-10007).

Литература

- 1. Даувальтер В.А., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Удачин В.Н., Филиппова К.А., Борисов А.П. Реконструкция загрязнения территории полуострова Рыбачий Мурманской области тяжелыми металлами // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2018. № 15. С. 441–444.
- 2. Миронов Ю.Б., Лебедева Г.Б., Пуговкин А.А. Поверхностные урановые месторождения гумидной климатической зоны земли // Региональная Геология и Металлогения. 2015. № 63. С. 68–76.
- 3. Моисеенко Т.И., Даувальтер, В.А., Ильяшук, Б.П., Каган, Л.Я., Ильяшук, Е.А. Палеоэкологическая реконструкция антропогенной нагрузки // Доклады АН. 2000. Т. 370. № 1. С. 115–118.
- 4. Слуковский З.И. Микроэлементый состав донных отложений малых озер как индикатор возникновения экологических рисков в условиях урбанизированной среды Республики Карелии // Водное хозяйство России. 2018. № 6. С. 70–82.
- 5. Слуковский З.И., Даувальтер В.А. Морфология и состав техногенных частиц донных отложений оз. Нюдъявр, Мурманская область // Записки РМО. 2019. № 3. С. 102–117.
- 6. Escobar J., Whitmore T.J., Kamenov G.D., Riedinger-Whitmore M.A. Isotope record of anthropogenic lead pollution in lake sediments of Florida, USA // Journal of Paleolimnology. 2013. V. 49 (2). P. 237–252.
- Kuwae M., Tsugeki N.K., Agusa T., Toyoda K., Tani Y., Ueda S., Tanabe S., Urabe J. Sedimentary records of metal deposition in Japanese alpine lakes for the last 250years: Recent enrichment of airborne Sb and In in East Asia // Science of the Total Environment. 2013. N. 442. P. 189–197.
- Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. V. 59. N. 7. P. 1217–1232.

Петрографическая и петрохимическая характеристика гнейсов и гранитоидов обрамления массива Ярва-варака

Сосновская М.А.¹, Нерович Л.И.²

¹ Студент АФ МГТУ, Anamumы, margarita_margarita1@mail.ru ² Геологический институт КНЦ РАН, nerovich@geoks.apatity.ru, nikolaygroshev@gmail.com

Аннотация. В научной работе представлены данные петрографических и петрохимических исследований гнейсов и гранитоидов обрамления массива Ярва-варака. В обрамлении интрузива были подробно изучены глиноземистые гнейсы, гранитоиды а также жилы пегматитов. Среди гнейсов были выделены следующие разновидности: силлиманит-биотитовые гнейсы, гранат-биотитовые гнейсы, гранат-ставролит-биотитовые гнейсы, кианит-биотитовые гнейсы, амфибол-биотитовые гнейсы, эпидот-биотитовые гнейсы и биотитовые гнейсы. Гранитоиды чаще наблюдаются в виде тел, субсогласных со сланцеватостью гнейсов и секутся пегматитовыми жилами. Среди гранитоидов можно выделить следующие разновидности: биотитовые граниты, микроклиновые неравномерно гнейсовидные граниты, гранодиориты, два типа пегматитовых жил – аляскитовые пегматиты и плагиопегматиты, субщелочные двуполевошпатовые лейкограниты (монцолейкограниты). Изученные гранитоиды, за исключением плагиопегматитов, соответствуют корово-анатектическим образованиям. Все гнейсы имеют избыточное содержанием Al₂O₃ и соответствуют парапородам.

Ключевые слова: массив Явра-варака, гнейсы, гранитоиды, пегматиты.

Petrographic and petrochemical characteristics of gneisses and granitoids of the rocks of the framing of the Jarva-varaka massif

Sosnovskaya M.A.¹, Nerovich L.I.²

¹ AS MSTU, Apatity, Russia

² Geological Institute of Kola Scientific Centre of RAS, Apatity, Russia

Abstract. The scientific work presents data from petrographic and petrochemical studies of framing rocks and the Jarva-varaka massif. Alumina gneisses, granitoids, and also pegmatite veins were studied in details in the frame of the intrusion. Among the gneisses, the following varieties were distinguished: sillimanite-biotite gneisses, garnet-biotite gneisses. Garnet-staurolite-biotite gneisses, kyanite-biotite gneisses, amphibole-biotite gneisses, epidote-biotite gneisses and biotite gneisses. Granitoids are more often observed in the form of bodies subconsonant with shale gneiss and are split by pegmatite veins. Among the granitoids, the following varieties can be distinguished: biotite granites, microcline uneven gneiss-shaped granites, granodiorites, two types of pegmatite veins – alaskitic pegmatites and plagiopegmatites, subalkaline bicarbonate leucogranites (monzole granites). The studied granitoids, with the exception of plagiopegmatitis, correspond to cortical anatectic formations. All gneisses have excess Al_2O_3 content and correspond to para-rocks. Key words: Javra-varaka massif, gneiss, granitoids, pegmatites.

Key words: Jarva-varaka massif, gneisses, granitoids, pegmatites.

Введение

Массив Ярва-варака расположен в 12 км к северо-западу от г. Мончегорска и представляет собой интрузивное тело неправильной формы размером 1.7 × 2.2 км в плане и мощностью до 2 км. (Докучаева, Борисова, 1974; Расслоенные интрузии..., 2004). Массив сложен норитами двух типов, гиперстеновыми диоритами, пижонит-авгитовыми диоритами, кварцевыми диоритами и гранодиоритами. Во всех породах массива присутствует гранофир. Породы обрамления отличаются большим разнообразием гнейсов и гранитоидов. Также здесь присутствуют силлиманит-мусковит-флогопитовые сланцы из линз и прерывистых полос в тектонитах, сами тектониты с будинами и порфирокластами полевых шпатов и кварца, долериты. Наиболее своеобразной породой обрамления является псевдотахилитовая брекчия со стекловатым цементом и обломками. Данная работа посвящена петрографической и петрохимической характеристике гнейсов и гранитоидов.

Петрографическая характеристика гнейсов и гранитоидов

По результатам петрографических исследований среди гнейсов были выделены следующие разновидности: силлиманит-биотитовые гнейсы, гранат-биотитовые гнейсы, гранат-ставролит-биотитовые гнейсы, кианит-биотитовые гнейсы, амфибол-биотитовые гнейсы, эпидот-биотитовые гнейсы.



Рис. 1 С анализатором. а – порфирокластовая и лепидогранобластовая структура в амфибол биотитовом гнейсе. b – порфиробласт граната в гранат-ставролит-биотитовом гнейсе. Видны неправильные зёрна кварца.

Fig. 1 With analyzer. a – porphyroclastic and lepidogranoblast structure in amphibole biotite gneiss. b – garnet porphyroblast in garnet-staurolite-biotite gneiss. Irregular quartz grains are visible.

В целом для гнейсов характерна сланцеватая текстура и лепидогранобластовая структура. Также среди изученных образцов встречаются разновидности как с порфирокластовой, так и с порфиробластовой структурой, при лепидогранобластовой структуре основной ткани породы. К разновидностям с порфирокластовой структурой относятся амфибол-биотитовые и эпидот-биотитовые гнейсы, где порфирокласты плагиоклаза погружены в основную цементирующую массу породы (рис. 1). Для этих пород характерны следующие содержания минералов: плагиоклаз (35-50 %), кварц (25-30 %), биотит (15-25 %). В эпидот-биотитовом гнейсе содержание эпидота достигает 15 %. Акцессорными минералами являются титанит, рутил и рудный минерал. В амфибол-биотитовом гнейсе содержание амфибола обычно составляет 5 %. Вторичные минералы представлены эпидотом, развивающимся по плагиоклазу порфирокластов. Акцессорным является рудный минерал.

Гранат-ставролит-биотитовые гнейсы характеризуются порфиробластовой структурой и лепидогранобластовой структурой основной ткани породы. Характерной чертой порфиробластовой структуры является присутствие порфиробластов граната (рис. 1). Порода состоит из биотита (20-40 %), ставролита (10-30 %), кварца (20-25 %), плагиоклаза (15-20 %), граната (5 %), мусковита. Вторичные минералы представлены серицитом и хлоритом. Акцессорными минералами являются рутил и рудный минерал.

Кианит-биотитовый гнейс характеризуется сланцеватой, линзовидно-полосчатой текстурой и гломеролепидогранобластовой структурой обусловленной наличием относительно крупных линз, сложенных кварцем или плагиоклазом среди мелкозернистых минералов изометричной и пластинчатой формы, когда те и другие присутствуют в значительных количествах. Минеральный состав породы варьирует в следующих пределах: кварц (25-45 %), плагиоклаз (5-20 %), биотит (15-30 %), кианит (15-30 %), мусковит (< 1 %). Вторичные минералы представлены серицитом (7 %). Акцессорные минералы – рутил и рудный минерал.



Рис. 2. С анализатором. Лейкоплагиогранит из будин в тектонитах. Порфирокластовая структура, где порфирокласты плагиоклаза погружённые в основную ткань породы.

Fig. 2. With an analyzer. Leukoplagiogranit from boudin in tectonites. Porphyroclast structure, where the plagioclase porphyroclasts are immersed in the main tissue of the rock.

Силлиманит-биотитовые гнейсы, гранат-биотитовые гнейсы и биотитовые гнейсы характеризуются лепидогранобластовой структурой. Породы состоят из плагиоклаза (30-50 %), биотита (20-45 %), кварца (10-30 %). Для силлиманит-биотитового гнейса характерно присутствие фибролита до (5 %), в гранат-биотитовом гнейсе присутствует гранат до (5 %) Вторичные минералы представлены серицитом. Акцессорными минералами являются апатит, циркон и рудный минерал.

По результатам полевых и петрографических исследований среди гранитоидов были выделены следующие разновидности: лейкограниты мелких жил в гнейсах и будин в тектонитах; микроклиновые граниты, неравномерно гнейсовидные; биотитовые граниты субпластовых тел в гнейсах, субсогласных с гнейсовидностью вмещающих гнейсов; гранодиориты; аляскитовые пегматиты; плагиопегматиты.

Особенностью изученных гранитоидов является частая встречаемость порфирокластовой структуры. Она особенно характерна для гранитов мелких жил и будин из тектонитов и микроклиновых гранитов. Порфирокласты плагиоклаза и микроклина в этих породах погружены в более мелкозернистую раздробленную и перекристализованную массу (рис. 2). Также в гранитоидах распространена гипидиоморфнозернистая структура.

Среди биотитовых гранитов субпластовых и субсогласных со сланцеватостью в гнейсах тел выделяются 2 разновидности: с микроклином и с ортоклазом, присутствие которого подчеркивает-



Рис. 3. С анализатором. **а – биотитовый гранит с микроклином. Микроклин с отчётливой решёткой. b – био**титовый гранит с ортоклазом. Мирмекиты.

Fig. 3. With an analyzer. a - biotite granite with microcline. Microcline with distinct grid. b - biotite granite with orthoclase. Myrmekite.

ся обилием в породе мирмекитов (рис. 3). В целом состав двух разновидностей практически аналогичен: плагиоклаз (30-40 %), кварц (30-40 %) биотит первой генерации (5 %), мусковит (5 %). Отличаются породы присутствием в разновидности с микроклином – микроклина в количестве (20 %) и в таком же количестве ортоклаза в другой разновидности. Вторичными минералами являются биотит второй генерации и серицит. Акцессорными –циркон и рудный минерал. Субпластовые тела секутся жилами аляскитовых- и плагиопегматитов.

Биотитовые гранодиориты выделяются среди остальных гранитоидов более равномернозернистым строением и своеобразной структурой погасания биотита «kink banding» – полосы излома, похожие наблюдаются в гнейсах пород основания Садбери (French, 1998). Такой же биотит отмечается в гнейсах вблизи псевдотахилитовой брекчии.

Петрохимическая характеристика гнейсов и гранитоидов

Составы гнейсов, были пересчитаны для реконструкции их первичного состава с использованием диаграммы А.А. Предовского (Предовский, 1980). Согласно диаграмме первичной реконструкции F-A A.A. Предовского (рис. 4) все изученные образцы соответствуют парапородам, то есть это метаморфизованные осадочные породы. Наибольший разброс параметра А показывают биотитовые гнейсы. Соответственно среди них присутствуют разности, которые попадают как в область глинистых осадков (монтмориллонитовых глин), так и в область граувакк и смешанных продуктов выветривания основных и ультраосновных пород.



Рис. 4. Диаграмма F-A для реконструкции и сопоставления первичного состава силикатных вулканогенных, вулканогенно-осадочных и терригенно-осадочных пород по А.А. Предовскому (Предовский, 1980).

1-биотитовые гнейсы, 2-кианитовые гнейсы, 3-гранат-ставролит-биотитовые гнейсы, 4-гранат-биотитовые гнейсы, 5 – силлиманит-биотитовый гнейс, 6 – амфибол-биотитовый гнейс, 7 – эпидот-биотитовый гнейс.

Fig. 4. F-A diagram for reconstruction and comparison of the primary composition of silicate volcanic, volcanicsedimentary and terrigenous-sedimentary rocks after [Predovsky, 1980].

1 – biotite gneisses; 2 – kyanite gneisses; 3 – garnet-staurolite-biotite gneisses; 4 – garnet-biotite gneisses; 5 – sillimanite-biotite gneiss; 6 – amphibole-biotite gneiss; 7 – epidote-biotite gneiss.



Рис. 5. Дискриминантная диаграмма Al₂O₃/(CaO+Na₂O+K₂O) – (Na+K)/Al₂O₃ для гранитоидов обрамления массива Ярва-варака (Maeda, 1990).

1 – лейкограниты мелких жил в гнейсах и будин в тектонитах; 2 – микроклиновые граниты; 3 – биотитовые граниты субпластовых тел в гнейсах; 4 – гранодиориты; 5 – аляскитовый пегматит; 6 – плагиопегматит.

Fig. 5. The discriminant diagram $Al_2O_3 / (CaO + Na_2O + K_2O) - (Na + K)/Al_2O_3$ for the granitoids of the framing of the Jarva-varaka massif (Maeda, 1990).

1 - leucogranites of small veins in gneisses and boudins in tectonites; 2 - microcline granites; 3 - biotite granites of subplastic bodies in gneisses; 4 - granodiorites; 5 - alaskitic pegmatitis; 6 - plagiopegmatitis.

Химические анализы гранитоидов были пересчитаны для нанесения на дискриминантную диаграмму (Maeda, 1990) (рис. 5). Практически все изученные образцы гранитоидов попадают на диаграмме в поле S гранитов. В этом поле самые низкие значения параметра Al₂O₃/(CaO+K2O+Na₂O) характерны для микроклиновых гранитов и одного образца биотитового гранита. Остальные разности, а именно гранодиорит, биотитовый гранит и аляскитовый пегматит имеют более высокое значение данного параметра. Единственный образец плагиопегматита попадает в поле A гранитов. Тип S гранитоидов обычно рассматривают как корово-анатектические образования в зонах высокоградиентного метаморфизма в режиме сжатия. Петрохимический тип A гранитоидов соответствует области анорогенных внутриплитных гранитоидов. (Chappell, White, 1992; Maeda, 1990).

Литература

- 1. Докучаева В.С., Борисова В.В. К вопросу о геологии и петрографии массива Ярва-Варака (Мончегорский район) // Региональная геология, металлогения и геофизика. Апатиты. 1974. С. 82–87.
- 2. Предовский А.А. Реконструкция условий седиментогенеза и вулканизма раннего докембрия. Л. Изд-во: Наука. 1980. 152 с.
- 3. Расслоенные интрузии Мончегорского рудного района: петрология, оруденение, изотопия, глубинное строение (ред. Ф.П. Митрофанов, В.Ф. Смолькин). В 2 частях. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 2004. 177 с.
- Tolstikhin I., Tarakanov S., Gannibal M. Helium diffusivity and fluxes from a sedimentary basin (Permo-Carboniferous trough, Northern Switzerland) // Chemical Geology. 2018. 486. P. 40–49. DOI: 10.1016/j.chem-geo.2018.03.029.
- Chappell B.W., White A.J.R. I- and S-type granites in the Lachlan Fold Belt // Transactions of the Royal Society of Edinburg: Earth Sciences. 1992. V. 83. P. 1–26.
- French B.M. Traces of Catastrophe: A Handbook of Shock-Metamorphic Effects in Terrestrial Meteorite Impact Structures. LPI Contribution № 954, Lunar and Planetary Institute, Houston. 1998. 120 p.
- Maeda J. Opening of the Kuril Basin deduced from the magmatic history of Central Hokkaido, North Japan. Tectonophysics. 1990. 174. P. 235–255.

Простейшие комбинаторные типы выпуклых полиэдров с группами симметрии средней сингонии и икосаэдрическими группами симметрии -3-5*m* и 235

Степенщиков Д.Г.¹, Войтеховский Ю.Л.²

¹ Геологический институт КНЦ РАН, stepen@geoksc.apatity.ru ² Санкт-Петербургский горный университет, Voytekhovskiy_Yul@pers.spmi.ru

Аннотация. Для каждой группы симметрии средней сингонии найдена общая форма комбинаторных типов выпуклых полиэдров с минимальным числом граней. Найдены комбинаторные типы выпуклых полиэдров с минимальным числом граней для икосаэдрических групп симметрии -3-5*m* и 235.

Ключевые слова. Комбинаторный тип, некристаллографическая группа симметрии, средняя категория симметрии, икосаэдрическая симметрия, выпуклый полиэдр.

The simplest combinatorial types of the convex polyhedra with symmetry groups of the middle category and icosahedral symmetry groups -3-5m and 235

Stepenshchikov D.G.¹, Voytekhovsky Yu.L.²

¹ Geological Institute KSC RAS, stepen@geoksc.apatity.ru ² Saint Petersburg Mining University, Voytekhovskiy_Yul@pers.spmi.ru

Abstract. For each symmetry group of the middle category the general shape of combinatorial types of the convex polyhedra with minimum number of faces is found. For icosahedral symmetry groups -3-5m and 235 combinatorial types of the convex polyhedra with minimum number of faces are found.

Key words. Combinatorial type, non-crystallographic symmetry group, middle category of symmetry, icosahedral symmetry, convex polyhedron.

В статье (Войтеховский, Степенщиков, 2020) показан метод доказательства существования простейших комбинаторных типов на примере групп симметрии *m*-3 и 432. Далее рассмотрен общий случай для групп симметрии средней категории. Найдены простейшие комбинаторные типы для недостающих 6 кристаллографических и бесконечного числа некристаллографических групп симметрии с главной осью любого порядка.

На рисунке 1 дан общий вид (т.е. при произвольном порядке n главной оси) ранее найденных простейших комбинаторных типов для групп симметрии средней категории. Рассмотрим для каж-



Рис. 1. Общий вид простейших комбинаторных типов для групп симметрии средней категории с числом граней F и порядком главной оси n. Квадратные скобки означают, что при нечетности n символ внутри них не пишется в обозначении группы симметрии. Для -n2*m* и n/*mmm* n > 4 в связи с тем, что при n = 4 указанные простейшие комбинаторные типы имеют более высокую симметрию тетраэдра и куба, соответственно.

Fig. 1. The general shapes of the simplest combinatorial types for symmetry groups of the middle category with F number of faces and n-fold main axis. Square brackets means the symbol within ones is absent in symmetry group notation for odd n. For -n2m and n/mmm n > 4 because provided n = 4 the simplest combinatorial types has higher tetrahedral and cubic symmetry, respectively.

дой группы симметрии все возможные комбинации простых форм, порождающих полиэдры с числом граней, меньшим, чем F.

Заметим, что для групп симметрии nm[m], -nm, -n2m, -nm2 и n/mmm таких комбинаций нет. Так, для группы симметрии n/mmm можно исключить из рассмотрения 2n- и ди-n-гональные призмы; n-, 2n- и ди-n-гональные дипирамиды с числом граней, большим, чем n+2. Оставшиеся n-гональная призма и пинакоид порождают единственный полиэдр с простейшим комбинаторным типом, указанным на рисунке 1.

Таблица 1. Все комбинации простых форм группы симметрии n, порождающие полиэдры с числом граней, меньшим, чем 3n.

N⁰	моноэдры	n-гональные призмы	n-гональные пирамиды	число граней
1			2	2n
2	1		1	n+1
3	1		2	2n+1
4	1	1	1	2n+1
5	2		1	n+2
6	2		2	2n+2
7	2	1		n+2
8	2	1	1	2n+2
9	2	2		2n+2

Table 1. All combinations of the simple forms for n symmetry group, producing polyhedra with number of faces less than 3n.

Для группы симметрии n все 9 возможных комбинаций простых форм с числом граней меньше 3n+2 даны в табл. 1. Комбинации призм с моноэдрами (№№ 7, 9) и пирамиды с моноэдрами (№№ 2, 5) порождают полиэдры с вертикальными плоскостями симметрии, т.е. их комбинаторные



Рис. 2. а – все комбинации двух n-гональных пирамид, b – двух n-гональных пирамид и моноэдра, с – двух n-гональных пирамид и двух моноэдров. Здесь и далее на рисунках даны изображения полиэдров с конкретным значением n (здесь 6). Но для иллюстрации периодичности строения поверхности при любом n это не существенно.

Fig. 2. a – all combinations of two n-gonal pyramids, b – of two n-gonal pyramids and monohedron, c – of two n-gonal pyramids and two monohedra. Hereinafter polyhedra with definite n (6 in this case) are drawn. But for illustration of periodic-built surface for any n it is not significant.

типы заведомо имеют более высокую комбинаторную симметрию. Комбинаторно различные полиэдры для оставшихся комбинаций двух пирамид (\mathbb{N} 1), двух пирамид с моноэдром (\mathbb{N} 3), двух пирамид с двумя моноэдрами (\mathbb{N} 6), пирамиды с призмой и моноэдром (\mathbb{N} 4), пирамиды с призмой и двумя моноэдрами (\mathbb{N} 8) показаны на рисунке 2. В последних двух комбинациях призму можно рассматривать как предельный случай пирамиды.

Таблица 2. Все комбинации простых форм группы симметрии n2[2], порождающие полиэдры с числом граней, меньшим, чем 3n+2.

Table 2. All combinations of the simple forms for n2[2] symmetry group, producing polyhedra with number of faces less than 3n+2.

N⁰	пинакоид	n-гональные призмы	2n-гональные призмы	ди-п-гональные призмы	n-гональные дипирамиды	n-гональные трапецоэдры	число граней
1						1	2n
2					1		2n
3		1				1	3n
4		1			1		3n
5	1					1	2n+2
6	1				1		2n+2
7	1			1			2n+2
8	1		1				2n+2
9	1	1					n+2
10	1	2					2n+2

Для группы симметрии n2[2] все 10 возможных комбинаций простых форм с числом граней меньше 3n+2 даны в таблице 2. Дипирамида (\mathbb{N}_2 2), комбинации дипирамиды с пинакоидом (\mathbb{N}_2 6), а также призм с пинакоидом ($\mathbb{N}_2\mathbb{N}_2$ 7-10) порождают полиэдры с вертикальными плоскостями симметрии, т.е. их комбинаторные типы заведомо имеют более высокую симметрию, чем n2[2]. Трапецоэдр (\mathbb{N}_2 1) в зависимости от четности n имеет комбинаций трапецоэдра с призмой (\mathbb{N}_2 3), дипирамиды с призмой (\mathbb{N}_2 4) и трапецоэдра с пинакоидом (\mathbb{N}_2 5) даны на рисунке 3.

Для группы симметрии - n все 5 возможных комбинаций простых форм с числом граней, меньшим, чем 2n+2 при n, кратном 4, и меньшим, чем 4n+2 при нечетном n даны в таблице 3. Трапецоэдры в данной группе обладают плоскостями симметрии, поэтому трапецоэдр (N 1), его комбина-



Рис. 3. а – все комбинации n-гональных трапецоэдра и призмы, b – n-гональных дипирамиды и призмы, c – n-гонального трапецоэдра и пинакоида.

Fig. 3. a - all combinations of n-gonal trapezohedron and prizma, b - of n-gonal bipyramid and prizma, c - of n-gonal trapezohedron and pinacoid.

ция с пинакоидом (\mathbb{N} 4), а также комбинация призмы с пинакоидом (\mathbb{N} 5) порождают полиэдры с вертикальными плоскостями симметрии. Их комбинаторные типы имеют комбинаторную симметрию, заведомо отличающуюся от -n. Комбинаторно различные полиэдры для оставшихся комбинаций двух трапецоэдров (\mathbb{N} 2) и призмы с трапецоэдром (\mathbb{N} 3) даны на рисунке 4.

Таблица 3. Все комбинации простых форм группы симметрии -n, порождающие полиэдры с числом граней, меньшим, чем 2n+2, при n, кратном 4, и меньшим, чем 4n+2, при нечетном n.

Table 3. All combinations of the simple forms for -n symmetry group, producing polyhedra with number of faces less than 2n+2 for n multiple of four and less than 4n+2 for odd n.

Ma		инакоид n=4k п-гональные призмы п+2k 2n-гональные призмы		n/2-гональные трапецоэдры	зные число гран	
JNO	пинакоид			2n-гональные n-гональные призмы трапецоэдры		n≠2k
1			-	1	n	2n
2				2	2n	4n
3			1	1	2n	4n
4	1			1	n+2	2n+2
5	1		1		n+2	2n+2

Для групп симметрии n/m и -(2n) при нечетном n все 6 возможных комбинаций простых форм с числом граней, меньшим, чем 4n, даны в таблице 4. Дипирамида (\mathbb{N} 1), ее комбинация с пинакоидом (\mathbb{N} 3), а также комбинация призм с пинакоидом (\mathbb{N} 4, 6) порождают полиэдры с вертикальными плоскостями симметрии, т.е. их комбинаторные типы заведомо имеют более высокую комбинаторную симметрию, отличающуюся от n/m или -(2n). Комбинаторно различные полиэдры для оставшихся комбинаций призмы с дипирамидой (\mathbb{N} 2) и призмы с дипирамидой и пинакоидом (\mathbb{N} 5) даны на рисунке 3 b и 5.



Рис. 4. а – все комбинации двух n-гональных трапецоэдров, b – 2n-гональной призмы и n-гонального трапецоэдра (или n-гональной призмы и n/2-гонального трапецоэдра).

Fig. 4. a - all combinations of two n-gonal trapezohedrons, b - of 2n-gonal prizma and n-gonal trapezohedron (or n-gonal prizma and n/2-gonal trapezohedron).

Все полиэдры на рисунке 2-5, за одним исключением, имеют комбинаторные типы с симметрией, обладающей вертикальными плоскостями, не свойственными ни одной из рассматриваемых групп. Исключение составляет второй справа полиэдр на рисунке 3 а, чей комбинаторный тип имеет симметрию n, отличную от n2[2]. Таким образом, все эти полиэдры имеют комбинаторные типы, симметрии которых отличаются от рассматриваемых групп симметрии. Значит, указанные на рисунке 1. комбинаторные типы – простейшие.



Puc. 5. Все комбинации пинакоида, n-гональной призмы и n-гональной дипирамиды. Fig. 5. All combinations of pinacoid, n-gonal prizma and n-gonal bipyramid.

Таблица 4. Все комбинации простых форм групп симметрии n/m и -(2n) при нечетном n, порождающие полиэдры с числом граней, меньшим, чем 4n.

Table 4. All combinations of the simple forms for n/m and -(2n) symmetry groups with odd n, producing polyhedra with number of faces less than 4n.

N⁰	пинакоид	n-гональные призмы	n-гональные дипирамиды	число граней
1			1	2n
2		1	1	3n
3	1		1	2n+2
4	1	1		n+2
5	1	1	1	3n+2
6	1	2		2n+2

При n = 3, 4 и 6, используя рисунок 1, получим комбинаторные типы для оставшихся кристаллографических групп симметрии, указанные в (Войтеховский, Степенщиков, 2020, рис. 2). При любом другом n можно получить простейший комбинаторный тип для любой некристаллографической группы симметрии средней категории. Чтобы закрыть множество всех некристаллографических групп симметрии, осталось рассмотреть две икосаэдрические группы -3-5*m* и 235. Для -3-5*m* простейший комбинаторный тип найден среди известного полного многообразия 12-эдров – это додекаэдр (рис. 6 а), а для 432 – одна из простых форм этой группы с 60 гранями общего положения (рис. 6 b). Таким образом, нами получены простейшие комбинаторные типы для всех точечных групп симметрии.



Рис. 6. Простейшие комбинаторные типы выпуклых полиздров с комбинаторной симметрией -3-5m (a) и 235 (b).

Fig. 6. The simplest combinatorial types of convex polyhedra with combinatorial symmetry -3-5m (a) and 235 (b).

Литература

1. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Простейшие комбинаторные типы выпуклых полиэдров с кристаллографическими группами симметрии // Тр. XVI Всерос. Ферсмановской научн. сессии. Апатиты, Геол. ин-т КНЦ РАН, 5-8 апр. 2020 г. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 2020. (Наст. сб.)

Пространственные закономерности накопления стронция в рыбах оз. Имандра (Мурманская область)

Терентьев П.М., Зубова Е.М., Кашулин Н.А., Королева И.М.

Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, p.terentjev@ksc.ru

Аннотация. Рассмотрены пространственные закономерности накопления стронция в тканях рыб крупнейшего арктического водоема – озера Имандра. Стронций является специфическим маркером воздействия предприятия апатито-нефелинового производства. Установлено, что загрязнение водоема стронцием в настоящее время продолжает нарастать. Анализ долговременной динамики накопления стронция в тканях сига выявил тенденцию к росту его содержания в костной ткани на протяжении тридцатилетнего периода. Бентосный тип питания, обусловливает наиболее интенсивную нагрузку Sr на организм сига по сравнению с хищными видами. В качестве оценочного критерия неблагополучия водоема в отношении уровской болезни рассматривается показатель соотношения Ca/Sr в исследованных тканях сига. Показано, что величины указанного индекса, несмотря на отсутствие значимых предпосылок к возникновению нарушений развития костной ткани у рыб, имеют выраженную градиентную закономерность от нагрузки стронция на водоем.

Ключевые слова: стронций, загрязнение вод, рыбы, Арктический водоем

Spatial particularities of Sr accumulation in fish of Lake Imandra (Murmansk region)

Terentjev P.M., Zubova E.M., Kashulin N.A., Koroleva I.M.

Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Apatity, p.terentjev@ksc.ru

Abstract. The spatial particularities of Sr accumulation in fish tissues of the largest Arctic reservoir (Lake Imandra) were investigated. Sr is known to be is a specific marker of an apatite-nepheline industry influence. It has been established that Sr pollution of the lake has the tendency to increase at present. The analysis of the thirty-year period of Sr accumulation in whitefish tissues revealed a tendency to increase its content in bone tissues. Being a benthivorous whitefish is the most vulnerable to intense Sr accumulation in organs compared to predatory species. An indicator of the Ca/Sr ratio in the whitefish tissues was proposed as evaluation criterion for the lake pollution in relation to a "urovskaya disease". It was shown that the values of this index, despite the absence of significant prerequisites for the occurrence of bone tissue disturbances of fish, have a straight gradient pattern according to the Sr load value on waters.

Key words: Strontium, water pollution, fishes, Arctic water body.

Введение

К числу широкого круга загрязняющих веществ связанных, главным образом, с деятельностью горнодобывающей промышленности и поступающих в экосистему оз. Имандра, относится стронций. Среди металлов в фосфатном сырье и производимых минеральных удобрениях на его долю приходится значительное количество (Петренко, Белюченко, 2014). Стронций содержится в составе компонентов тонкодисперсных взвесей сточных вод Кировского филиала АО «Апатит», при фильтрации технологических стоков через дамбу хвостохранилища, а также за счет процессов аэротехногенного переноса с хвостохранилищ (Моисеенко и др., 2002). Содержание Sr в апатитовой руде, концентрате и хвостах АНОФ-II АО «Апатит» составляет 1.39, 3.13 и 0.37 % соответственно (Moiseenko et al., 1996).

В исследованиях, касающихся изучения токсического влияния стронция на растения и животных, традиционно уделяется внимание либо в контексте воздействия его радиоактивных изотопов (Василенко, Василенко, 2002), либо в ходе анализа закономерностей накопления этого элемента в районах с аномально высоким его содержанием в природных водах, почвах и развитием специфических заболеваний (Полякова, 2012). Стронций содержится во всех растительных и животных организмах. Физиологическое значение стабильного стронция остается недостаточно изученным. Считают, что он участвует в обменных процессах в костной ткани, повышает фосфатазную активность эпифизарного хряща и образующейся костной ткани (Моисеенко и др., 2002). В то же время, избыточное содержание его в организме сопряжено с опасностью развития уровской болезни (болезни Кашина-Бека), которая проявляется в заболевании суставов, повышенной ломкости и уродством костей (Василенко, Василенко, 2002).

Несмотря на относительно низкие содержания стронция в водах оз. Имандра (в среднем около 0.06 мг/л) при существующих ПДК на уровне 7 мг/л (ГН 2.1.5.1315-03.), загрязнение озера стронцием продолжает нарастать. Кроме того, стронций в значительных количествах накапливается в донных отложениях и тканях рыб, особенно в жабрах и скелете. В связи с этим целью настоящей работы является оценка пространственно временных особенностей накопления стронция в организмах рыб оз. Имандра.

Материалы и методы

Материалом работы послужили результаты исследований ИППЭС КНЦ РАН, начиная с конца 1980-х гг., продолжающихся до настоящего времени. Работы по оценке состояния рыбной части сообществ озера Имандра проводились в акватории трех плесов озера. Для определения содержания металлов в органах и тканях, отбиралось 10-15 экземпляров рыб одинакового размера. Отбирались пробы печени, почек, жабр, кусочки ткани и скелета (позвоночник). В лабораторных условиях пробы органов высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 90°С, после чего органическую матрицу удаляли в растворе концентрированной азотной кислоты в микроволновой системе разложения (Multivave 3000, Anton Paar, Austria) с дальнейшей фильтрацией. Определение содержания металлов проводилось методом атомно-адсорбционной спектроскопии.

Результаты и обсуждение

Исходя из данных гидрохимического опробования, наиболее высокие концентрации стронция наблюдаются в зонах, которые непосредственно прилегают к губе Белой, в которую поступают стоки Кировского филиала АО «Апатит». Было показано, что, несмотря на спад производства, снижения содержания стронция в воде озера за последнее десятилетие не происходит. Основной вклад в загрязнение озера этим элементом, очевидно, вносит ветровая эрозия хвостохранилищ (Моисеенко и др., 2002).





Fig. 1. Accumulation levels of Al and Sr in whitefish organs (span chart) and in bottom sediments (curve) of the different stretches of the Lake Imandra (in $\mu g/g$ dry weight). В целом, нагрузка тяжелых металлов (ТМ) на экосистему оз. Имандра в настоящее время остается на значительном уровне. Для стронция характерны значительные абсолютные показатели накопления в организмах рыб, в особенности в костной ткани. Отмечено, что концентрации стронция в анализируемых органах снижались в следующем порядке: скелет>жабры>печень>почки>мы ищы. Его содержание в исследованных органах в целом характеризовалось более высокими показателями в скелете рыб Йокостровской и южной и северной частях Большой Имандры. Максимальные содержания стронция в жабрах сига достигали 1153, а в скелете – 3271 мкг/г сухого веса. В поверхностных слоях донных отложений эти показатели были выше (рис. 1). Основной тенденцией при рассмотрении многолетней динамики накопления стронция в организмах сига является увеличение его содержания у рыб в настоящее время по сравнению с материалами предыдущих исследований (рис. 2). Данный элемент можно рассматривать как специфический маркер воздействия предприятия апатито-нефелинового производства. Нагрузка алюминия и стронция, влияние которых в данной части акватории водоема связано с деятельностью предприятия «Апатит» на организмы рыб, хорошо согласуется и с уровнем загрязнения этими элементами донных отложений (рис. 1).

Считается, что накопление ТМ в организмах рыб увеличивается при переходе от одного трофического уровня к другому (Мур, Раммамурти, 1987). Анализ накопления стронция в костной тка-



Рис. 2. Среднее содержание стронция в скелете сига оз. Имандра за различные периоды исследований. Fig. 2. Average concentration of Sr in skeleton of whitefish in Lake Imandra in different periods of the study.



Рис. 3. Содержание стронция (скелет) у рыб Бабинской Имандры (в мкг/г сухого веса). Fig. 3. Sr concentration (skeleton) in fishes of Babinskaya Imandra (in µg/g dry weight).

ни исследованных видов рыб одного из плесов (Бабинской Имандры) показал, что для стронция, по-видимому, определяющую роль в накоплении в организме играют пищевые объекты придонных горизонтов и донных отложений (бентос), в связи с чем, наиболее высокие их содержания характерны для сига-бентофага и рыб со смешанным типом питания (рис. 3). Известно, что в бентосных организмах в условиях накопления ТМ в донных отложениях озер, загрязняющие вещества накапливаются более интенсивно.

Поскольку стронций является сопутствующим кальцию элементом и активно может заменять его в костной ткани, низкие содержания кальция в природных водах Арктики, также могут являться причиной его активного аккумулирования в организмах гидробионтов. Принято считать, что соотношение Ca/Sr в природных водах ниже величины 100 является признаком неблагополучия территории в отношении уровской болезни (Замана, Гладкая, 1993). Согласно данным гидрохимического анализа указанный показатель для акватории оз. Имандра в среднем составляет 64.2. Показатель отношения Ca/Sr также широко используется для оценки гигиенического качества растениеводческой продукции. В работах В.В. Ковальского (1978) указывается ориентировочное пороговое значение отношения Ca/Sr, равное 140 в пищевом рационе. При снижении этого отношения ниже 80, продукция растениеводства становится гигиенически неполноценной (Ковальский, 1978; Лаврищев, 2016). В этой связи, интерес представляет использование аналогичного индекса применительно к гидробионтам, в частности к рыбам. Негативное влияние избыточного накопления стронция в скелете животных (замены кальция на стронций) вызваны различным радиусом ядра этих элементов, что в конечном итоге может приводить к деформированию костной ткани. Однако при каком соотношении Са к Sr в скелете животных и человека возникают первые признаки заболевания не установлено (Лаврищев, 2016). Для сига, как наиболее распространенного вида в пределах акватории водоема соотношение Ca/Sr имеет выраженную градиентную зависимость, т.е. увеличивается по мере удаления от зон озера с более высоким уровнем нагрузки по стронцию (табл. 1). Следует отметить, что величины рассматриваемого индекса в среднем варьируют в диапазоне 112-190, что может говорить об отсутствии значимых предпосылок к возникновению нарушений развития костной ткани сига оз. Имандра на современном этапе.

Район	Органы							
Тайон	Мышцы	Печень	Почки	Жабры	Скелет			
Бибинская И.	214	139	142	249	244			
Йокостровская И.	177	108	111	184	198			
Большая Июг	160	113	105	145	158			
Большая Исевер	163	119	89	171	161			

Таблица 1. Величины соотношения Ca/Sr в исследованных органах сига оз. Имандра.

Table 1. Values of Ca/Sr ratio in whitefish tissues of Lake Imanda
--

Заключение

Установлено, что нагрузка стронция на экосистему оз. Имандра сохраняет тенденцию к росту. Накопление стронция обусловлено влиянием крупнейшего предприятия горно-добывающей отрасли. По-видимому, сиг, являющийся бентофагом, более уязвим и восприимчив к накоплению стронция в организме, что позволяет использовать его в качестве наиболее показательного тест-объекта, наряду с донными отложениями, при оценке нагрузки Sr на экосистему оз. Имандра. В современных условиях Бабинская Имандра, как наиболее удаленный от локальных источников загрязнения плес, в меньшей степени подвержена загрязнению рассматриваемым металлом. Показано, что применение индекса соотношения Ca/Sr в тканях рыб, может быть использовано для анализа предпосылок развития заболеваний, схожих с уровской эндемией. Выявлена градиентная зависимость роста величины показателя Ca/Sr у сига оз. Имандра по мере снижения интенсивности нагрузки стронция на акваторию водоема.

Работа выполнена в рамках тем НИР АААА-А19-119041890010-4 № 0226-2019-0045 и гранта РФФИ (№ 18- 05-60125).

Литература

- 1. Василенко И.Я., Василенко О.И. Стронций радиоактивный // Энергия: экономика, техника, экология. 2002. № 4. С. 26–32.
- ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. М.: Минздрав России. 2003.
- 3. Замана Л.В., Гладкая Н.М. Геохимические особенности природных вод уровского биогеохимического района // Геохимия. 1993. №2. С. 269–280.
- 4. Ковальский В.В. Стронциево-кальциевые субрегионы биосферы и биогеохимические провинции // Тр. биогеохимической лаборатории АН СССР. 1978. Т. 15. С. 122–128.
- 5. Лаврищев А.В. Изучение поведения стабильного стронция в агроэкосистемах Северо-Запада России // Дис. соиск. уч.степ. докт. с-х. наук. С-Пб. 2016. 272 с.
- 6. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Ликин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Е.А., Сандимиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шаров А.Н., Шарова Ю.Н., Королева И.М. Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. М. Изд-во: Наука. 2002. 403 с.
- 7. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М. Изд-во: Мир. 1987. 287 с.
- 8. Петренко Д.В., Белюченко И.С. Содержание стронция в окружающих Белореченский химзавод ландшафтах // Экологически вестник Северного Кавказа. 2014. Т. 10. № 2. С. 63–75.
- 9. Полякова Е.В. Стронций в источниках водоснабжения Архангельской области и его влияние на организм человека // Экология человека. 2012. № 2. С. 9–14.
- Moiseenko T., Dauvalter V., Rodyushkin I. Geochemical migration and covariation of elements in the Imandra Lake, Barents Region. Luleå: University of Technology, Sweden. Research Report TULEA. No. 22. 1996. 108 p. ISSN 0347-0881.

Акцессорные минералы как маркер участия гранитоидов фундамента в формировании магм вулканического центра Хангар (Срединный хребет, Камчатка)

Толстых М.Л.¹, Бабанский А.Д.²

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, mashtol@mail.ru ² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, baban@igem.ru

Аннотация. Проанализирован химический и минеральный состав пород вулкано-тектоническй структуры Хангар (Срединный хребет, Камчатка). Обнаружены признаки генетической взаимосвязи голоценовых вулканитов и гранитоидов мелового возраста: кристаллические включения циркона и монацита в минералахвкрапленниках дацитовых пемз. Микроэлементные характеристики (в частности, концентрации РЗЭ, особенности Се-максимума и др.) цирконов из вулканитов и интрузивов подтверждают генетическое родство этих пород.

Ключевые слов: дацит, гранитоид, циркон, Камчатка, генезис вулканитов.

Accessory minerals as marker of basement granitoid participation in the generation of magmas of the Khangar volcanic center (Sredinny Range, Kamchatka)

Tolstykh M.L.¹, Babansky A.D.²

¹ Vernadsky Institute of geochemistry and analytical chemistry RAS, Moscow, mashtol@mail.ru ² Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, baban@igem.ru

Annotation. The chemical and mineral composition of rocks of the volcano-tectonic structure of Khangar (Sredinny Range, Kamchatka) are presented. Crystal inclusions of zircon and monazite in minerals of dacite pumice were found. Signs of a genetic relationship between the Holocene volcanites and earlier granitoids were confirmed by microelement characteristics of zircons from volcanites and intrusives.

Key words: dacite, granitoid, zircone, Kamchatka, genesis of volcanic rocks.

Хангар (54°45' с.ш. 157°24' в.д., высота 2000 м.) – самый южный вулкан Срединного хребта, расположенный в пределах Срединной метаморфической зоны Камчатки. Самыми древними породами района вулкано-тектонической структуры Хангар можно считать породы метаморфического купола и его обрамления – гнейсы, кристаллические сланцы, амфиболиты палеозой-мезозойского возраста (Певзнер и др., 2019).

В меловое время, вероятно, под воздействием теплового потока мантийного происхождения начался процесс мигматизации и гранитизации центральных частей купола, причем объемное расширение исходных пород в ходе этого процесса вызвало заложение множества концентрических и радиальных разломов, нарушивших целостность гранито-гнейсового массива.

В неоген-четвертичное время, при формировании в регионе активного вулканического пояса эти нарушения спровоцировали заложение вулканической структуры Хангар в границах гранитнометаморфического массива около 7 млн. лет назад (Певзнер, 2019). После длительного перерыва, около 0.4 млн. лет назад вулканическая активность района возобновилась; началось формирование дацитовых потоков и куполов, а также постройка крупного стратовукана андезит-дацитового состава.

Около 7000 лет назад произошло мощное (14-15 км³ материала) «субкальдерообразующее» извержение стратовулкана Хангар, в результате которого образован крупный вершинный кратер, впоследствии заполненный озером. Мощные пирокластические отложения этого извержения (индекс ХГ) в виде пеплов фиксируются практически во всех почвенно-пирокластических разрезах Камчатки соответствующего возраста. Это событие характеризуется кислым составом продуктов извержения (дациты, риодациты). Предположительно, процесс генезиса этих магм связан с плав-



Рис. 1. Фото кристаллических включений в биотите дацитовых пемз: сростка цирконов (а) и зерна монацита (б); CL-фото сростка цирконов (в), зерно циркона в граните (г).

Fig. 1. Image of crystalline inclusions in the biotite of dacite pumices: zircons (a) and monazite grains (b); CL-image of zircons (b), a grain of zircon in granite (d).

лением гранито-гнейсового материала купола. О взаимодействии расплава с породами фундамента свидетельствует и смещение в породах изотопных отношений: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr составляет 0.703-0.704 в дацитах Хангара, < 0.702 и > 0.706 в вулканитах прочих районов Камчатки и в гранито-гнейсах фундамента Хангара, соответственно. Сходным образом соотносятся и величины ENd: 4-7, 7-10, < 3 дациты Хангара, вулканиты Камчатки и породы фундамента, соответственно (Асафов и др., 2014).

Были изучены образцы тефр лапиллиевой размерности извержения XГ с возрастом 6900 лет, отобранные на расстоянии нескольких километров от центра извержения, а также образцы некоторых гранитных интрузий.

Пемзовые лапилли, химический и минеральный состав которых представлен в таблице 1, представляют собой вспененную стекловатую массу со вкрапленниками, составляющими около 30 % объема породы; среди вкрапленников преобладает плагиоклаз An 35-22 (изредка встречаются отдельные зоны роста An 50-60), кварц в виде округлых крупных зерен и биотит #Mg 49-51. Крайне редко встречаются кристаллы амфибола с кристаллическими включениями клинопироксена. В качестве акцессорных минералов распространены обычные для вулканитов титаномагнетит, апатит, а также редкие циркон и монацит в виде кристаллических включений в биотите, кварце, плагиоклазе (рис. 1, таб. 1). В состав гранитов входит кварц, плагиоклаз An 23-30, ортоклаз, биотит #Mg 25-26, иногда хлоритизированный, а также магнетит, апатит, циркон и монацит.

Именно особенности циркона и монацита, обнаруженных как в интрузивных, так и в вулканических породах, позволяют предполагать генетическое родство этих пород, поскольку составы породообразующих минералов дацитов и гранитов достаточно сильно различаются, причем составы минералов-твердых растворов из дацитов соответствуют более высокотемпературным условиям кристаллизации, возможно, фиксирующим процесс магматического смешения. Косвенным подтверждением ксеногенного для вулканитов происхождения циркона является морфология зерен (рис. 1) с незначительной степенью удлинения (максимум 1:3) и сложным лоскутным характером зональности на CL-фото (Hanchar, Hoskin, 2003), причем лоскутная зональность характеризует и цирконы гранитов.

Таблица 1. Представительные анализы циркона и монацита вулкано-тектонической структуры Хангар.

Table 1. Representative analyses of zircons and monazites of the Khangar volcano-tectonic structure.

Эл-т, ррт	1	2	3	Эл-т, вес. %	4	5
Ti	47.84	34.16	30.87	P ₂ O ₅	28.48	28.25
Ca	342.2	238.2	1074.7	La ₂ O ₃	16.26	15.31
La	0.97	1.04	0.24	Ce ₂ O ₃	31.4	30.63
Ce	36.50	24.64	19.98	Nd ₂ O ₃	11.34	11.64
Nd	2.28	2.45	1.47	CaO	2.12	2.48
Sm	4.67	4.01	2.94	SO ₃	2.69	2.47
Gd	27.70	24.49	16.63	ThO ₂	2.49	3
Er	405.54	344.83	184.01	Pr ₂ O ₃	2.84	2.83
Yb	917.95	752.62	450.54	Sm ₂ O ₃	0.84	1.16
Th	125.81	68.79	99.66	Eu ₂ O ₃	0.56	0.66
Hf	11741	11828	12595	Gd ₂ O ₃	0.99	1.28
U	364.02	222.27	294.32	Er ₂ O ₃	_	0.28
Y	2002.71	1737.80	937.31	Сумма	100	100

Примечания. 1, 2 – циркон дацитов, 3 – циркон гранитоидов, 4, 5 – монациты дацитов и гранитоидов, соответственно.

Notes. 1, 2 – zircons of dacite, 3 – zircon of granitoids, 4, 5 – monazites of dacites and granitoids, respectively.

Химический состав монацитов интрузивных и эффузивных пород практически идентичен (табл. 1), особенности микроэлементного состава цирконов, обнаруженных в дацитовых пемзах и гранитоидах, также довольно близки. В области РЗЭ заметны некоторые расхождения (табл. 1), однако на спайдер-диаграмме (рис. 2) сходство спектров РЗЭ цирконов из дацитов и гранитов очевидно.



Рис. 2. Спайдер-диаграмма для цирконов дацитов (1) и гранитоидов (2). Значения хондрита – по (Sun, Mc-Dough, 1989).

Fig. 2. Chondrite-normalized diagram of trace elements distribution in zircons of dacite (1) and granitoide (2). Composition of chondrite after (Sun, McDough, 1989).



Рис. 3. Вариационные диаграммы для цирконов дацитов (1) и гранитоидов (2). Поля составов цирконов следующих пород: I – кимберлитов, II – карбонатиты, III – сиениты, IV – гранитоиды, V – долериты, VI – нефелин-сиенитовые пегматиты по (Belousova et al., 2002).

Fig. 3. Variation diagrams for zircons of dacite (1) and granitoid (2). Fields: compositions of zircons in I – kimberlites, II – carbonatites, III – syenites, IV – granitoids, V – dolerites, VI – nepheline syenite pegmatites after (Belousova et al., 2002).

На дискриминационных бинарных диаграммах (рис. 3) и те, и другие цирконы попадают в поле гранитов. Таким образом, можно предполагать, что эти акцессорные минералы дацитов (и циркон, и монацит) могли являться фрагментами рестита при частичном плавлении гранито-гнейсового массива, являющегося фундаментом вулканического центра Хангар.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0137-2019-0014и частично поддержана из средств гранта РФФИ (18-05-00224).

Литература

- 1. Асафов Е.В., Костицын Ю.А., Певзнер М.М., Бабанский А.Д., Плешакова Г.Н. Изотопные признаки взаимодействия расплавов с фундаментом в четвертичных вулканитах Камчатки // XI Международная школа наук о Земле. 2013. Тезисы докладов. С. 12–17.
- Певзнер М.М., Лебедев В.А., Волынец А.О., Толстых М.Л., акад. Костицын Ю.А., Бабанский А.Д. Возраст стратовулканов Ичинский и Хангар (Срединный хребет, Камчатка) // Докл. АН. 2019. Т. 489. № 6. С. 82–86. DOI: 10.31857/S08659-56524896.
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reily S.Y., Fisher N.I. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type // Cont. Mineral Petrol. 2002. V. 143. P. 602–622.
- 4. Hanchar J., Hoskin Y. Zircone. Reviews in Minerals and Geochemistry. V. 53. 500 p.
- Sun S.-S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Magmatism in the ocean basins. Geol. Soc. London, Special Publ. (Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry). 1989. V. 42. P. 313–345.

Октябрьское рудное поле (Четласский Камень, Средний Тиман): Ar-Ar данные

Удоратина О.В.¹, Травин А.В.^{2,3,4}, Бурцев И.Н.¹, Куликова К.В.¹, Губарев И.А.⁵

¹Институт геологии ФИЦ КомиНЦ УрО РАН, Сыктывкар, udoratina@geo.komisc.ru

² ИГМ СО РАН, Новосибирск, travin@igm.nsc.ru

³ НГУ, Новосибирск

4 ТГУ, Томск

⁵ КФУ институт геологии и нефтегазовых технологий, Казань, i.gubarev2014@yandex.ru

Аннотация. В статье приводятся данные о возрасте щелочных рудных (Nb, Y-HREE) метасоматитов, полученные ⁴⁰Ar/³⁹Ar методом. Калиевый полевой шпат один из ведущих минералов метасоматитов. Калиевый полевой шпат по рентгеноструктурным данным является максимальным микроклином, температура кристаллизации оценивается на уровне 420°C. В химическом составе микроклина содержание Na₂O незначительно – 0.16-1 мас. %. Возраст (⁴⁰Ar/³⁹Ar) составил 513.2 ± 3.8 млн. лет.

Ключевые слова: щелочной метасоматоз; рудные редкометалльно-редкоземельные метасоматиты, ⁴⁰Ar/³⁹Ar возраст, Средний Тиман.

October Ore Field (Chetlas Stone, Middle Timan): Ar-Ar data

Udoratina O.V.¹, Travin A.V.^{2,3,4}, Burtsev I.N.¹, Kulikova K.V.¹, Gubarev I.A.⁴

¹ Institute of Geology, FRC, KomiSC, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, udoratina@geo.komisc.ru
 ² IGM SB RAS, Novosibirsk, travin@igm.nsc.ru
 ³ NSU, Novosibirsk
 ⁴ TSU, Tomsk
 ⁵ KFU Institute of Geology and Oil and Gas Technologies, Kazan, i.gubarev2014@yandex.ru

Abstract. The article presents data on the age of alkaline ore (Nb, Y-HREE) metasomatites obtained by the ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ method. The bulk of metasomatites is composed of potassium feldspar. According to X-ray diffraction data, potassium feldspar is the maximum microcline; the crystallization temperature is estimated at 420 ° C. In the chemical composition of microcline, the Na2O content is insignificant - 0.16-1 wt.%. The age (${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$) was 513.2 ± 3.8 Ma.

Keyword: alkaline metasomatism; ore rare-metal-rare-earth metasomatites, ⁴⁰Ar/³⁹Ar age, Middle Timan.

Введение

На Среднем Тимане известна группа комплексных редкометалльно-редкоземельных проявлений образующих Косьюскую группу (Ивенсен, 1964, Костюхин, Степаненко, 1987). Октябрьское рудное поле входит в ее состав, рудные породы выведены на поверхность в верховье р. Светлая на Четласском Камне. Ведущими рудными минералами являются колумбит и ксенотим.

Рудное поле слагают метапесчаники светлинской свиты четласской серии (RF₂sv). Породы претерпели в различной степени метасоматические изменения вплоть до фенитов, микроклинитов, а также рудных альбититов, содержащих редкометалльно-редкоземельную минерализацию.

Возраст метапесчаников светлинской свиты оценивается как позднерифейский – U-Pb датировки (LA ICP MS) по циркону из кварцитопесчаников Новобобровского рудного поля, возраст самого молодого циркона составляет 1100 млн лет (Удоратина и др., 2017), близкий возраст получен на стратотипах (Брусницына и др., 2019).

Возраст (К-Аг метод) для магматитов и метасоматитов, прорывающих породы четласской серии, имеет разброс значений в широком диапазоне от 460 до 1030 млн. лет (Тиманский кряж, 2009).

Редкометалльно-редкоземельное оруденение, локализованное в натриевых и калиевых метасоматитах, генетически связывается с ультраосновными и карбонатитовыми породами Косью, возраст которых оценивается K-Ar (вал) и ⁴⁰Ar/³⁹Ar (по флогопиту) методами на уровне 600 млн лет (Андреичев, Степаненко, 1983, Удоратина, Травин, 2014, Степаненко, 2015). Есть точка зрения, что возраст магматических образований древнее и составляет 820 ± 9 млн. лет (Rb-Sr метод по валу (Макеев и др., 2009)).

Возраст, определенный по рудным минералам Новобобровского проявления, которое расположено в непосредственной близости от Октябрьского рудного поля, составляет соответственно 552 ± 31 (U-Th-Pb по монациту) и 581 ± 47 млн. лет (Sm-Nd по торит-колумбит-монациту) (Удоратина и др., 2015, 2016, Удоратина, Капитанова, 2017).

Некоторые исследователи считают процессы щелочного метасоматоза и рудогенеза более древними на основании датирования альбита из цемента брекчированного ксенолита (Косьюское рудное поле), его возраст (⁴⁰Ar/³⁹Ar метод) составляет 845 ± 8 млн. лет (Голубева и др., 2019).

Объектом настоящих исследований являются калиевые метасоматиты Октябрьского рудного поля – состав и возраст. Геохронология рудных пород и связанных с ними щелочных метасоматитов мало изучена, так как рудные образования сложные, многостадийные, но при этом близ одновременные и кратковременные в масштабах геологического времени образования.

Методика исследований

При проведении тематических исследований (ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016 г.) рудных редкометалльно-редкоземельных образований Среднего Тимана, произведено опробование пород рудного поля для исследования изотопно-геохронологическими методами. Для датирования отобран калиевый полевой шпат, в ЦКП «Геонаука» (г. Сыктывкар) исследовался его рентгеноструктурный и химический состав. Структурный контроль минеральной принадлежности проводился рентгеновским дифракционным анализом (дифрактометр Shimadzu XRD-6000 Cu-анод, ток – 30 mA, напряжение – 30 kV, фильтр Ni, углы сканирования 20 от 2 до 60 градусов, шаг сканирования $2 \theta - 0.05$, скорость съемки – 1 гр./мин. Параметры элементарной ячейки минералов рассчитывались с помощью программы Unit Cell. Микрозондовые исследования проведены на спектральном элек-



Рис. 1 Щелочной (Ab-Mi) метасоматит по кварцитопесчанику, обр. OM1-16 (a), изображение в обратно рассеянных электронах: б – исследованный микроклин, в – ксенотим с детритовым цирконом в микроклине. Ab – альбит, q – кварц, mi – микроклин, zr – циркон, xe – ксенотим.

Fig. 1. Alkaline (Ab-Mi) quartzitic sand metasomatite, sample OM1-16 (a), image in backscattered electrons: b – studied microcline, c – xenotime with detrital zircon in microcline. Ab – albite, q – quartz, mi – microcline, zr – zircon, xe – xenotime.

$\pm 1\sigma$	илн лет	3.8	5.6	7.4	5.0	10.5	6.0	
Возраст (млн лет) ±1σ	er) = 513.2 ± 3.8 r 2 ± 3.8 Ma	512.2	503.7	521.7	518.9	539.0	542.3	
$\sum^{39} { m Ar} ~(\%)$	ато (серый цв. 875°С) = 513.2	52.0	62.3	74.8	85.8	92.6	100.0	e neutron flux.
Ca/K	зраст пла age (600-	0.01	0.30	0.14	0.47	0.14	0.73	tude of the
$\pm 1\sigma$	млн лет; вс Ía; Plateau	0.0006	0.0032	0.0048	0.0023	0.0072	0.0029	g the magni
³⁶ Ar/ ³⁹ Ar	517.3 ± 3.9 17.3 ± 3.9 N	0.0032	0.0279	0.0089	0.0136	0.0283	0.0464	naracterizing
±lσ	Bo3pacT = (0.006	0.024	0.031	0.039	0.027	0.045	oarameter ch
³⁷ Ar/ ³⁹ Ar	егральный 000026*; Т	0.001	0.083	0.039	0.130	0.039	0.203	лока. *J – р
$\pm 1\sigma$	026*; инт 3156 ± 0.	0.0004	0.0049	0.0062	0.0055	0.0064	0.0070	онного пс
³⁸ Ar/ ³⁹ Ar	156 ± 0.000 ng, J = 0.00	0.0179	0.0215	0.0240	0.0093	0.0204	0.0390	иину нейтрс
$\pm 1\sigma$	r, J = 0.003 nple 11.44 r	0.15	0.30	0.55	0.41	1.01	0.79	ощий велич
$^{40}{ m Ar}^{ m 39}{ m Ar}$	ска 11,44 м I 1a-16), sar	104.97	110.28	108.87	109.62	118.69	124.82	рактеризун
⁴⁰ Ar(STP)	la-16), наве crocline (ОМ	$402.5*e^{-9}$	83.6*e ⁻⁹	$100.3 * e^{-9}$	88.8*e ⁻⁹	59.5*e ⁻⁹	67.7*e ⁻⁹	параметр, ха
t (мин)	жлин (ОМ Мі	10	10	10	10	10	10	ание. *J – 1
T^0C	Микрс	600	675	775	875	975	1130	Примеч

Таблица 1. Результаты ⁴⁰ Аг/ ³⁹ Аг датирования микроклина ОМ 1а-16	Table 1. The results of 40 Ar/ 39 Ar dating of microcline OM 1a-16.
--	---



Рис. 2. Результаты ⁴⁰Ar/³⁹Ar датирования методом ступенчатого прогрева для максимального микроклина OM1a-16: возрастной спектр.

Fig. 2. Results of ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating using the stepwise heating method for the maximum microcline OM1a-16: age spectrum.

тронном микроскопе Tescan Vega 3 LMH с энергодисперсионным детектором X-MAX 50mm Oxford Instruments. В ИГМ СО РАН г. Новосибирск выполнено ⁴⁰Ar/³⁹Ar датирование методом ступенчатого нагрева (Травин и др., 2009) монофракции калиевого полевого шпата.

Результаты исследований

Для исследований отобрана монофракция калиевого полевого шпата (проба OM1a-16) из метасоматизированного (альбитизированного, калишпатизированного и эгиринизированного) кварцитопесчаника. Калиевый полевой шпат ярко розового цвета образует плотный, сливной тонкозернистый агрегат (рис. 1 а).

Петрографические исследования в калиевом метасоматите по кварцитопесчанику показывают, что процесс метасоматоза происходил за счет растворения кварцитовой матрицы и замещения калиевым полевым шпатом всех минералов.

Исследования калиевого полевого шпата методом порошковой дифрактометрии, для определения степени однородности калишпатовой фазы, степени триклинности, упорядоченности показали следующее: для изученной монофракций КПШ положение отражения (20) и величина d = 4.23 свидетельствуют о незначительной примеси альбитового компонента в его составе. Данный полевой шпат является триклинным, так как его степень триклинности (Δp) равна 0.875, что следует из разобщенности пиков (131) и (11) (Рентгенография.., 1983). Используя методики Д. Стюарта и Т. Райта, а также И.Е. Каменцева и О.Г. Сметанниковой, описанные в (Рентгенография.., 1983), по положению дифракционных максимумов (060) и () соответственно определили Al-Si упорядоченность (2t1=0.96), что соответствует максимальному микроклину. Кристаллизация полевых шпатов происходит в достаточно широком интервале температуры и давления, которые влияют на их структурные особенности (Рентгенография.., 1983). Для исследованного микроклина температура соответствует 420°C.

По данным микрозондового анализа содержание оксида натрия в калиевом полевом шпате в основном незначительно и варьирует от 0.16 до 0.29 мас. %, что соответствует содержанию альби-

тового минала не более 2.5 %, только в одном из зерен альбитовый минал достигает 10 %. Обнаружено, что микроклин содержит реликтовый наследованный кварц (рис. 1, б), также порода насыщена акцессорным ксенотимом (рис. 1, в), наличие в ядерных частях ксенотимов наследованного окатанного (детритного) циркона, наряду с кварцем подтверждает, что формирование щелочных метасоматитов происходило по кварцитопесчаникам.

Результаты датирования показаны на рис. 2. В возрастном спектре выделяется надежное плато, характеризующееся 80 % выделенного ³⁹Аг и возрастом 513.2 ± 3.8 млн. лет.

Полученный возраст плато, по всей видимости, соответствует закрытию изотопной системы полевого шпата (порядка 220-240 ° C). Можно предположить, что на Октябрьском рудном поле проявилось несколько импульсов преобразований различной интенсивности. Возраст плато соответствует последнему событию, в то время, как оценкой возраста раннего этапа может служить значение, рассчитанное для высокотемпературного плато из двух ступеней - 541 ± 6 млн. лет.

Таким образом, метасоматический процесс преобразования кварцитопесчаников Октябрьского рудного поля протекал, мог протекать в несколько кратковременных стадий с возрастом 541 ± 6, а также – 513 ± 4 млн. лет. На данный момент эти значения - самые молодые среди полученных по рудным образованиям Косьюской группы редкометалльно-редкоземельных проявлений.

Работа выполнена в рамках госзаданий № ГР АААА-А17-117121270035-0,

AAAA-A17-117122790037-0.

Литература

- 1. Андреичев В.Л., Степаненко В.И. Возраст карбонатитового комплекса Среднего Тимана // Рудообразование и магматизм севера Урала и Тимана. Сыктывкар. Тр. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. 1983. Вып. 41. С. 83–87.
- Брусницына Е.А., Ершова В.Б., Худолей А.К., Андерсен Т. Результаты исследований U-Pb изотопного возраста обломочных цирконов из средне-верхнерифейских отложений Четласского Камня (Средний Тиман) // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Свероуральского сегмента: Матер. 28-й науч. конф. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2019. С. 7–11.
- Голубева И.И., Бурцев И.Н., Травин А.В., Ремизов Д.Н., Филиппов В.Н., Шуйский А.С. Парагенетическая связь флюидизатно-эксплозивных ультрамафитов дакового комплекса с карбонатитами (Средний Тимман) // Геология и минеральные ресурсы Европейского северо-востока России. Мат-лы XVII Геологического съезда Республики Коми. Сыктывкар. 2019. С. 22 – 24.
- 4. Ивенсен Ю.П. Магматизм Тимана и полуострова Канин. М.-Л. Изд-во: Наука. 1964. 126 с.
- 5. Макеев А.Б., Андреичев В.Л., Брянчанинова Н.И. Возраст лампрофиров Среднего Тимана: первые Rb-Sr данные // Докл. АН. 2009. Т. 426. № 1. С. 94–97.
- 6. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л. Изд-во: Недра.1983. 359 с.
- Степаненко В.И. Позднепротерозойский магматизм северо-восточной окраины Восточно-Европейской платформы // Тектоника и геодинамика континентальной и океанической литосферы: общие и региональные аспекты. Мат-лы XLVII Тектонического совещ. Т. II. М. Изд-во: ГЕОС. 2015. С. 188–191. ISBN 978-5-89118-693-4.
- 8. Тиманский кряж. Т. 2. Литология и стратиграфия, геофизическая характеристика земной коры, тектоника, минерально-сырьевые ресурсы (Ред. Л.П. Шилов, А.М. Плякин, В.И. Алексеев). Ухта. Изд-во: УГТУ. 2009. 460 с.
- Травин А.В., Юдин Д.С., Владимиров А.Г., Хромых С.В., Волкова Н.И., Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б. Термохронология Чернорудской гранулитовой зоны (Ольхонский регион. Западное Прибайкалье). Геохимия. 2009. № 11. С. 1181–1199.
- 10. Удоратина О.В., Вирюс А.А., Козырева И.В, Швецова И.В., Капитанова В.А. Возраст монацитов жильной серии четласского комплекса (Средний Тиман): Th-U-Pb данные // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар. 2015. № 3. С. 23–29.
- Удоратина О.В., Казанцева М.И., Саватенков В.М. Sm-Nd датирование рудных минералов Новобобровского месторождения (Средний Тиман) // Щелочной магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов. Тр. ХХХШ межд. конф. Москва. ГЕОХИ. 27 мая 2016 г. (отв. ред. акад. Когарко Л.Н.). М. Изд-во: ГЕОХИ РАН. 2016. С. 134–136.
- Удоратина О.В., Травин А.В. Щелочные пикриты четласского комплекса Среднего Тимана: Ar-Ar данные // Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма. Матер. 30 Международной конференции. Анталия-Москва. 2014. С. 82–84.

Геохимические особенности метасоматитов харбейского комплекса (Полярный Урал)

Уляшева Н.С.

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, nsulasheva@geo.komisc.ru

Аннотация. Изучены петрогеохимические особенности пород харбейского комплекса по руч. Скалистому, представленных гранат-барруазитовыми амфиболитами и метасоматитами – клиноцоизит-хлоритмусковит-альбит-амфиболовыми сланцами, эпидотизированными и окварцованными образованиями, к которым приурочены минералы золота, серебра и палладия. Метасоматиты характеризуются повышенными содержаниями крупноионных литофилов – калия, рубидия, бария; высокозарядных элементов – тантала, свинца, ниобия и ЛРЗЭ по сравнению с амфиболитами. Из пород выносились тяжелые редкоземельные элементы. Для эпидотизированных пород характерно повышенное содержание циркония, хрома и стронция, а для окварцованных сульфидизированных пород – циркония, меди, цинка, молибдена, тория и урана. Учитывая геохимические особенности окварцованных пород, можно предположить, что кварцевые жилы и прожилки сформировались за счет растворов, отделившихся от магм кислого состава.

Ключевые слова: харбейский комплекс, амфиболиты, метасоматиты, химический состав.

Geochemical features of metasomatites of the Harbey complex (Polar Urals)

Ulyasheva N.S.

Institute of geology of Komi SC UB Ras, Syktyvkar, nsulasheva@geo.komisc.ru

Abstract. The petrogeochemical features of the rocks of the Harbey complex along the Skalisty Stream were studied. They are represented by garnet-barruasite amphibolites and metasomatites: clinocoisite-chlorite-muscovite-albite-amphibole schists, epidotized and quartzous rock formations. Sulfides and minerals of gold, silver and palladium are associated with metasomatites. Metasomatites are characterized by higher contents of large-ion lithophiles - potassium, rubidium, barium, and highly charged elements – tantalum, lead, niobium, and LREE compared with amphibolites. Heavy rare earth elements were carried out from the rocks. Epidotized rocks are characterized by high levels of zirconium and strontium. In quartzous sulfidized rocks, the contents of zirconium, copper, zinc, molybdenum, thorium and uranium increase. Considering the geochemical features of quartzous rocks, it can be assumed that quartz veins and veins were formed due to solutions separated from magmas of acidic composition.

Key words: Harbey complex, amphibolites, metasomatites, chemical composition.

Введение

Харбейский метаморфический комплекс расположен в восточной части западной тектонической зоны Полярного Урала в пределах одноименного блока и сложен различными гнейсами и амфиболитами раннепротерозойского возраста (Пыстина, Пыстин, 2002; Душин и др., 2007; Уляшева, Ронкин, 2014). В зонах разломов и надвигов по этим породам развиваются метасоматиты – пропилиты, березиты, альбититы, к которым приурочены пункты золото-сульфидной и золото-медной минерализаций редкоземельно-редкометалльной и золото-сульфидно-кварцевой формаций (Душин и др., 2014).

Изучены породы харбейского метаморфического комплекса по руч. Скалистому, где они представлены в различной степени измененными амфиболитами. Рассматриваемые образования деформированы, смяты в складки и пересекаются кварцевыми, кальцитовыми, хлорит-кальцитовыми прожилками и кварцевыми жилами. В них обнаружены минералы золота, серебра и палладия – относительно низкопробное золото, ртутьсодержащий электрум, самородное серебро, меринскиит и т.д., ассоциирующие с сульфидами, теллуридами и селенидами (Уляшева, 2019).

Целью работы является изучение петрографических и петрогеохимических особенностей пород харбейского комплекса по руч. Скалистому.
Результаты и обсуждение

Взаимоотношения породообразующих минералов и последовательность формирования минеральных парагенезисов в породах харбейского комплекса по руч. Скалистому наблюдались под поляризационным микроскопом в шлифах. Рудные минералы изучались на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMH с энергодисперсионной приставкой Instruments X-Max (аналитики Шуйский А. С., Тропников Е.). Содержания породообразующих оксидов пород получены с помощью метода мокрой химии и комплексного метода мокрой химии и рентгенофлуоресцентного анализов. Содержания редких и редкоземельных элементов определялись с помощью массспектрометра с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ICP-MS). Все исследования проводились в Институте геологии Коми НЦ РАН в ЦКП «Геонаука».

Петрографическое и микрозондовое изучение пород показало, что они представлены слабо измененными амфиболитами, а также сланцами, окварцованными и эпидотизированными образованиями, сформировавшимися по амфиболитам.

Слабо измененные амфиболиты имеют сланцеватую текстуру, порфиробластовую и гранонематобластовую структуру и состоят из амфибола – барруазита (50-70 %), альбита (до 20 %), клиноцоизита (до 10 %), хлорита (до 5 %), граната (1-3 %), мусковита (до 3 %) и кварца (до 1 %). Акцессорные минералы представлены цирконом, титанитом и апатитом, рудные – магнетитом и пиритом.

В сланцах основными минералами являются хлорит, мусковит, альбит, актинолит, магнезиальная роговая обманка, кварц, клиноцоизит, барруазит, гранат, кальцит и калиевый полевой шпат, содержащиеся в разных пропорциях. Наиболее ранними минералами являются барруазит и гранат, унаследованные от амфиболитов. Акцессорные минералы представлены титанитом, цирконом, баритом и монацитом. В этих породах наблюдается вкрапленная минерализация пирита (до 3 %) и редкие выделения пентландита, пирротина, халькопирита, молибденита, клаусталит-галенита, мелонита, мелонит-меринскиита, акантита, гессита и самородного серебра.

Процессы окварцевания наблюдаются в амфиболитах и сланцах. Кварц образует прожилки и линзообразные выделения, часто приуроченные к осветленным прослоям сланцев, где основными минералами являются ранний кварц, альбит, клиноцоизит и хлорит. В окварцованных образованиях встречается вкрапленная и прожилково-вкрапленная минерализация пирита (до 10 %) и редкие зерна халькопирита, пирротина, галенита, сфалерита, борнита, хромферрида, золота, акантита, гессита, акантит-гессита, акантит-гессита и самородного серебра.

Преимущественно эпидотовые породы встречаются в виде будин и обособлений среди амфиболитов и сланцев и имеют массивную текстуру. По минеральному составу можно выделить мусковит-хлорит-клиноцоизитовые и хлорит-кварц-клиноцоизитовые разновидности. Они пересекаются мусковитовыми, кварцевыми, хлоритовыми, кварц-кальцит-хлоритовыми, кальцитовыми и кварц-кальцитовыми прожилками. В мусковит-хлорит-клиноцоизитовых породах, пересекающихся кварцевыми прожилками, наблюдается вкрапленная минерализация пирита (до 3 %) и редкие образования борнита, молибденита, халькопирита, ртутьсодержащего электрума, золота, акантита, акантитгессита, наумманит-акантита, гессита и самородного серебра. В хлорит-кварц-клиноцоизитовых породах с пиритом ассоциируются клаусталит-галенит, мелонит-меринскиит и гессит.

Изучение химического состава амфиболитов и сланцев показало, что в клиноцоизит-хлоритмусковит-альбит-амфиболовых породах наблюдаются повышенные содержания глинозема, калия и натрия по сравнению с амфиболитами (рис. 1). В них увеличивается количество рубидия, ниобия, бария, легких редкоземельных элементов, тантала, а в некоторых разновидностях сланцев – свинца и тория, и уменьшается содержание титана, окисного железа, кальция и тяжелых редкоземельных элементов (рис. 1, 2).

Окварцевание сопровождается повышением в породах кремнезема, марганца, меди, рубидия, циркония, ниобия, молибдена, бария, цинка, свинца, легких редкоземельных элементов, тантала и тория и понижением окисного железа, кальция, натрия и тяжелых редкоземельных элементов (рис. 1, 2).

Преимущественно клиноцоизитовые породы характеризуются повышенным количеством кальция, двуокиси углерода, стронция, циркония, легких редкоземельных элементов, гафния, тан-

тала, свинца и пониженными содержаниями закисного железа, марганца, магния, натрия, лития и бериллия и тяжелых редкоземельных элементов относительно амфиболита. В некоторых эпидозитах наблюдается повышенное количество хрома, рубидия, бария, тория и урана (рис. 1, 2).

Выводы

Среди пород харбейского комплекса по руч. Скалистому распространены слабо измененные гранат-барруазитовые амфиболиты и метасоматиты по амфиболитам: клиноцоизит-хлорит-мусковитальбит-амфиболовые сланцы, мусковит-хлорит-клиноцоизитовые, хлорит-кварц-клиноцоизитовые и окварцованные породы. К метасоматитам приурочены сульфиды, ассоциирующие с минералами золота, серебра и палладия.

Во всех рассматриваемых типах метасоматитов наблюдаются повышенные содержания крупноионных литофилов – калия, рубидия, бария и высокозарядных элементов – тантала, свинца, ниобия и ЛРЗЭ по сравнению с амфиболитами. При этом из пород выносились тяжелые редкоземельные элементы. Кроме того, для эпидотизированных пород характерно повышенное содержание циркония и стронция, а для окварцованных сульфидизированных пород – циркония, меди, цинка, молибдена, тория и урана. Увеличение содержания кремнезема, калия, тория и урана в окварцованных породах может указывать на то, что кварцевые жилы и прожилки сформировались из растворов, отделившихся от магматических расплавов кислого состава.





Fig. 1. The content of rock-forming oxides in the metasomatites of the Harbey complex normalized to the contents of these components in amphibolite.



Рис. 2. Содержания редких и редкоземельных элементов в метасоматитах харбейского комплекса, нормализованные на состав амфиболита.

Fig. 2. The contents of rare and rare earth elements in the metasomatites of the Harbey complex normalized to the composition of the amphibolites.

Литература

- Душин В.А., Сердюкова О.П., Малюгин А.А. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000. Издание второе. Серия Полярно-Уральская. Листы Q-42-I, II. Объяснительная записка. СПб. Изд-во: ВСЕГЕИ. 2007. 340 с.
- Душин В.А., Сердюкова О.П., Малюгин А.А., Никулина И.А. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200 000. Издание второе. Серия Полярно-Уральская. Лист Q-42-VII, VIII (Обской). Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2014. 384 с.
- 3. Пыстина Ю.И., Пыстин А.М. Цирконовая летопись уральского докембрия. Екатеринбург. Изд-во: УрО РАН. 2002. 168 с.
- 4. Уляшева Н.С., Ронкин Ю.Л. Химический состав и геодинамические обстановки формирования протолитов амфиболитов и гранатовых эклогитов марункеуского комплекса (Полярный Урал) // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2014. № 1(17). С. 71–79.
- 5. Уляшева Н.С. Метаморфизм, метасоматоз и рудная минерализация пород харбейского метаморфического комплекса // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: геология. 2019. № 1. С. 47–57.

Первая находка метана в оливине из незатронутых серпентинизацией ультрамафитов

Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Панкрушина Е.А.

Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, Екатеринбург

Аннотация. В оливинах уральских несерпентинизированных ультрамафитов трех формационных типов – урало-аляскинского, орогенного и офиолитового – обнаружены цепочки тонких включений размером от 2 до 20 µm. Изучение газового состава методом рамановской спектроскопии в широком диапазоне значений рамановского сдвига 800-4300 см⁻¹ показало, что все включения представлены метаном. Исключительно метановый состав включений, независимо от формационной принадлежности ультрамафитов, позволяет сделать вывод об их генерации в близких условиях, на границе переходная зона – верхняя мантия.

Ключевые слова: ультрамафит, метан, серпентинизация, рамановская спектроскопия, летучесть кислорода.

First methane finding in the olivine from ultramafites unaffected by serpentinization

Chashchukhin I.S., Votyakov S.L., Pankrushina E.A.

Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Abstract. In olivines of the Ural non-serpentinized, ultramafic rocks of three formation types – Ural-Alaskan, orogenic and ophiolitic - chains of thin inclusions from 2 to 20 μ m in size were found. The study of the gas composition by Raman spectroscopy in a wide range of Raman shift values of 800-4300 cm⁻¹ showed that all inclusions are represented by methane. The exclusively methane composition of inclusions, regardless of the formation of ultramafic rocks, allows us to conclude that they are generated under close conditions, at the transition zone – upper mantle boundary.In English.

Key words: ultramafite, methane, serpentinization, Raman spectroscopy, oxygen volatility.

Введение

Флюидный режим в системе С-О-Н играет существенную роль на различных этапах формировании ультрамафитов, начиная с частичного плавления пиролита мантии и заканчивая поверхностным выветриванием. Наибольшую сложность представляет определение состава флюидов в глубинных частях Земли. Поэтому очень важны прямые свидетельства «дыхания недр». Изучение ультрамафитов Урала позволяет пополнить наши знания по данной проблеме.

К настоящему времени в ультрамафитах Урала известны два эпизода выброса газов, на 80-90 % представленного водородом: при бурении скважины в дунитах Нижнетагильского массива и при проходке шахты «Молодежная» на хромитовом месторождении «40 лет Казахской ССР» в Кемпирсайском массиве (Лидин и др., 1982). Существенно водородный состав газа в массивах двух главных формационных типах ультрамафитов Урала – Урало-Аляскинском и офиолитовом позволило авторам предположить «общность причин, обусловивших газоносность глубоких горизонтов этих массивов», но сама «природа газоносности недостаточно ясна». В работе (Уханов и др., 1987) было показано, что изотопный состав водорода в шахте «Молодежная» имеет чрезвычайно легкий состав – δD =-744-766 ‰ SMOW; авторами был обсужден ряд альтернативных гипотез о природе водорода, наиболее вероятными им представлялись следующие: водород имеет глубинное происхождение, при этом его легкий изотопный состав обусловлен низкотемпературным обменом с водой; водород образуется при окислении Fe²⁺→Fe³⁺ при гидратации (серпентинизации) ультрамафитов. Результаты последующих низкотемпературных экспериментов по изотопному обмену водорода между серпентинизированным дунитом и дистиллированной водой (Девирц и др., 1992) исключили связь образования водорода с глубинным источником.

В работе (Melcher et al., 1997) было показано, что состав ГЖВ в рудной хромшпинели Кемпирсайского массива значимо варьирует от преимущественно водного (до 95 мол. %) до существен-



Рис. 1. Вариации степени ранней серпентинизации ультрамафитов, определенной по величине потерь при прокаливании (плотности ультрамафитов), в кернах скважин 7529, 639 и 766 и места отбора исследованных образцов.

Fig. 1. The variations of the early serpentinization degree of ultramafic rocks determined by loss on ignition (ultramafic density), in the cores of wells 7529, 639 and 766 and the place of sampling of the studied samples.



Рис. 2. Газовые включения в зерне оливина из несерпентинизированного дунита Нижнетагильского массива (скв. 7529, глубина 415 м). Оптический микроскоп Olimpus BX-51.

Fig. 2. Fluid inclusion in olivine sample from non-serpentine dunite of the Nizhnetagilsky massif (well 7529, depth 415 m). Olimpus BX-51 optical microscope. мафитах трех формационных типов: первая пробурена по дунитам Нижнетагильского массива (Платиноносный пояс Урала) и практически повторила профиль ранее описанной скважины (Лидин и др., 1982); вторая вскрыла дунит-

мититов (рис. 1).

но водородного (до 69 %) при содержании метана от 0.1 до 5.7 %. Это позволяет предположить, что существовало, по крайней мере, два источника флюидов, связанных с рудообразованием и серпентинизацией. Приведенные данные характеризуют ультрамафиты, испытавшие раннюю петельчатую серпентинизацию. В настоящей работе для исключения ее влияния изучен состав ГЖВ в пробах оливина из керна трех глубоких скважин, отобранных ниже проникновения серпентинизации и вдали от тел хро-

Важно отметить, что эти скважи-

ны (7529, 639, 766) пройдены в ультра-

544

гарцбургит-лерцолитовую серию юго-восточного блока и третья – гарцбургиты западного блока Кемпирсайского массива. По составу пород, редокс-состоянию, степени хромитоносности ультрамафитов и составу рудной хромшпинели есть основания отнести дунит-гарцбургит-лерцолитовую серию к орогенным ультрамафитам, а вторую – к офиолитам (Чащухин и др., 2007). Различий в химическом составе свежих и рассчитанном на сухой остаток серпентинизированных ультрамафитов; при максимальном оптическом увеличении в минерале обнаружены цепочки включений двух типов – удлиненных (до 20 мкм в длину и до 2 мкм в ширину) и округлых, диаметром до 7 мкм (рис. 2).

Оборудование и образцы

Цепочки включений не выходят за пределы зерна минерала-хозяина, что позволяет предположить, что их морфология контролируется кристаллической структурой оливина. В образцах 7094, 5171, 757 удалось изучить состав ГЖВ методом рамановской спектроскопии (конфокальный рамановский спектрометр LabRAM HR800 Evolution с оптическим микроскопом Olympus BX-FM; объектив 100 × (NA = 0.9); дифракционная решетка 600 штр/мм; SiCC-детектор; возбуждение линией 514 нм газового Ar-лазера; сигнал собирается в геометрии 180°; пространственное разрешение в объеме образца – до 5 мкм; диапазон значений рамановского сдвига - 800-4300 см⁻¹; калибровка положения колебательных мод в спектре – по эмиссионным линиям 585.25 и 616.38 нм неоновой лампы Horiba (рис. 3 а) (Андреев и др., 2008)).

Обсуждение результатов и выводы

В исследованном диапазоне рамановского сдвига 800-4300 см⁻¹ во всех изученных флюидных включениях проб оливина обнаружена лишь одна линия с максимумом 2909-2915 см⁻¹ (рис. 3 б), связанная с метаном; линий, соответствующих газам CO₂, CO, N₂, H₂, O₂, NH₃, H₂S, SO₂, не обнаруже-



Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния молекулы CH₄ флюидных включений в пробах оливина: 1 – 7098; 2 – 5171; 3 – 757.

Fig. 3. The Raman spectra of CH_4 in fluid inclusion in olivine samples: 1-7098; 2 – 5171; 3 – 757.

но, т.е. метан является единственным компонентом включений. По данным (Lu et al., 2007; Zhang et al., 2015) молекула CH₄ имеет одну колебательную моду (v_1) в области 2916-2918 см⁻¹, соответствующую симметричному валентному колебанию связи C-H. По данным исследования метансодержащих газовых смесей показано (Fabre et al., 1986), что с увеличением давления мода v_1 сдвигается от 2916-2918 до 2907-2910 см⁻¹; последнее обусловлено деформацией электронного облака и как следствие изменением поляризуемости при сближении молекул CH₄, что сопровождается искажением длины связи C-H (Lu et al., 2007). Представляется, что вариации максимума колебательной моды v_1 в пробах оливина связаны с вариациями давления во включениях.

Известно, что состав флюидов в системе С-О-Н контролируется величиной летучести кислорода fO₂ (Sato et al., 1978; Рябчиков и др., 1983; Кадик и др., 1986; Wood et al., 1990), которая с глубиной закономерно уменьшается (Рябчиков 1999., McCammon et al., 2004). Зависимость состава С-О-Н-флюида от летучести кислорода позволяет приблизительно оценить место формирования ультрамафитов в разрезе мантии Земли. Согласно расчетов (Рябчиков 1999) чисто метановый состав флюида приурочен к границе верхняя мантия-переходная зона (на глубине ~400 км) и соответствует величине летучести кислорода менее -12 log fO₂ ед. относительно буфера FMQ при давлении >50 кб (Кадик и др., 1986). При увеличении летучести кислорода мольная доля метана уменьшается, возрастает доля воды и водорода (Wood et al., 1990).

Исключительно метановый состав включений в несерпентинизированных ультрамафитах уральской складчатой области независимо от формационной принадлежности позволяет сделать вывод об их генерации в относительно близких условиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН (гос. регистрация № АААА-А18-118052590026-5), анализ рамановского рассеяния выполнен при поддержке гранта РНФ № 16-17-10283.

Литература

- 1. Андреев А.И. Мухин С.В., Некрасов В.В., Никитенко В.А., Пауткина А.В. Модульная многофункциональная оптоволоконная спектрометрическая система [Электронный pecype] // URL: http://www. avantes. ru/articles/up1. 2008.
- 2. Девирц А.Л., Гагауз ФГ., Гриненко В.А. и др. О происхождении водорода в ультраосновных породах Кемпирсайского массива // Геохимия. 1992. № 7. С. 1058–1064.
- 3. Кадик А.А., Луканин О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. М. Изд-во: Наука. 1986.
- 4. Лидин Г.Д., Матвиенко Н.Г., Зимаков Б.М., и др. Новые данные о выделениях водородных природных газов из ультраосновных пород // Доклады АН СССР. 1982. Т. 264. № 5. С. 1224–1228.
- 5. Рябчиков И.Д. Окислительно-восстановительные равновесия в верхней мантии // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 3. С. 703–706.
- 6. Рябчиков И.Д. Флюидный режим мантии Земли // Вестник ОГГГГН РАН. 1999. № 3(9). URL:http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/3-99/riabchikov.htm#begin.
- 7. Уханов А.В., Девирц А.Л., Иванов Н.Д. Изотопно-легкий водород на Кемпирсае (Южный Урал) // Доклады. АН СССР. 1987. Т. 293. № 3. С. 700–704.
- 8. Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН. 2007.
- Fabre D., Couty R. Investigation on the density effects in the Raman spectrum of methane up to 3.000 bar

 application to the determination of pressure in fluid inclusions trapped in minerals // Comptes rendus de l'Académie des Sciences, series II. 1986. V. 303 P. 1305–1308.
- Lu W., Chou, I.M., Burruss, R.C., et al. Aunified equation for calculating methane vapor pressures in the CH4–H2O system with measured Raman shifts // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71 P. 3969–3978. DOI: https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.06.004.
- 11. McCammon C., Kopylova M.G. A redox profile of the Slave mantle and oxygen fugacity control in the cratonic mantle // Contrib. Mineral. Petrol. 2004. V. 148/ Is.1. P. 55–68. DOI: https://doi.org/10.1007/s00410-004-0583-1.
- Melcher F., Grum W., Simon G., et al. Petrogenesis of the ophiolitic Giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a Study of Solid and fluid inclusions in Chromite // Journal. Petrology. 1997. V. 38. № 10. P. 1419–1458. DOI: https://doi.org/10.1093/petroj/38.10.1419.
- Sato M. Oxygen fugacity of basaltic magmas and the role of gas-forming elements // Geophys. Res. Lett. 1978. V. 5. № 6. P. 447–449. DOI: https://doi.org/10.1029/GL005i006p00447.
- 14. Wood B., Bryndzia L., Johnson K. Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation // Science. 1990. V. 248. № 4953. P. 337–345. DOI: 10.1126/science.248.4953.337.
- 15. Zhang J., Qiao S., Lu W., et al. An equation for determining methane densities in fluid inclusions with Raman shifts // Journal of Geochemical Exploration. 2015. V. 171. P. 20–28. DOI: https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.12.003.

Палеогидрогеохимия нижней юры арктических районов Западной Сибири

Черных А.В.¹, Новиков Д.А.^{1,2}, Дульцев Ф.Ф.¹, Борисов Е.В.¹

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, ChernykhAV@ipgg.sbras.ru

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск

Аннотация. Палеогидрогеологическая история арктических районов Западной Сибири включает в себя 4 гидрогеологических цикла: индско-синемюрский, плинсбахско-сеноманский, туронско-серраваллийский, тортонско-голоценовый. В работе рассмотрена палеогидрогеохимия концаиндско-синемюрского и начала плинсбахо-сеноманского цикла. В целом, в геттанге и синемюрене всей территории доминировали континентальный режим осадконакопления, денудационные процессы и процессы инфильтрации пресных атмосферных водгидрокарбонатного кальциевого состава. В плинсбахе началась трансгрессия моря, минерализация сингенетичных вод в наиболее погруженных частях бассейна достигала до 20-25 г/дм³. Во время крупнейшей трансгрессии в тоарском веке, глубины моря достигали 100 метровв центральных частях бассейна, а минерализация сингенетичных хлоридных натриевых вод могла достигать 30 г/дм³.

Ключевые слова:гидрогеологический цикл, палеогидрогеохимия, инфильтрация, элизия, Западная Сибирь, Арктика.

Paleohydrogeochemistry of the Lower Jurassic deposits in the Arctic regions of West Siberia

Chernykh A.V.¹, Novikov D.A.^{1,2}, Dultsev F.F.¹, Borisov E.V.¹

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB of RAS. ChernykhAV@ipgg.sbras.ru ² Novosibirsk State University

Abstract. The paleohydrogeological history of the Arctic regions of West Siberia includes 4 hydrogeological cycles: the Induan-Sinemurian, Pliensbachian-Cenomanian, Turonian-Serravallian, and Tortonian-Holocene. Paper considers paleohydrogeochemistry of the end of the Induan-Sinemurian and the beginning of the Pliensbachian-Cenomanian cycle. During the hettangian and the sinemurainages the continental sedimentation regime, denudation processes, and the processes of infiltration of fresh atmospheric water (with a carbonate calcium composition) dominated throughout the territory. The transgression starts in the Pliensbachian, the salinity of syngenetic waters in the deepest parts of the basin reached 20-25 g/l. During the largest transgression in the Toarian age, the depths of the sea reached 100 m in the central parts of the sea basin, and the salinity of syngenetic chloride sodium waters could reach 30 g/dm³.

Key words: Hydrogeological cycle, paleohydrogeochemistry, infiltration, elision, West Siberia, Arctic region.

Современные палеогидрогеологические исследования требуют комплексного рассмотрения данных по большинству геологических областей: гидрогеологии, литологии, стратиграфии, тектонике и т.д. Результаты этих исследований помогают в решении многих вопросов современной гидрогеохимии нефтегазоносных отложений, включая формирование состава подземных вод, их генезис, типы вертикальной гидрогеохимической зональности, процессы нефтегазообразования и нефтегазонакопления и другие (Li et al., 2001; Шварцев и др., 2004; Rosenthal et al., 2006; Drake et al., 2009; Hendry et al., 2013; Khan et al., 2011; Novikov, 2017; Novikov et al., 2018; Yousif et al., 2018; Novikov et al., 2019; Новиков, 2019; Новиков и др., 2019 а; Новиков и др., 2019 б).

В основу работы по проведению палеогидрогеохимических реконструкций была заложена методика восстановления солевого состава вод древних бассейнов (Басков, 1983; Садыкова и др., 2017; Садыкова и др., 2018; Sadykova, 2018).В условиях континентального осадконакопления в денудационных и денудационно-аккумулятивных областях (низкие горы, денудационные плато) доминируют процессы инфильтрации гидрокарбонатных кальциевых вод с величиной общей минерализации до 0.5 г/дм³. В обстановках возвышенных равнин формируются пресные и солоноватые воды. Они характеризуются гидрокарбонатным кальциевым составом с величиной общей ми-

нерализации, изменяющейся в пределах от 0.5 до 1.5 г/дм3, содержания хлорид-иона и натрия до 25 %-экв.Воды гидрокарбонатного кальциевого составас содержанием хлорид-иона и натрия до 25 %-экв.с величиной общей минерализации 1.5-2.0 г/дм³установлены в пределах денудационноаккумулятивных равнин. В условиях низменных аккумулятивных равнин захораниваются солоноватые воды (минерализация 2-5 г/дм³) хлоридного натриевого состава с содержанием гидрокарбонатиона и кальция до 25 %-экв. При обстановках переходного осадконакопления (прибрежное мелководье и прибрежно-морская равнина) формируются воды хлоридного натриевого состава с содержанием катионов кальция и магния до 25 %-экв. и с величиной общей минерализации 5-15 г/дм³. В мелководно-морских условиях, где глубины моря не превышают 25 м, установлены соленые морские воды хлоридного натриевого состава с содержанием катионов магния до 25 %-экв. и минерализацией 15.0-20.0 г/дм³. В обстановках, где глубины моря варьируют от 25 до 200 м, величина общей минерализации хлоридных натриевых вод с содержанием катионов магния до 25 %-экв. вод достигает 20.0-35.0 г/дм³. В глубоководных обстановках минерализация соленых хлоридных натриевых вод с содержанием катионов магния до 25 %-экв. вод могла достигать 40.0 г/дм³. Также, в основу исследования легли палеогеографические карты юрского периода (Конторович и др., 2013). База данных по арктическим районам Западной Сибири включает в себя результаты испытания более 4000 объектов 251 поисковой площади и данные полного химического анализа 7213 проб подземных вод.

По результатам проведенных реконструкций в истории арктических районов Западной Сибири можно выделить индско-синемюрский, плинсбахско-сеноманский, туронско-серраваллийский, тортонско-голоценовыйгидрогеологические циклы. В данном исследовании рассматривается конец индско-синемюрского и начало плинсбахо-сеноманского цикла, т.к. объектом исследования были выбраны нижнеюрские отложения.

В геттанге и синемюре аллювиальные и аккумулятивные равнины являлись преобладающими обстановками осадконакопления, а Таймырские горы и Новая Земля послужили источниками сноса в северной части исследуемого региона. Доминировали денудационные процессы и процессы инфильтрации атмосферных осадков. Захоранивались воды преимущественно гидрокарбонатного кальциевого состава с соленостью, не превышающей 0.5-1.5 г/дм³.

Начавшаяся в плинсбахе трансгрессия привела к образованию в пределах Ямальского и Гыданского полуостровов мелководного морского бассейна, в пределах которого минерализация вод варьировала в пределах 2-15 г/дм³ (рис. 1). На эти колебания указывают немногочисленные находки брахиоподов и аммонитов и высокие концентрации пелеципод, а также поглощенный комплекс глин (Грамберг, 1973; Шурыгин и др., 2000). Сингенетичные воды имели хлоридный натриевый состав с содержанием гидрокарбонат-иона и кальция до 25%-экв. и минерализацией от 2 до 5 г/дм³. В южной части региона исследования установлен переход прибрежно-морских обстановок в континентальные, где доминировали процессы инфильтрации атмосферных осадков. Внешними областями питания и источниками сноса в этот период являлись Новоземельская, Средне-Сибирская, Таймырская и Уральская возвышенности, в их пределах формировались гидрокарбонатные кальциевые воды с минерализацией до 0.5 г/дм³

В результате происходившей в тоарское время крупнейшей трансгрессии в регионе исследования значительно увеличились область морского осадконакопления и глубины морского бассейна (до 100 м в Антипаютинско-Тадебияхинской, Большехетской, Карской мегасинеклизах и Агапско-Енисейском желобе) (рис. 2). Установление нормально-морского режима седиментации подтверждают находки двустворок, ростров белемнитов и фораминифер (Конторович и др., 2013). Отложения Илыкитербютской свиты, одной из нефтематеринских толщ в регионе, накапливались в глубоководных частях бассейна, где величина минерализации сингенетичных хлоридных натриевых вод достигала 35-38 г/дм³. Восточные и западные границы морского бассейна в тоарское время имели схожие очертания с плинсбахом.

Площадь морского осадконакопления сократилась на северо-западе территории исследования в тоарско-раннеааленское время из-за расширения зоны мелководья, с глубинами бассейна до 25 м. В наиболее глубоких участках продолжалось накопление глин, а в бортовых частях установ-



Рис. 1. Палеогидрогеохимическая карта на плинсбахский век.

1 – граница юрского осадочного бассейна; 2 – граница палеогидрогеохимических зон: 3 – низкие горы, водыгидрокарбонатного кальциевого состава (М до 0.5 г/дм³);4 – возвышенная равнина, воды гидрокарбонатного кальциевого состава(Мот 0.5 до 1.5 г/дм³), содержание ионов хлора и катионов натрия до 25 %-экв.; 5 – денудационно-аккумулятивная равнина, воды гидрокарбонатного кальциевого состава (Мот 1.5 до 2.0 г/дм³), содержание ионов хлора и катионов натрия до 25 %-экв.; 6 – низменная аккумулятивная равнина, воды хлоридного натриевого состава (Мот 2.0до 5.0 г/дм³),содержание гидрокарбонат-иона и катионов кальция до 25 %-экв.; 7 – прибрежная равнина, водыхлоридного натриевого состава(Мот 5,0до 15,0 г/дм³),содержание катионов кальция и магния до 25 %-экв.; 8 – прибрежная зона до 25 м глубиной, водыхлоридного натриевого состава(Мот 15.0до 20.0 г/дм³),содержание катионов магния до 25 %-экв.; 9 – море с глубинамиот 25 до 200 м, воды хлоридного натриевого состава(М от 20.0 до 35.0 г/дм³), содержание катионов магния до 25 %-экв.; 10 – море с глубинамиот 200 до 400 м, водыхлоридного натриевого состава (Мдо 40.0 г/дм³),содержание катионов магния до 25 %-экв.

Fig. 1. Paleohydrogeochemical map for the Pliensbachian age.

1 – boundary of the Jurassic sedimentary basin; 2 – boundary of paleohydrogeochemical zones: 3 – low mountains, water of a hydrocarbonate calcium composition (M up to 0.5 g/dm³); 4 – elevated plain, water of a hydrocarbonate calcium composition (M from 0.5 to 1.5 g/dm³), the content of chlorine ions and sodium cations up to 25% -eq.; 5 –denudation-accumulative plain, calcium hydrogen carbonate water (M from 1.5 to 2.0 g/dm³), the content of chlorine ions and sodium cations up to 25% -eq.; 6 – low-lying accumulative plain, water of sodium chloride composition (M from 5.0 to 15.0 g/dm³), the content of calcium and magnesium cations up to 25% -eq.; 7 – coastal plain, water of sodium chloride composition (M from 5.0 to 15.0 g/dm³), the content of calcium and magnesium cations up to 25% -eq.; 8 – coastal zonewith depths up to 25 m, water of sodium chloride composition (M from 15.0 to 20.0 g/dm³), the content of magnesium cations is up to 25% -eq.; 9 – sea with depths from 25 to 200 m, water of sodium chloride composition (M from 20.0 to 35.0 g/dm³), the content of magnesium cations is up to 25% -eq.; 10 – seawith depthsfrom 200 to 400 m, water of sodium chloride composition (M up to 40.0 g/dm³), the content of magnesium cations up to 25% -eq.; 10 – seawith depthsfrom 200 to 400 m, water of sodium chloride composition (M up to 40.0 g/dm³), the content of magnesium cations up to 25% -eq.; 10 – seawith depthsfrom 200 to 400 m, water of sodium chloride composition (M up to 40.0 g/dm³), the content of magnesium cations up to 25% -eq.; 10 – seawith depthsfrom 200 to 400 m, water of sodium chloride composition (M up to 40.0 g/dm³), the content of magnesium cations up to 25% -eq.; 10 – seawith depthsfrom 200 to 400 m, water of sodium chloride composition (M up to 40.0 g/dm³), the content of magnesium cations up to 25% -eq.

лено увеличение грубообломочных фракций и появление песчанистых пластов. Границы денудационных и прибрежных равнин в это время сохраняли свои очертания.

По результатам комплексного анализа современной геохимии подземных вод нефтегазоносных отложений и детальных палеогидрогеохимических реконструкций можно сделать вывод, что



Рис. 2. Палеогидрогеохимическая карта на тоарский век. Усл. обозначения см. рис. 1. Fig. 2. Paleohydrogeochemical map for the Toarcian age. For legend, see Fig. 1.

в резервуарах нижней юры большим распространением пользуются седиментогенные подземные воды, которые могут быть смешаны с древними инфильтрогенными, проникшими в результате регрессии морского бассейна.

Исследования проводились при финансовой поддержке проекта ФНИ № 0331-2019-0025 «Геохимия, генезис и механизмы формирования состава подземных вод арктических районов осадочных бассейнов Сибири», РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-70074 «Ресурсы Арктики», РФФИ и Правительства Ямало-Ненецкого автономного округа в рамках научного проекта № 19-45-890005.

Литература

- 1. Басков Е.А. Основы палеогидрогеологии рудных месторождений. Л. Изд-во: Недра. 1983. 263 с.
- 2. Новиков Д.А. Роль элизионного водообмена в формировании гидродинамического поля Ямало-Карской депрессии // Литология и полезные ископаемые. 2019. № 3. С. 248–261. DOI: 10.31857/S0024-497X20193248-261.
- 3. Новиков Д.А., Вакуленко Л.Г., Ян П.А. Особенности латеральной гидрогеохимической и аутигенноминералогической зональности оксфордского регионального резервуара Надым-Тазовского междуречья // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 6. С. 843-859. DOI: 10.15372/GiG2019041.
- Новиков Д.А., Черных А.В., Садыкова Я.В., Дульцев Ф.Ф., Хилько В.А., Юрчик И.И. Эволюция гидрогеохимического поля северных и арктических районов Западно-Сибирского осадочного бассейна в мезозое // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330. № 10. С. 165–180. DOI: 10.18799/24131830/2019/10/2314.
- 5. Садыкова Я.В., Дульцева М.Г. Роль палеогидрогеохимических факторов в формировании состава подземных вод нефтегазоносных отложений северо-восточной части Большехетской мегасинеклизы // Водные ресурсы. 2017. Т. 44. № 2. С. 168–181. DOI: 10.1134/S0097807817020130.
- Садыкова Я.В., Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Палеогидрогеохимия верхнеюрских отложений арктических районов Западной Сибири // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. 2018. С. 412–417.
- 7. Конторович А.Э., Конторович В.А., Рыжкова С.В., Шурыгин Б.Н., Вакуленко Л.Г., Гайдебурова Е.А., Данилова В.П., Казаненков В.А., Ким Н.С., Костырева Е.А., Москвин В.И., Ян П.А. Палеогеография Западно-Сибирского осадочного бассейна в юрском периоде // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 8. Р. 972–1012.

- 8. Грамберг И.С. Палеогидрогеохимия терригенных толщ. Л. Изд-во: Недра. 1973. 172 с.
- 9. Шварцев С.Л., Новиков Д.А. Природа вертикальной гидрогеохимической зональности нефтегазоносных отложений (на примере Надым-Тазовского междуречья, Западная Сибирь) // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 8. С. 1008–1020.
- Шурыгин Б.Н., Никитенко Б.Л., Девятов В.П., Ильина В.И., Меледина С.В., Гайдебурова Е.А., Дзюба О.С., Казаков А.М., Могучева Н.К. Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Юрскаясистема. Новосибирск. Изд-во: СОРАН филиал «ГЕО». 2000. 480с.
- Drake H., Tullborg E.L. Paleohydrogeological events recorded by stable isotopes, fluid inclusions and trace elements in fracture minerals in crystalline rock, Simpevarp area, SE Sweden // Applied Geochemistry. 2009. N

 24. P. 715–732. DOI:10.1016/j.apgeochem.2008.12.026.
- Hendry M.J., Barbour S.L., Novakowski, Wassenaar L.I. Paleohydrogeology of the Cretaceous sediments of the Williston Basin using stable isotopes of water // Water Resources Research. 2013. V. 49. P. 4580–4592. DOI: 10.1002/wrcr.20321.
- 13. Khan Z.A., Tewari R.C. Paleochannel and paleohydrology of a Middle Siwalik (Pliocene) fluvial system, northern India // Journal of Earth System Science. 2011. V. 120. Iss. 3. P. 531–543. DOI: 10.1007/s12040-011-0083-4.
- 14. Li Y., Wang Y., Deng A. Paleoclimate record and paleohydrogeological analysis of travertine from the Niangziguan Karst Springs, northern China // Science in China. 2001. V. 44. P. 114–118.
- 15. Novikov D.A. Hydrogeochemistry of the Arctic areas of Siberian petroleum basins // Petroleum Exploration and Development. 2017. V. 44. № 5. P. 780–788. DOI: 10.1016/S1876-3804(17)30088-5.
- Novikov D.A., Sadykova Y.V., Chernykh A.V., Dultsev F.F., Sukhorukova A.F. Paleohydrochemistry of Jurasic and Cretaceous deposits in arctic regions of Western Siberia // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018. V. 193. № 012051. DOI: 10.1088/1755-1315/193/1/012051.
- Novikov D.A., Chernykh A.V., Dultsev F.F. Paleohydrogeochemistry of the Upper Jurassic Deposits of the Arctic Regions of the West Siberian Megabasin // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1172 (1). № 012094. DOI: 10.1088/1742-6596/1172/1/012094.
- Rosenthal E., Flexer A., Möller P. The paleoenvironment and the evolution of brines in the Jordan-Dead Sea transform and in adjoining areas // International Journal of Earth Sciences. 2006. № 95. P. 725–740. DOI: 10.1007/s00531-005-0057-3
- 19. Sadykova Y.V. Singenetic waters composition reconstruction methods of mesozoic sedimentary basins // IOP Conf. Ser.: Earth and Environmental Science. 2018. V. 193 (1). № 012059. DOI: 10.1088/1755-1315/193/1/012059.
- 20. Yousif M., Henselowsky F., Bubenzer O. Palaeohydrology and its impact on groundwater in arid environments: Gebel Duwi and its vicinities, Eastern Desert, Egypt // Catena. 2018. V. 171. P. 29–43. DOI: 10.1016/j.catena.2018.06.028.

Экспресс-оценка месторождений золота Арктической зоны России по геохимическим данным с использованием логико-информационных моделей

Чижова И.А., Волков А.В., Лобанов К.В., Шелястина Е.В.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, tchijova@igem.ru

Аннотация. Предложена процедура экспресс-оценки месторождений золота по геохимическим данным с использованием логико-информационных моделей, построенных для пяти рудноформационных типов месторождений золота Северо-Востока России: Au-Ag-эпитермального; Au-кварцевого, Au-сульфидного (вкрапленных руд); Cu-Mo-Au-порфирового; колчеданно-полиметаллического, обогащенного Au и Ag. Алгоритм допускает корректное применение при идентификации рудноформационного типа новых рудопроявлений золота в Арктической зоне России с высокой степенью надежности (85 %).

Ключевые слова: Арктическая зона, золото, месторождения, логико-информационная модель, база данных, рудноформационный тип, микроэлементы, прогноз, экспресс-оценка.

Rapid assessment of gold deposits in the Arctic zone of Russia according to geochemical data using logical information models

Chizhova I.A., Volkov A.V., Lobanov K.V., Shelyastina E.V.

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, tchijova@igem.ru

Abstract. The procedure has been proposed for the rapid assessment of gold deposits using geochemical data and logical information models, designed for five ore formation types of gold deposits in the North-East of Russia: Au-Ag-epithermal; Au-quartz; Au-sulfide (disseminated ores); Cu-Mo-Au porphyry; pyrite-polymetallic enriched with Au and Ag. The algorithm may be correctly used for identifying the ore formation type of new gold occurrences in the Arctic zone of Russia with a high degree of reliability (85 %).

Key words: the Arctic zone, gold, deposits, logical-information model, database, ore-formation type, trace elements, forecast, rapid assessment.

Введение

Задачи определения рудноформационного типа оруденения и его масштабности являются первоочередными при выборе перспективных площадей для постановки геологоразведочных работ (ГРР). От правильного их решения зависит выбор направления и эффективной методики дальнейшего проведения ГРР, что способствует минимизации сроков их проведения, а также сокращению финансовых затрат. Результаты ГРР носят вероятностный характер. По данным М.З. Зиннатулина по твердым полезным ископаемым из 100 прогнозируемых участков, выявленных в ходе проведения ГРР, только на одном выявляется месторождение (Зиннатулин, 2003). Применение процедур экспресс-оценки месторождений будет способствовать более быстрой разбраковке выделенных участков. Следовательно, они будут весьма востребованы для расширения минерально-сырьевой базы золота России, особенно ее северо-восточных арктических регионов.

Методика исследований

В рудообразующих системах, распространенных на Северо-Востоке России, присутствуют различные рудноформационные типы месторождений золота, характеризующиеся отличающимися друг от друга специфическими наборами микроэлементов (Волков и др., 2017).

Математическое моделирование на базе машинного обучения позволяет автоматизировать процесс их поиска. В качестве способа выделения системы информативных признаков с указанием их разделяющих весов и диапазонов изменения значений (интервалов-индикаторов), типич-

ных для месторождений золота конкретного рудноформационного типа, был использован логикоинформационный анализ (Чижова, 2010).

В его основе лежат принцип общности свойств, принцип перечисления объектов и метод вариационных рядов, использование которого в рудной геологии было предложено Р.М.Константиновым (Константинов, 1979). Логико-информационное моделирование по современной классификации можно отнести к методам машинного обучения, поскольку модели и решающие правила получаются на основе компьютерного анализа выборки из базы данных эталонных месторождений. В нашем случае для описания золоторудных объектов использовались геохимические характеристики проб (52 элемента): Li, Be, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U, Au, Cu) и коллекции образцов руд (366 образцов) по 95 месторождениям и рудопроявлениям золота Северо-востока России различных рудноформационных типов (Chizhova et al., 2018; Бортников и др., 2015). Результаты анализов (AAS, ICP-MS и РФА) выполнены в аналитической лаборатории ИГЕМ РАН.

Для проведения экспертизы объекта оценки (перспективной площади) с целью определения его рудноформационного типа месторождений и оценки масштаба предлагается следующая последовательность операций (рис. 1).

Процедура математической обработки данных по эталонным и контрольным месторождениям описана в (Чижова, 2010) и основана на выделении интервалов-индикаторов из диапазона изменения значений признаков (элементов), характерных для проб с эталонных месторождений каждой группы (выделенной по рудноформационному типу), значения из которого с максимальной вероятностью встречаются на пробах из конкретной группы и не встречаются на пробах из других групп; с последующей оценкой степени их информативности для определения различий между группа-



Рис. 1. Последовательность операций для экспертизы объекта оценки. ЛИМ – логико-информационное моделирование; МС – расчет мер сходства.

Fig. 1. The sequence of operations for the examination of the object of assessment LIM – logical information modeling; MS – calculation of similarity measures.

ми. Алгоритмы расчета функций информативности признаков, разделяющих весов информативных признаков, функций принадлежности объекта (пробы) группе описаны в работе (Чижова, 2010).

Метод позволяет классифицировать каждую пробу и определить ее вероятную принадлежность к той или иной группе, выделенной по рудноформационному типу. В результате проведенной логико-информационной обработки каждый образец базы данных был идентифицирован с оценкой принадлежности к изученным типам. Специфичность каждой группы в целом описана согласно выделенным интервалам-индикаторам признаков (элементов). На основании полученных оценок (функций принадлежности объекта (пробы) группе) принимается решение о принадлежности изучаемых объектов конкретной группе: объект относится к той группе, для которой значение функции принадлежности принимает максимальное значение (рис. 1).

Математическая обработка данных позволила нам построить логико-информационные модели на базе машинного обучения (выделить множество информативных признаков (элементов), с указанием их разделяющих весов и диапазонов изменения их значений (интервалов-индикаторов), типичных для каждой из групп месторождений различных рудноформационных типов).

На основе вычисления меры сходства Говера (Davis, 2002), характеризующей степень похожести проб по значениям функций принадлежности изученным рудноформационным типам, выбирались ближайшие объекты-аналоги для объекта оценки. Масштабность объекта определялась по методу аналогии по ближайшим аналогам (рис. 1) (Чижова и др., 2019,).

Результаты анализа

Сравнительный анализ золоторудных месторождений по геохимическим данным проводился для следующих рудноформационных типов, распространенных на Северо-востоке России (Волков и др., 2018): 1. Au-Ag-эпитермального; 2. Au-кварцевого; 3. Au-сульфидного (вкрапленных руд); 4. Cu-Mo-Au-порфирового; 5. колчеданно-полиметаллического, обогащенного Au и Ag.

Элементные логико-информационные модели для каждой рудной формации были представлены как наборы из 52 признаков-элементов с информационными весами в интервале [0, 1] и диапазонами изменения их значений (интервалами-индикаторами) (Chizhova et al., 2018; Чижова и др., 2019₃). Для каждого элемента выделены специфичные диапазоны изменения его значений по выборкам изучаемых рудных формаций. Наиболее значимые элементы для выявления различий между рудноформационными типами (по величине разделяющих весов) перечислены далее для каждой из 5 групп элементов: 1 – Ni, Zn, Sr, Sb; 2 – As, Mo, Cu; 3 – Sc, Se, Ag, Sb; 4 – As, Ag, Sb, Te, Cu; 5 – Be, Zn, Mo, Cd, Pb. Данные результаты получены при анализе эталонной выборки, содержащей в таблице обучения, соответственно, для каждого типа по 146, 89, 30, 19, 5 объектов. Полученные решаюцие правила позволили надежно идентифицировать пробы (43 ошибки из 289 проб эталонных месторождений, качество распознавания 85 %).

Экспресс-оценка новых проявлений золота

Логико-информационные модели (далее модели) использовались для экспресс-оценки новых проявлений золота перспективных площадей Арктической зоны, находящихся в сходных геологических условиях. Для определения рудноформационного типа нового рудопроявления по штуфным пробам¹, рассчитывалось значение функции принадлежности проб к анализируемым группам эталонов как суммарный вес индикаторных данных проб последовательно для каждой модели (суммируются разделяющие веса тех элементов, для которых значение в пробе попадает в интервал-индикатор соответствующего рудноформационного типа). Оцениваемый новый объект относится к тому рудноформационному типу, для которого суммарный вес индикаторных данных примет максимальное значение среди всех вычисленных суммарных весов по каждому рудноформационному типу.

В качестве исходных данных по новым экспертируемым объектам использовались геохими-

¹ Штуфное опробование применяется при обнаружении одиночных обломков рудоносных горных пород, жил или их свалов, развалов, скоплений в аллювии, среди других типов горных пород или рыхлых отложений оцениваемого рудпроявления.



Рис. 2. Результат автоматизированной типизации новых проявлений золота. Fig. 2. Result of automated typification for new gold ore occurences.

ческие данные по золоторудным объектам: Ойра (6 проб), Печальный (6 проб), Чинейвеем (5 проб), Токичан (9 проб), Делювиальное (5 проб), Горностаевый (4 пробы). На рисунке 2 представлены результаты компьютерной экспресс-оценки перечисленных выше рудопроявлений с использованием разработанного в ИГЕМ РАН Ехсеl-модулем, куда пользователю предоставляется возможность ввести свои данные по экспертируемому объекту и получить оценку в графической и табличной форме (Чижова и др., 2019,).

На графике (рис. 2), соответственно, отображены все вычисленные значения функции принадлежности проб новых проявлений золота для каждого типа. Над всеми линиями доминирует линия, соответствующая типу Au-Ag-эпитермальный, для всех экспертируемых объектов, кроме Делювиального, что соответствует оценке экспертов-геологов.

Ближайшие аналоги среди эталонов по коэффициенту сходства² (> 0.940) – также месторождения первого рудноформационного типа: Ойра (Кубака (0.956*), Аметистовое (0.954)), Печальный (Магнитный (0.966), Ольча (0.965)), Чинейвеем (Эргувеем (0.968), Теплое (0.945)), Токичан (Биркачан (0.960), Пепенвеем (0.950), Южное Бургали (0.950)), Горностаевый (Джульетта (0.971), Биркачан (0.956)).

² В работе использовалась мера сходства Говера (Davis, 2002), характеризующая степень похожести проб по значениям функций принадлежности изученным рудноформационным типам.

Для объекта Делювиальное (Дражное (0.965), Хугланнах (0.922)) ближайшие аналоги второго рудноформационного типа (Аи-кварцевого типа). На рисунке 2 пробы проявления Делювиальное характеризуются высокими весами двух рудноформационных типов: второго (Аи-кварцевого) и третьего (Аu-сульфидного), что позволяет рассматривать его как полиформационное и по-новому оценить его масштаб как, возможно, крупного объекта.

Для объекта Токичан, кроме первого (Au-Ag-эпитермального), отмечены также высокие веса для второго рудноформационного типа (Au-кварцевого) (см. рис. 2), что подтверждает оценку экспертов-геологов.

Масштабы эталонных месторождений – ближайших аналогов для объектов оценки в основном не противоречат прогнозной оценке новых объектов: крупные – Ойра; средние – Токичан, Делювиальное, Горностаевый; мелкие – Печальный, Чинейвеем. Исключение составляет месторождение Ойра, которое по предварительным оценкам было отнесено ранее в базе данных к мелким объектам. Результаты компьютерного моделирования, позволяют рекомендовать продолжить изучение месторождение Ойра.

Заключение

Предложенная процедура экспресс-оценки золоторудных месторождений, включающая в себя использование логико-информационных моделей, разработанных на основе анализа репрезентативной базы аналитических данных по эталонным месторождениям золота Северо-Востока России, и метод выбора ближайшего аналога, может быть использована в сходных геологических условиях при изучении и оценке новых золоторудных объектов, в том числе и в арктической зоне России.

Модели рассчитаны по геохимическим данным для пяти рудноформационных типов месторождений золота: Au-Ag-эпитермального; Au-кварцевого; Au-сульфидного (вкрапленных руд); Cu-Mo-Au-порфирового; колчеданно-полиметаллического, обогащенного Au и Ag. Полученные решающие правила позволили надежно идентифицировать рудноформационный тип месторождений золота (качество распознавания 85 %).

Разработан расчетный Excel-модуль для автоматизированной типизации новых золоторудных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-05-70001).

Литература

- 1. Бортников Н.С., Лобанов К.В., Волков А.В. и др. Месторождения стратегических металлов Арктической зоны. Геология рудных месторождений, 2015. Т. 57. № 6. С. 479–500. DOI: 10.7868/S0016777015060027.
- Волков А.В., Сидоров А.А., Савва Н.Е., Колова Е.Е., Чижова И.А., Мурашов К.Ю. Геохимические особенности вулканогенного рудообразования в северо-западном сегменте Тихоокеанского рудного пояса // Вулканология и сейсмология. 2017. № 6. С. 3–20.
- 3. Волков А.В., Сидоров А.А., Галямов А.Л., Чижова И.А. Вопросы глобальной металлогенической зональности Тихоокеанского рудного пояса: выводы для прогнозно-металлогенических исследований на Востоке России // Отечественная геология. 2018. № 4. С. 18–25. DOI: 10.24411/0869-7175-2018-10002.
- 4. Зиннатулин М.З. О геологической и экономической эффективности геологоразведочных работ // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2003. № 1-2. С. 8–13.
- 5. Константинов Р.М. Математические методы количественного прогноза рудоносности. М. Изд-во: Недра. 1979. 127 с.
- Чижова И.А. Логико-информационное моделирование при прогнозно-металлогеническом анализе перспективных площадей // Труды ИГЕМ РАН: новая серия. Вып. 4: Современные проблемы рудной геологии, петрологии, минералогии и геохимии М. Изд-во: ИГЕМ РАН. 2010. С. 59–84. ISBN 978-5-88918-019-7.
- Чижова И.А., Волков А.В., Лобанов К.В. Методика компьютерной экспресс-оценки и выбора перспективных золоторудных объектов для постановки поисковых работ // Научно-методические основы прогноза, поисков, оценки месторождений алмазов, благородных и цветных металлов. Сборник тезисов докладов IX Международной научно-практической конференции. (17–19 апреля 2019 г., Москва, ФГБУ «ЦНИГРИ»). М. Изд-во: ЦНИГРИ. 2019, С. 154–155.
- 8. Чижова И.А., Волков А.В., Шелястина Е.В. Автоматизированная типизация золоторудных месторождений на основе логико-информационного анализа // Двадцатая международная конференция «Физико-

химические и петрофизические исследования в науках о Земле». Москва, 23-35, Борок, 27 сентября 2019 г. Материалы конференции. М. Изд-во: ИГЕМ РАН, 2019₂. С. 347–351. ISBN 978-5-88918-056-2.

- Чижова И.А., Лобанов К.В., Волков А.В. Логико-информационные модели для прогноза и оценки новых месторождений золота в Арктической зоне России // Арктика: экология и экономика. 2019₃. № 4 (36). С. 107–117. DOI: 10.25283/2223-4594-2019-4-107-117.
- Chizhova I., Lobanov K., Volkov A. Logical-Information Models of Formation Types of Gold Deposits in the North-east of Russia // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018, www.sgem.org, SGEM2018 Conference Proceedings, 2 July -8 July, 2018, Albena, Bulgaria. V. 18. Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining. Issue 1.1. P. 213–220. ISBN 978-619-7408-35-5 / ISSN 1314-2704. DOI: 10.5593/sgem2018/1.1/S01.028.
- 11. Davis J.C. Statistics and Data Analysis in Geology. 3d ed. [S. l.]: Wiley. 2002. 656 p. ISBN 978-0471172758.

Предварительные результаты эксперимента «FENICS-2019»

Шевцов А.Н.¹, Баранник М.Б.², Ганнибал А.Е.³, Горохов О.Ю.⁴, Жамалетдинов А.А.^{1,5}, Ивонин В.В.², Казаков Б.В.⁶, Колобов В.В.², Короткова Т.Г.¹, Скороходов А.А.¹, Стрельцов С.В.⁷

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, anshev2019-01@mail.ru

² ЦФТПС КНЦ РАН, Апатиты, m.barannik@ksc.ru

³ Геофизическая служба РАН, Апатиты, abd.zham@mail.ru

⁴ ОАО «СО ЕЭС» Кольское РДУ, Мурмаши, ougorohov@kola.so-ups.ru

⁵ СПбФ ИЗМИРАН, С.-Петербург, abd.zham@mail.ru

⁶ ОАО «МРСК Северо-Запада» «Колэнерго», Мурмаши, ougorohov@kola.so-ups.ru

⁷ ΦCK «Северо-Запад», Санкт-Петербург, mes l@sz.fsk-ees.ru

Аннотация. Работа посвящена предварительным результатам эксперимента FENICS (Fennoscandian Electrical conductivity from Natural and Induction Controlled Sources soundings) по изучению глубинной электропроводности литосферы Фенноскандинавского щита на территории Кольского полуострова и Карелии с использованием заземленных участков промышленных линий электропередачи. В рамках эксперимента FENICS-2019 измерения выполнялись рядом отечественных и зарубежных исследователей. Измерения с контролируемым источником выполнялись в диапазоне частот от 0.1 до 194.2 Гц, при удалении точки измерений от центра источника на расстоянии от 100 до 875 км. В качестве источника электромагнитного поля использованиеь заземленные участки промышленных линий электропередачи с генератором тока «Источник ЭНЧ» мощностью до 200 кВт (разработка ЦЭС КНЦ РАН, изготовитель ПГИ РАН). Измерения ГИ КНЦ РАН выполнены с помощью отечественных станций VMTU-10 (ООО «ВЕГА», г. Санкт-Петербург). Предварительные результаты представлены с использованием результатов предыдущих экспериментов серии FENICS в виде вертикальных квази-двумерных разрезов по трем субмеридиональным профилям, и набора горизонтальных квази-трехмерных разрезов для глубины 3, 10, 20 и 100 км, полученных интерполяцией результатов решения одномерной обратной задачи в точках наблюдения.

Ключевые слова: частотное зондирование, электропроводность, кажущееся сопротивление, литосфера, Фенноскандинавский щит.

Preliminary Results of the FENICS-2019 Experiment

Shevtsov A.N.¹, Barannik M.B.², Hannibal A.E.³, Gorokhov O.Yu.⁴, Zhamaletdinov A.A.^{1, 5}, Ivonin V.V.², Kazakov B.V.⁵, Kolobov V.V.², Korotkova T.G.¹, Skorokhodov A.A.¹, Streltsov S.V.⁷

¹GI KSC RAS, Apatity, anshev2019-01@mail.ru

² CNPE KSC RAS, Apatity, m.barannik@ksc.ru

³ Geophysical service RAS, Apatity, abd.zham@mail.ru

⁴ OJSC "SO UES" Kola RDU, Murmashi, ougorohov@kola.so-ups.ru

⁵ SPbF IZMIRAN, St. Petersburg, abd.zham@mail.ru

⁶ JSC IDGC of the North-West Kolenergo, Murmashi, ougorohov@kola.so-ups.ru

⁷ JSC IDGC of the North-West Kolenergo, Saint-Petersburg, mes1@sz.fsk-ees.ru

Abstract. The article is devoted to a preliminary results of an experiment FENICS (Fennoscandian Electrical conductivity from Natural and Induction Controlled Sources soundings) for studying the deeping electrical conductivity of the lithosphere of the Fennoscandian Shield on the Kola Peninsula and Karelia using grounded sections of industrial power lines. As part of the FENICS-2019 experiment, measurements were performed by several domestic and foreign researchers. Measurements with a controlled source were performed in the frequency range from 0.1 to 194.2 Hz, when the measurement point was removed from the center of the source at a distance of 100 to 875 km. As the source of the electromagnetic field, grounded sections of industrial power lines with current generator «Source ULF» with a capacity of up to 200 kW were used (developed by the Center for the North Power Engineering, Kola Science Center and Polar Geophysical Institute of Russian Academy of Sciences). The measurements of the GI KSC RAS were carried out with the domestic stations VMTU-10 (VEGA LLC St. Petersburg). Preliminary results are presented with the use of data from previous FENICS experiments in the form of vertical quasi-two-dimensional sections along three

submeridional profiles, and a set of horizontal quasi-three-dimensional sections for depths of 3, 10, 20, and 100 km obtained by interpolating the results of solving of a one-dimensional inverse problem at observation points.

Key words: frequency sensing, electrical conductivity, apparent resistance, lithosphere, Fennoscandian Shield.

Первичные данные

Обработка данных и интерпретация выполнена на основе результатов измерений, полученных в экспериментах «FENICS-2007», «FENICS-2014» и «FENICS-2019». Для этого выбраны профили 1, 2, 3 показанные на рисунке 1.

Качество регистрации сигналов проиллюстрировано на рисунке 2 на примере наблюдений, выполненных в точке Сямозеро на удалении 752 км от источника, от центра линии Л-401.

Из рисунка 2 можно видеть, что наиболее отчетливо, с превышением над шумами до 1-го порядка, записаны сигналы на главных сопряженных компонентах Еу (восток-запад) и Нх (север-юг). Уверенная регистрация сигналов наблюдается в диапазоне частот 1-100 Гц.

Учет статических искажений

Научной новизной методики обработки первичных данных в эксперименте «FENICS-2019» явилось применение способа количественного учета статических искажений. Основа разработанного способа учета статических искажений – использование измерений полного горизонтального магнитного поля в пределах действия условий дальней зоны квазистационарного (волнового) приближения. Теоретическое обоснование базируется на уравнениях поля заземленного диполя, ориентированного вдоль оси X (Ваньян, 1965). Уравнения для напряженности продольного относительно оси диполя AB электрического поля E_{xy} поперечного магнитного поля H_y и входного импеданса Z_{xy} имеют вид (Жамалетдинов, 2012, 2019):

$$E_x = \frac{IL_{AB}(3\cos^2\theta - 2)}{2\pi r^3}\rho, \, \text{B/m};$$
(1)

$$H_{y} = \frac{IL_{AB}(3\cos^{2}\theta - 2)}{2\pi r^{3}\sqrt{\omega\mu_{0}}}\sqrt{\rho} \text{ A/m};$$
(2)

$$Z_{xy} = \left| \frac{E_x}{H_y} \right| = \sqrt{\omega \mu_0 \rho} O_{M \times M}.$$
(3)

Из выражений (1-3) видно, что удельное электрическое сопротивление нижнего полупространства в поле заземленного электрического диполя можно определять как из электрического (1), так и из магнитного (2) полей отдельно и из их соотношений, если использовать входной импеданс (3). Разница между соотношениями (3) и (1)–(2) заключается в том, что напряженность электрического поля (1) линейно зависит от электросопротивления, тогда как напряженность магнитного поля (2) и входной импеданс (3) зависят от электрического сопротивления нижнего полупространства под квадратным корнем.

Еще одна особенность заключается в том, что магнитный датчик изолирован от земли. По этой причине интенсивность измеряемого магнитного поля не подвержена влиянию статического сдвига, а кажущееся сопротивление, рассчитанное по магнитному полю, может использоваться в качестве меры для количественной оценки искажений статического сдвига, влияющих на электрические и импедансные нормировки поля (Жамалетдинов, 2019, Шевцов 2019).

Кажущееся удельное сопротивление рассчитывается для модулей полных векторов горизонтальных магнитных и электрических полей и импедансному отношению по формулам (Шевцов, 1989, 2019).

Полученные кривые кажущегося сопротивления по импедансу в поле контролируемого источника дополнялись значениями кажущегося сопротивления по импедансу поля естественного происхождения, измеренного в тех же точках (АМТ – поле) в более широком частотном диапазоне.



Рис. 1. Схема расположения питающих линий (L1, L2 и L-401) и пунктов зондирования в экспериментах «FENICS-2019» (профиль ПР-1), «FENICS-2014» (профиль ПР-2) и «FENICS-2007» (профиль ПР-3). Профиль ПР-4 («SVEKA»).

1 – заземленные промышленные линии электропередачи L1 (Л-403), L2 (Л-153/154) и L-401; 2 – точки зондирования на территории России (ГИ и ЦЭС КНЦ РАН, г. Апатиты) на профилях 1-3; 3 – точки зондирования на территории Швеции (Университет Лулео) и Финляндии (Геологическая служба Финляндии, г. Рованиеми), выполненные вместо плановых точек на профиле SVEKA; 4 – плановые точки зондирования на профиле SVEKA; 5 – выполненные ранее точки зондирования на территории Финляндии (Университет Оулу); 6 – пункты частотных зондирований CSAMT, выполненные ГИ КНЦ РАН на профиле SVEKA в 1997 г. (Zhamaletdinov et al., 1998, 2002). На рисунке 1, наряду с прямоугольной координатной сеткой Гаусса-Крюгера приведена географическая сетка координат и даны соответствующие обозначения в километрах и в градусах. Бежевым фоном выделена область для квази-3D инверсии.

Fig. 1. Layout of supply lines (L1, L2 and L-401) and sensing points in the experiments "FENICS-2019" (profile PR-1), "FENICS-2014" (profile PR-2) and "FENICS-2007" (profile PR-3). Profile PR-4 ("SVEKA").

1 – grounded industrial power lines L1 (L-403), L2 (L-153/154) and L-401; 2 – sensing points on the territory of Russia (GI and CES KSC RAS, Apatity) on profiles 1-3; 3 – sounding points on the territory of Sweden (Lulea University) and Finland (Geological Survey of Finland, Rovaniemi), performed instead of the planned points on the SVEKA profile; 4 – planned sounding points on the SVEKA profile; 5 – previously performed sounding points in Finland (University of Oulu); 6 – CSAMT frequency sounding points performed by the GI KSC RAS on the SVEKA profile in 1997 (Zhamaletdinov et al., 1998, 2002). Fig. 1, along with the rectangular Gauss-Krueger coordinate grid, shows the geographical coordinate grid and gives the corresponding notation in kilometers and degrees. The beige background marks the area for quasi-3D inversion.



Рис. 2. Графики спектральной плотности мощности по результатам регистрации сигналов в точке Сямозеро на удалении 752 км от источника.

Fig. 2. Graphs of the power spectral density according to the results of the registration of signals at the Syamozero point at a distance of 752 km from the source.

Результаты инверсии кривых кажущегося сопротивления

После коррекции за статические искажения выполнялась инверсия с помощью дифференциальной трансформации Молочного-Вьета и путем решения одномерной обратной задачи частотного зондирования с дипольным источником методом сопряженных градиентов. Далее, на следующем



Рис. 3. Квази-трехмерная модель электропроводности литосферы на основе одномерных инверсий по методу сопряженных градиентов. Бежевым фоном на левом рисунке показана площадь построения квази-3D модели, показанной справа для глубин 3, 10, 30 и 100 км.

Fig. 3. Quasi-three-dimensional model of the electrical conductivity of the lithosphere based on one-dimensional inversions by the method of conjugate gradients. The beige background in the left figure shows the construction area of the quasi-3D model shown on the right for depths of 3, 10, 30 and 100 km.

этапе производится построение квази-трехмерной модели на основе построенных квази-двухмерных разрезов. На первом этапе квази-трехмерная модель представляется в виде серии горизонтальных срезов. Результат такой обработки приведен ниже на рисунке 3.

Модель характеризуется относительно небольшим диапазоном изменений удельного электрического сопротивления в пределах 10⁴-10⁵ Ом м для глубин 3, 10, 30 и 100 км. С глубиной контрастность разреза уменьшается, что свидетельствует о гомогенизации вещества. Представленная модель является самым первым приближением. Для ее доработки требуется проведение большого объема расчетно-методических и вычислительных работ, предусмотренных на третий этап реализации проекта 18-05-00582.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 018-05-00528, а также в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ – тема ГИ КНЦ РАН № 0226-2019-0052 и тема ЦЭС КНЦ РАН № 0226-2019-0067.

Литература

- 1. Ваньян Л.Л. Основы электромагнитных зондирований. М. Изд-во: Недра. 1965. 107 с.
- 2. Жамалетдинов А.А. Способ количественного учета статических искажений по магнитному полю контролируемого источника CSAMT // Наука и технологические разработки. Вып. «Методические разработки для электромагнитных зондирований с управляемыми источниками». 2019. Т. 98. № 4. С. 5–18. DOI: 10.21455/std2019.4-1.
- Шевцов А.Н. О некоторых способах нормировки и трансформации результатов электромагнитных зондирований // Глубинные геоэлектрические исследования с использованием промышленных линий электропередач. Апатиты. 1989. С. 90–95.
- 4. Шевцов А.Н. Обработка и интерпретация данных глубинного частотного зондирования в комплексе с данными АМТЗ в эксперименте «Мурман-2018» // Наука и технологические разработки. Вып. «Методические разработки для электромагнитных зондирований с управляемыми источниками». 2019. Т. 98. № 4. С. 19–33. DOI: 10.21455/std2019.4-2.
- 5. Zhamaletdinov A.A., Shevtsov A.N., Tokarev A.D., Korja T., Pedersen L. Experiment on the Deep Frequency Sounding and DC Measurements in the Central Finland Granitoid Complex // Electromagnetic Induction in the Earth. 14-th Workshop in Sinaia (Romania). 1998. P. 83.
- Zhamaletdinov A.A., Shevtsov A.N., Tokarev A.D. and Korja T. Electromagnetic Frequency Sounding of the Earth Crust beneath the Central Finland Granitoid Complex // Izvestiya, Physics of the Solid Earth. V. 38. N. 11. P. 954–967. (Translated from Fizika Zemli. N. 11. 2002. P. 54–68).

Тектоника зоны сочленения Евразийского бассейна и хребта Ломоносова с континентальной окраиной Сибири

Шипилов Э.В.¹, Кириллова Т.А.²

¹ Полярный геофизический институт, Мурманск, shipilov@pgi.ru ² Морская арктическая геологоразведочная экспедиция, Мурманск, bycrin@rambler.ru

Аннотация. По результатам интерпретации новых сейсмических материалов рассмотрены особенности строения южных сегментов Евразийского бассейна и хребта Ломоносова в зоне сочленения с континентальной окраиной Сибири (моря Лаптевых и Восточно-Сибирское). Интерпретационный анализ материалов показывает, что основание осадочного чехла южного сегмента Евразийского бассейна, где отсутствуют регулярные полосовые магнитные аномалии, представлено в доминирующей степени сильно растянутыми блоками континентального фундамента. Формирование здесь хребта Гаккеля происходило по схеме унаследованного трехэтапного телескопированного рифтинга: апт-альб, поздний мел-палеоцен и поздний неотектонический отрезок. Развитие бассейна Северного, расположенного в зоне сочленения хребта Ломоносова с континентальной окраиной, сходно по сценарию формирования бассейнов типа pull-apart. Его формирование было взаимосвязано с одновременно раскрывавшимся смежным крайним юго-восточным сегментом котловины Амундсена Евразийского бассейна.

Ключевые слова: сейсмический разрез, тектоника, евразийский бассейн, хребет Ломоносова, континентальная окраина, бассейн pull-apart.

Tectonics of the junction zone of the Eurasian Basin and the Lomonosov Ridge with the continental margin of Siberia

Shipilov E.V.¹, Kirillova T.A.²

¹ Polar Geophysical Institute, Murmansk, shipilov@pgi.ru ² Marine Arctic Geological Expedition, Murmansk, bycrin@rambler.ru

Abstract. Based on the results of the interpretation of new seismic materials, the structural features of the southern segments of the Eurasian basin and the Lomonosov Ridge in the zone of junction with the continental margin of Siberia (the Laptev and East Siberian Seas) are considered. Interpretative analysis of the materials shows that the base of the sedimentary cover of the southern segment of the Eurasian basin, where there are no regular linear magnetic anomalies, is predominantly represented by strongly stretched blocks of the continental basement. The formation of the Gakkel Ridge here took place according to the scheme of the inherited three-stage telescoping rifting: apt-alb, late Cretaceous-Paleocene and late neotectonic time. The development of the Severny basin located in the zone of junction of the Lomonosov Ridge with the continental margin is similar to the scenario for the formation of pull-apart basins. Its formation was interconnected with the simultaneously opening adjacent southeastern segment of the Amundsen basin of the Eurasian basin.

Key words: seismic section, tectonics, Eurasian basin, Lomonosov Ridge, continental margin, pull-apart basin.

Введение

Среди проблемных вопросов тектоники Северного Ледовитого океана выяснение взаимоотношений Евразийского бассейна и хребта Ломоносова с континентальной окраиной Сибири является одним из важнейших как в научном отношении, так и в геополитическом (Лаверов и др., 2012; Шипилов, 2004; Shipilov, 2008).

Становление хребта Ломоносова неразрывно связано с геодинамической эволюцией Евразийского спредингового бассейна (рис. 1). И в этой связи хребет Ломоносова и котловину Амундсена Евразийского бассейна, по мнению автора, можно рассматривать как кинематическую пару.

Согласно существующим представлениям в процессе позднемелового-палеоценового рифтогенеза, переросшего в эоцене в спрединг, сублинейная полоса континентальной коры будущего хребта Ломоносова откололась от Баренцево-Карско-Лаптевской окраины и мигрировала до своего нынешнего положения. Несмотря на появление значительного объема геолого-геофизических дан-



Рис. 1. Схема основных структурно-геоморфологических элементов и расположение профилей сейсмических разрезов.

1 – граница, за которой южнее регулярные линейные магнитные аномалии не прослеживаются, 2 – Хатангско-Ломоносовская зона разломов, 3 – положение разрезов, приведенных в статье. Стрелки – кинематика перемещений. Цифры в кружках: І – Таймыр, II – шельф моря Лаптевых, III – острова Новосибирского архипелага; Евразийский бассейн: IV – котловина Нансена, V – хребет Гаккеля, VI – котловина Амундсена, VII – хребет Ломоносова

Fig. 1. The scheme of the main structural and geomorphological elements and the location of seismic profiles. 1 – the border beyond which the south regular linear magnetic anomalies are not traced, 2 – Khatanga-Lomonosov zone, 3 – the position of the sections shown in the article. Arrows – the kinematics of movements. Numbers in circles: I – Taimyr, II – shelf of the Laptev Sea, III – islands of the Novosibirsk archipelago; Eurasian Basin: IV – Nansen Basin, V – Gakkel Ridge, VI – Amundsen Basin, VII – Lomonosov Ridge.

ных в причинах и геодинамических обстановках перемещения хребта Ломоносова остается много неясных моментов.

Среди них, прежде всего, следует отметить проблему, связанную с объяснением отсутствия регулярных линейных магнитных аномалий в самом южном сегменте Евразийского бассейна (рис. 2, врезка). Здесь четко прослеживается только лишь наиболее молодые аномалии, очерчивающие поднятие фундамента и осевую зону спрединга хребта Гаккеля.

Вместе с тем в строении Евразийского бассейна, наблюдается контрастная глубиннолатеральная асимметрия (Шипилов и др., 2019), что с учетом медленного на начальном этапе развития и последующего ультрамедленного спрединга дает основание говорить о еще не раскрытой специфике в его геодинамической эволюции.

Тектоника в свете новых материалов сейсморазведки

В контексте изложенного рассуждения о компенсации растяжения в рифтах Лаптевоморской континентальной окраины в ответ на воздействие раскрытия Евразийского бассейна представляются неубедительными: ширина бассейна у подножия окраины составляет здесь около 400 км, тогда как суммарная величина растяжения в рифтах моря Лаптевых в несколько раз меньше. Это с большей степенью вероятности свидетельствует об участии сдвиговой компоненты в геодинамических взаимоотношениях между развивающимся Евразийским бассейном и Лаптевоморской континентальной окраиной. В этой связи представляется, что возникший контрастный дисбаланс в масштабах растяжения земной коры между окраиной и Евразийским бассейном привел к возникновению между ними Хатангско-Ломоносовской сдвигово-сбросовой зоны разломов (рис. 1). Как показывает анализ геолого-геофизических данных (рис. 2, 3), под влиянием этой зоны формировался по типу присдвигового прогиб Северный, расположенный между поднятием Ломоносова и континентальной окраиной Сибири. На сейсмических разрезах он перекрыт непрерывно прослеживаемыми с шельфа преимущественно кайнозойскими комплексами осадочного чехла.

Рассмотрение новых материалов сейсмических исследований (рис. 2, 3) и различных вариантов карт рельефа фундамента и мощности осадочного чехла (Кириллова, 2017; Пискарев и др.; Рекант и др., 2018 и др.), позволяет считать, что заложение Северного прогиба, локализованного в зоне сочленения хребта Ломоносова с Сибирским шельфом, происходило под влиянием рифтинга в апт-альбское время. Судя по распределению мощностей отложений и сбросовой тектонике, его дальнейшее развитие уже шло по сценарию бассейнов типа pull-apart и было продолжено в позднем мелу – раннем кайнозое.

Эпиконтинентальный рифтинг в этом бассейне, как показывают геолого-геофизические материалы, был взаимосвязан с одновременно раскрывавшимся смежным крайним юго-восточным сегментом котловины Амундсена нынешнего Евразийского бассейна. В последнем отчетливо запечатлены сброшенные, под воздействием значительного растяжения земной коры, блоки континентального фундамента, занимающие практически весь южный сектор Евразийского бассейна, в котором отсутствуют регулярные полосовые магнитные аномалии. При этом максимальные мощности нижнемеловых (апт-альбских) отложений, как и их депоцентры, сосредоточены непосредственно на западном и восточном флангах фундамента хребта Гаккеля, на которые эти меловые осадочные комплексы налегают. Отмеченное дает основание для вывода о континентальном характере фундамента рассматриваемого сегмента Евразийского бассейна, в том числе и в гребневой части поднятия основания хребта Гаккеля. Обращает на себя внимание то, что деформированность апт-альбских отложений занимает весь депоцентр бассейна Амундсена и далее прослеживается к поднятию фундамента хребта Гаккеля. Это позволяет считать, что указанная «складчатость» обусловлена формированием поднятия фундамента хребта Гаккеля на фоне завершающегося растяжения фундамен-



Рис. 2. Составной сейсмогеологический разрез через южный сегмент Евразийского бассейна (МАГЭ, Кириллова Т.А.). Шкала – время, сек. Положение на рисунке 1 (линия 4-4). На врезке – положение разреза и линейные магнитные аномалии по (Рекант, Гусев, 2016).

Fig. 2. A composite seismic-geological section through the southern segment of the Eurasian basin (MAGE, Kirillova T.A.). Scale – time, sec. The position in Fig. 1. Inset – position of the section and linear magnetic anomalies (Recant, Gusev, 2016).



Рис. 3. Сейсмический разрез МОВ ОГТ по региональному профилю А-7 (МАГЭ). Положение на рисунке 1 (линия 1). Над разрезом – графики аномального гравитационного (мГал) и магнитного (нТл) полей. ХЛЗ – Хатангско-Ломоносовская зона разломов. СБ – Северный бассейн. Аф – акустический фундамент.

Fig. 3. Seismic section along the regional profile A-7 (MAGE). The position in Fig. 1 (line 1). Above the section – graphs of the anomalous gravitational (mGal) and magnetic (nTl) fields. XJI3 – the Khatanga-Lomonosov fault zone. Cb – the Severny Basin. $A\varphi$ – acoustic basement.

та в бассейне Амундсена. Вместе с тем в позднемеловое время депоцентр переместился восточнее, ближе к хребту Ломоносова и был зафиксирован в кайнозое. Рифтогенная активизация в позднем мелу – палеоцене отмечена на разрезе «законсервированными» в отложениях кайнозоя обратными сбросами на обоих флангах хребта Гаккеля. Финальная фаза рифтогенеза обусловившая образование собственно рифтовой долины проникшей сюда оси спрединга связывается с поздним отрезком неотектонического этапа (первые млн. лет назад). В этой связи в некоторых интервалах сейсмических разрезов на поднятии фундамента хребта Гаккеля отмечаются единичные прорывы из него в осадочный чехол магматических интрузий, напоминающих штоки, вероятно связанные с полосовыми магнитными аномалиями.

Краткое заключение

Таким образом, формирование хребта Гаккеля в южной части Евразийского бассейна происходило по схеме трехэтапного телескопированного рифтинга: апт-альб, поздний мел-палеоцен и поздний неотектонический отрезок.

Развитие бассейна Северного, расположенного в зоне сочленения хребта Ломоносова с континентальной окраиной, сходно по сценарию формирования с бассейнами типа pull-apart. Его формирование было взаимосвязано с одновременно раскрывавшимся смежным крайним юго-восточным сегментом котловины Амундсена Евразийского бассейна.

Отодвигание хребта Ломоносова происходило в результате общего рифтогенного растяжения континентальной коры южного сегмента Евразийского бассейна, а последующий эмбриональный спрединг в этом процессе играл незначительную роль.



Рис. 4. Интерпретационная модель авторов образования бассейна Северный. Карта глубин фундамента по (Рекант и др., 2018, с изменениями).

Fig. 4. Authors interpretation model of the formation of the Severny basin. Map of the basement depths after (Recant et al., 2018, as modified).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-70012 по программе «Ресурсы Арктики».

Литература

- 1. Кириллова Т.А. Разработка актуализированной геологической модели моря Лаптевых и сопредельных глубоководных зон для уточнения оценки его углеводородного потенциала // Разведка и охрана недр. 2017. № 10. С. 30–38.
- 2. Лаверов Н.П., Лобковский Л.И., Кононов М.В., Добрецов Н.Л., Верниковский В.А., Соколов С.Д., Шипилов Э.В. Базовая модель тектонического развития Арктики как основа для подготовки обновленной заявки России в Комиссию ООН на установление внешней границы континентального шельфа //Арктика: экология и экономика. 2012. № 2 (6). С. 4–19.
- 3. Пискарев А. Л., Савин В.А. Гравитационное моделирование земной коры хребта Ломоносова // Каротажник. 2010. № 9(198). С. 41–54.
- 4. Рекант П.В., Гусев Е.А. Структура и история формирования осадочного чехла рифтовой зоны хребта Гаккеля // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 9. С. 1634–1640.
- 5. Рекант П.В., Кабаньков В.Я., Андреева И.А., Петров О.В., Беляцкий Б.В., Соболев Н.Н. Геологическое опробование коренных пород хребта Ломоносова как ключ к пониманию его геологической природы // Региональная геология. 2018. № 75. С. 5–22.
- 6. Шипилов Э.В. К тектоногеодинамической эволюции континентальных окраин Арктики в эпохи молодого океанообразования // Геотектоника. 2004. № 5. С. 26–52.
- 7. Шипилов Э.В., Лобковский Л.И., Шкарубо С.И. Хатангско-Ломоносовская зона разломов: строение, тектоническая позиция, геодинамика // Арктика: экология и экономика. 2019. № 3 (35). С. 47–61. DOI: 10.25283/2223-4594-2019-3-47-61.
- 8. Shipilov E.V. Generations of spreading basins and stages of breakdown of Wegener's Pangea in the geodynamic evolution of the Arctic Ocean // Geotectonics. 2008. V. 42. № 2. P. 105–124.

Гердизский массив, южная часть (Полярный Урал): U-Pb (SIMS) данные

Шуйский А.С.¹, Удоратина О.В.¹, Кобл М.А.² ¹ ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН ² Стэнфордский Университет, США

Анатация. Гранитоиды Гердизского массива Полярного Урала (южная часть) располагаются в пределах Центрально-Уральского поднятия, сложенного структурно-вещественными комплексами доуралид. Согласно полученным за последние годы U-Pb (SIMS) данным по единичным цирконам гранитоиды сформированы в доордовикское время. Формирование гранитоидов происходило в позднем венде (516-580 млн. лет).

Ключевые слова: циркон, U-Pb (SIMS), гранитоиды, Гердизский массив, Полярный Урал.

Granites of the Gerdiz massif, south part (Polar Urals): U-Pb (SIMS) data

Shuyskiy A.S.¹, Udoratina O.V.¹, Coble M.A.²

¹ Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS ² Stanford University, US 4

² Stanford University, USA

Abstract. The granitoids of the Gerdiz massif of the Polar Urals (southern part) are located within the Central Ural uplift, and composed of structural-material complexes of duralids. According to U-Pb (SIMS) data obtained in recent years on single zircons, granitoids were formed in the pre-Ordovician times. The formation of granitoids occurred in the Late Vendian (580-516 Ma).

Key words: zircon, U-Pb (SIMS), granitoids, Gerdiz massif, Polar Ural

Гранитоиды Гердизского массива Полярного Урала (северная и южная часть) располагаются в пределах Центрально-Уральского поднятия, сложенного структурно-вещественными комплексами доуралид. Структурно они локализованы в северной части Марункеуского блока. Гранитоиды развиты в поле высокометаморфизованных пород ханмейхойской свиты (PR₁hn), сам массив вытянут в северо-восточном направлении (15 × 6 км), согласно общему простиранию складчатых структур.

Возрастное положение гранитного массива спорное. На картах нового поколения масштаб 1: 200 000 Q-42-I, II (Лаборовая) (Государственная..., 2009) в составе Гердизского массива рассматриваются породы двух магматических комплексов: евъюганского мигматит-плагиогранитового ($m \rho \gamma P R_1 e$) и сядатаяхинского гранитового ($\gamma V \cdot C_1 s$). Возраст пород массива принят согласно Легенде (Шишкин, Криночкин 1999): гранитоиды евъюганского комплекса – раннепротерозойские, сядатаяхинского – венд-кембрийские. Возраст гранитоидов евъюганского комплекса обоснован геологическими данными (конгломераты основания няровейской серии содержат гальку близких по составу гранитоидов, плагиогранитов на руч. Паэтарка, р. Лапта-Яха), так и изотопно-геохронологическими определениями (1.73-2.22 млрд. лет) (Государственная..., 2009). Возраст гранитоидов сядатаяхинского комплекса обоснован только геологическими данными. На картах масштаба 1:1 000 000 (третье поколение) Q-42 Салехард (Зылёва и др, 2014) Гердизский массив рассматривается как единый магматический комплекс – евъюганский (гердизский) комплекс метагранитовый (γV -C?e). Возраст определен по U-Pb методу и составляет 529 ± 6 млн. лет.

Согласно полученным нами за последние годы U-Pb (SIMS) данным по единичным цирконам гранитоидов Гердизского массива сформированы в доордовикское время. Северная часть – 496 ± 7 млн лет (Shuyskiy A.S. et al., 2018), южная часть 573 ± 10 млн. лет (Шуйский и др., 2018).

Данные по геологическому строению массива, петрографической характеристике и химическому составу гранитоидов можно найти в различных работах (Охотников, 1985, Махлаев, 1996, Государственная..., 2009, Шуйский, 2016, Шуйский, Удоратина, 2018, Шуйский, Голубева, 2016, Шуйский и др., 2018).

Каменный материал по южной части массива, положенный в основу исследований был отобран входе полевых работах проведенных в 2017 г. в южной части Гердизского массива (р. Няровей-Хадата).

Исследования проведены в ЦКП «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар): петрографические, микрозондовые, химические (классический метод). Определения возраста цирконов проведены методом U-Pb (SIMS) в Стэнфордском Университете, США, методика исследований приведена в работе (Watson et al., 2006).

Породы темно-серые средне-мелкозернистые с гнейсовидной текстурой. Микроструктуры гранобластовые и лепидогранобластовые. Порода сложена (об. %) кварц (25-30), плагиоклаз (30-35) и КПШ (~5), мусковит (10-15). Акцессорные минералы представлены: цирконом, апатитом, гранатом, титанитом, алланитом, рудные минералы – магнетитом, вторичные – эпидотом, хлоритом.

Породы относятся к семейству гранитов и плагиогранитов нормального, умеренно-щелочного рядов (рис. 1 а, б). Содержание SiO₂ от 67 до 77 мас. %, (Na₂O+K₂O) = от 6.6 до 8.39 мас. %, породы умеренно-калиевые и умеренно-натровые (рис. 1 г). Индекс ASI 0.95–1.37, породы пералюминиевые (рис. 1 в).

Цирконы из гранитов мелкие, прозрачные (рис. 2): длиннопризматические, со сглаженными головками кристаллы и обломки 80-250 мкм, КУ 1:2, 1:3, катодолюминесцентные изображения со светлыми центральными частями с проявленной в них или не проявленной зональностью, в большинстве цирконов каймы черные.

Возраст цирконов, рассчитанный по величине отношения ²⁰⁶Pb/²³⁸U, был определен в 10 точках (табл. 1, рис. 2 и 3). Определен диапазон возрастов от 1620 до 516 млн. лет. Среди цирконов пробы G12 выделены три возрастные группы. Цирконы 4.1, 9.1, 8.1, 7.1 образуют один возрастной интервале 580-516 млн. лет и относятся к образованию магматической стадии становления Гердизского массива и



Рис. 1. Диаграммы SiO_2 -Na₂O+K₂O (a), Ab-An-Or(б), Al/(Ca+Na+K) (в), SiO₂-Na₂O+K₂O - CaO(r) для гранитоидов Гердизского массива (\blacktriangle – обр. G12).

Fig. 1. Diagrams SiO₂-Na₂O+K₂O (a), Ab-An-Or(δ), Al/(Ca+Na+K) (B), SiO₂-Na₂O+K₂O - CaO(Γ) (Δ - sample G12)...



Рис. 2. Катодолюминесцентные изображения цирконов из гранитов (обр. G12) с номерами датированных зерен, аналитическими кратерами, возрастом и температурой кристаллизации цирконов.

Fig. 2. Cathodoluminescence image of zircon from granites (sample G12) numbers dating grains, analysis of craters and crystallization temperature of zircons.

согласуются с нашими данными по южной части массива 573±10 млн. лет (Шуйский и др, 2018). Содержания урана (г/т) в цирконах этой возрастной группы варьирует от 227 до 1283, тория в пределах 53-179. Цирконы 3.1, 2.1 образуют промежуточный возрастной интервал 1209-906 млн. лет. Содержания урана (г/т) в цирконах этой возрастной группы варьирует от 205 до 524, тория в пределах 121-165. В Цирконах 10.1, 1.1, 5.1, 6.1 возрастной интервал от 1788 до 1527 млн. лет и можно рассматривать данные цирконы как реликтовые. Содержания урана (г/т) в цирконах этой возрастной группы варьирует от 65 до 190, тория в пределах 47-103.

Зерно. кратер	²⁰⁶ Pb _{c %}	Содержания, мкг			238 U	Возраст м.	лн лет, ±1s		Изотопные отношения, ±%. 1s				
		²⁰⁶ Pb*	U	Th	²³² Th/	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	D. %	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U		
4.1	2.91	54	757	53	0.07	516±7	844±90	+40	0.067±4.3	0.8±4.6	0.08±1.4	0.3	
9.1	1.92	85	1077	176	0.17	568±7	576±67	+1	0.059 ± 3.1	0.8±3.4	0.09±1.3	0.4	
8.1	0.95	22	277	94	0.35	575±9	159±194	-273	0.049 ± 8.3	0.6±8.4	0.09±1.6	0.2	
7.1	0.43	105	1283	179	0.14	587±8	593±34	+1	$0.060{\pm}1.6$	0.8±2.1	0.10±1.3	0.7	
3.1	3.31	26	205	121	0.61	906±19	1096±147	+19	0.076 ± 7.3	1.6±7.7	0.15±2.3	0.3	
2.1	0.18	93	524	165	0.33	1209±15	1175±26	-3	$0.079{\pm}1.3$	2.2±1.9	0.21±1.4	0.7	
10.1	0.47	44	190	62	0.34	1527±22	1437±66	-7	0.091 ± 3.4	3.3±3.8	0.27±1.7	0.4	
1.1	1.97	27	115	70	0.63	1561±26	1618±88	+4	0.100 ± 4.7	3.8±5.1	0.27±1.9	0.4	
5.1	-1.51	44	176	103	0.61	1600±23	1031±179	-62	0.074 ± 8.8	2.9±9.0	0.28±1.7	0.2	
6.1	1.28	18	65	47	0.74	1788±35	1596±137	-14	0.099±7.3	4.3±7.7	0.32±2.2	0.3	

Таблица 1. Результаты U–Pb изотопных исследований цирконов. Table 1. Results of U-Pb isotope studies of zircons.

Примечание. ²⁰⁶Pb_c и ²⁰⁶Pb^{*} – обыкновенный и радиогенный свинец. Изотопные отношения и содержания 206Pb скорректированы по измеренному 204Pb. D – дискордантность: D = $100 \times [возраст (^{207}Pb / ^{206}Pb) / возраст (^{06}Pb / ^{238}U) - 1]$. Rho – коэффициент корреляции между ошибками определения изотопных отношений ²⁰⁶Pb / ²³⁸U и ²⁰⁷Pb / ²³⁵U.

Note. ²⁰⁶Pb and ²⁰⁶Pb * – ordinary and radiogenic lead. The isotopic ratios and contents of ²⁰⁶Pb are corrected for the measured ²⁰⁴Pb. D – discordance: $D = 100 \times [age (^{207}Pb / ^{206}Pb) / age (^{206}Pb / ^{238}U) - 1]$. Rho is the correlation coefficient between errors in determining the isotopic ratios ²⁰⁶Pb / ²³⁸U and ²⁰⁷Pb / ²³⁵U.



Рис. 3. Спектры распределения РЗЭ (нормированные на хондрит) в цирконах. Fig. 3. REE distribution spectra (normalized to chondrite) in zircons.

Сходством распределения РЗЭ включая параметры Ce-, Nd и Eu-аномалий обладают цирконы всей выборки. Конфигурация спектра их РЗЭ идентична составу магматических цирконов. Модельная температура кристаллизации, рассчитанная по содержанию титана (Watson et al., 2006) находится в интервале 823-690 °C для первой группы цирконов, для второй группы 827-775 °C и третей 851-788 °C.

Таблица 2. Содержания иттрия, редкоземельных элементов, железа и титана (г/т) и температуры кристаллизации (°С) в исследованных цирконах.

Зерно	Y	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Hf	Fe	⁴⁸ Ti	⁴⁹ Ti	T° (1.0/0.7)
4.1	976	2.56	26	10.5	6.0	2.7	32	102	172	336	10261	61	10.1	8.0	823
9.1	2007	0.87	28	7.4	6.7	2.8	41	190	362	740	10628	73	5.9	5.8	768
8.1	667	0.01	5	1.8	1.8	1.3	66	117	64	60	12439	1	6.5	6.1	777
7.1	2341	0.40	21	2.1	3.5	0.9	36	212	441	899	15329	43	2.5	2.6	690
3.1	992	0.73	35	8.2	6.9	2.8	43	110	178	296	10133	17	15.4	16.1	871
2.1	1102	0.03	16	1.1	1.6	0.1	26	110	209	358	11570	26	6.3	5.5	775
10.1	1411	0.03	8	0.1	1.8	0.2	30	134	271	512	11665	2	10.4	9.1	827
1.1	248	0.00	11	0.5	1.0	0.2	7	25	39	72	10279	1	7.3	7.1	788
5.1	1116	0.29	33	5.1	6.9	2.0	46	122	189	309	7847	257	13.0	13.2	851
6.1	1310	0.02	9	5.6	9.5	1.1	63	155	229	331	8349	3	11.3	11.8	835

Table 2. Content of yttrium, rare earth elements, iron and titanium (ppm) and crystallization temperature (°C) in the studied zircons.

Таким образом, граниты Гердизского массива (южн. часть) относятся к семейству гранитов и плагиогранитов нормального, умеренно-щелочного ряда, умеренно-калиевой, калиево-натровой серии. Формирование гранитоидов происходило в позднем венде (580-516 млн лет).

Работа выполнена в рамках темы НИР ГР № АААА-А17-117121270035-0

Литература

 Государственная геологическая карта Российской федерации масштаба 1:200000: Серия Полярно-Уральская: Лист Q-42-I, II (Лаборовая): Объяснительная записка (ред. А. П. Казак). СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2009. 372 с.

- Зылёва Л.И., Коновалов А.Л, Казак А.П., Жданов А.В. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Сер. Западно-Сибирская. Лист Q-42. Салехард. Объяснительная записка. СПб. Изд-во: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2014. 396 с.
- 3. Махлаев Л.В. Гранитоиды севера ЦентральноУральского поднятия (Полярный и Приполярный Урал). Екатеринбург. Изд-во: УрО РАН. 1996. 148 с.
- 4. Охотников В.Н. Гранитоиды и рудообразование (Полярный Урал). Л. Изд-во: Наука. 1985. 184 с.
- 5. Шишкин М.А., Криночкин В.Г. Легенда для геологической карты донеогеновых образований Полярно-Уральской серии листов Госгеолкарты-200. Санкт-Петербург. 1999. 198 с
- Шуйский А.С. Минералогические особенности гранитоидов Гердизского массива (Полярный Урал). Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 23-й науч. конф. Сыктывкар. Изд-во: Геопринт. 2014. С. 150–154.
- 7. Шуйский А.С., Голубева И.И. Новые данные по гранитоидам Гердизского массива (Полярный Урал) / Вестник Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар. № 8. 2016. С. 10–14.
- Шуйский А.С., Удоратина О.В., Куликова К.В., Саватенков В.М., Посохов В.Ф. Изотопно-геохимические особенности гранитоидов А-типа Полярного Урала /XXI симпозиум по геохимии изотопов им. академика А.П. Виноградова (15-17 ноября 2016). Тез. докладов / ГЕОХИ РАН. М. Изд-во: Акварель. 2016. С. 214–217.
- 9. Shuyskiy A.S., Udoratina O.V., Miller E.L., Coble M.A. Granites of the Gerdiz massif (Polar Urals): new // Вестник Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар. N. 12. 2018. P. 23–30.
- Watson E.B., Wark D.A. and Thomas J.B. Crystallization thermometers for zircon and rutile / Contributions to Mineralogy and Petrology. 2006. V. 151(4). P. 413–433.

Механизм упорядочения Ti-Nb в ферсманите, $Ca_4(Na,Ca)_4(Ti,Nb)_4(Si_2O_7)_2O_8F_3$

Яковенчук В.Н.^{1,2}, Паникоровский Т.Л.³, Коноплёва Н.Г.², Пахомовский Я.А.^{1,2}, Шиловских В.В.⁴, Бочаров С.Н.⁵, Кривовичев С.В.²

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Anamumы, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru, pakhom@geoksc.apatity.ru

² Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, n.konopleva@ksc.ru

³ Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Anamumы, taras.panikorovskii@ksc.ru

⁴ Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет, Ресурсный центр «Геомодель», Санкт-Петербург

Аннотация. Описан характер упорядочения атомов Ті и Nb в ферсманите из пегматитовой жилы г. Кукисвумчорр, Хибинский щелочной массив, Россия. Структура упорядоченной Тi-Nb разновидности ферсманита была решена в пространственной группе C2 с *R*-фактором 0.076 для 1934 независимых рефлексов $a = 10.2105(9), b = 10.2065(11), c = 20.380(2) Å, \beta = 97.23(1)^\circ, V = 2107.0(4)Å^3$. В отличие от голотипного ферсманита (пр. гр. C2/c) для исследованного образца наблюдалось 122 рефлекса, нарушающих правила погасаний для плоскости скользящего отражения *c*, перпендикулярной направлению [100]. Уточнение в более низкой группе показало наличие в структуре исследуемого ферсманита двух октаэдрических позиций, преимущественно заселённых титаном, и двух позиций, преимущественно заселённых ниобием.

Ключевые слова: ферсманит, титаносиликат, кристаллическая структура.

The mechanism of ordering Ti-Nb in fersmanite, $Ca_4(Na,Ca)_4(Ti,Nb)_4(Si_2O_7)_2O_8F_3$

Yakovenchuk V.N.^{1,2}, Panikorovskii T.L.³, Konopleva N.G.², Pakhomovsky Ya.A.^{1,2}, Shilovskikh V.V.⁴, Bocharov S.N.⁵, Krivovichev S.V.²

¹Geological institute FRC KSC RAS, Apatity, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru

² Nanomaterials Research Center FRC KSC RAS, Apatity, n.konopleva@ksc.ru

³Laboratory of geo-insired technologies and environmental safety of Arctic region FRC KSC RAS, Apatity, taras.panikorovskii@ksc.ru

⁴ South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology, Urals Branch of Russian Academy of Science, Miass, Russia

⁵ St. Petersburg State University, Resource Center «Geomodel», St. Petersburg

Abstract. The nature of the ordering of Ti and Nb atoms in fersmanite from a pegmatite vein in the Kukisvumchorr, Khibiny alkaline massif, Russia, is described. The structure of ordered Ti-Nb variety of fersmanite was solved in the C2 space group with an R_1 -factor of 0.076 for 1934 independent reflections a = 10.2105(9), b = 10.2065(11), c = 20.380(2) Å, $\beta = 97.23(1)^\circ$, V = 2107.0(4)Å³. In contrast to holotype fersmanite with space group C2/c, 122 reflections were observed for the studied sample, which violate the extinction rules for the *c* glide-plane perpendicular to the [100] direction. The refinement in the lower group demonstrate the presence of two octahedral positions, mainly populated by titanium and two positions, mainly populated by niobium, in the structure of the studied fersmanite.

Keywords: fersmanite, titanosilicate, cation-ordering.

Введение

Минералы, структурно относящиеся к пирохлору, представляют значительный интерес со стороны химиков и радиохимиков с целью создания матриц Синрок-типа. Соединения со структурой пирохлора изучали в качестве матриц для изоляции избыточного оружейного плутония (Волков и др. 2004, Ewing 2005, Ewing et. al., 2004, Strachan et. al., 2005). В этом контексте также интересны соединения, структурно близкие к пирохлору, но содержащие в своей структу-



Рис. 1. Морфология Ti-Nb упорядоченной разновидности ферсманита. Pcl – фторкальциопирохлор, Frs – ферсманит.

Fig. 1. The morphology of Ti-Nb ordered variety of fersmanite. Pcl – fluorcalciopyrochlore, Frs – fersmanite.

ре также силикатные группы. Ярким примером такого типа соединений является ферсманит, Ca₄(Na,Ca)₄(Ti,Nb)₄(Si₂O₇)₂O₈F₃, открытый Александром Николаевичев Лабунцовым (Лабунцов, 1925) в районе реки Вуоннемйок.

Ті-Nb упорядоченная модификация ферсманита была обнаружена в содалито-эгириномикроклиновом прожилке в ийолит-уртитах г. Кукисвумчорр. Тонкий (3-4 см) прожилок имеет несколько раздувов мощностью до 20 см, имеющих зональное строение. Зальбанды (до 2 см) сложены чёрным тонкопризматическим эгирином. Осевая зона (до 20 см) образована агрегатом кристаллов микроклина (до 5 см), интерстиции в котором заполнены нефелином, содалитом, и натролитом с включениями ринкита, флюорита, пектолита, лоренценита и ферсманита. Стенки пустот растворения кристаллов ферсманита инкрустированы кристаллами вуориярвита (до 1 мм в длину). В пустотах осевой зоны прожилка на кристаллы микроклина нарастают кристаллы натролита, эгирина, катаплеита, пектолита, фторапофиллита, кальцита, доннейита-(Y), стронцианита и яковенчукита-(Y). На микроклин, ферсманит, лоренценит и сфалерит нарастают кристаллики пирохлора. Среди микроклина встречены выделения галенита, изменение которого приводит к образованию глёта, с заключенными в нём мелкими шариками самородного свинца. По границам кристаллов микроклина встречаются тонкие чешуйки молибденита.

Выделения ферсманита достигают размера 1.5 см в поперечнике. Форма выделений неправильная, внутреннее строение – зональное (рис. 1).

Эксперимент

Химический состав (табл. 1) был изучен на волнодисперсионном электроннозондовом микроанализаторе Cameca MS-46 (ГИ КНЦ РАН; напряжение и сила тока 20 кВ и 20-30 нА, диаметр зонда 20 мкм) и на энергодисперсионном анализаторе OXFORD, установленном на микроскопе Hitachi S-3400N (ресурсный центр «Геомодель» СПбГУ; сила тока 20–30 нА, напряжение 20 кВ, диаметр пучка 1-5 мкм.).

Спектр комбинационного рассеяния (КР) был получен с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 (ресурсный центр «Геомодель» СПбГУ) с поверхности кристалла Ti-Nb упорядоченного ферсманита (при комнатной температуре и длине волны 514 нм).

Рентгеноструктурый анализ проводился на дифрактометре Agilent Technologies Xcalibur EOS (ресурсный центр «РДМИ» СПбГУ), оснащенном плоским ССD детектором, при комнатной температуре, с использованием монохроматического Мо $K\alpha$ излучения ($\lambda = 0.71069$ Å). Параметры элементарной ячейки уточнялись методом наименьших квадратов. Поправка на поглощение определена эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибрования



Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния образца Кр-18-14 в сравнение с таковым для ферсманита г. Эвеслогчорр (RRUFF ID: R070290).

Fig. 2. Raman spectrum of Kp-18-14 sample in compare with fersmanite from Mt. Eveslogchorr (RRUFF ID: R070290).

SCALE ABSPACK, в программном комплексе CrysalysPro (Agilent Technologies, 2014). Уточнение структуры проводилось с помощью программы SHELX (Sheldrick, 2015).

Результаты

Исходя из данных химического состава, в изученном образце наблюдается существенный недостаток крупных катионов: суммы Na+Ca+K+U+*REE* = 4.90 и 4.24, вместо 8.00, по данным (Machin et al. 1977). Разница в суммах может быть связана с изоморфизмом по схеме Na⁺ + O²⁻ $\leftrightarrow \Box$ + OH⁻ или недостаточным качеством анализов. Также следует отметить небольшой недостаток фтора, что вероятно связано с изоморфизмом по схеме OH⁻ \leftrightarrow F⁻.

Спектр комбинационного рассеяния образца Ti-Nb упорядоченного ферманита Kp-18-14 приведён на рисунке 2 в сравнении с таковым для ферсманита из жилы №1 (по Лабунцову), г. Эвеслогчорр, (RRUFF ID: R070290). Следует отметить значительное различие в числе наблюдаемых полос, что может соответствовать общему понижению симметрии, а также наличие полос при 3300 и 3490 см⁻¹, соответствующих колебаниям О–H связей.

Структура минерала впервые была решена Сафьяновым с соавторами (1984) в пространственной группе *B*2/*b*, a = 10.212(6), b = 20.450(20), c = 10.198(9) Å, $\beta = 97.22(5)^{\circ}$. Позднее его структура была уточнена Соколовой с соавторами (Sokolova et al., 2002) в пространственной группе *C*2/*c*.

При решении структуры изучаемого нами образца в пространственной группе C2/c наблюдалось 122 интенсивных рефлекса, нарушающих правила погасаний для скользящей плоскости *c*, перпендикулярной направлению [100]. Уточнение структуры в пространственной группе *C*2 показало уменьшение R_1 фактора сходимости с 0.14 (для структурной модели в пр. гр. C2/c) до $R_1 = 0.076$ для 1934 независимых рефлексов с интенсивностью $F_0 > 4 \operatorname{sig}(F_0)$.

Уточнение структуры показало наличие двух независимых позиций титатана Ti1 и Ti2, полиэдрические объёмы их координационных многогранников составили 10.10 и 10.35 Å соответственно (рис. 3). Таже обнаружены две симметрично независимые смешанные позиции Nb1 и Nb2, уточнённые заселённости которых составили (Nb_{0.60}Ti_{0.40})_{1.00} и (Nb_{0.64}Ti_{0.35})_{1.00} соответственно. Также следует отметить относительное увеличение полиэдрических объемов Nb-центрированных многогранников, которые составили 10.46 и 10.50 Å соответственно.
X	имический состав	в, (мас. %)	Коэффициент в формуле (на 4 атома Si+Al)				
Оксид	Cameca MS-46	Hitachi S-3400N	Элемент Cameca MS-46 Hitachi S-340				
SiO ₂	24.85	27.22	Si	3.94	4.00		
TiO,	15.45	18.59	Ti	1.84	2.06		
Al ₂ O ₃	0.30	_	Al	0.06			
FeO	0.49	_	Fe ²⁺	0.07			
MnO	0.43	0.23	Mn ²⁺	0.06	0.03		
CaO	18.40	12.10	Ca	3.13	1.91		
Na ₂ O	4.99	5.78	Na	1.54	1.65		
K ₂ O	0.46	2.42	K	0.09	0.45		
F	1.90	2.45	F-	0.95	1.14		
SrO	1.08	1.89	Sr	0.10	0.16		
Y ₂ O ₃		0.50	Y		0.04		
Nb ₂ O ₅	17.40	27.85	Nb	1.25	1.85		
La ₂ O ₃	0.08	_	La	0.01			
Ce ₂ O ₃	0.23	0.63	Ce	0.01	0.03		
Ta ₂ O ₅	0.58		Та	0.03			
UO ₂	0.61	_	U	0.02			
Сумма	87.25	99.66					

Таблица 1. Химический состав изученной Ti-Nb упорядоченной разновидности ферманита. Table 1. Chemical composition of Ti-Nb ordered variety of fersmanite.



Рис. 3. Кристаллическая структура Ti-Nb упорядоченного ферсманита. Fig. 3. The crystal structure of Ti-Nb ordered fersmanite.

Неэквивалентное расположение октаэдров титана и ниобия (рис. 3) продуцирует исчезновение плоскости скользящего отражения *c*, перпедикулярной оси *c*.

Таким образом, нами изучена потенциально новая разновидность минерала группы ферсманита, отличающаяся упорядоченным расположением титана и ниобия в кристаллической структуре.

Исследования проводились в рамках научных тем ФИЦ КНЦ РАН 0226-2019-0011 (спектроскопическое исследование ферсманита), 0226-2019-0009 (изучение химического состава) и 0226-2019-0051 (отбор проб) при финансовой поддержке РФФИ 18-29-12039 (расшифровка структуры ферсманита).

Литература

- 1. Волков Ю.Ф., Томилин С.В., Лукиных А.Н. и др. // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 4. С. 322–328.
- 2. Лабунцов А.Н. Ферсманит новый минерал из Хибинских тундр // Доклады АН. Сер. А. 1929. № 12. С. 297–301.
- 3. Agilent Technologies (2014) CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, UK.
- 4. Ewing R.C. Earth and Planet. Sci. Lett. 2005. V. 229. P. 165–181.
- 5. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 11. P. 5949–5971.
- 6. Machin, M.P. Fersmanite, (Ca,Na)₄(Ti,Nb)₂Si₂O₁₁(F,OH),: a restudy // Can. Mineral. 1977. No 15. P. 87-91.
- 7. Strachan D.M., Sheele R. D., Buck E.C., et al. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 345. P. 109–135.
- Saf'yanov, Yu.N., Bochkova, R.I., Ilyukhin, V.V. The crystal structure of fersmanite // Sov. Phys. Crystallogr. 1984. No 29. P. 31–33.
- 9. Sheldrick, G.M. SHELXT Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Cryst. 2015. A 71. P. 3–8.
- Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Khomyakov A.P., The crystal chemistry of fersmanite, Ca₄(Na,Ca)₄(Ti,Nb)₄(Si₂O₇)₂O₈F₃ // The Canadian Mineralogist. 2002. N. 40. P. 1421–1428.

Особенности состава обменных катионов фонового аллювия и техногенных речных илов

Янин Е.П.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, yanin@geokhi.ru

Аннотация. Изучен состав обменных катионов фонового аллювия и техногенных речных илов. Установлено, что техногенные илы характеризуются высокими значениями сухого остатка, высокой обменной кислотностью и высокими содержаниями обменных ионов. Повышенная емкость поглощения, свойственная техногенным илам, обусловливает их высокую удерживающую способность по отношению к загрязняющим веществам. Это свидетельствует о потенциальной значимости илов как вторичного источника загрязнения водных систем.

Ключевые слова: техногенез, обменные катионы, фоновый аллювий, техногенные речные илы, загрязнение.

Compositional features of the exchange cations of background alluvium and technogenic river silts

Yanin E.P.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, yanin@geokhi.ru

Abstract. The composition of the exchange cations of the background alluvium and technogenic river silts was studied. It has been established that technogenic silts are characterized by high dry residue values, high exchange acidity and significant content of exchange ions. The increased absorption capacity characteristic for technogenic silts determines their high retention capacity with respect to pollutants. This indicates the potential importance of silts as a secondary source of pollution in aquatic systems.

Key words: technogenesis, exchange cations, background alluvium, technogenic river silts, pollution.

Важным свойством аллювиальных отложений является их физико-химическая поглотительная (обменная) способность (обменная адсорбция), которая заключается в том, что отложения способны обменивать некоторую часть содержащихся в их твердой фазе ионов (главным образом катионов) на эквивалентное количество ионов, находящихся в соприкасающемся с этой фазой растворе (с иловыми водами). Между катионами твердой фазы отложений и катионами водного (илового) раствора устанавливается определенное равновесие. Поглощаемый из раствора при этом катион (или катионы, если их в растворе несколько), в том или другом количестве исчезает из раствора и становится в соединения твердой фазы отложений, а вместо него в раствор переходит из твердой фазы эквивалентное количество другого или других катионов. Подобный обмен катионов может (в зависимости от их рода) в той или другой степени повлиять на физические и химические свойства отложений, так как те и другие находятся в тесной зависимости от рода катионов, входящих в поглощенном состоянии в твердую фазу отложений. Сумма всех поглощенных (обменных) катионов, могущих быть вытесненными из отложений, называется емкостью поглощения (емкостью обмена). Величина емкости обмена катионов зависит от гранулометрического и минерального состава отложений, содержания в них аморфных и органических веществ и их природы, реакции среды (Гедройц, 1955; Грим, 1967).

В техногенных ландшафтах в аллювиальном седиментогенезе участвуют значительные массы материала, появление которого в осадочном цикле связано с хозяйственной деятельностью человека (с техногенезом). Это обусловливает образование и широкое распространение в реках таких районов особой разновидности современных русловых отложений – техногенных речных илов, которые отличаются от типичного (фонового) руслового аллювия морфологическим обликом, вещественным составом, физико-химическими свойствами и геохимическими характеристиками (Янин, 2013; Yanin, 2019). Техногенные речные илы, концентрируя значительные количества химических элементов и органических соединений (загрязняющих веществ), являются источником вторичного загрязнения водной массы и биоты (Янин, 2015). Степень закрепления различных веществ в техногенных речных илах и интенсивность их перехода в водную толщу зависят от многих факторов, но особое значение имеет именно физико-химическая поглотительная (обменная) способность отложений. Сведения о емкости обмена катионов и о составе обменных катионов техногенных речных илов в литературе практически отсутствуют. Автором был изучен состав обменного комплекса природного (фонового) аллювия и техногенных илов.

Исследования были выполнены в пределах Московской области в бассейне р. Пахры (правом притоке р. Москвы). Пробы фонового аллювия (разнозернистые русловые пески) отбирались в верховьях Пахры вне зон прямого техногенного воздействия, техногенных илов – на реках Мураниха и Петрица. Небольшая, частично зарегулированная (в верхнем течении прудом-отстойником, в среднем – дамбой) Мураниха впадает в р. Жданку (правый приток Пахры). В Мураниху длительное время поступали поверхностный сток и сточные воды аэропорта Домодедово (прежде всего, его производственных подразделений, связанные с обслуживанием и ремонтом техники). В русле Муранихи развиты типичные техногенные илы, отличающиеся высокими концентрациями широкой группы химических элементов, особенно тяжелых металлов, и значениями суммарного показателя загрязнения, отвечающих преимущественно очень высокому уровню загрязнения (Янин, 2004). Петрица имеет длину около 10 км, впадает (справа) в один из главных притоков Пахры – р. Мочу. Ее русло зарегулировано прудами. В р. Петрице и в существующих на ней прудах широко распространены техногенные илы, содержащие в высоких концентрациях широкую группу химических элементов (Янин, 2004). Особенно значительной степень техногенного воздействия на водную систему Петрицы была в прошлые годы, когда в речку осуществлялся сброс сточных и ливневых вод завода «Вторцветмет» (пос. Львовский). Пробы фонового аллювия отбирались пластиковым совком (слой 0-20 см), пробы техногенных илов – буром ТБГ-1 (по возможности на всю их мощность – до 60 см и более). Пробы высушивались на воздухе в тени в хорошо проветриваемом помещении (с периодическим – 2-3 раза в день – размятием каждой пробы). Затем они просеивались через сито (капроновое) с диаметром отверстий 1 мм, квартовались и помещались в пакеты из кальки. Химико-аналитические исследования (компоненты петрохимического состава, сухой остаток, обменные ионы, pH) отобранных проб выполнены по стандартным методикам (Практикум..., 2001), количество аморфного вещества определялось рентгенографическим фазовым анализом (Сидоренко, Метлова, 1989), бенз(а)пирен – спектрофлуориметрическим анализом при низких температурах (спектроскопия Э.В. Шпольского) (Алексеева, Теплицкая, 1981), нефтепродукты – флуориметрическим методом (ПНД Ф 16.1:2.21-98). Все результаты анализов даются на сухую массу образца.

Важнейшей особенностью техногенных речных илов является высокое содержание в них рентгеноаморфных веществ. Если в фоновом аллювии доля аморфной фазы составляет ~ 11 %, то в техногенных илах она увеличивается до 30 % и более. Аморфное вещество, присутствующее в илах, играет важную геохимическую роль, в существенной мере определяя их значимость, с одной стороны, как концентраторов поллютантов, с другой – как потенциальных источников вторичного загрязнения водной массы при диагенетических преобразованиях отложений. Наличие в последних значительного количества рентгеноаморфного вещества существенно увеличивает их коллоидальную активность, набухание, водопроницаемость, липкость, гидрофильность. Фоновый аллювий характеризуется высокими содержаниями кремнезема и глинозема, что является следствием минерального состава – преобладание кварца, присутствие полевых шпатов (Янин, 2007). Обычно химический состав фонового аллювия закономерно близок составу природных почв и четвертичных отложений Русской равнины, являющихся основными природными источниками поставки осадочного материала в речную сеть. Техногенные илы по своему петрохимическому составу резко отличаются от фонового аллювия, что обусловлено спецификой поступающего с освоенных территорий осадочного материала (в составе поверхностного стока и сточных вод) и своеобразием геохимических условий среды техногенного осадконакопления. Они чаще всего характеризуются пониженными содержаниями кремнезема, высокими содержаниями глинозема, оксидов железа, органических веществ и ряда других соединений (табл. 1). Очень велико содержание в илах бенз(а)пирена и нефтепродуктов – типичных индикаторов техногенного загрязнения.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что техногенные илы характеризуются (по сравнению с аллювием) чрезвычайно высокими значениями сухого остатка, высокой обменной кислотностью и значительными содержаниями обменных ионов (табл. 2, 3).

Таблица 1. Химический состав фонового аллювия и техногенных илов, %. Table 1. The chemical composition of the background alluvium and technogenic river silts,%.

L'as management	Фанарый аддорий	Техногенные илы			
Компоненты	Фоновыи аллювии	р. Мураниха	р. Петрица		
SiO ₂	87.64	58.83	51.27		
TiO ₂	0.20	0.72	0.547		
Al ₂ O ₃	4.89	9.77	8.38		
Fe ₂ O ₃	0.86	6.5	5.82		
FeO	0.30	1.98	0.98		
MnO	0.014	0.10	0.429		
MgO	0.20	0.68	0.96		
CaO	0.127	1.49	2.88		
Na ₂ O	0.84	0.51	0.61		
K ₂ O	1.36	1.72	1.69		
P_2O_5	0.153	1.15	1.809		
SO3	0.028	1.15	0.83		
Потери при прокаливании	3.26	20.56	24.77		
Сумма	99.872	100.16	100.975		
H_2O^+	1.73	7.78	4.16		
H ₂ O ⁻	0.33	3.01	1.15		
CO ₂	0.04	0.11	1.12		
Бенз(а)пирен, мг/кг Нефтепродукты, мг/кг	< 0.01 < 50	0.05 2000	1.41 8100		

Таблица 2. Обменные ионы в фоновом аллювии и техногенных речных илах. Table 2. Exchange ions in the background alluvium and technogenic river silts.

Место		СО*, мг/100 г	мг-экв/100 г					ОК**. мг-	
отбора проб	рН		NO ₃ -	NH_4^+	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	экв/100 г
		¢	оновы	й аллю	вий				
Верховье р. Пахры	7.4	11.8	0.01	0.05	0.01	0.03	3.62	1.13	< 0.009
		7	ехноге	нные и	лы				
Мураниха, аэропорт	4.7	276.5	0.09	1.87	0.07	0.09	25.70	6.99	0.639
Петрица, верховье	4.6	396.3	0.04	1.53	0.19	0.43	27.45	9.01	0.675
Петрица, верховье	6.2	320.3	0.05	1.46	0.11	0.35	33.18	6.25	0.153
Петрица, Климовск	7.4	301.3	0.05	0.24	0.11	0.40	27.45	6.74	0.054
Петрица, Климовск	7.4	139.8	0.01	0.10	0.02	0.06	10.51	3.50	0.036
Петрица, Климовск	7.4	197.5	0.03	0.14	0.04	0.15	13.97	4.01	0.027
Петрица, Климовск	7.3	275.5	0.05	0.44	0.05	0.24	26.95	5.24	0.072
Устье Петрицы	6.6	186.5	0.02	0.36	0.04	0.14	16.72	6.99	0.087
Среднее	6.5	261.7	0.04	0.77	0.08	0.23	22.74	6.09	0.22

Примечание – * Сухой остаток. ** Обменная кислотность.

Если емкость катионного обмена фонового аллювия невысока – 4.84 мг-экв/100 г, то емкость катионного обмена техногенных илов существенно возрастает, достигая в некоторых случаях 38-41 мг-экв/100 г. Наибольшие значения емкости обмена катионов закономерно характерны для отложений с низкими значениями pH. Как в фоновом аллювии, так и в техногенных илах в составе обменных катионов доминирует (69-82 % от суммы) Са, доля обменного Mg также значительна (15-29 % от суммы) (табл. 3). Показательно, что количество обменного NH₄⁺ заметно превышает обменные Na и K (иногда на порядок). Техногенные илы отличаются также повышенными (в 2-10 раз) содержаниями NO₃⁻. Наблюдаемые колебания значений емкости поглощения обусловлены пространственными различиями вещественного (особенно гранулометрического и минерального) состава илов. Судя по всему, основными носителями адсорбционных свойств техногенных илов являются аморфное и органическое вещество, гидроксиды железа, карбонатные и (в некоторых случаях) глинистые минералы. Безусловно, обменные реакции играют важную роль в формировании химического состава.

Место	Сумма катионов,	В % от суммы катионов:				
отбора проб	мг-экв/100 г	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	Фоновы	ий аллювий	ĭ			
Верховье р. Пахры	4.84	1.03	0.21	0.62	74.79	23.35
	Техноге	енные илы				
Мураниха, аэропорт	34.72	5.39	0.20	0.26	74.02	20.13
Петрица, верховье	38.61	3.96	0.49	1.11	71.10	23.34
Петрица, верховье	41.35	3.53	0.27	0.85	80.24	15.11
Петрица, Климовск	34.94	0.69	0.32	1.14	78.56	19.29
Петрица, Климовск	14.19	0.70	0.14	0.42	74.07	24.67
Петрица, Климовск	18.31	0.76	0.22	0.82	76.30	21.90
Петрица, Климовск	32.92	1.33	0.15	0.73	81.87	15.92
Устье Петрицы	24.25	1.49	0.16	0.58	68.95	28.82
Среднее	29.91	2.23	0.24	0.74	75.63	21.15

Таблица 3. Обменные катионы в фоновом аллювии и техногенных речных илах. Table 3. Exchangeable cations in the background alluvium and technogenic river silts.

В общем случае техногенные илы характеризуются достаточно высокой емкостью поглощения (обмена) катионов, изменяющейся от 14 до 41 мг-экв/100 г (среднее 30). Для сравнения, емкость поглощения катионов илистой фракции (< 0.001 мм) дерново-подзолистых почв, широко развитых в бассейне р. Пахры, находится в пределах 36-56 мг-экв/100 г (Горбунов, 1963). Емкость катионного обмена каолинита составляет 3-15 мг-экв/100 г, монтмориллонита – 80-150, иллита – 10-40, вермикулита – 100-150, хлорита – 10-40, органического вещества – 150-500 мг-экв/100 г (Грим, 1967), донных отложений р. Дамодар (Индия) – 12.5 мг-экв/100 г (Бабенков, 1977). Изучение обменного комплекса отложений Иваньковского водохранилища (Московская область) показало, что среднее значение суммы обменных катионов для песков составляет 3.8, для серых илов – 48 мг-экв/100 г (Бреховских и др., 200). Близкие значения установлены для донных отложений днепровских водохранилищ (Паламарчук, 1972).

Таким образом, техногенные речные илы характеризуются (по сравнению с фоновым аллювием) высокими значениями сухого остатка, высокой обменной кислотностью и значительными содержаниями обменных ионов. Наибольшие значения емкости обмена катионов закономерно характерны для отложений с низкими значениями pH. Во всех отложениях в составе обменных катионов доминирует (69-82 % от суммы) Са, доля обменного Mg также значительна (15-29 %). Количество обменного NH₄⁺ заметно превышает содержание обменных Na и K. Техногенные речные илы отличаются существенно повышенными содержаниями NO₃⁻. Наблюдаемые колебания значений емкости поглощения обусловлены местными пространственными различиями вещественного состава отложений, а также уровнем содержания и особенностями группового состава содержащегося в них органического вещества. Основными носителями адсорбционных свойств техногенных речных илов являются аморфное и органическое вещество, гидроксиды железа, карбонатные и глинистые минералы, тонкодисперсные (илисто-глинистые) минеральные частицы. Повышенная емкость поглощения, свойственная техногенным речным илам (по сравнению с фоновым аллювием), обусловливает их намного более высокую удерживающую способность по отношению к химическим элементам и органическим соединениям, что, с одной стороны, отчасти снижает доступность загрязняющих веществ для гидробиотов, с другой – свидетельствует о значимости техногенных илов как долговременного вторичного источника загрязнения речной системы.

Литература

- 1. Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л. Изд-во: Гидрометеоиздат. 1981. 216 с.
- 2. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М. Изд-во: Наука. 1977. 356 с.
- 3. Бреховских В.Ф., Казмирук Т.Н., Казмирук В.Д. Донные отложения Иваньковского водохранилища: состояние, состав, свойства. М. Изд-во: Наука. 2006. 176 с.
- 4. Гедройц К.К. Избранные сочинения в трех томах. Т. 1. М. Изд-во: Сельхозгиз. 1955. 559 с.
- 5. Горбунов Н.И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М. Изд-во: АН СССР. 1963. 302 с.
- 6. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин (пер. с англ). М. Изд-во: Мир. 1967. 511 с.
- 7. Паламарчук И.К. О составе обменных катионов в грунтах днепровских водохранилищ // Гидробиологический журнал. 1972. № 5. С. 75–79.
- ПНД Ф 16.1:2.21-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02». М. Изд-во: МПР РФ. 2007. 26 с.
- 9. Практикум по агрохимии. М. Изд-во: МГУ. 2001. 689 с.
- Сидоренко О.В., Метлова И.Ф. Рентгенографический фазовый полуколичественный анализ (РФпКА) осадочных пород // Матер. VII конференции «Геология и минеральные ресурсы Западно-Европейской плиты и ее складчатого обрамления». Тюмень. 1989. С. 59.
- 11. Янин Е.П. Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). М. Изд-во: ИМГРЭ. 2004. 95 с.
- 12. Янин Е.П. Особенности минерального состава русловых отложений реки Пахры (Московская область) в зонах техногенного воздействия // Бюлл. МОИП. Отдел Геол. 2007. Вып. 5. С. 48–55.
- 13. Янин Е.П. Техногенные речные илы (вещественный состав, геохимические особенности, экологическая оценка) // Экологическая экспертиза. 2013. № 1. С. 2–196.
- 14. Янин Е.П. Техногенные илы как вторичный источник загрязнения речных вод // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2015. № 9. С. 17–25.
- 15. Yanin E.P. Material Composition and Geochemical Characteristics of Technogenic River Silts // Geochemistry International. 2019. V. 57. №. 13. P. 1361–1454. DOI: 10.1134/S0016702919130020.

Содержание

Акулов Н.И., Мащук И.М. Становление Ангариды и палеогеографические условиязарождения на ее территории высших растенийАkulov N.I., Mashchuk I.M. Formation of Angaraland and palogeographic conditionsof the higher plants generation in its territory
Амосов П.В. К вопросу выбора начальных аэродинамических условий в оценке тепловой безопасности объекта хранения тепловыделяющих материалов
Антонов А.А, Половецкая В.А. Оптимизация условий получения нитратной формы квинтинита: Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Арестова Н.А., Чекулаев В.П., Кучеровский Г.А. Сравнение базитовых вулканитов сумия Карелии с базитами расслоенных интрузий и друзитами Беломорья
Асавин А.М., Буйкин А.И., Серова Л.Д., Аносова М.О., Сенин В.Г.1 Редкоэлементный состав расплавных включений в минералах из пород мелилитолитовой серии 28 Гулинского плутона.
Базарова Е.П. Спелеотемы пещеры Лунная (Средняя Азия)
Белишева Н.К., Козлова С.В., Терещенко П.С. Соотношение эссенциальныхэлементов в волосах у детей, проживающих на разных территорияхКольского Севера
Белогурова О.А., Саварина М.А., Шарай Т.В. Форстеритовый концентрат Ковдорского ГОКа – сырье для получения бетона на магнезиальном вяжущем
Белогурова Т.П., Нерадовский Ю.Н., Беляевский А.Т. Коррозионная стойкость бетонов с заполнителем из уртита
Belogurova T.P., Neradovsky Y.N., Belyaevsky A.T. The corrosion resistance of concrete with a urtite aggregate
Бондарь И.В., Шварев С.В. Детальная оценка новейших тектонических напряжений в районе пролива Великая Салма (Кандалакшский залив) по тектонофизическим данным

Бородулина Г.С., Каменский И.Л., Скиба В.И., Токарев И.В. Закономерности формирования железистых минеральных вод курорта «Марциальные воды» (Карелия) по благородным газам (³ He/ ⁴ He, ²⁰ Ne/ ⁴ He)
Вашков А.А., Носова О.Ю., Корсакова О.П., Колька В.В., Толстобров Д.С. Ледниковые отложения камового холма в Экостровском проливе, озеро Имандра 66 Vashkov A.A., Nosova O.Yu, Korsakova O.P., Kolka V.V., Tolstobrov D.S. Glacial deposits of a kame hill in the Ekostrovskiy Strait, the Imandra Lake 66
Вашков А.А. Строение краевых образований последнего оледененияв районе озера Перхъявр (север Кольского полуострова)
Вовчина Т.А. Позднерифейские морозовские субвулканические базальтоиды северо-западного Пай-Хоя
Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Простейшие комбинаторные типы выпуклых полиэдров с кристаллографическими группами симметрии
Вокуева С.И., Денисов Д.Б. Использование диатомовых комплексовповерхностных донных отложений для оценки современного состояния крупныхарктических водоёмов
Волков А.В., Галямов А.Л., Лобанов К.В. Перспективы открытия новых крупных месторождений стратегических металлов в Арктической зоне России
Ганнибал М.А., Колобов В.В., Барри П.Х., Тюн Р.Л., Тараканов С.В., Добродеев А.С., Толстихин И.Н. Концентрации изотопов гелия в глубинных поровых водах, измеренные минералами кернов сверхглубокой скважины СГ-3
Гоголев М.А., Чаженгина С.Ю., Рыбникова З.П., Назарова Т.Н., Светов С.А. Результаты U-Pb датирования цирконов из риолитов Совдозерского домена Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса Карельского кратона
Годнева М.М. Об одной диссертации

Годнева М.М. Особая роль калия в образовании и устойчивости
синтетических минералов
Godneva M.M. The special role of potassium in the formation and stability
of synthetic minerals
Голубева И.И., Мокрушин А.В., Филиппов В.Н., Бурцев И.Н.
Хромшпинелилы флюило-эксплозивных даек Среднего Тимана
Golubeva LL. Mokrushin A.V., Philippov V.N., Burtsev LN.
Chromespinelides of fluid-explosive dykes of the Middle Timan
Горячев А.А., Лащук В.В., Красавцева Е.А., Алфертьев Н.Л., Макаров Д.В.
Геоэкологическая оценка современного состояния разновозрастных
хвостохранилищ рудника Карнасурт128
Goryachev A.A., Lashchuk V.V., Krasavtseva E.A., Alfertev N.L., Makarov D.V.
Current state geoecological assessment of the different ages enrichment tailing
dumps of the Karnasurt mine
Гракова О.В. Геохимия циркона из верхнепротерозойских отложений
няровейской серии Полярного Урала
Grakova O.V. Geochemistry of zircon of Upper Proterozoic deposits of the Nyarovey
series of the Polar Ural
Гудков А.В., Компанченко А.А., Мокрушина О.Д., Сидоров М.Ю., Токарев И.В.,
Толстихин И.Н. Источники и эволюция подземных вод Хибинского массива
(по данным изотопии кислорода, водорода и гелия)
Gudkov A.V., Kompanchenko A.A., Mokrushina O.D., Sidorov M.Yu., Tokarev I.V.,
Tolstikhin I.N. Sources and evolution of groundwaters of the Khibiny massif
(according to the oxygen, hydrogen and helium isotope abundances)
Гусева А.С., Петров В.А.
Влияние антропогенных объектов на радиоэкологическое состояние почвенного
покрова территории Новой Москвы
Guseva A.S., Petrov V.A. Influence of anthropogenic objects on the radioecological
state of soil cover of the New Moscow territory
Дарьин А.В., Бабич В.В., Новиков В.С., Чу Г. Озеро Кучерлинское: варвохронология
и геохимические индикаторы изменений климата позднего голоцена
Darin A.V., Babich V.V., Novikov V.S., Chu G. Lake Kucherlinskoe: varvechronology and
geochemical indicators of the Late Holocene climate change
Лаувальтер В А. Слуковский З И. Ленисов Л Б. Черепанов А А
$\Gamma_{eosko \pi o rug} \Gamma_{eosko} \pi_{eosko} \pi_{eos$
Dauvalter V A Slukovskij 7 I Denisov D B Cherenanov A A Features of the
chemical composition of water in the urban lakes of Murmansk 153
Даувальтер М.В., Даувальтер В.А. Гидрохимический режим озера Комариное,
Хибинскии щелочнои массив, Мурманская область
Dauvalter M.V., Dauvalter V.A. The hydrochemical regime of Lake Komarinoe,
Knibiny Alkaline Massive, Murmansk Region
Денисов Д.Б., Слуковский З.И., Косова А.Л. Содержание хлорофилла « <i>a</i> »
в планктоне озер урбанизированных территорий Мурманской области
Denisov D.B., Slukovskii Z.I., Kosova A.L. Chlorophyll «a» in the lakes in urban
territories of the Murmansk region

Денисова Ю.В. Типоморфические и типохимические особенности апатита из гранитов Бадьяюского массива (Приполярный Урал)
Denisova Yu. Typomorphic and typochemical features of apatite from the Badyayu massif granites (Subpolar Urals)
Егорова Ю.С. Роль карбонатных расплавов в формировании мантийного источника санукитоидов
Egorova Yu.S. The role of carbonate-rich melts in formation of the mantle sanukitoid source 172
Жамалетдинов А.А. О границе между хрупким и пластичным состояниями
земной коры
Жиров Л В Новая интерпретация тектоники фоидолитового комплекса Хибин
и ресурсный потенциал фосфатов
resource potential of phosphates
Жирова А.М., Жиров Д.В. Связь техногенной сейсмичности с солнечно-лунными
циклами на примере Хибинских рудников
example of the Khibiny mines
Зенкова И.В. Разнообразие почвенной фауны Хибин
(итоги 10-летних исследований)
Золотарев А.А. (мл.), Кудряшов Н.М., Селиванова Е.А., Савченко Е.Э., Лялина Л.М Кристаллическая структура минералов группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения, Кольский полуостров
Зубова Е.М, Кашулин Н.А., Терентьев П.М. Новые данные по питанию
доминантных видов рыб в горных озерах Большой и Малый Вудъявр
Zubova E.M., Kashulin N.A., Terentyev P.M. New data on the food of dominant fish
species from the Bolshoy and Malyy Vudyavr mountain lakes (Khibiny, Murmansk region) 207
Иванова Т.К., Кременецкая И.П., Дрогобужская С.В. Применение магнезиально-
силикатного реагента для очистки растворов с высоким уровнем загрязнения
for purification of solutions with a high level of contamination
Иващенко В.И. Минералогия и металлогенические перспективы Иокирантских
полиметаллических проявлений (Карелия, Приладожье)
ильченко Б.Л., Сидельникова О.Ф. Вариации физических свойств образцов горных пород (упругая анизотропия, плотность) в рельефе земной поверхности (район г. Домашняя, губа Колвица, Кандалакшский залив)

Il'chenko V.L., Sidelnikova O.F. Variations in the physical properties of rock samples (elastic anisotropy, density) in the relief of the Earth's surface (Domashny mountains, Kolvitsa Bay, Kandalaksha Bay)
Калашников А.О., Коноплёва Н.Г., Иванюк Г.Ю. Два подхода к прогнозированию минералого-технологических свойств руды: <i>in situ</i> versus в режиме
реального времени
Калашникова Г.О., Тимофеева М.Н., Селиванова Е.А., Самбуров Г.О., Киселев Ю.Г., Щукина Е.С., Пахомовский Я.А. Новые материалы для гетеро- и фотокатализа на основе синтетических титаносиликатных аналогов
минералов Хибин
Калинин А.А., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А. Первая находка горчичногозолота в золоторудных месторождениях Фенноскандинавского щита
Калинкин А.М., Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Семушин В.В., Залкинд О.А. Синтез геополимеров на основе золы уноса с применением механоактивации
Карнаухова Г.А., Штельмах С.И., Пашкова Г.В., Пантеева С.В. Проявлениегеохимической специализации пород питающих провинций в элементномсоставе донных отложений Иркутского водохранилища
Каулина Т.В., Лялина Л.М., Нерович Л.И., Ильченко В.Л., Кунаккузин Е.Л., Борисенко Е.С., Сосновская М.А. Возраст вероятной астроблемы Ярва-варака:
U-(Th)-Pb SHRIMP II данные для бадделеита и циркона
Кириллова П.А., Анисимов Р.Л., Галанкина О.Л., Балтыбаев Ш.К. Геохимические особенности раннепротерозойских полифазных интрузий габброидов Северного Приладожья (ЮВ Фенноскандинавского щита)
(SE of the Fennoscandian Shield)
Изотопные отношения стронция в системе вода-порода пещеры Шульган-Таш (Капова)
Sr isotope ratios in the water-rock system of the Shulgan-Tash (Kapova) Cave

Когарко Л.Н. Условия формирования эвдиалитовых руд Ловозерского месторождения и критерии поисков редкоземельных руд, циркония и гафния
Колька В.В., Толстобров Д.С., Корсакова О.П., Денисов Д.Б., Косова А.Л., Толстоброва А.Н. Донные осадки озера Тикозеро: предварительные результаты литологического, микропалеонтологического и хронометрического изучения
Коневин К.А., Иващенко В.И. Минералогия и металлогенический потенциал (Pt, Pd, Au, V) протерозойских габбродолеритовых интрузивов Куолисма и Мотко (Карелия)
Коноплёва Н.Г., Пахомовский Я.А., Яковенчук В.Н., Михайлова Ю.А., Иванюк Г.Ю. Сравнение состава нефелиновых сиенитов краевой и центральной частей Хибинского массива. 281 Konopleva N.G., Pakhomovsky Ya.A., Yakovenchuk V.N., Mikhailova Yu.A., Ivanyuk G.Yu. Comparison of nepheline syenites composition in the outside and central parts of the Khibiny massif 281
Корнеева Т.В., Новиков Д.А. Формы миграции химических элементовв радоновых водах месторождения «Горводолечебница» (г. Новосибирск)
Королева И.М., Терентьев П.М., Зубова Е.М. О воспроизводстве арктического гольца в водоемах бассейна озера Имандра 292 Koroleva I.M., Terentjev P.M., Zubova E.M. Reproductive success of the Arctic charr 292 in small lakes of the Imandra Lake basin 292
Красавцева Е.А., Жилкин Б.О., Макаров Д.В., Светлов А.В., Горячев А.А. Очистка сточных вод 000 «Ловозерский ГОК» от ионов фтора методом химической коагуляции
Кременецкая И.П., Иванова Л.А., Числов М.В., Зверева И.А., Васильева Т.Н.Физико-химическая трансформация гидропонного вермикулитового субстратав процессе многолетней эксплуатации и проблемы экологии
Кряжев А.А., Камашев Д.В. Высокоразрешающие Рамановские исследования предкристаллизационных кластеров в растворе KNO ₃ , связь с колебаниями аниона NO ₃ ⁻

Лавров О.Б., Кулешевич Л.В.Минеральные ассоциации золото-медно- сульфидных кварц-карбонатных жил в габбро-долеритах месторождениястроительного камня Чевжавара (Южная Карелия)
Лавров О.Б., Кулешевич Л.В. Минеральные ассоциации низкотемпературных жил и зон окисления проявления Кондобережская (Онежская структура, Карелия)317 Lavrov O.B., Kuleshevich L.V. Mineral associations of low-temperature veins and oxidized zones of the Kondoberezhskaja occurrence (Onezhskaja structure, Karelia)317
Лобанов К.В., Горностаева Т.А., Прокофьев В.Ю., Чичеров М.В.Космический полет СГ-3 в недра планеты Земля
Лобач-Жученко С.Б., Каулина Т.В. Роль импактов в строении континентальной коры раннего докембрия: современные представления
Любчич В.А., Шипилов Э.В., Юрик Р.Ю. Первые результаты экспериментального электромагнитного зондирования земной коры на полуостровах Средний и Рыбачий
Лялина Л.М., Кудряшов Н.М., Селиванова Е.А., Савченко Е.Э. Минералы группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения (Кольский полуостров)
Манакова Н.К., Суворова О.В. Материалы теплоизоляционного назначенияиз минерального сырья и техногенных отходов
Матреничев А.В., Матреничев В.А. Геологическое строение Алакурттинскойструктуры, как части Тикшеозерского зеленокаменного пояса
Manager A. D. Acaronan D.C. Bucana F.M. Kamurany H.A. Ochasov much
мелехин А.В., Федоров Р.К., Зубова Е.М., Кашулин н.А. Образец рыб – первый зоологический образец в информационной системе L

Молчанов В.П., Молчанова Н.Н. Золото-ильменитовые россыпи интрузий ультрабазитов Сихотэ-Алиня: минералогия, геохимия и происхождение
Морозова Л.Н., Базай А.В. Сподумен – основной источник лития редкометалльныхпегматитов Колмозерского месторождения
Морозова Л.Н., Серов П.А., Кунаккузин Е.Л., Борисенко Е.С., Сидоров М.Ю.,Иванов А.Н. Кольский редкометалльный пегматитовый пояс:основные черты геологического строения
Мягков Д.С. Численная модель формирования напряжённого состоянияЗемной коры вдоль профиля SVEKA за счёт денудации
Нерович Л.И., Ильченко В.Л., Каулина Т.В., Базай А.В., Кунаккузин Е.Л., Мудрук С.В., Борисенко Е.С., Сосновская М.А. Первая находка псевдотахилитовой брекчии и другие признаки ударного метаморфизма в породах обрамления массива Ярва-варака (Мончегорский рудный район)
Николаева С.Б., Шварев С.В., Родкин М.В., Королева А.О. Шонгуйские дислокации в структуре основных сейсмогенных зон Кольского региона: проявления, тектоническая позиция, возраст
Никонов А.А., Флейфель Л.Д. Миссия астронома Делиль де ла Кроера на Кольском п-ове и его сообщение о землетрясении 1728 г
Ниткина Е.А., Козлов Н.Е., Козлова Н.Е. Геохимический состав амфиболитов Ингозерского массива
Новиков Д.А., Копылова Ю.Г., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф., Хващевская А.А. Геохимические типы природных вод Байдарской долины (Крымский полуостров) 401 Novikov D.A., Kopylova Yu.G., Chernykh A.V., Dultsev F.F., Khvashchevskaya A.A. м Geochemical types of natural waters of the Baidar valley, Crimean Peninsula 401
Новиков Д.А., Павлова С.А., Рыжкова С.В., Фаустова А.С., Черников А.А., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В. Гидрогеохимический мониторинг разработки нефтяной залежи горизонта Ю ₁ Верх-Тарского месторождения (Западная Сибирь)406

Novikov D.A., Pavlova S.A., Ryzhkova S.V., Faustova A.S., Chernikov A.A., Dultsev F.F., Chernykh A.V. Hydrogeochemical monitoring of the Yu ₁ -horizon development at the Verkh-Tarsk oil field (south of West Siberia)
Новиков Д.А., Ильин А.В., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Микроэлементный состав рассолов кимберлитовой трубки «Удачная» (Сибирская платформа)
Носова О.Ю., Вашков А.А., Колька В.В., Корсакова О.П., Толстобров Д.С., Костромина Н.А., Крикунова А.И. Особенности петрографического состава обломочной фракции тиллов у д. Варзуга (Терские Кейвы, юг Кольского полуострова)416 Nosova O. Yu., Vashkov A.A., Kolka V.V., Korsakova O.P., Tolstobrov D.S., Kostromina N.A., Krikunova A.I. Features of petrographical composition of till debris near the Varzuga Village (Terskie Keivy, the south of the Kola Peninsula)
Окунева Т.Г., Стрелецкая М.В., Солошенко Н.Г., Киселева Д.В. Оптимизация аналитической процедуры одновременного хроматографического выделения свинца, меди и цинка
copper and zinc
Паникоровский Т.Л., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Базай А.В., Иванюк Г.Ю.
Калашникова Г.О., Яничева Н.Ю., Аксёнов С.М., Николаев А.И., Чуканов Н.В.,
провинции как прототипы функциональных материалов
по результатам экспериментов BEAR и FENICS
Применение пироксенового продукта обогащения вермикулит-лизардитовых отходов для ремедиации торфяной почвы в импактной зоне Кольской ГМК
Пискунова Н.Н., Радаев В.А., Крючкова Л.С., Сокерина Н.В. Атомно-силовая
микроскопия в решении задач реконструкции природных
кристаллогенетических процессов
Пожиленко В.И. Неархейские конгломерато-брекчии Чунозерской зоны
(Кольский регион северо-восточной части Фенноскандинавского щита)
(Kola region of the North-Eastern part of the Fennoscandian Shield)

Пономарчук В.А., Жмодик С.М., Лазарева Е.В., Пыряев А.Н. Изотопы углерода и кислорода в карбонатах карбонатитов Томторского REE – Nb месторождения
(Арктическая Сибирь)
Попова Т.В., Инина И.С. Изучение закономерностей фазовых превращений, происходящих при образовании керамических пигментов на основе высокомагнезиальных пород Каредии. 459
Popova T.V., Inina I.S. The study of phase transformations occurring upon the formation of ceramic pigments based on high-magnesian rocks of Karelia
Рыбалко А.Е., Барымова А.А., Токарев М.Ю., Репкина Т.Ю. Четвертичные отложения и рельеф Кандалакшского залива: история изучения и современные данные об их формировании
and the relief of the Kandalaksha Bay: the history of the study and modern data on their formation
Рыцк А.Ю., Каюков А.Е., Пестриков А.А., Быстрицкий А.О., Осташева М.А., Маев И.О., Хвалёв В.В., Иващенкова О.В., Смыслов С.А., Фёдоров М.М.
Поисково-оценочные работы на ультракалиевые породы Забайкалья (сынныриты) для производства минеральных удобрений
(synnyrites) for the production of SOP
Рянская А.Д., Киселева Д.В., Панкрушина Е.А., Косинцев П.А., Бачура О.П., Гусев А.В. Структурные особенности биогенного апатита субфоссильных скелетных остатков (черепов и рогов) северного оленя из Арктической зоны Западной Сибири
Gusev A.V. Structural features of biogenic apatite of subfossil reindeer skeletal remains (skulls and antlers) from the Arctic zone of Western Siberia
Светов С.А., Сингх В.К., Чаженгина С.Ю., Рыбникова З.П., Гоголев М.А., Мишра С. Вариолитовые лавы базальтов Мауранипурского зеленокаменного пояса
Бунделкханского кратона Индийского щита
Светова Е.Н., Бубнова Т.П. Электронная микроскопия жильного кварца месторождения Фенькина-Лампи (Карелия) 487 Svetova E.N., Bubnova T.P. Electron microscopy of vein quartz of the Fenkina-Lampi 487
Сидельникова О.Ф., Пахомовский Я.А., Паникоровский Т.Л., Базай А.В., Бочаров В.Н., Яковенчук В.Н., Михайлова Ю.А., Кривовичев С.В. Механизм дегидратации мурманита, Na ₄ Ti ₄ (Si ₂ O ₇) ₂ O ₄ · 4H ₂ O
Yakovenchuk V.N., Mikhailova Yu.A., Krivovichev S.V. Mechanism of murmanite dehydration, $Na_2Ti_2(Si_2O_7)O_2 \cdot 2H_2O$

Сидельникова О.Ф., Михайлова Ю.А., Пахомовский Я.А. Щелочные породы пойкилитовой структуры: «предпегматиты» Ловозерского массива
Сидоров М.Ю., Фомина Е.Н., Козлов Е.Н. К минералогии эксплозивных брекчий массива Салланлатва, Кольский регион
Сидоров М.Ю., Жихарева Н.Г. Новые поступления в коллекцию Музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова в 2019 г
Слуковский З.И., Даувальтер В.А., Гузева А.В., Денисов Д.Б., Черепанов А.А. Природные и техногенные факторы в формировании геохимии современных донных отложений малых озер г. Мурманска (Арктическая зона РФ)
Сосновская М.А., Нерович Л.И. Петрографическая и петрохимическая характеристика гнейсов и гранитоидов обрамления массива Ярва-варака
Степенщиков Д.Г., Войтеховский Ю.Л. Простейшие комбинаторные типывыпуклых полиэдров с группами симметрии средней сингонии иикосаэдрическими группами симметрии -3-5m и 235Stepenshchikov D.G., Voytekhovsky Yu.L. The simplest combinatorial types of theconvex polyhedra with symmetry groups of the middle category and icosahedralsymmetry groups -3-5m and 235Stepenshchikov D.G., Symmetry groups of the middle category and icosahedral
Терентьев П.М., Зубова Е.М., Кашулин Н.А., Королева И.М. Пространственные закономерности накопления стронция в рыбах оз. Имандра (Мурманская область)525 Terentjev P.M., Zubova E.M., Kashulin N.A., Koroleva I.M. Spatial particularities of Sr accumulation in fish of Lake Imandra (Murmansk region)
Толстых М.Л., Бабанский А.Д. Акцессорные минералы как маркер участиягранитоидов фундамента в формировании магм вулканического центра Хангар(Срединный хребет, Камчатка)
Удоратина О.В., Травин А.В., Бурцев И.Н., Куликова К.В., Губарев И.А. Октябрьское рудное поле (Четласский Камень, Средний Тиман): Ar-Ar данные534 Udoratina O.V., Travin A.V., Burtsev I.N., Kulikova K.V., Gubarev I.A. October Ore Field (Chetlas Stone, Middle Timan): Ar-Ar data534
Уляшева Н.С. Геохимические особенности метасоматитов харбейского комплекса (Полярный Урал)

Ulyasheva N.S. Geochemical features of metasomatites of the Harbey complex (Polar Urals)
Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Панкрушина Е.А. Первая находка метана в оливине из незатронутых серпентинизацией ультрамафитов
Черных А.В., Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Борисов Е.В. Палеогидрогеохимия нижней юры арктических районов Западной Сибири 547 Chernykh A.V., Novikov D.A., Dultsev F.F., BorisovE.V. Paleohydrogeochemistry 547 of the Lower Jurassic deposits in the Arctic regions of West Siberia 547
Чижова И.А., Волков А.В., Лобанов К.В., Шелястина Е.В. Экспресс-оценка месторождений золота Арктической зоны России по геохимическим данным с использованием логико-информационных моделей
Шевцов А.Н., Баранник М.Б., Ганнибал А.Е., Горохов О.Ю., Жамалетдинов А.А., Ивонин В.В., Казаков Б.В., Колобов В.В., Короткова Т.Г., Скороходов А.А., Стрельцов С.В. Предварительные результаты эксперимента «FENICS-2019»
Шипилов Э.В., Кириллова Т.А. Тектоника зоны сочленения Евразийского бассейна и хребта Ломоносова с континентальной окраиной Сибири
Шуйский А.С., Удоратина О.В., Кобл М.А. Гердизский массив, южная часть (Полярный Урал): U-Pb (SIMS) данные
Яковенчук В.Н., Паникоровский Т.Л., Коноплёва Н.Г., Пахомовский Я.А., Шиловских В.В., Бочаров С.Н., Кривовичев С.В. Механизм упорядочения Ti-Nb в ферсманите, Ca ₄ (Na,Ca) ₄ (Ti,Nb) ₄ (Si ₂ O ₇) ₂ O ₆ F ₂
Yakovenchuk V.N., Panikorovskii T.L., Konopleva N.G., Pakhomovsky Ya.A., Shilovskikh V.V., Bocharov S.N., Krivovichev S.V. The mechanism of ordering Ti-Nb in fersmanite, $Ca_4(Na,Ca)_4(Ti,Nb)_4(Si_2O_7)_2O_8F_3$
Янин Е.П. Особенности состава обменных катионов фонового аллювияи техногенных речных илов

Научное издание

Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН № 17, 2020

Печатается по решению Ученого совета ГИ КНЦ РАН Выходит 1 раз в год

Технический редактор Л.Д. Чистякова

Компьютерная верстка Л.Д. Чистякова

Технический редактор В. Ю. Жиганов

Подписано в печать 07.09.2020. Дата выхода 21.09.2020. Усл. печ. листов 69.17. Заказ № 37. Тираж 100 экз.

Учредитель и издатель: Геологический институт – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук" (ГИ КНЦ РАН) 184209, ул. Ферсмана д. 14, г. Апатиты, Мурманская область Оригинал-макет: ГИ КНЦ РАН

> Типография: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН» 184209, г. Апатиты, Мурманская обл., ул. Ферсмана, 14 Тел.: (81555) 7-53-50; 79-5-95, факс: (81555) 76425 E-mail: ksc@ksc.ru. www.ksc.ru, naukaprint.ru

