

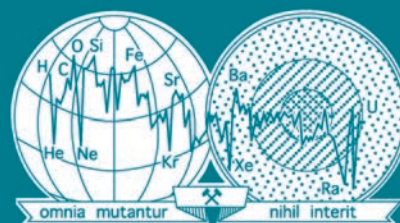
Том 68, Номер 6

ISSN 0016-7525

Июнь 2023



ГЕОХИМИЯ



www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 6, 2023

Источники металлов колчеданных месторождений Рудного Алтая по данным высокоточного MC-ICP-MS изучения изотопного состава свинца <i>И. В. Чернышев, И. В. Викентьев, А. В. Чугаев, А. Л. Дергачев, В. В. Раткин</i>	545
Особенности состава и возможные механизмы образования флогопитового перидотита архейского возраста в гнейсоэнтербитах Бугской гнейсо-гранулитовой области Украинского щита <i>С. Б. Лобач-Жученко, Ш. К. Балтыбаев, Ю. С. Егорова, А. В. Юрченко</i>	570
Перенос металлов в гидротермальных условиях в виде коллоидных частиц и пересыщенных истинных растворов <i>В. А. Алексеев</i>	608
Термодинамические свойства кокимбита и алюминококимбита <i>Ю. Д. Гриценко, Л. П. Огородова, М. Ф. Вигасина, Д. А. Косова, С. К. Дедушенко, Л. В. Мельчакова, Д. А. Ксенофонтов</i>	622
Дифференцированная оценка содержания ^{137}Cs на биогенном и литогенном взвешенном веществе в Черном море <i>И. Г. Сидоров, О. Н. Мирошниченко, В. Ю. Проскурнин, А. А. Параскив</i>	629
Элементный состав растений семейства рясковые (Lemnaceae) на урбанизированных территориях Российской Федерации <i>Н. В. Барановская, А. Ю. Барановская, А. Ф. Судыко</i>	638

ИСТОЧНИКИ МЕТАЛЛОВ КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУДНОГО АЛТАЯ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТОЧНОГО MC-ICP-MS ИЗУЧЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СВИНЦА

© 2023 г. И. В. Чернышев^{а, *}, И. В. Викентьев^а, А. В. Чугаев^а, А. Л. Дергачев^б, В. В. Раткин^с

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

^бМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова (МГУ),
Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991 Россия

^сДальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук (ДВГИ ДВО РАН), пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: cheriv1935@gmail.com

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Металлогеническая провинция Рудного Алтая, конформная одноименному террейну и расположенная в Центральном-Азиатском складчатом поясе (ЦАСП), — одна из крупнейших в мире по запасам колчеданных (volcanogenic massive sulfide (VMS)) руд. Изотопный состав свинца впервые с высокой точностью ($\pm 0.02\%$, SD) измерен по галениту (всего 61 образец) для 20 колчеданно-полиметаллических месторождений, представляющих доминирующий в Рудном Алтае тип сульфидных залежей. Они залегают в ранне-среднедевонской вулканогенно-осадочной толще, ассоциируя с вулканитами бимодальной базальт-риолитовой серии. Среди изученных присутствуют крупные и суперкрупные месторождения этого типа: Риддер-Сокольное, Тишинское, Ново-Лениногорское, Зырянское, Змеиногорское, Корбалихинское. В провинции в целом изотопные отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ варьируют в узких пределах. При средних значениях $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17.820$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.517$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.669$ среднеквадратичный разброс (коэффициент вариации, %) составляет 0.22, 0.038 и 0.063% соответственно. Еще более гомогенный состав наблюдается внутри рудных районов провинции (0.054, 0.012 и 0.020%) и особенно внутри месторождений (0.025, 0.010 и 0.013%), масштаб вариаций изотопных отношений свинца здесь достигает уровня погрешности их измерения ($\pm 0.02\%$). Изотопный состав свинца провинции не содержит изотопных “меток” ювенильного (астеносферного) происхождения. Эволюционные характеристики источника свинца (его деплетированность ураном, удревленный модельный Pb-Pb возраст, умеренные значения параметра μ_2) в совокупности с выдержанностью изотопного состава позволяют в качестве его источника рассматривать литосферную мантию, состоящую из метасоматизированных и рециклированных пород. Этот источник носил региональный характер, был гомогенным в химическом (U-Th-Pb) и изотопном (Pb-Pb) отношении и единым для всех месторождений. Среди других пространственно-близких террейнов ЦАСП, включая Китайский Алтай, рудный свинец Рудно-Алтайского террейна обладает наименее радиогенным составом по содержанию всех трех изотопов ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb . Отмеченное ранее (Chiaradia et al., 2006) систематическое уменьшение содержания радиогенных изотопов в свинце руд и пород указанных террейнов ЦАСП в направлении с юго-запада на северо-восток коррелируется с уменьшением в том же направлении роли нижней коры в составе террейнов, где в том числе участвуют фрагменты и блоки докембрийской коры. Особенность изотопного состава Pb Рудно-Алтайского террейна в большой степени определяется отсутствием в его составе блоков докембрийской коры.

Ключевые слова: изотопный состав Pb, MC-ICP-MS метод, колчеданные месторождения, Рудный Алтай, источники вещества

DOI: 10.31857/S001675252306002X, EDN: EMNCHT

ВВЕДЕНИЕ

Рудный Алтай — одна из крупнейших горно-рудных провинций мирового класса с суммарными запасами вулканогенных массивных сульфид-

ных руд (VMS deposits) — около 1000 млн тонн (Смирнов, 1979; Беспаяев и др., 1997; Дергачев, 2010). Здесь на площади менее 10000 км² сконцентрировано 60 месторождений меди, свинца и

цинка. Четверть из них относится к разряду крупных и суперкрупных месторождений (более 25 млн тонн) (Дергачев, 2010).

В современных металлогенических обобщениях доминирующие в Рудном Алтае колчеданно-полиметаллические месторождения чаще классифицируются как тип Куроко или siliciclastic-felsic VMS deposits (Franklin et al., 2005; Shanks et al., 2012; Lobanov et al., 2014; Гаськов, 2015). В то же время, находящиеся в андезитоидных осадочно-вулканогенных формациях месторождения миоценового Пояса зеленых туфов (Куроко) в пределах Японской энсиалической дуги по петрологии вулканических пород заметно отличаются от таковой для Рудного Алтая (Миронов и др., 1999; Викентьев и др., 2023). Существует точка зрения (Кудрявцева, Кузнецов, 2012) о необходимости выделения месторождений Рудного Алтая в самостоятельный “рудно-алтайский” тип, главным образом, на основании резкого различия масштабов колчеданной минерализации в Рудном Алтае от более мелких по запасам руды и металлов месторождений Куроко. Рудообразование в Рудном Алтае рассматривается как процесс, синхронный с проявлением бимодального базальт-риолитового вулканизма девонского возраста (Вулканогенные ..., 1978; Гаськов, 2002; Чекалин, Дьячков, 2013; Akinfiyev, Vikentyev, 2020). При этом природа девонских вулканических пород и их рудоносности остается предметом дискуссии (Промыслова, 2005; Куйбида и др., 2013, 2019; Козлов, 2015; Кузнецов и др., 2019; Куйбида, 2019). Одним из ключевых вопросов обсуждаемой проблемы является источник металлов этой металлогенической провинции.

Развитие геохимии изотопов повлекло за собой многие исследования, в которых различные изотопные характеристики рудного вещества и ассоциированных с ним горных пород использовались как “метки” для идентификации источников рудной минерализации в крупных рудных провинциях различного профиля и отдельных месторождений Тихоокеанского пояса, юго-восточной Австралии, Забайкалья, Верхоянья, Урала и других регионов. Проводившееся в XX столетии, особенно интенсивно в 1950–80-х гг., геологическое изучение колчеданных месторождений Рудного Алтая практически не было поддержано исследованиями радиогенных изотопов при разработке вопросов происхождения месторождений этой крупнейшей рудной провинции. Так, результаты единичных, выполненных более 40 лет назад работ, в которых анализировался изотопный состав Pb Рудного Алтая, ввиду низкой точности были мало информативными (Аксенов и др., 1977; Сыромятников и др., 1981; Гаськов, 2002).

Предпринятое в настоящей работе систематическое изучение изотопного состава Pb колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая проведено с помощью высокоточного (с погрешностью $\pm 0.02\%$) MC-ICP-MS метода, который по точности на порядок превосходит традиционно применявшийся ранее метод TIMS. Метод MC-ICP-MS (Rehkämper, Halliday, 1998) в последние 10–15 лет стал новой методической основой свинцово-изотопных гео-исследований, обеспечив заметный прогресс в первую очередь в области изучения рудного свинца. Он позволил при неопределенности всего 0.02% фиксировать различия изотопного состава свинца в объектах различного масштаба, вплоть до уровня микрокристаллов рудных минералов, и выявлять реальную картину распределения в них изотопного состава свинца. Эти качества метода, как уже показал опыт региональных свинцово-изотопных исследований с использованием высокоточных MC-ICP-MS данных (Kamenov et al., 2002, 2005; Чугаев и др., 2013; Standish et al., 2014; Чугаев, Чернышев, 2017; Чернышев и др., 2018), оказываются существенными при выяснении геологических причин региональных и локальных вариаций изотопного состава свинца и идентификации его источников.

Полученные в настоящей работе результаты носят, прежде всего, региональный характер, поскольку относятся к 20 месторождениям и рудопроявлениям из четырех рудных районов — Зырянского, Лениногорского, Змеиногорского и Рубцовского, формирующих в Рудном Алтае протяженный (примерно 500 км) пояс северо-западного простирания. Кроме того, для отдельных месторождений, среди которых наиболее крупные колчеданно-полиметаллические объекты провинции — Риддер-Сокольное, Тишинское, Зырянское и Ново-Лениногорское, полученные данные носят более детальный характер, характеризую масштаб вариаций изотопного состава свинца внутри месторождений. Всего в ходе работы изучен 61 рудный образец, в каждом из которых непосредственным объектом анализа являлся галенит. Возможность “сквозного” использования галенита — благоприятная особенность месторождений Рудного Алтая, поскольку галенит по ряду причин является оптимальным минералом при свинцово-изотопном изучении гидротермальных месторождений.

В результате проведенной работы с высокой точностью измерен изотопный состав свинца в 20 колчеданно-полиметаллических месторождениях и рудопроявлениях Рудного Алтая, изучено его региональное и локальное распределение в провинции; на основании Pb-Pb изотопных данных подкорковая литосферная мантия рассматривается как возможный источник рудной минерализации.

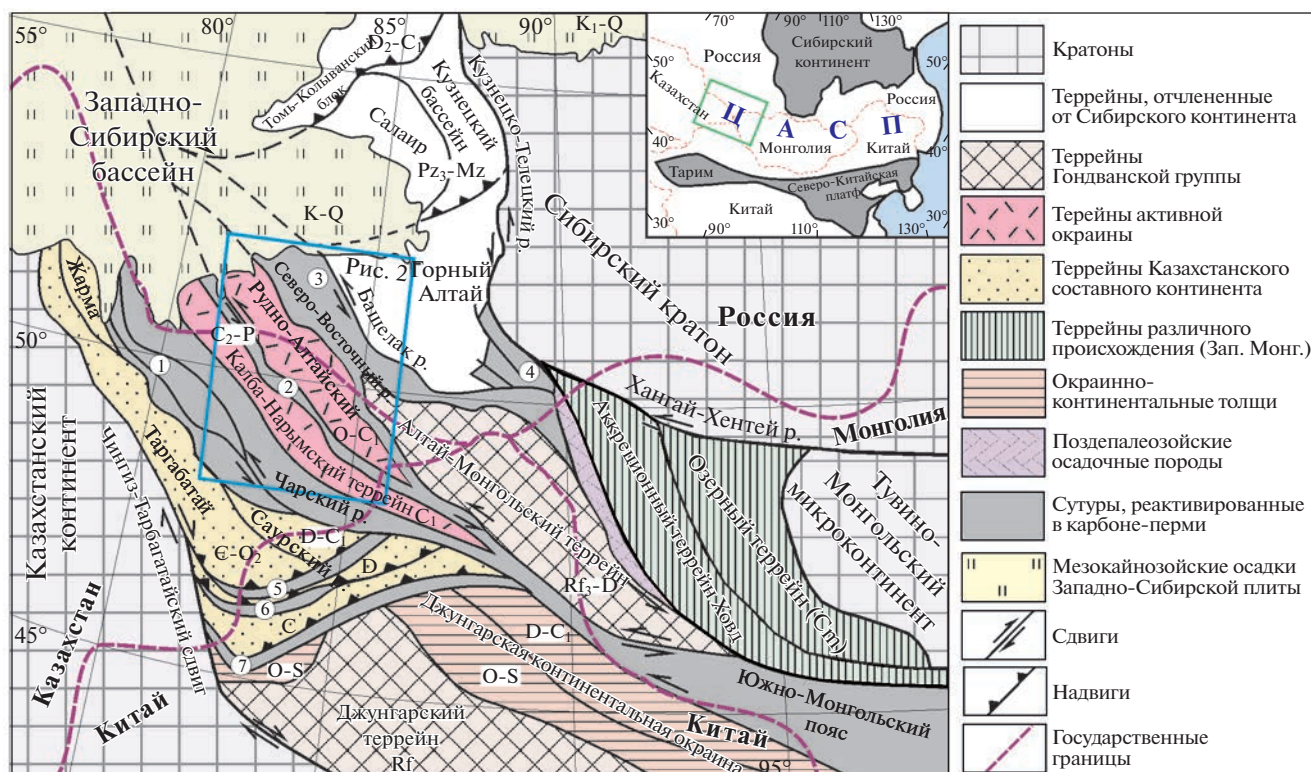


Рис. 1. Положение Рудного Алтая на схеме тектонического строения западной части Алтае-Саянской складчатой области (по (Буслов и др., 2003; Сафонова, 2021) с изменениями авторов), расположенной в центральной части Центрально-Азиатского складчатого пояса (ЦАСП – см. врезку). Цифрами показаны сдвиговые зоны, реактивированные в позднем палеозое: 1 – Чарская, 2 – Иртышская, 3 – Чарыш-Теректинская, 4 – Курайская, 5 – Барлык, 6 – Майле, 7 – Дарлабута; р – разлом.

ГЕОТЕКТОНИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ, СТРОЕНИЕ И ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ РУДНОГО АЛТАЯ

Рудно-Алтайский террейн

Рудно-Алтайская металлогеническая провинция отвечает Рудно-Алтайскому террейну (Буслов и др., 2000), который наряду с другими Алтаидами входит в состав Центрально-Азиатского складчатого пояса (ЦАСП) (рис. 1). В геологической структуре ЦАСП этот террейн располагается в юго-западной части Алтае-Саянского коллажа террейнов юго-западного обрамления Сибирского континента. Рудно-Алтайский террейн соседствует с расположенными северо-восточнее Горно-Алтайским и Алтае-Монгольским террейнами, а с юго-запада он ограничен Иртышской зоной смятия, отделяющей Рудный Алтай от террейнов сутурной зоны Обь-Зайсанского палеоокеана (рис. 1).

Фундамент Рудно-Алтайского террейна сложен (по данным (Государственная ..., 2019)) складчатым комплексом ордовик-силурийских флиш-идов корбалихинской свиты, в которой переслаиваются кварц – серицит – (эпидот) хлоритовые сланцы, метапесчаники и метаалевролиты с редкими прослоями мраморизованных известняков.

По данным (Буслов и др., 2000), сформированные в турбидитовом бассейне флиш-иды подстилаются метабазальтовыми сланцами океанического основания. В процессе аккреции ордовик-силурийская толща, суммарная мощность которой превышает 10 км, испытала финальную складчатость и метаморфизм на силур-раннедевонском рубеже времени (Козаков и др., 2005).

Для Рудно-Алтайского террейна характерна пониженная мощность земной коры. В нем выделяется гребневидный мантийный выступ северо-западного простирания, ось которого погружается на юго-восток (Щерба и др., 1998). Обособленность Рудно-Алтайского террейна по отношению к смежным геологическим структурам подчеркивается положительной аномалией поля силы тяжести, интенсивность которой в 2–2.5 раза превышает таковую смежных структур, а также повышенной интенсивностью магнитного поля.

Постаккреционный чехол Рудно-Алтайского террейна

Складчатый раннепалеозойский комплекс Рудно-Алтайского террейна на большей его части перекрыт рудоносными вулканогенно-осадочны-

ми эмс-франскими толщами и лежащими выше осадочными и вулканогенными породами франкаменноугольного возраста. Эмс-раннефранский вулканизм, проявившийся как бимодальная антидромная базальт-риолитовая ассоциация, реализовался в мелководно-морских условиях в линейных зонах растяжения — вулканотектонических структурах (ВТС), представленных как депрессии первого порядка, сопряженные с ограничивающими Рудно-Алтайский террейн региональными зонами сдвиговых дислокаций (Филатов, Ширай, 1975; Вулканогенные ..., 1978; Викентьев, 1994; Щерба и др., 1998; Филатов, 1999; Кузнецов и др., 2019 и др.). Мощность вулканогенно-осадочных толщ, выполняющих краевые депрессии, достигает 2.5 км.

Вулканиды девонской базальт-риолитовой формации Рудного Алтая по геохимическим и петрохимическим признакам являются переходными между толеитовой и известково-щелочной сериями (Гладких, 1992; Миронов и др., 1999). Базальты по содержаниям Mg и La соответствуют толеитам СОХ, а по Са, К и большей части некогерентных элементов — базальтам островных дуг, тогда как по содержанию Al — континентальным платобазальтам (Миронов и др., 1999; Промыслова, 2005). Изменчивость петрохимических характеристик вулканических пород эмс-франской бимодальной антидромной ассоциации выступает как индикатор геодинамической обстановки их формирования, которая может быть связана как с субдукцией, так и с внутриплитными (рифтогенными) обстановками (Щерба, 1983; Филатов, 1999; Промыслова, 2005; Сараев и др., 2012; Куйбида и др., 2015, 2019; Куйбида, 2018, 2019; Кузнецов и др., 2019).

В последнюю четверть XX в. эволюция Рудного Алтая в девоне рассматривается с позиций мобилизма (Филатов, Ширай, 1975; Зоненшайн и др., 1976; Ротараш и др., 1982; Dobretsov et al., 1995; Ширай и др., 1999; Владимиров и др., 2003 и др.). Общим для представлений большинства авторов является вывод о формировании палеозойских

структур региона в пределах островодужной системы, при этом Иртышская зона смятия многими отождествляется с палеозоной Беньофа.

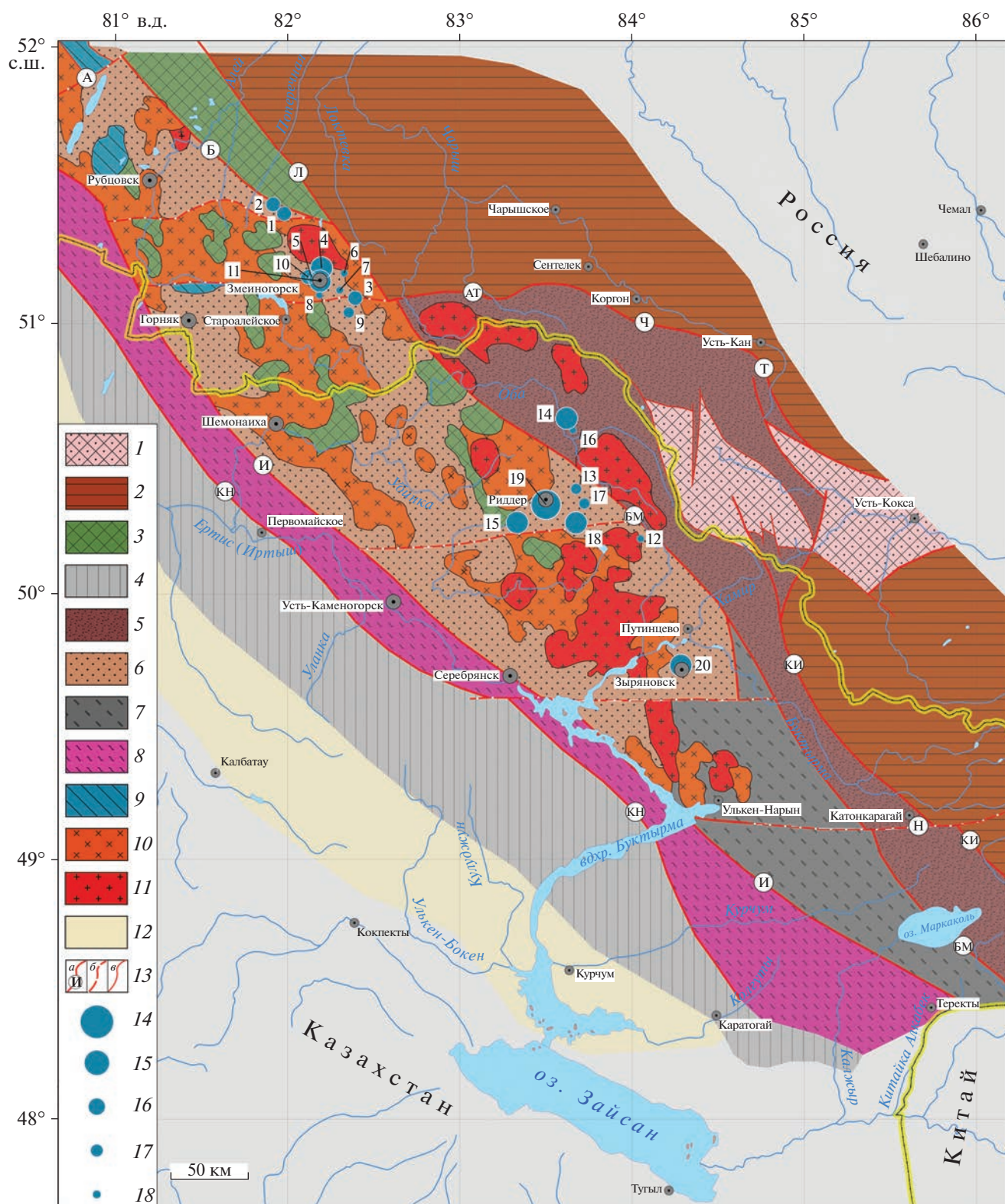
В современных геодинамических и петрологических обобщениях (Ханчук и др., 2019; Grebennikov, Khanchuk, 2021; Крук, 2021), в частности, показано, что “пестрота” состава пород проявляется в магматических ассоциациях, сформированных в трансформном режиме, в обстановке скольжения литосферных плит на границе “континент-океан”. Что касается конкретно Рудного Алтая, то на основании геолого-структурных наблюдений (Промыслова, 2005; Кузнецов и др., 2019) и палеогеодинамических построений (Владимиров и др., 2003; Крук, 2021) предполагается, что формирование девонских вулканотектонических депрессий происходило в условиях деструкции Рудно-Алтайского террейна в результате интенсивных сдвиговых перемещений вдоль ограничивающих его СЗ разломов Иртышской и Северо-Восточной зон смятия в режиме проскальзывания Обь-Зайсанской океанической плиты относительно края Сибирского кратона.

РУДНО-АЛТАЙСКАЯ МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКАЯ ПРОВИНЦИЯ

Геологическое положение и типы колчеданных месторождений

В ряде террейнов ЦАСП известны колчеданные месторождения различных типов, варьирующие по возрасту от кембрийского до девонского. Среди них Рудно-Алтайский террейн, включающий Алтайскую металлогеническую провинцию, является наиболее насыщенным в отношении колчеданных месторождений. Данная металлогеническая провинция, в которой сосредоточено около 70 колчеданных месторождений, представляет собой линейно вытянутую область северо-западного простираения длиной примерно 850 км, проходящую через территории России, Казахстана и Китая (рис. 2).

Рис. 2. Позиция колчеданно-полиметаллических месторождений в структурах Рудного Алтая. 1 — докембрийские метаморфиты; 2 — додевонские флишеидные формации; 3 — силур-ордовикские метаморфические сланцы; 4 — карбонатно-терригенные фации девона — карбона Калба-Нарымской зоны; 5 — преимущественно вулканиды нижнего — среднего девона; 6 — нерасчлененные вулканогенно-осадочные породы девона рифтогенной и островодужной обстановок (рудообразующая формация); 7 — известняково-терригенные и флишеидные образования верхнего девона — нижнего карбона; 8 — разновозрастные динамометаморфические сланцы Иртышской зоны смятия; 9 — молассовые лимнические угленосные отложения юры; 10 — гранитоидные интрузии девон-каменноугольного возраста (коллизийные); 11 — граниты пермь-триасовые (постколлизийные); 12 — карбонатно-терригенные фации девона — карбона Западно-Калбинской зоны; 13 — разрывные нарушения: а — главные достоверные, б — главные предполагаемые, в — второстепенные; 14–17 — колчеданные месторождения: 14 — очень крупные, 15 — крупные, 16 — средние, 17 — малые; 18 — рудопоявления. Цифрами на схеме обозначены месторождения и проявления: 1 — Степное, 2 — Таловское, 3 — Лазурское, 4 — Корбалихинское, 5 — Петровское рудопр., 6 — рудопр. Привет, 7 — Комиссаровское рудопр., 8 — Зайцевское рудопр., 9 — Семеновское, 10 — Зареченское, 11 — Змеиногорское, 12 — Выше-Ивановское рудопр., 13 — Шубинское, 14 — Чекмарь, 15 — Тишинское, 16 — Ермолаевское рудопр., 17 — Долинное, 18 — Ново-Лениногорское, 19 — Риддер-Сокольское, 20 — Зырянское. Разломы: А — Аламбайский, Б — Бугринский, Л — Локтевский, АТ — Алейско-Тигирекский, Ч — Чарышский, Т — Теректинский, КИ — Кара-Иртышский, БМ — Белоубинско-Маркакольский, Н — Нарымский, КН — Калба-Нарымский, И — Иртышский.



Районы Рудного Алтая

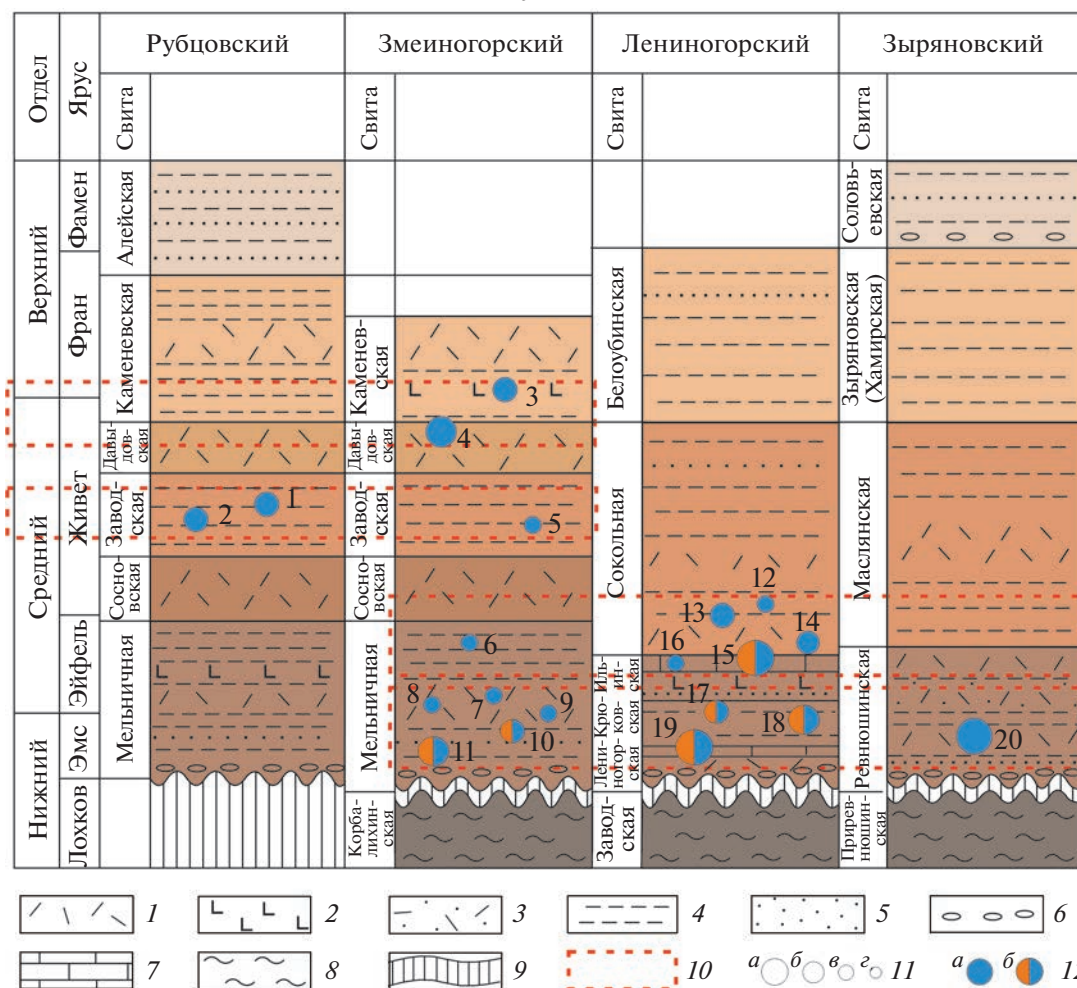


Рис. 3. Схема корреляции рудоносных уровней девонской системы в Рудном Алтае и стратиграфическое положение изученных колчеданно-полиметаллических месторождений, с учетом данных (Дубатовлов и др., 1980; Козлов, Дубатовлов, 1994; Беспяев и др., 1997; Щербина и др., 1998; Гутак и др., 2000). 1–6 – преимущественный литолого-петрографический состав отложений девона: 1–3 – вулканогенный (преобладают: 1 – риодациты, 2 – базальты, 3 – туфы кислого состава); 4–6 – осадочный терригенный (преобладают: 4 – алевролиты, 5 – песчаники, 6 – конгломераты); 7 – известняки; 8 – зеленые сланцы; 9 – стратиграфические перерывы; 10 – рудоносные уровни; 11 – колчеданные месторождения суперкрупные (а), крупные (б), средние (в), малые и рудопр. (г); 12 – состав руд: колчеданно-полиметаллический (а), золото-серебро-барит-полиметаллический (б). Цифрами на схеме обозначены месторождения и рудопроявления: 1 – Степное, 2 – Таловское, 3 – Лазурское, 4 – Корбалихинское, 5 – Петровское рудопр., 6 – рудопр. Привет, 7 – Комиссаровское рудопр., 8 – Зайцевское рудопр., 9 – Семеновское, 10 – Зареченское, 11 – Змеиногорское, 12 – Выше-Ивановское рудопр., 13 – Шубинское, 14 – Чекмарь, 15 – Тишинское, 16 – Ермолаевское рудопр., 17 – Долинное, 18 – Ново-Лениногорское, 19 – Риддер-Сокольское, 20 – Зырянское.

Помимо резко преобладающих девонских колчеданно-полиметаллических месторождений, в сопредельной с Рудным Алтаем Иртышской зоне смятия, к юго-западу от Иртышского глубинного разлома, давно известны два мелких медно-колчеданных месторождения Карчига и Вавилонское, приближающихся к типу Бесси и обычно рассматриваемые в составе Рудно-Алтайской провинции. Последние залегают среди сильно метаморфизованных базитов – сланцев и амфиболитов и являются додевонскими (Попов и др., 1995; Lobanov et al., 2014).

Рудоносен на Рудном Алтае, близкий основному для Урала магнитогорскому уровню, эмс-живетский стратиграфический интервал колчеданного оруденения, причем так же с максимальной продуктивностью эмс-эйфельских отложений (Vikentyev et al., 2017). На Рудном Алтае отмечается стратиграфический контроль рудных залежей. В разрезе базальт-риолитовой формации эйфель-франского возраста выделена серия общих для всего региона стратиграфических интервалов концентрации полиметаллических месторождений (рис. 3). *Первый и второй страти-*

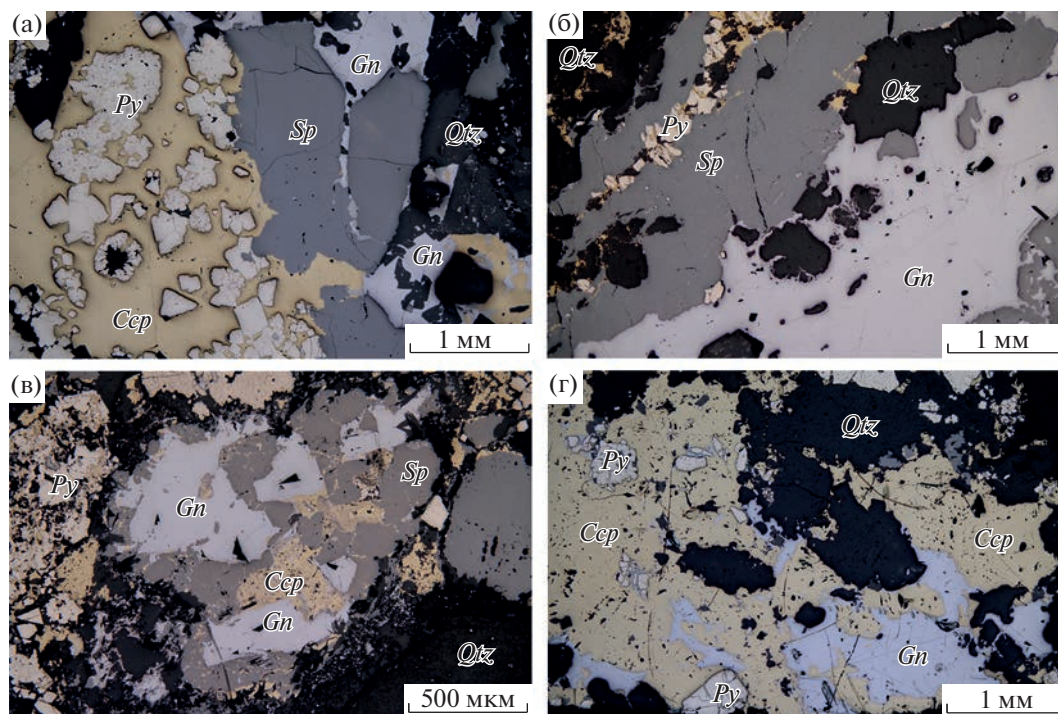


Рис. 4. Микрофотографии в отраженном свете руд некоторых изученных колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая. а – месторождение Риддер-Сокольское; б – месторождение Ново-Ленинское; в – месторождение Корбалихинское; г – месторождение Степное. *Py* – пирит, *Ccp* – халькопирит, *Sp* – сфалерит, *Gn* – галенит, *Qtz* – кварц.

графические уровни расположены в пределах эмс-эйфельских и эйфель-живетских отложений Алейской и Синюшинской вулканогенных геантиклиналей. Третий интервал приходится на среднеживетские образования, а последний четвертый – на позднеживет-раннефранские отложения северо-западной (российской) части Рудного Алтая (Вулканогенные ..., 1978; Щерба, 1983; Яковлев и др., 1984; Кузнецов и др., 2019).

Колчеданно-полиметаллические месторождения Рудного Алтая связаны с палеовулканами центрального типа и вмещаются вулканитами бимодальной базальт-риолитовой серии, а также перекрывающими их терригенными и терригенно-карбонатными породами (рис. 3). Рудные тела ассоциируют с субвулканическими интрузиями кислого состава и представлены крупными сульфидными линзами и жилами, прожилками и штокверковыми зонами в лежащем боку рудных тел (Григорьев, 1934; Попов и др., 1995). Главными рудными минералами в рассматриваемых месторождениях являются пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, теннантит-тетраэдрит, а жильные минералы представлены кварцем, серицитом, хлоритом и баритом (рис. 4а–4г). Главными полезными компонентами руд этих месторождений являются Zn, Pb, Cu, Au и Ag, а сопутствующими элементами – Pt, Pd, Cd, In, Sb, Se, Te, Tl, Bi, Ba, Hg.

Руды месторождений как слабо (Риддер-Сокольское, Ново-Ленинское и др.), так и сильно (Зыряновское, Тишинское, Шубинское и др.) метаморфизованы в результате стресс-деформаций (Викентьев, 1987; Мохов, Викентьев, 1988; Starostin et al., 1989; Зиновьев и др., 2016), а также испытали локальный контактовый метаморфизм (Вулканогенные ..., 1978; Викентьев и др., 1988).

Учитывая свинцово-изотопную направленность настоящей статьи, отметим, что изученными колчеданно-полиметаллические месторождения Рудного Алтая отличаются значительно более высокими содержаниями Pb в рудах – первые мас. % и выше, по сравнению, например, с близкими по возрасту колчеданными месторождениями Урала, а также упомянутыми выше додевонскими медно-колчеданными месторождениями Иртышской зоны смятия, где они как правило, совсем низкие ($C_{Pb} < 0.01$ мас. %). По данным балансов запасов колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая, с учетом отработанных, среднее соотношение Cu : Pb : Zn составляет 16 : 22 : 62.

Рудные районы

В Рудном Алтае отчетливо проявлено узловое распределение месторождений и их concentra-

ция в территориально обособленных рудных районах (рис. 2), выраженных в палеовулканической структуре как индивидуальные ВТС или их сочетания (Филатов, 1999; Гаськов, 2002; Викентьев, 2004; Промыслова, 2005; Кузнецов и др., 2019). В свою очередь рудные поля в палеоструктуре районов отвечают депрессиям второго порядка, которые разделяют вулканические постройками центрального типа и морфологически проявлены как межвулканические, надвулканические и склоновые прогибы, выполненные глинисто-кремнистыми алевролитами и песчаниками. Внутренняя структура рудных полей обычно осложнена экзотригивными, лавовыми куполами и сопряженными с ними впадинами. В число наиболее значительных по запасам колчеданно-полиметаллических руд входят рудные районы Зырянский, Лениногорский (они наиболее крупные), Змеиногорский и Рубцовский. В них сконцентрировано более 50 колчеданно-полиметаллических месторождений и рудопроявлений. Далее в тексте упоминаются только те из них, которые изучались в настоящей работе.

Зырянский рудный район, расположенный на крайнем юго-востоке Рудно-Алтайской металлогенической провинции, отвечает интенсивно деформированной Ревнюшинской ВТС. Месторождения района локализованы на трех стратиграфических уровнях. Большая часть месторождений, включая одно из крупнейших в провинции — Зырянское, приурочена к пачкам глинисто-известковистых вулканомиктовых алевролитов и песчаников позднеэмского-раннеэйфельского возраста, которые перекрывают толщу вулканитов риолитового и риодацитового состава. Руды здесь представлены согласными и комбинированными залежами сплошных, реже вкрапленных колчеданно-полиметаллических руд (Аксенов и др., 1977; Юдовская, 1984; Викентьев, 1986; Гаврилец, 1986).

Лениногорский рудный район расположен в центре Рудно-Алтайской провинции. В геологоструктурном плане район представлен несколькими ВТС, которые обрамляют Синюшинский горст-антиклинорий, в ядре которого обнажаются гранитоиды и слюдястые сланцы раннепалеозойского фундамента Рудно-Алтайского террейна. Месторождения ассоциированы с эмс-живетской вулканогенно-осадочной толщей, сложенной доминирующими кислыми вулканитами при незначительном участии базальтоидов (Вулканогенные ..., 1978; Мохов, Викентьев, 1988; Starostin et al., 1989). Месторождения локализуются на множестве (до 8) литолого-стратиграфических уровнях (Щерба, 1983; Лапухов и др., 1986; Викентьев, Карманов, 1989; Ганженко и др., 2018); три из них главные (рис. 3). Нижний, эмский уровень характерен для субширотной Лениногорской ВТС размером 25×5 км, вмещающей, кроме крупнейшего месторождения Риддер-Сокольного, также место-

рождения Ново-Лениногорское и Долинное. В средней части вулканогенно-осадочного разреза среди среднеэйфельских слоев, выполняющих узкую, протяженную (около 80 км, при ширине 2–8 км) Кедровско-Бутахиинскую ВТС, локализовано крупное месторождение Тишинское. Верхний уровень, отвечающий верхней части эфельского яруса, характерен для Листвяжной ВТС. Здесь среди алевролитов, перекрывающих горизонт вулканических пород риолитового состава, локализованы руды месторождений Шубинское и Чекмарь (Трофимов, 1981; Попов и др., 1995). Для значительной части месторождений Лениногорского района характерно присутствие барита в рудах и повышенные содержания золота и серебра.

Змеиногорский рудный район находится в краевой, северо-восточной части Рудно-Алтайской провинции. Район размером 20×100 км отвечает ВТС, сопряженной с Северо-Восточной зоной смятия. Для месторождений отмечается стратификация рудных залежей и их приуроченность к седиментационным и вулканическим циклам от эмса до франа включительно. Нижний, эмский литолого-стратиграфический уровень включает барит-полиметаллические месторождения Зареченское, Змеиногорское, Петровское и другие. Оруденение локализуется в составе осадочной толщи, перекрытой кислыми вулканитами. Средний, эйфельский уровень представлен мелкими колчеданно-полиметаллическими месторождениями, в основном ассоциированными с алевритопесчанистыми отложениями. Верхний, позднеживетско-раннефранский литолого-стратиграфический уровень характеризуется более значимым проявлением оруденения колчеданно-полиметаллического состава (месторождения Корбалихинское, Лазурское, Петровское и другие). Рудовмещающими являются терригенные отложения, которые слагают горизонты среди базальт-риолитовой серии и характеризуют периоды затухания активного вулканизма и развития поствулканической гидротермальной деятельности.

Рубцовский рудный район размером 30×60 км расположен на северо-западном фланге металлогенической провинции и отвечает Рубцовской ВТС, облегающей с северо-востока Алейское горст-антиклинальное поднятие. Рудовмещающий эмс-франский разрез сложен преимущественно терригенными и туфогенно-осадочными породами. Только на ранне-среднефранском уровне присутствует толща с доминированием кислых вулканогенных пород. Выявленные в районе 4 месторождения локализуются на двух стратиграфических уровнях. На нижнем уровне среднеживетская осадочная толща вмещает Таловское и Степное колчеданно-полиметаллические месторождения. На верхнем, ниже-среднефранском уровне присутствуют Рубцовское и

Захаровское месторождения, не входившие в число изучавшийся нами. В Рубцовском районе, в отличие от других районов, отсутствует оруденение на нижнедевонском (эмсском) уровне.

Возраст месторождений

Прямые определения возраста гидротермальных рудных минералов, необходимые для датирования рудных процессов, для колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая пока отсутствуют. Представления об их возрасте сейчас базируются на косвенных датировках — детальных биостратиграфических (Дубатов и др., 1980; Козлов, Дубатов, 1994; Гутак и др., 2000), а также изотопных — для интрузивных и вулканических пород, с которыми ассоциирует рудная минерализация (Владимиров и др., 2001; Куйбида и др., 2009, 2013). В качестве геологической оценки возраста обсуждаемых месторождений приводится интервал 400–375 млн лет (Lobanov et al., 2014). Последний укладывается в диапазон значений 408–372 млн лет (с округлением до 1 млн лет), который, согласно современной цифровой шкале (Cohen et al., 2019), отвечает рудоносному участку разреза девонской вулканогенно-осадочной толщи. С этими интервалами значений в пределах погрешности совместимы недавно полученные U-Pb датировки по циркону трех образцов риолитов Рудного Алтая (391–378 млн лет) (Куйбида и др., 2019; Kuibida et al., 2020). Приведенные интервалы времени весьма широки (15–20 млн лет) и могут рассматриваться сейчас лишь в качестве грубой оценки, указывающей на ранне-среднедевонский возраст месторождений.

Результаты Re-Os датирования пирита из медно-колчеданного месторождения Карчига (тип Бесси), залегающего в Иртышской зоне смятия Рудного Алтая (Lobanov et al., 2014), с большой неопределенностью указали на неопротерозойский — раннепалеозойский (590–470 млн лет) возраст месторождений этого типа в Рудном Алтае. В рамках указанной работы было проведено $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ (по биотиту) и U-Pb (по циркону) изучение, соответственно, вкрапленных руд и рудовмещающих амфиболитов этого месторождения. Часть датировок, полученных с помощью каждого из трех перечисленных методов, лежит в интервале 370–350 млн лет, который авторы цитируемой работы рассматривают в качестве оценки возраста регионального метаморфизма и отмечают его синхронность с образованием колчеданно-полиметаллических месторождений (близких типу Куроко) Рудного Алтая. Аналогичные оценки возраста метаморфизма ранее были сделаны по циркону в других террейнах восточного сегмента ЦАСП (Бибикова и др., 1992; Козаков и др., 2005). Однако наиболее надежным определением возраста метаморфизма в этой части ЦАСП, в том

числе и для Рудно-Алтайского террейна, по-видимому, являются высокоточные U-Pb (ID-TIMS) датировки 374 ± 2 – 360 ± 5 млн лет, характеризующие поздний высокобарический эпизод метаморфизма как позднедевонское (фамен) событие (Козаков и др., 2005).

Определенный геохронологический аспект, как мы полагаем, несет в себе широко признанный факт узко-локального распределения колчеданно-полиметаллической минерализации Рудного Алтая в вертикальном разрезе пород нижнего-среднего девона, т.е. факт литолог-стратиграфического контроля оруденения (Овчинников, Баранов, 1973; Беспаяев и др., 1997). Пользуясь цифровыми рубежами отделов и ярусов девонской системы (Cohen et al., 2019), нетрудно видеть весьма значительную разницу в возрасте месторождений, находящихся в пределах одного рудного района, т.е. в пределах единой ВТС. Так, в Лениногорском районе эта разница составляет около 23 млн лет, а в Змеиногорском районе она достигает 28 млн лет. Подобная длительность не свойственна процессам вулканизма и связанного с ними рудообразования, развивавшихся в рамках одной ВТС или даже целого вулканического района. Продолжительность циклов активной жизни вулканических районов в фанерозое составляет нескольких сотен тыс. лет (Чернышев и др., 2006). В отсутствии хотя бы единичных прямых датировок колчеданно-полиметаллической минерализации упомянутая виртуальная длительность формирования месторождений Рудного Алтая, строго говоря, не имеет однозначной интерпретации. Если такую продолжительность рудообразования считать реальной, то ее нужно отнести к числу существенных специфических особенностей Рудного Алтая. Однако вполне вероятно, что литологический контроль обусловлен не “полихронным” захоронением сингенетичной минерализации, образовавшейся в поверхностном слое морского осадка, как это наблюдается для “черных курильщиков”: причиной вертикального распределения минерализации и целых месторождений в Рудном Алтае могло быть эпигенетическое (по отношению к осадкам) проникновение рудоносного флюида в благоприятные для этого литифицированные слои эмс-раннефранской толщи.

Таким образом, все имеющиеся сейчас данные не являются прямыми датировками рудной минерализации и потому окончательно не решают проблему возраста колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Сложности этой задачи, которую предстоит решать в будущем, подчеркиваются неоднозначностью вышеупомянутых результатов Re-Os датирования пирита из месторождения Карчига, представляющего в Рудном Алтае другой — медно-колчеданный тип минерализации.

МЕТОД ВЫСОКОТОЧНОГО ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА СВИНЦА

Многоколлекторная масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ICP-MS), которая в последнее десятилетие стала новой методической основой современной изотопной геохимии свинца, как и для некоторых других элементов, обладает целым рядом достоинств. В совокупности они обеспечивают решение наиболее сложной проблемы высокоточного изотопного анализа — возможность корректирования результатов измерений на эффект приборной масс-дискриминации при обязательном условии проведения анализа из моноэлементных растворов. В случае анализа свинца коррекция осуществляется с помощью трасера — изотопного отношения $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$, измеряемого в ходе анализа *on line* с изотопными отношениями свинца. Этот подход, предложенный в (Rehkämper, Halliday, 1998), реализован в конкретных методиках анализа, одна из которых разработана соавторами настоящей статьи в ИГЕМ РАН (Чернышев и др., 2007), с некоторыми изменениями применена уже во многих изотопно-свинцовых исследованиях, включая настоящую работу.

Изучение изотопного состава Pb методом МС-ICP-MS проводилось в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН (Москва). Отбор проб галенита осуществлялся при оптическом контроле как из тяжелых минеральных фракций в виде микрокристаллов, так и непосредственно из аншлифов с помощью твердосплавной иглы. Подготовка галенита для изотопного анализа сводилась к растворению отобранной микропробы массой 0.001–0.003 г в капле 10 М HNO_3 и приготовлению рабочего раствора необходимой концентрации (3% HNO_3). Непосредственно перед измерениями к рабочему раствору добавляли аликвоту стандартного раствора таллия. Лабораторная контаминация образца в ходе химической процедуры по данным холостых опытов не превышала 0.1 нг Pb.

Использовался 9-коллекторный масс-спектрометр типа МС-ICP-MS NEPTUNE (ThermoFinnigan, Германия) и методика, подробно описанная в работе (Чернышев и др., 2007). Анализировались растворы с концентрацией Pb 100–200 нг/г и концентрацией Tl 10–20 нг/г в режиме “мокрой плазмы”, что обеспечивало интенсивность ионных токов $^{208}\text{Pb}^+$ $4\text{--}8 \times 10^{-11}$ А и $^{205}\text{Tl}^+$ $0.6\text{--}1.0 \times 10^{-11}$ А. Помимо пиков изотопов Pb (коллекторы H3, H2, H1 и L1) также проводилась регистрация ионных токов изотопов $^{205}\text{Tl}^+$, $^{203}\text{Tl}^+$ и $^{202}\text{Hg}^+$ соответственно на коллекторах Ax, L2 и L3. По интенсивности пика $^{202}\text{Hg}^+$ вводилась коррекция на интерференционное наложение ионов изотопа ^{204}Hg на 204 массу. Изотопный анализ включал регистрацию 27 масс-спектров при времени интегрирования на

пиках 8 с. Измерение “нуля” электрометрических усилителей и центровка пиков проводились через каждые три спектра. Обработка результатов измерений проводилась с помощью программного обеспечения масс-спектрометра NEPTUNE. Нормирование измеренных изотопных отношений свинца осуществлялось по опорному отношению $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl} = 2.3889$ с использованием экспоненциального закона.

Правильность и точность конечных результатов контролировалась по данным параллельных анализов стандартного образца изотопного состава Pb SRM-981 и образцов галенита. Итоговая погрешность ($\pm 2\text{SD}$) измерения отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ не превышала $\pm 0.02\%$, а для отношений $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ составляла соответственно ± 0.01 и $\pm 0.005\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты измерений изотопного состава Pb в галените (всего 61 образец) из 20 колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая представлены в таблице (табл. 1). Наряду с изотопными отношениями $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в табл. 1 приведены величины $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, которые в настоящей работе также используются при интерпретации свинцово-изотопных данных. Результаты статистической обработки полученных данных сведены в отдельную таблицу (табл. 2), в которой приводятся средние значения изотопных отношений, величины их среднеквадратичного разброса и коэффициента вариации ($v_{i/204}$, %) для рудных районов и для отдельных рудных месторождений, которые наиболее детально (от 6 до 17 образцов для каждого месторождения) представлены в изучавшейся коллекции. Это — крупные и суперкрупные месторождения Зырянское, Риддер-Сокольное, Тишинское и Ново-Лениногорское.

На Pb-Pb изотопных диаграммах (рис. 5, 6) размеры символов точек, отображающих величины изотопных отношений, примерно соответствуют и во всяком случае не меньше аналитической погрешности соответствующих изотопных отношений. Пояснения, касающиеся оценки точности величин всех используемых изотопных отношений даны в разделе 4 (Метод...), а также в примечаниях к табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В Рудно-Алтайской провинции в целом величины изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и

¹ $v_{i/204}$ — коэффициент вариации или выраженный в % среднеквадратичный (стандартный) разброс в серии значений изотопных отношений свинца, где i — изотоп ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb .

Таблица 1. Изотопный состав свинца галенита в рудах колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая** (Россия, Казахстан)

№	Образец	Место- рождение***	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	T _м млн лет	Эволюционные параметры источника по модели Стейси—Крамерса T _м μ ₂ ω ₂ Th/U		
Зыряновский рудный район											
1	24-6	Зыряновское 49°44' С 84°17' В	17.7204	15.5028	37.6229	0.87486	2.12314	489	9.43	36.2	3.84
2	25-1*	То же	17.7204	15.5032	37.6255	0.87488	2.12329	489	9.43	36.2	3.84
3	26-3	То же	17.7234	15.5060	37.6316	0.87489	2.12327	493	9.44	36.3	3.85
4	24/3а	То же	17.7234	15.5047	37.6300	0.87482	2.12318	490	9.44	36.3	3.84
5	27/36*	То же	17.7329	15.5063	37.6347	0.87444	2.12231	487	9.44	36.3	3.85
6	1226*	То же	17.7294	15.5011	37.6222	0.87432	2.12202	482	9.43	36.2	3.84
Лениногорский рудный район											
7	П-122-3	Риддер- Сокольное, 50°20' С 83°30' В	17.8188	15.5175	37.6490	0.87085	2.11288	442	9.47	35.9	3.79
8	П-323	То же	17.8150	15.5154	37.6607	0.87092	2.11399	441	9.46	36.0	3.80
9	2ЮЗ-350	То же	17.8232	15.5171	37.6668	0.87061	2.11336	438	9.46	36.0	3.80
10	3ЮЗ-223	То же	17.8212	15.5161	37.6617	0.87065	2.11331	438	9.46	35.9	3.80
11	Р-С- (1)	То же	17.8219	15.5172	37.6671	0.87068	2.11353	439	9.46	36.0	3.80
12	Р-С- (2)	То же	17.8132	15.5151	37.6598	0.87099	2.11415	442	9.46	36.0	3.80
13	Р-С- (3)	То же	17.8204	15.5170	37.6643	0.87074	2.11355	440	9.46	36.0	3.80
14	Р-С-302.3	То же	17.8176	15.5166	37.6650	0.87086	2.11392	442	9.46	36.0	3.80
15	Р-С-286.7а	То же	17.8176	15.5169	37.6656	0.87087	2.11395	442	9.46	36.0	3.80
16	А-8	То же	17.8225	15.5178	37.6698	0.87069	2.11361	440	9.47	36.0	3.80
17	Л-11 (8/9)	То же	17.8175	15.5174	37.6660	0.87091	2.11399	443	9.47	36.0	3.80
18	П-309	То же	17.8182	15.5186	37.6675	0.87094	2.11399	445	9.47	36.0	3.81
19	П-331	То же	17.8147	15.5177	37.6633	0.87106	2.11417	446	9.47	36.0	3.80
20	3ЮЗ-280 (сф)	То же	17.8241	15.5189	37.6706	0.87067	2.11346	441	9.47	36.0	3.80
21	Б-026(хп)	То же	17.8254	15.5194	37.6750	0.87063	2.11356	441	9.47	36.0	3.80
22	Б-072(сф)	То же	17.8249	15.5170	37.6675	0.87052	2.11320	437	9.46	36.0	3.80
23	Б-108(хп)	То же	17.8198	15.5130	37.6520	0.87055	2.11293	432	9.45	35.8	3.79
24	9-7-24	Тишинское, 50°16' С 83°20' В	17.8233	15.5207	37.6801	0.87081	2.11409	445	9.48	36.1	3.81
25	10-7-3	То же	17.8175	15.5160	37.6624	0.87083	2.11379	440	9.46	36.0	3.80
26	С-100-6	То же	17.8175	15.5158	37.6633	0.87082	2.11384	440	9.46	36.0	3.80
27	Т-1	То же	17.8206	15.5162	37.6664	0.87069	2.11364	438	9.46	36.0	3.80
28	Т-2	То же	17.8193	15.5154	37.6606	0.87071	2.11347	438	9.46	35.9	3.80
29	Т-210	То же	17.8188	15.5155	37.6596	0.87074	2.11348	438	9.46	35.9	3.80
30	ТИ-1	То же	17.8208	15.5153	37.6634	0.87063	2.11345	436	9.46	35.9	3.80
31	ТИ-5а	То же	17.8193	15.5159	37.6653	0.87074	2.11386	439	9.46	36.0	3.80
32	Т-102.5	То же	17.8200	15.5180	37.6676	0.87082	2.11378	443	9.47	36.0	3.80
33	Т-110	То же	17.8190	15.5146	37.6646	0.87068	2.11373	436	9.45	35.9	3.80
34	11-7а-11	То же	17.8199	15.5169	37.6665	0.87076	2.11373	440	9.46	36.0	3.80
35	С-92-1	То же	17.8237	15.5155	37.6611	0.87050	2.11298	438	9.47	36.0	3.80
36	Шу-1	Шубинское 50°23'29" С 83°40'34" В	17.8029	15.5092	37.6428	0.87116	2.11442	438	9.43	35.8	3.80

Таблица 1. Продолжение

№	Образец	Место- рождение***	$^{206}\text{Pb}/$ ^{204}Pb	$^{207}\text{Pb}/$ ^{204}Pb	$^{208}\text{Pb}/$ ^{204}Pb	$^{207}\text{Pb}/$ ^{206}Pb	$^{208}\text{Pb}/$ ^{206}Pb	T_m млн лет	Эволюционные параметры источника по модели Стейси–Крамерса $T_m \mu_2 \omega_2 \text{Th/U}$		
37	Ч-39/32	Чекмарь 50°39'7" С 83°37'12" В	17.8232	15.5128	37.6566	0.87037	2.11279	429	9.44	35.8	3.79
38	Д-25/4/548	Долинное 50°20'14" С 83°43'26" В	17.8195	15.5173	37.6674	0.87080	2.11383	441	9.47	36.0	3.80
39	16066/108	Ново-Ленино- горское 50°15'57" С 83°40'31" В	17.8305	15.5170	37.6630	0.87025	2.11228	432	9.46	35.9	3.79
40	1610/941.5	То же	17.8307	15.5172	37.6656	0.87025	2.11240	433	9.46	35.9	3.79
41	1610/1053-1	То же	17.8214	15.5177	37.6690	0.87073	2.11369	441	9.47	36.0	3.80
42	1610/1053-2	То же	17.8166	15.5172	37.6641	0.87094	2.11399	444	9.47	36.0	3.80
43	1608/898.4	То же	17.8307	15.5160	37.6621	0.87018	2.11221	430	9.46	35.9	3.79
44	1743а/775(1)	То же	17.8336	15.5168	37.6707	0.87009	2.11234	430	9.46	35.9	3.80
<i>Рудопоявления в вост. части Лениногорского рудного района</i>											
45	Ер-1	Ермолаевское 50°36'30" С 83°39'29" В	17.8252	15.5134	37.6581	0.87031	2.11263	429	9.45	35.8	3.79
46	В-И (1)	Выше-Ива- новское 50°12'23" С 84°2'58" В	17.7885	15.5091	37.6459	0.87186	2.11631	449	9.44	36.0	3.81
<i>Змеиногорский рудный район</i>											
47	ЗМ-2	Змеиногорское 51°9'18" С 82°11'17" В	17.8266	15.5219	37.6811	0.87072	2.11376	445	9.48	36.1	3.81
48	Зареч-е 3-4	Заречное 51°10'9" С 82°7'10" В	17.8357	15.5215	37.6929	0.87025	2.11334	438	9.48	36.1	3.81
49	6зб/542.3	Петровское 51°10'13" С 82°8'17" В	17.8174	15.5198	37.6752	0.87105	2.11452	448	9.48	36.1	3.81
50	4зб/505.6	То же	17.8110	15.5186	37.6690	0.87129	2.11493	451	9.47	36.1	3.81
51	СН-5	Семеновское 51°2'24" С 82°21'19" В	17.8596	15.5226	37.6915	0.86915	2.11043	421	9.48	35.9	3.79
52	ЛК-3	Лазурское 51°5'34" С 82°23'36" В	17.8840	15.5228	37.7149	0.86797	2.10886	403	9.47	35.9	3.79
53	485к/618	Корбалихин- ское 51°12'11" С 82°11'52" В	17.8633	15.5209	37.7020	0.86887	2.11058	415	9.47	35.9	3.79
54	23вк/498.1	Зайцевское 51°6'12" С 82°11'4" В	17.8396	15.5214	37.6905	0.87005	2.11274	434	9.48	36.1	3.80
55	24вк/276.9	То же	17.8406	15.5230	37.6903	0.87009	2.11261	437	9.49	36.1	3.80

Таблица 1. Окончание

№	Образец	Место- рождение***	$^{206}\text{Pb}/$ ^{204}Pb	$^{207}\text{Pb}/$ ^{204}Pb	$^{208}\text{Pb}/$ ^{204}Pb	$^{207}\text{Pb}/$ ^{206}Pb	$^{208}\text{Pb}/$ ^{206}Pb	T_m млн лет	Эволюционные параметры источника по модели Стейси–Краммерса $T_m \mu_2 \omega_2 \text{Th/U}$		
56	29зб/394	Привет 51°10'59" С 82°19'44" В	17.8491	15.5245	37.7077	0.86976	2.11258	433	9.49	36.1	3.81
57	19вк/376.5	Комиссаров- ское 51°7'18" С 82°18'13" В	17.8639	15.5218	37.6951	0.86889	2.11013	416	9.47	35.9	3.79
<i>Рубцовский рудный район</i>											
58	Тал-418/610.3	Таловское 51°25'59" С 81°55' В	17.9034	15.5297	37.7220	0.86742	2.10697	402	9.50	35.9	3.78
59	С-106	Степное 51°23'45" С 81°59'34" В	17.8950	15.5263	37.7200	0.86763	2.10785	402	9.48	35.9	3.78
60	С-8в	То же	17.9008	15.5292	37.7280	0.86751	2.10762	403	9.50	36.0	3.79
61	С-150/6	То же	17.8955	15.5278	37.7237	0.86769	2.10800	404	9.49	35.9	3.79

* Среднее значение по результатам двух анализов.

** Относительные погрешности измерения изотопных отношений ($\pm 2SD$, %) методом MC-ICP-MS: не более $\pm 0.02\%$ для отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и не более ± 0.01 и $\pm 0.005\%$ соответственно для отношений $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

*** В столбце с названиями месторождений указаны их географические координаты.

$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ варьируют в пределах 17.9034–17.7204, 15.5297–15.5011 и 37.7280–37.6222, соответственно. В относительном выражении ширина этих диапазонов вариаций составляет 1.0, 0.18 и 0.28% и, соответственно, в 50, 10 и 15 раз превышает аналитическую погрешность.

По наиболее вариативному изотопному отношению $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ максимально (на 0.98%) различаются средние значения, характеризующие Рубцовский (17.899) и Зыряновский (17.725) районы, а минимально (на 0.14%) по этому показателю различаются Змеиногорский (17.845) и Лениногорский (17.820) районы. По изотопным отношениям $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ масштаб “районных” различий средних значений ожидаемо в несколько раз меньше и находится в пределах 0.15–0.04% для отношений $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и 0.25–0.08% для $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Полученные данные характеризуют степень гомогенности – гетерогенности изотопного состава Pb колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая в трех масштабах: 1) рудная провинция в целом; 2) отдельные рудные районы; 3) отдельные месторождения.

1) В Рудно-Алтайской рудной провинции в целом, как уже отмечено выше, выраженная в процентах ширина интервалов вариаций изотопных

отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ соответственно составляет 1.0, 0.18 и 0.28%. При этом коэффициенты вариации $v_{i/204}$ для совокупности значений изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, измеренных в 61 образце галенита, соответственно равны 0.22, 0.038 и 0.063%.

2) Степень гомогенности изотопного состава Pb в пределах отдельных рудных районов оценена по данным анализов совокупности образцов галенита из месторождений, локализованных в пределах конкретных рудных районов. Средние значения $v_{i/204}$ по четырем районам (табл. 2) составляют 0.054% для $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 0.012% для $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и 0.019% для $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

3) Оценка степени гомогенности изотопного состава Pb в масштабе отдельных месторождений базируется на данных изучения образцов галенита по четырем крупным и суперкрупным месторождениям Зыряновское (6 образцов), Риддер-Сокольское (17), Тишинское (12) и Ново-Лениногорское (6) (табл. 2). Среднее по ним значение коэффициентов вариации $v_{i/204}$ для различных изотопных отношений составляет $v_{206/204} = 0.025\%$, $v_{207/204} = 0.010\%$ и $v_{208/204} = 0.013\%$. С этими значениями $v_{i/204}$ вполне согласуются более грубые оценки масштаба вариаций $v_{i/204} \leq 0.02\%$, полу-

Таблица 2. Средние значения и коэффициенты вариации* изотопного состава Pb галенита в рудных районах и отдельных колчеданно-полиметаллических месторождениях Рудного Алтая (Россия, Казахстан)

Для всех месторождений			
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Среднее значение	17.820	15.517	37.669
Минимальное	17.7204	15.5011	37.6222
Максимальное	17.9034	15.5297	37.728
SD	0.0393	0.0058	0.0236
$v_{i/204}, \%$	0.221	0.038	0.063
Зырянский рудный район			
Среднее значение	17.725	15.504	37.628
SD	0.00508	0.00201	0.00505
$v_{i/204}, \%$	0.029	0.013	0.013
Лениногорский рудный район			
Среднее значение	17.820	15.516	37.663
SD	0.00736	0.00227	0.00711
$v_{i/204}, \%$	0.041	0.015	0.019
Змеиногорский рудный район			
Среднее значение	17.845	15.522	37.692
SD	0.0220	0.0016	0.0135
$v_{i/204}, \%$	0.123	0.010	0.036
Рубцовский рудный район			
Среднее значение	17.899	15.528	37.723
SD	0.004	0.002	0.003
$v_{i/204}, \%$	0.023	0.010	0.009
Месторождение Зырянское			
Среднее значение	17.725	15.504	37.628
SD	0.00508	0.00201	0.00505
$v_{i/204}, \%$	0.029	0.013	0.013
Месторождение Риддер-Сокольное			
Среднее значение	17.820	15.517	37.664
SD	0.0038	0.0017	0.0055
$v_{i/204}, \%$	0.021	0.011	0.015
Месторождение Тишинское			
Среднее значение	17.820	15.516	37.665
SD	0.0019	0.0016	0.0056
$v_{i/204}, \%$	0.011	0.010	0.015
Месторождение Ново-Лениногорское			
Среднее значение	17.827	15.517	37.666
SD	0.007	0.001	0.003
$v_{i/204}, \%$	0.037	0.006	0.009

* $SD = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$ – среднеквадратичный разброс единичного значения в серии образцов, где: X_i , \bar{X} – индивидуальные и средние значения изотопных отношений в серии образцов, N – количество образцов; $v_{i/204}, \%$ – то же, выраженное в %.

ченные по данным изучения трех других, небольших по запасам металлов месторождений – Степное, Петровское и Зайцевское, для которых было проанализировано по 2–3 образца галенита.

При рассмотрении результатов изучения изотопного состава Pb месторождений Рудного Алтая прежде всего обращает на себя внимание узкий диапазон вариаций изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (соответственно $v_{206/204} = 0.22\%$, $v_{207/204} = 0.038\%$ и $v_{208/204} = 0.063\%$) в рудной провинции в целом, который сочетается с еще более однородным составом, наблюдаемым внутри входящих в состав провинции рудных районов ($v_{206/204} = 0.054\%$, $v_{207/204} = 0.012\%$ и $v_{208/204} = 0.020\%$) и локализованных в них конкретных колчеданно-полиметаллических месторождениях ($v_{206/204} = 0.025\%$, $v_{207/204} = 0.010\%$ и $v_{208/204} = 0.013\%$). Вариации изотопного состава Pb внутри рудных районов и конкретных месторождений в большинстве случаев соответствуют масштабу аналитической погрешности 0.02% или ниже этого уровня.

Число регионов, близких к Рудному Алтаю в отношении однородности изотопного состава рудного свинца, невелико, что отчасти объяснимо пока еще ограниченным количеством детальных свинцово-изотопных исследований, проведенных на основе высокоточного изотопного анализа. К исследованным регионам относится Sn-Pb-Zn-рудная провинция Южного Сихотэ-Алиня позднемезозойского возраста, в которой общий диапазон изотопного состава Pb (0.8% для отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 0.3% для $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и 0.5% для $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) близок к означенному выше на Рудном Алтае. Одновременно с этим внутри отдельных рудных районов и месторождений Южного Сихотэ-Алиня наблюдается однородный изотопный состав Pb, определяемый для всех трех изотопных отношений коэффициентами вариации $v_{i/204}$, характерными и для Рудного Алтая. Наиболее высока степень изотопной однородности свинца в крупных касситерит-сульфидных месторождениях Арсеньевское и Южное (Chugaev et al., 2020). Помимо Южного Сихотэ-Алиня Рудный Алтай принципиально аналогичен распределению изотопного состава свинца, зафиксированному в еще одной известной рудной провинции – Кураминском регионе Западного Тянь-Шаня, содержащем крупномасштабную Au-Ag и Pb-Zn-рудную минерализацию.

Ближайший металлогенический аналог Рудного Алтая – Уральская колчеданная провинция обладает значительно более широким по сравнению с Рудным Алтаем размахом значений изотопного состава рудного Pb (Чернышев и др., 2008). В Уральской провинции этот размах в 2–8 раз для разных изотопных отношений шире, чем на Рудном Алтае (рис. 5), причем данная оценка отно-

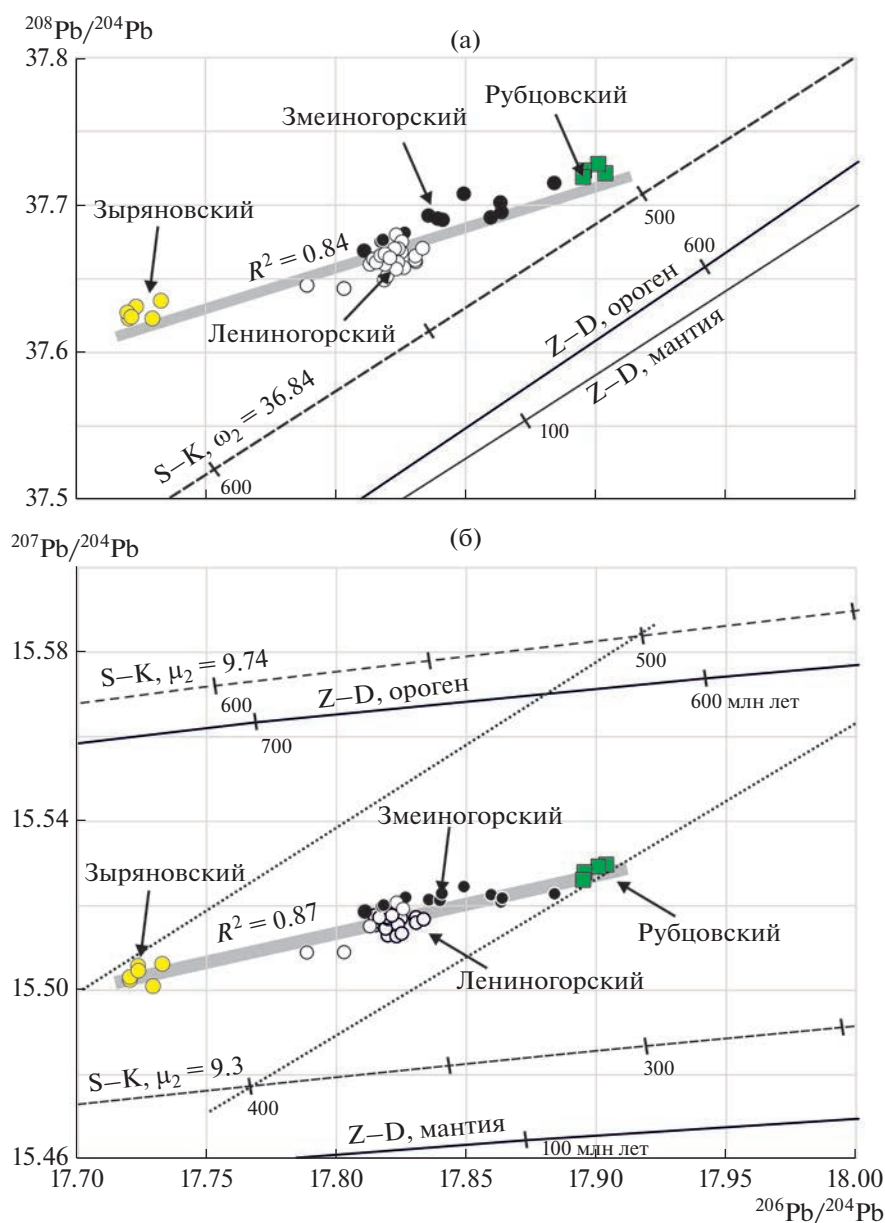


Рис. 5. Изотопные диаграммы $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (а) и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (б) с результатами измерений изотопного состава свинца галенита колчеданно-полиметаллических месторождений Зырянковского, Лениногорского, Змеиногорского и Рубцовского рудных районов Рудного Алтая. Размеры символов примерно соответствуют аналитической погрешности ($\pm 0.02\%$) отображаемых изотопных отношений. На диаграммы пунктирными линиями нанесены эволюционные кривые модели (S–K) Стейси–Крамерса (1975), сплошными линиями – эволюционные кривые модели плюмботектоники (Z–D) Зартмана–Доу (1981), точечными линиями – Pb–Pb изохроны.

сится как к провинциям в целом, так и к сравнительно масштаба различий изотопного состава Pb между конкретными месторождениями и целыми районами (зонами) внутри рассматриваемых двух рудных провинций. Что касается степени гомогенности изотопного состава Pb, то внутри уральских месторождений она также заметно ниже, чем в месторождениях Рудного Алтая. В то же время некоторые крупнейшие уральские месторождения – Гайское и Сафьяновское по всем

трем изотопным отношениям обладают характеристиками $v_{i/204}$, близкими или аналогичными таковым в Рудном Алтае.

Сформированные в металлогенические эпохи фанерозоя рудные провинции и составляющие их месторождения, в которых, согласно рассмотренным критериям, проявлена региональная и локальная гомогенность изотопного состава Pb, разнообразны по таким параметрам как тектоническое положение, возраст, минеральный состав,

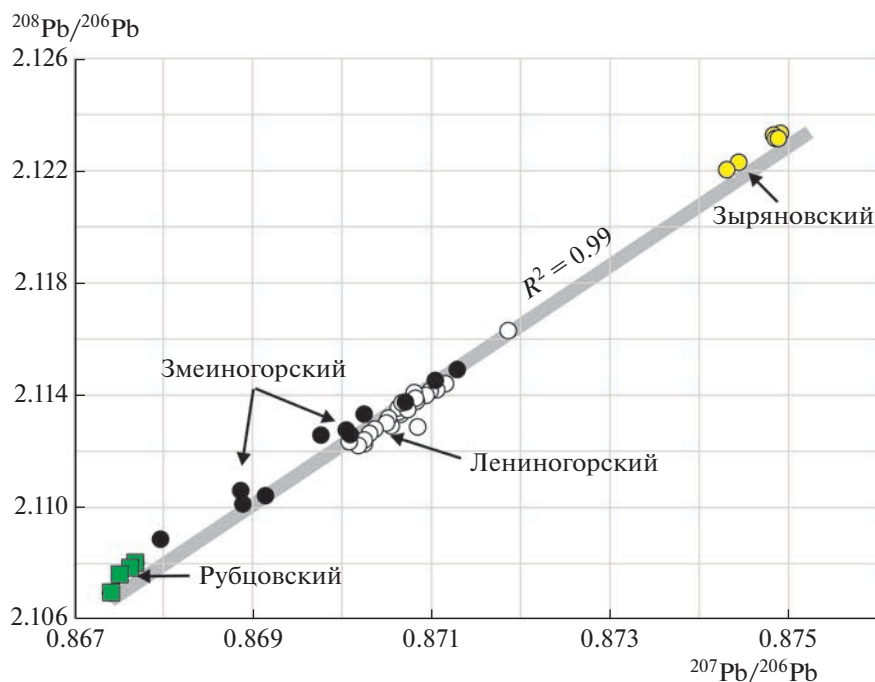


Рис. 6. Изотопная диаграмма $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ — $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ с результатами измерений изотопного состава свинца галенита колчеданно-полиметаллических месторождений Зыряновского, Лениногорского, Змеиногорского и Рубцовского рудных районов Рудного Алтая. Размеры символов по обеим осям графика примерно соответствуют аналитическим погрешностям отображаемых изотопных отношений, соответственно ± 0.005 и $\pm 0.010\%$.

масштаб минерализации и некоторые другие. Общим важнейшим признаком (параметром) изотопно-гомогенных месторождений является их связь с магматизмом. Что касается Рудного Алтая, то определяющая роль ранне-среднедевонского магматизма в рудогенезе колчеданно-полиметаллических месторождений сейчас не вызывает больших сомнений, хотя, глубинная, магматическая поставка рудного вещества колчеданных месторождений поддерживается не всеми (Козлов, 2015; Simonov et al., 2010; Vikentyev et al., 2013). Особенно дискуссионными остаются вопросы, связанные как с геодинамическими условиями, так и источниками расплавов рудообразующего магматизма.

Выводы, вытекающие из обсуждавшихся выше особенностей распределения изотопного состава Pb в месторождениях Рудного Алтая, состоят в следующем. (1) В девонское время, во всяком случае в период формирования колчеданно-полиметаллических месторождений, в Рудно-Алтайском террейне существовал обширный, регионального масштаба, глубинный, гомогенный в химическом (U, Th, Pb) и изотопном (Pb) отношении резервуар — источник магм и металлоносных флюидов. (2) Диапазон изотопного состава Pb в колчеданно-полиметаллических месторождениях Рудного Алтая (отметим, небольшой для крупной рудной провинции), практически опре-

деляется различиями значений изотопных отношений, характерных для отдельно взятых рудных районов и соответствующих им ВТС. Возможные причины этих различий обсуждаются ниже. (3) В пределах рудных районов процессы образования и преобразования конкретных месторождений (движение металлоносных растворов, рудоотложение, метаморфизм руд) не сопровождались сколько-нибудь существенными сдвигами исходного, характерного для каждого района, изотопного состава свинца, что и обеспечило равномерность изотопного состава в месторождениях внутри каждого рудного района.

Выявленная с помощью высокоточного изотопного анализа гомогенность изотопного состава свинца внутри колчеданно-полиметаллических месторождений и в пределах целых рудных районов Рудно-Алтайской провинции может служить основой для некоторых оценок длительности процессов рудогенеза. Среди изученных в настоящей работе наиболее подходящими для таких оценок являются колчеданно-полиметаллические месторождения Лениногорского района, отличающиеся высокой степенью гомогенности изотопного состава свинца. Среди них — два суперкрупных месторождения (Риддер-Сокольное и Тишинское) и одно крупное Ново-Лениногорское, локализованные на разных стратиграфических уровнях девонского разреза Рудно-Алтайской

провинции: в породах эмского яруса (Риддер-Сокольское и Ново-Ленинское) и средней части эйфельского яруса (Тишинское месторождение) (рис. 3). Цифровые границы подразделений девонской системы (Cohen et al., 2019) позволяют оценить выраженную в млн лет разницу в “стратиграфическом” возрасте трех упомянутых месторождений. Месторождение Риддер-Сокольское оказывается древнее месторождения Тишинское примерно на 20 млн лет и древнее месторождения Ново-Ленинское соответственно на 10 млн лет. Для всех трех месторождений в настоящей работе получены наиболее представительные Pb-Pb изотопные данные, исключающие случайный характер вычисленных средних значений изотопных отношений и обеспечивающие их высокую точность. Оптимальным для использования в последующих расчетах и оценках является отношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, средние значения которого в рассматриваемых месторождениях совпадают в пределах односигмового ($\pm 1\text{SD}$) разброса: Риддер-Сокольское — 17.820 ± 0.004 , Тишинское — 17.820 ± 0.002 , Ново-Ленинское — 17.827 ± 0.007 (табл. 2).

Используя разницу “стратиграфических” возрастов, с помощью уравнения, определяющего накопление радиогенного изотопа свинца, мы рассчитали величину $\Delta(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\Delta t}$, которая представляет прирост величины изотопного отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в U-Pb системе источника за время между событиями, имеющими возраст t_1 и t_2 . Величина $\Delta t = t_1 - t_2$ — разница “стратиграфического” возраста месторождения Риддер-Сокольское (t_1) и более “молодых” месторождений (t_2), в одном случае месторождения Тишинское, а в другом — Ново-Ленинское. Как показывают расчеты, через 10 млн лет, прошедшие с момента, когда образовалось месторождение Риддер-Сокольское, а величина отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в галените “застыла” на уровне 17.820, отношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в рудном источнике, едином для месторождений Ленинского рудного района, возросло на величину 0.015, а еще через 10 млн лет — на величину 0.030. При расчетах принимались значения $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ отношения в источнике, оцененные из модели Стейси-Крамерса для месторождений Рудного Алтая. Таким образом, в моменты образования месторождений Ново-Ленинское и Тишинское величина отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ должна была бы зафиксироваться (“застыть”) соответственно на уровнях 17.842 и 17.850. Весьма значительное (до 0.17%) несоответствие этих расчетных данных и фактического, весьма однородного изотопного состава свинца в месторождениях одного рудного района — факт, который ограничивает предположения или взгляды о длительном развитии колчеданного рудогенеза в отдельных районах Рудного Алтая и в провинции в целом. Решая обратную задачу (оценка интервала Δt , соответствующего

определенному сдвигу величины отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), можно показать, что, например, рассматриваемые месторождения Ленинского рудного района сформировались в течение отрезка времени не более 2 млн лет.

Полученные свинцово-изотопные данные позволяют оценить эволюционные характеристики свинца этого однородного источника. На диаграмме в координатах $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (рис. 5б) точки изотопных составов свинца галенита изученных месторождений Рудного Алтая занимают линейно вытянутую область, которая лежит значительно ниже средней эволюционной кривой, определяемой моделью Стейси-Крамерса (1975), и ниже близкой к ней линии орогена по модели Зартмана-Доу (1981). Положение этой области изотопных составов свинца на диаграмме отвечает по модели Стейси-Крамерса узкому диапазону значений параметра $\mu_2 = 9.50$ – 9.43 , которые заметно выше величины $\mu_2 = 9.2$, характеризующей согласно изотопно-геодинамическим моделям астеносферную мантию (Zartman, Doe, 1981; Zindler, Hart, 1986; Kramers, Tolstikhin, 1997).

Другой эволюционный параметр источника свинца месторождений Рудного Алтая — модельный (по S-K) ^{207}Pb — ^{206}Pb возраст (T_m) лежит в широком диапазоне значений 493–402 млн лет, которые систематически древнее эмс-франского возраста колчеданно-полиметаллических месторождений. Для разных районов Рудного Алтая эти различия составляет примерно от 200 до 30 млн лет; они максимально проявлены в рудном свинце Зыряновского района и минимально в свинце Рубцовского района. Для Рудного Алтая, в целом, такое соотношение модельного T_m возраста источника свинца и возраста процесса его минерализации, т.е. возраста рудогенеза, может интерпретироваться как свидетельство того, что процессу минерализации свинца, который геологически синхронен моменту отделения свинца от U-Th-Pb системы источника, предшествовала длительная, не менее 200 млн лет, изотопная эволюция свинца в резервуаре с отношением U/Pb, повышенным относительно значений $\mu_2 = 9.55$ – 9.48 .

Изотопные характеристики рудного свинца в колчеданно-полиметаллических месторождениях Рудного Алтая не содержат прямых, не искаженных изотопных “меток” мантийного (астеносферного) происхождения. В этом отношении наблюдается существенное отличие изотопных характеристик от таковых в колчеданных месторождениях Урала (Чернышев и др., 2008). Значения отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и определяемые ими значения параметра μ_2 свинца Рудного Алтая совпадают только с небольшой, средней частью широкого спектра значений μ_2 (9.83–9.28) в колчеданных месторождениях Урала (рис. 5), которая представлена на Урале груп-

пой месторождений Магнитогорской зоны, залегающих в относительно примитивных по составу и неполно дифференцированных вулканитах (Амплиева и др., 2008; Викентьев и др., 2000б; Карпухина и др., 2013; Серавкин, 2013). Среди ранее изучавшихся нами колчеданных месторождений Урала, свинец только двух месторождений Сан-Донато и Кабан, локализованных в Тагильской зоне, обладает значениями $\mu_2 = 9.30-9.27$, т.е. более низкими, чем обладают все без исключения колчеданные месторождения Урала и Рудного Алтая. Породы рудообразующих толщ этих двух месторождений Урала являются производными толеитовой магмы, близкой по характеристикам к базальтам срединно-океанических обстановок (Викентьев и др., 2000а), и отвечают ранней стадии развития островных океанических дуг (Викентьев, 2004; Косарев и др., 2021). При интерпретации Pb-Pb данных в пользу мантийного происхождения этих двух месторождений Урала нужно отметить тот факт, что точки их изотопных составов Pb образуют линейный тренд, проходящий через точку изотопного состава деплетированной мантии типа DMM-A. Подобными метками свинец месторождений Рудного Алтая не обладает, и по ряду показателей (пониженное значение U/Pb, средние μ_2 , удвоенные T_m) в качестве его вероятного источника может рассматриваться подкорковая литосферная мантия, которая может включать рециклированное вещество пород океанической коры. Еще один аргумент в пользу такой интерпретации дает анализ данных в системе $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

В системе координат $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, так же как и в системе $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, точки изотопных составов образуют линейный тренд. Тренд точек находится выше средних эволюционных кривых по моделям S-K и Z-D, будучи значительно смещен в сторону линии эволюции свинца в нижней коре по модели Z-D (рис. 5а, 5б).

Положение точек в этой системе координат, определяемое по модели S-K параметрами ω_2 и Th/U со значениями 36.3–35.9 и 3.85–3.78, соответственно, указывает на еще одну особенность источника свинца месторождений Рудного Алтая, которая заключается в деплетированности источника ураном относительно тория. Геохимическая фракционированность такого типа (Kramers, Tolstikhin, 1997), свойственна породам, которые прошли стадию рециклинга (преобразования) при P-T-условиях нижней коры, обеспечивших частичную потерю урана. Данные высокоточного изучения Pb-Pb изотопной систематики, в данном случае для месторождений Рудного Алтая, и последующий модельный расчет Th/U отношения показывают, что в источнике Pb дефицит U в отношении Th на фоне среднего значения 3.78 хо-

рошо заметен. Этот дефицит минимален в источнике месторождений Рубцовского рудного района (Th/U = 3.78) и максимален для Зырянского района (Th/U = 3.85).

Отметим далее исключительно высокую для Pb-Pb изотопно-геохимических данных степень линейной корреляции ($R^2 = 0.99$) точек изотопных составов Pb в координатах $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}-^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (рис. 6). Эта корреляция формально является следствием подобия отмеченных выше распределений точек изотопных составов вдоль трендов (рис. 5а, 5б), а геологический (геохимический) смысл корреляции определяется тем, что оба изотопных отношения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ контролируют присутствие в месторождениях Рудного Алтая свинца, происходящего из одного и того же источника, а именно, источника, деплетированного ураном. Отношение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ контролирует его вклад посредством модельного эволюционного параметра U/Pb (или μ_2), а отношение $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ — посредством параметра Th/U. В обоих случаях таким региональным источником предположительно является литосферная мантия.

Линейный тренд точек изотопных составов свинца в координатах $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, которым задается размах значений параметра T_m почти в 100 млн лет, не является вторичной изохроной², поскольку тангенс угла наклона тренда ($\text{tg} = 0.139$), определяющий возраст источника свинца около 2.0 млрд лет, не согласуется с тем обстоятельством, что породы такого возраста в пределах террейна Рудного Алтая не установлены. Среди суммированных в работе (Куйбида, 2019) данных, которые противоречат присутствию в Рудном Алтае фрагментов докембрийского фундамента, помимо геологических и палеонтологических наблюдений, нужно отметить Sm-Nd изотопные данные (Крук и др., 1999), а именно, положительные величины $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ для риолитов и относительно молодые (<1 млрд лет) значения модельного T_{DM} возраста.

Эти же данные поддерживают базирующийся на рассмотренных выше результатах изучения изотопного состава рудного свинца вывод о том, что литосферная мантия, как гомогенный, обширный по масштабу региональный источник вещества колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая, была относительно молодой, новообразованной скорее всего в ранне-палеозойское время.

При интерпретации обсуждаемого линейного тренда точек изотопного состава рудного свинца,

² Прямая линия на диаграмме $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, объединяющая точки образцов галенита, свинец которых эволюционировал в U-Pb системе единого источника при разных значениях U/Pb и был геологически синхронно отделен от источника во время процесса рудогенеза.

вызванного небольшими его вариациями (рис. 5), можно рассматривать две возможные причины. 1) Тренд является линией смещения свинца источника и свинца — контаминанта, захваченного восходящими магмами и рудоносными флюидами из пород складчатого комплекса и осадочного чехла Рудно-Алтайского террейна. 2) Тренд является следствием изотопной (Pb-Pb) и химической (U-Th-Pb) гетерогенности источника.

Вдоль тренда отчетливо проявлена группировка точек изотопных составов Pb в соответствии с принадлежностью к четырем конкретным рудным районам Рудного Алтая. При этом крайнюю нижнюю-левую позицию на тренде занимают точки, отвечающие Зырянскому району, представленному в настоящей работе свинцово-изотопными данными по месторождению Зырянское — одному из крупнейших в провинции. Наименее радиогенный изотопный состав свинца Зырянского района (месторождения) по содержаниям всех трех изотопов ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb и определяемые ими значения эволюционных параметров источника свинца (μ_2 , ω_2 , T_m , Th/U) позволяют рассматривать рудный свинец этого района по сравнению с другими районами как наиболее близкий по составу к свинцу источника, которым, как мы предполагаем, были деплетированные ураном породы подкоровой литосферной мантии.

Принимая такую концепцию, вернемся к интерпретации небольших различий изотопного состава свинца в месторождениях Рудного Алтая, определивших региональный тренд изотопного состава.

Контаминация свинца регионального металлоносного источника свинцом пород основания и чехла Рудно-Алтайского террейна в общем балансе изотопного состава рудного свинца не играла существенной роли. Основанием для этого вывода служит, прежде всего, высокое валовое содержание Pb в рудах изучавшихся колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Они характеризуются Cu-Pb-Zn металльным профилем и валовыми содержаниями Pb от 0.8 до 5.4 мас. % (Lobanov et al., 2014), что несомненно является прямым показателем высокого содержания Pb в гидротермальных растворах, перемещавшихся непосредственно от источника в зону минерализации. Отметим, что существуют данные прямых определений (Викентьев и др., 2012; Audétat, 2019) содержания свинца в первичных флюидных включениях, полученные с помощью LA-ICP-MS, в магматическом кварце, связанном с гранитоидными расплавами. Согласно этим данным содержания Pb в магматическом флюиде весьма высоки и составляют от первых десятков до 8000 ppm. Очевидно, что эффект изотопного обмена таких металлоносных растворов с порода-

ми, имеющими содержание Pb на порядок ниже, будет незначительным: даже при контрастной разнице изотопных составов свинца в растворе и породе-контаминанте в 0.5% смещение изотопного состава свинца в растворе превысит величину 0.02%, если доля свинца из осадков превысит 5%. Заметим, что принципиально иная ситуация встречается при детальном свинцово-изотопном изучении золоторудных месторождений орогенного типа, когда коровая контаминация мантийного Pb оказывается хорошо заметной вследствие, наоборот, низкого содержания Pb в рудообразующей системе, который сопровождал поступление Au из мантийного источника (Чугаев и др., 2020; Chugaev et al., 2022). Другое ограничение роли контаминации связано с характером подробно рассмотренного выше распределения изотопных составов Pb в регионе. Если коровая контаминация свинца, в региональном масштабе, имела бы место и привела к наблюдаемым различиям средних изотопных составов свинца отдельных рудных районов, то необъяснимым остается факт высокой степени гомогенности изотопных составов свинца внутри рудных районов и отдельных месторождений.

Наиболее предпочтительным объяснением различий рудных районов колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая по их изотопным характеристикам представляется изотопная Pb-Pb и химическая U-Th-Pb неоднородность источника рудоносной бимодальной базальт-риолитовой ассоциации. Зырянский, Лениногорский, Змеиногорский и Рубцовский рудные районы образуют линейный пояс³ юго-восток-северо-западного простирания, являющийся одним из латеральных элементов металлогенической зональности Рудного Алтая. Зональность, отражающая геолого-вещественную неоднородность региона, проявляется в смене подтипов колчеданных месторождений (Zn-Cu, Cu-Pb-Zn, Pb-Zn) с уменьшением в их составе содержания Cu и возрастании содержания Pb в сторону северо-востока Рудного Алтая. В этом же направлении увеличивается содержание калия в вулканических породах (Авдонин и др., 1987), а по данным измерений геофизических параметров, происходит возрастание толщины коры (Попов и др., 1995; Беспаяв и др., 1997; Большой Алтай..., 2000). Согласно данным (Вулканогенные ..., 1978; Авдонин и др., 1987 и др.), вулканизм “мигрировал” с востока и юго-востока на запад и северо-запад (т.е. в направлении простирания пояса, в котором расположены изучавшиеся нами колчеданно-полиметаллические месторождения), результатом чего стали наблюдаемые в разрезах вулканиче-

³ В этот пояс колчеданно-полиметаллических месторождений входит Снегирихинский рудный район, месторождения которого в настоящей работе не изучались.

ской формации изменения в соотношении основных и кислых пород.

Одна из причин геолого-вещественной неоднородности Рудно-Алтайской провинции, вероятно, состояла в различиях состава исходных пород, участвовавших в выплавлении магм в ходе формирования рудоносной бимодальной базальт-риолитовой ассоциации. При этом изотопно-химическая (Pb-Pb и U-Th-Pb) неоднородность источника магм обусловила наблюдаемые небольшие (~1%) различия рудных районов по изотопному составу свинца, которые, будучи хорошо заметны на фоне его общей гомогенности в провинции в целом, фактически и определяют весь региональный размах его вариаций. Характер неоднородности состава источника рудного свинца в регионе, вероятно, закономерно изменялся вдоль упомянутого регионального пояса колчеданно-полиметаллических месторождений северо-западного простирания, о чем свидетельствует тот факт, что последовательность размещения Зырянского, Лениногорского, Змеиногорского и Рубцовского рудных районов вдоль пояса повторяет последовательность расположения полей этих районов на диаграмме вдоль тренда, отражающего постепенное изменение изотопного состава Pb (рис. 5, 6).

Отметим, что в колчеданных (Ашеле, Кекетале) и других (Au-W, Cu-Ni) месторождениях Китайского Алтая, локализованных на юго-восточном продолжении рассматриваемого пояса, изотопный состав свинца отличается от такового в изученных месторождениях Рудного Алтая более высоким содержанием радиогенных изотопов ^{206}Pb и ^{207}Pb . Изотопный состав Pb месторождений Китайского Алтая интерпретируется как результат контаминации ювенильного мантийного компонента свинца свинцом, мобилизованным из фрагментов докембрийской континентальной коры, присутствующей в этой части орогена (Chiara et al., 2006).

Как уже отмечалось выше, геодинамические условия продуктивного ранне-среднедевонского магматизма Рудного Алтая остаются предметом дискуссий (Щерба, 1983; Филатов, 1999; Промыслова, 2005; Сараев и др., 2012; Козлов и др., 2015). В недавно опубликованных работах (Куйбида, 2019; Куйбида и др., 2019) на основании анализа геологических и геохимических данных эволюцию базальт-риолитового вулканизма Алтая на активной окраине Сибирского континента предлагается рассматривать в рамках двухстадийной модели субдукции и миграции вулканизма от континента к океану. При этом автором модели не исключается возможность действия других причин раннего рифтогенеза: мантийного плюма под пассивной окраиной или вращения и дрейфа Сибирского континента. Альтернативная кон-

цепция (Владимиров и др., 2003; Кузнецов и др., 2019; Крук, 2021) предполагает, что девонский магматизм протекал в условиях деструкции Рудно-Алтайского террейна, вызванной сдвиговыми перемещениями Обь-Зайсанской океанической плиты относительно края Сибирского кратона.

Рассмотренные в настоящей работе свинцово-изотопные данные освещают некоторые стороны генезиса, в частности, источники вещества колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая, однако они недостаточны для расшифровки геодинамических условий развития ранне-среднедевонского магматизма и колчеданного рудообразования в этой провинции. Помимо данных изотопного состава рудного свинца обсуждение проблем региональной геодинамики требует привлечения отсутствующих пока для Рудного Алтая столь же систематических и эквивалентных по точности свинцово-изотопных данных по магматическим породам террейна, а также систематических Nd-изотопных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее исследование позволило впервые увидеть особенности изотопного состава свинца колчеданной провинции Рудного Алтая и сопоставить их с изотопными характеристиками месторождений, локализованных в других террейнах зоны Алтаид ЦАСП. Согласно данным изучения рудного свинца и свинца пород террейнов ЦАСП от Западного Тянь-Шаня до Китайского Алтая, наблюдается систематическое уменьшение содержания ураногенных изотопов в направлении с юго-запада на северо-восток (Chiara et al., 2006). Такое изменение изотопного состава свинца коррелируется с уменьшением в том же направлении роли нижней коры в составе террейнов, где в том числе участвуют фрагменты и блоки докембрийской коры. Изотопный состав рудного свинца Рудного Алтая, определяемый в среднем значениями отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17.820 \pm 0.039$ (SD), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.517 \pm 0.006$ (SD) и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.669 \pm 0.024$ (SD), является наименее радиогенным по содержанию всех трех изотопов ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb среди других террейнов ЦАСП, включая Китайский Алтай. Он обладает высокой гомогенностью и не содержит изотопных “меток” свинца ювенильного (астеносферного) мантийного происхождения. При этом изотопный состав свинца Рудно-Алтайской провинции выявляет такие эволюционные характеристики источника как его деплетированность ураном и, как следствие, повышенное отношение Th/U, удвоенный модельный Pb-Pb возраст, умеренные значения параметра μ_2 (9.55–9.48), которые в совокупности дают основание в качестве вероятного источника рассматривать литосферную ман-

тию, состоящую из рециклированных и метасоматизированных пород. Такая интерпретация Pb-Rb изотопных данных согласуется с ранее высказанной точкой зрения об участии вещества подкоровой литосферной мантии в петрогенезисе кислых рудоносных расплавов (Гаськов, 2015; Кузнецов и др., 2019).

Униформность изотопного состава Pb, которая при небольших отклонениях от средних значений выдерживается вдоль протяженного (~500 км) пояса колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая, определенно говорит о том, что упомянутый источник в период формирования месторождений носил региональный характер, был гомогенным в химическом и изотопном отношении и единым для всех месторождений. Узкий диапазон вариаций изотопного состава свинца (максимально $v_{206/204} = 0.22\%$) в рудной провинции в целом сочетается с еще более гомогенным изотопным составом, наблюдаемым внутри рудных районов (максимально $v_{206/204} = 0.054\%$) и локализованных в них конкретных месторождениях (максимально $v_{206/204} = 0.025\%$). Поэтому общий размах вариаций изотопного состава свинца в изучавшихся месторождениях определяется различиями значений изотопных отношений в отдельно взятых рудных районах и соответствующих им ВТС. В пределах рудных районов различные по своему характеру процессы, связанные с образованием и метаморфическим преобразованием конкретных месторождений, не сопровождались существенными (по крайней мере на уровне точности $\pm 0.02\%$ применявшегося высокоточного метода изотопного анализа) сдвигами изотопного состава свинца. Высокая степень его гомогенности в пределах рудных районов и месторождений ограничивает длительность их формирования отрезком времени 2 млн лет.

Полученные данные свидетельствуют о наличии единого регионального источника вещества для колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая, что объясняет гигантский масштаб проявленной в регионе колчеданной минерализации, близость геохимических и свинцово-изотопных характеристик локализованных здесь месторождений данного типа. Результаты исследований подтверждают высокий ресурсный потенциал Рудно-Алтайской провинции и перспективы открытия новых рудных залежей.

Авторы благодарны академику Н.С. Бортникову за поддержку нашей работы в рамках указанного гранта и своим коллегам по лаборатории ИГЕМ К.Н. Шатагину и Н.В. Сердюку за помощь в проведении работы.

Авторы выражают признательность В.В. Кузнецову и С.В. Кузнецовой за предоставление для исследований части каменного материала, а также

за рекомендации при подготовке статьи. Авторы благодарят руководство и геологическую службу ТОО “Казцинк” за доступ к керну и в подземные горные выработки месторождений Лениногорского рудного района, геологов Риддерского ГОКа (прежде всего, В.И. Мамина) и Алтайского геолого-экологического института (Г.Д. Ганженко) за содействие в проведении полевых работ и получение образцов руд. Авторы выражают благодарность анонимному рецензенту, чьи ценные замечания способствовали улучшению итогового варианта статьи.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 13.1902.21.0018 “Фундаментальные проблемы развития минерально-сырьевой базы высокотехнологичной промышленности и энергетики России”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авдонин В.В., Дергачев А.Л., Шатагин Н.Н. (1987) Петрохимическая зональность базальт-риолитовой формации Рудного Алтая. *Вестник МГУ*, Сер. 4, геология, (4), 18–24.
- Аксенов В.С., Гриненко Л.Н., Гриненко В.А. (1977) Изотопы свинца и вопросы генезиса сульфидных руд полиметаллических месторождений Зыряновского района. В кн.: *Проблемы генезиса колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая*. Под ред. Абдулина А.А. Алма-Ата: Наука, 153–158.
- Амплиева Е.Е., Викентьев И.В., Карпухина В.С., Бортников Н.С. (2008) Роль магматогенного флюида в формировании Талганского медно-цинково-колчеданного месторождения, Ю. Урал. *ДАН*. **423**(4), 516–519.
- Беспаяев Х.А., Полянский Н.В., Ганженко, Г.Д., Дьячков Б.А., Евтушенко О.П. (1997). *Геология и металлогения Юго-Западного Алтая (в пределах территории Казахстана и Китая)*. Алматы: Ғылым. 288 с.
- Бибикова Е.В., Кирнозова Т.И., Козаков И.К., Котов А.Б., Неймарк Л.А., Гороховский Б.М., Шульешко И.К. (1992). Полиметаморфические комплексы южного склона Монгольского и Гобийского Алтая: результаты уран-свинцового датирования. *Геотектоника*. 2, 104–112.
- Буслов М.М., Фудживара И., Сафонова И.Ю., Окада Ш., Семаков Н.Н. (2000) Строение и эволюция зоны сочленения террейнов Рудного Алтая и Горного Алтая. *Геология и геофизика*. **41**(3), 383–397.
- Буслов М.М., Ватанабе Т., Смирнова Л.В., Фудживара И., Ивата К., Семаков Н.Н., Травин А.В., Кирьянова А.П., Кох Д.А. (2003). Роль сдвигов в позднепалеозойско-раннемезозойской тектонике и геодинамике Алтае-Саянской и Восточно-Казахстанской складчатых областей. *Геология и геофизика*. **44**(1–2), 49–75.
- Викентьев И.В. (1986) Рудоносные палеовулканические структуры Зыряновского колчеданно-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай). *Известия вузов. Геология и разведка*. (5), 87–93.
- Викентьев И.В. (1987) Метаморфогенные структуры Тишинского месторождения (Рудный Алтай). *Геология рудных месторождений*. 29(1), 66–76.

- Викентьев И.В. (1994) Тектонофизический анализ колчеданных месторождений Северо-Восточной зоны смятия на Алтае. *Известия вузов. Геология и разведка*. (4), 83–91.
- Викентьев И.В. (2004). Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М.: Научный мир, 344 с.
- Викентьев И.В., Гаврилец В.Н., Бородаев Ю.С. (1988) Дайки меланократовых пород Зыряновского месторождения (Р. Алтай). *Геология рудных месторождений*. 1(4), 99–104.
- Викентьев И.В., Карманов В.П. (1989) Два структурно-геохимических типа полиметаллических месторождений в Лениногорском рудном районе. *Известия вузов. Геология и разведка*. (8), 48–57.
- Викентьев И.В., Бонатти Э., Пейве А.А. (2000а) Рудная минерализация в нормальном разрезе океанической коры (разломная зона Вима, 10°45' с.ш. САХ). *ДАН*. 375(4), 500–503.
- Викентьев И.В., Беленькая Ю.А., Агеев Б.И. (2000б) Александринское колчеданно-полиметаллическое месторождение на Урале. *Геология рудных месторождений*. 42(3), 248–274.
- Викентьев И.В., Дамдинов Б.Б., Минина О.Р., Спирина А.В., Дамдинова Л.Б. (2023) Классификация процессов полиметаллического рудообразования и переходный VMS–SEDEX–MV-тип – пример гигантского Озерного месторождения в Забайкалье, Россия. *Геология рудных месторождений*. 65(3), 1–36.
- Викентьев И.В., Борисова А.Ю., Карпухина В.С., Наумов В.Б., Рябчиков И.Д. (2012) Прямые данные о рудоносности кислых магм Узельгинского рудного поля (Южный Урал, Россия). *ДАН*. 443(3), 347–351.
- Владимиров А.Г., Крук Н.Н., Руднев С.Н., Хромых С.В. (2003) Геодинамика и гранитоидный магматизм коллизионных орогенов. *Геология и геофизика*. 44(12), 1321–1338.
- Владимиров А.Г., Козлов М.С., Шокальский С.П., Халилов В.А., Руднев С.Н., Крук Н.Н., Выставной С.А., Борисов С.М., Березиков Ю.К., Мещнер А.Н., Бабин Г.А., Мамлин А.Н., Мурзин О.М., Назаров Г.В., Макаров В.А. (2001) Основные возрастные рубежи интрузивного магматизма Кузнецкого Алатау, Алтай и Калбы (по данным U–Pb изотопного датирования). *Геология и геофизика*. 42(8), 1157–1178.
- Вулканогенные колчеданно-полиметаллические месторождения (на примере Рудного Алтая) (1978). Под ред. Г.Ф. Яковлева М.: Изд-во Моск. ун-та, 280 с.
- Гаврилец В.Н. (1986) Палеовулканическая структура и литолого-фациальный контроль на Зыряновском месторождении (Рудный Алтай). *Геология рудных месторождений*. (1), 40–47.
- Ганженко Г.Д., Юдовская М.А., Викентьев И.В. (2018). Золото-полиметаллическая минерализация Риддер-Сокольного месторождения на Рудном Алтае (Вост. Казахстан). *Минералогия*. 4(1), 8–34.
- Гаськов И.В. (2002) *Колчеданно-полиметаллические месторождения северо-западной части Рудного Алтая: условия формирования и закономерности размещения. Дис. ... док. геол.-мин. наук*. Новосибирск: ИГ СО РАН, 336 с.
- Гаськов И.В. (2015) Особенности развития колчеданных рудно-магматических систем в островодужных обстановках рудного Алтая и южного Урала. *Литосфера*. (2), 17–39.
- Гладких В.С. (1992) К геохимии девонских вулканогенных пород юго-западной части Алейского антиклинория. *Отечественная геология*. (11), 77–83.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 200000. Сер. Горно-Алтайская. Лист М-44-IV (Рубцовск) (2019). Об. Зап. Ред. С.И. Федак, Ю.А. Туркин, П.Ф. Селин и др. М.: Моск. филиал ВСЕГЕИ, 273 с.
- Григорьев И.Ф. (1934) Основные черты Рудного Алтая и Калбы. В кн.: Большой Алтай. Т. 1. Л.: Изд-во АН СССР, 1934. С. 37–51.
- Гутак Я.М., Мурзин О.В., Жданов В.А., Ляхницкий В.Н., Петрунина З.Е., Родыгин С.А. (2000) *Опорные разрезы девона Рудного Алтая и граница среднего и верхнего девона (Путеводитель полевой экскурсии VII выездной сессии Девонской комиссии МСК России в Рудном Алтае)*. Змеиногорск, 75 с.
- Дергачев А.Л. (2010). *Эволюция вулканогенного колчеданнообразования в истории Земли. Дис. ... док. геол.-мин. наук*. Москва: МГУ, 262 с.
- Дубатовлов В.Н., Дубатовлова Ю.А., Козлов М.С., Спаский Н.Я. (1980) *Биостратиграфия нижнего и среднего девона Рудного Алтая*. М.: Наука, 164 с.
- Еремин Н.И., Дергачев А.Л., Позднякова Н.В., Сергеева Н.Е. (2004) Крупные и особо крупные колчеданные месторождения вулканической ассоциации. *Геология рудных месторождений*. 46(2), 107–127.
- Зиновьев С.В. (2016) Роль динамометаморфизма в формировании рудных месторождений (на примере колчеданных Тишинского и Риддер-Сокольного месторождений Рудного Алтая). *Геология и геофизика*. 57(3), 521–536.
- Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Моралев В.И. (1976) *Глобальная тектоника, магматизм и металлогения*. М.: Недра, 238 с.
- Карпухина В.С., Наумов В.Б., Викентьев И.В. (2013) Генезис колчеданных месторождений Верхнеуральского рудного района (Южный Урал, Россия): свидетельства магматического вклада металлов и флюида. *Геология рудных месторождений*. 55(2), 145–165.
- Козлов М.С. (2015) Условия формирования Рудноалтайской металлогенической провинции. *Геология рудных месторождений*. 57(4), 299–326.
- Козлов М.С., Дубатовлов В.Н. (1994) Стратиграфия верхнесилурийских, девонских и нижнекаменноугольных отложений Юго-Западного Алтая. *Геология и геофизика*. 35(12), 18–36.
- Косарев А.М., Пучков В.Н., Серавкин И.Б., Шафигуллина Г.Т. (2021) Геодинамические условия вулканизма и колчеданообразования в Магнитогорской мегазоне в позднеэмско-раннеэфельское время. *Литосфера*. 21(6), 775–804.
- Козаков И.К., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Ковач В.П., Диденко А.Н. (2005) *Возрастные рубежи и геодинамические обстановки формирования кристаллических комплексов восточного сегмента Центрально-Азиатского складчатого пояса. В кн.: Проблемы тектоники Центральной Азии*. М.: ГЕОС, 137–170.

- Кудрявцева Н.Г., Кузнецов В.В. *Геодинамические особенности формирования месторождений цветных и благородных металлов Большого Алтая*. Алматы, 2012. 38-44.
- Крук Н.Н., Руднев С.Н., Владимиров А.Г., Журавлев Д.З. (1999) Sm-Nd изотопная систематика гранитоидов западной части Алтае-Саянской складчатой области. *ДАН*. **366**(3), 395-397.
- Крук Н.Н. (2021) Конвергенция геохимических признаков магматических ассоциаций трансформных окраин континентов и внутриплитных крупных изверженных провинций в складчатых поясах: причины и тектонические следствия. В сб.: *Геологические процессы в обстановке субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит. Мат. V Всероссийской конф. с международным участием*. Владивосток, Изд-во: ДВФУ, 38-40.
- Кузнецов В.В., Кудрявцева Н.Г., Серавина Т.В., Мурзин О.В., Корчагина Д.А., Кузнецова С.В., Миляев С.А. (2019) *Основы прогноза и поисков колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая*. М.: ЦНИГРИ, 206 с.
- Куйбида М.Л., Крук Н.Н., Владимиров А.Г., Полянский Н.В., Николаева И.В. (2009) U-Pb-изотопный возраст, состав и источники плагиогранитов Калбинского хребта (Восточный Казахстан). *ДАН*. **424**(1), 84-88.
- Куйбида М.Л., Крук Н.Н., Мурзин О.В., Шокальский С.П., Гусев Н.И., Кирилова Т.И., Травин Н.И. (2013) Геологическая позиция, возраст и петрогенез плагиогранитов северной части Рудного Алтая. *Геология и геофизика*. **54**(10), 1668-1684.
- Куйбида М.Л., Крук Н.Н., Шокальский С.П., Гусев Н.И., Мурзин О.В. (2015) Надсубдукционные плагиограниты Рудного Алтая. *ДАН*. **464**(3), 317-322.
- Куйбида М.Л. (2018) Возраст и состав риолитов мелко-соснового вулканического комплекса (Рудный Алтай). В сб.: *Петрология магматических и метаморфических комплексов. Материалы X Всероссийской петрографической конференции с международным участием*. Изд-во: Томский центр научно-технической информации, 219-224.
- Куйбида М.Л. (2019) Базальтовый вулканизм системы островная дуга-задуговой бассейн (Алтайская активная окраина). *Тихоокеанская геология*. **38**(3), 108-120.
- Куйбида М.Л., Тимкин В.И., Кривчиков В.А., Мурзин О.В., Крупчатников В.И., Попова О.М., Крук Н.Н., Руднев С.Н., Куйбида Я.В., Шокальский С.П., Гусев Н.И., Комия Ц., Аоки Ш., Сун М., Нарыжнова А.В. (2019). Среднепалеозойские риолиты Горного и Рудного Алтая: возраст и особенности состава. *ДАН*. **487**(5), 532-537.
- Лапухов А.С., Прокопенко А.И., Иванов Н.Б., Трубников Л.М. (1986) *Рудообразующие системы колчеданно-полиметаллических месторождений зон смятия (Рудный Алтай)*. Новосибирск: Наука, 182 с.
- Миронов Ю.В., Ельянова Е.А., Зорина Ю.Г., Мирлин Е.Г. (1999) Вулканизм и океанское колчеданобразование. М.: Научный мир, 173 с.
- Мохов В.А., Викентьев И.В. (1988) Динамометаморфизм колчеданно-полиметаллических месторождений Лениногорского района (Р.Алтай). *Известия вузов. Геология и разведка*. (12), 55-61.
- Овчинников Л.Н., Баранов В.Д. (1973) О некоторых закономерностях размещения колчеданно-полиметаллических месторождений Алтая. *Геология рудных месторождений*. (6), 17-31.
- Попов В.В., Стучевский Н.И., Демин Ю.И. (1995) *Полиметаллические месторождения Рудного Алтая*. Отв. ред. Н.И. Еремин. М.: ИГЕМ РАН, 414 с.
- Промыслова М.Ю. (2005) Геодинамическая природа рудоносной базальт-риолитовой формации Лениногорского района Рудного Алтая. *Вестник Московского университета*. Серия 4: Геология. (4), 16-24.
- Ротараш И.А., Самыгин С.Г., Гредюшко Е.А. (1982) Девонская активная континентальная окраина на юго-западе Алтая. *Геотектоника*. (1), 44-59.
- Сараев С.В., Батурина Т.П., Бахарев Н.К., Изов Н.Г., Сенников Н.В. (2012) Среднепозднедевонские островные вулканогенно-осадочные комплексы северо-западной части Рудного Алтая. *Геология и геофизика*. **53**(10), 1285-1303.
- Сафонова И.Ю. (2021) Внутриплитные океанические базальты из аккреционных комплексов Центрально-Азиатского Складчатого пояса и Западной Пацифики. Дис. ... докт. геол.-минер. наук. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 444 с.
- Серавкин И.Б. (2013) Корреляция состава руд и рудовмещающих пород в вулканогенных колчеданных месторождениях (на примере Южного Урала). *Геология рудных месторождений*. **55**(3), 238-258.
- Смирнов В.И. (1979) *Колчеданные месторождения мира*. М.: Недра, 312 с.
- Сыромятников Н.Г., Замятин Н.И., Трофимова Л.А. (1981) *Изотопы свинца, серы и радиоэлементы как индикаторы генезиса месторождений*. В кн.: *Вулканогенно-осадочный лито и рудогенез*. Алма-Ата: Наука, 124-140.
- Трофимов А.П. (1981). Рудоносные вулканотектонические структуры и первичные геохимические ореолы колчеданно-полиметаллических месторождений Белоубинского синклинирия (Рудный Алтай). *Геология рудных месторождений*. (3), 41-54.
- Филатов Е.И. (1999) Базальт-риолитовые формации с колчеданно-полиметаллическим оруденением (на примере Рудного Алтая). В сб.: *Геохимическая и металлогеническая специализация структурно-вещественных комплексов*. М.: МПР РФ, ИМГРЭ, Геокарт, РосГЕО, 337-348.
- Филатов Е.И., Ширай Е.П. (1975). О палеосистеме островных дуг Зайсанской складчатой области. *ДАН*. **225**(1), 172-175.
- Ханчук А.И., Гребенников А.В., Иванов В.В. (2019) Альб-сеноманский орогенный пояс и магматическая провинция Тихоокеанской Азии. *Тихоокеанская геология*. **38**(3), 4-29.
- Чекалин В.М., Дьячков Б.А. (2013) Рудноалтайский полиметаллический пояс: закономерности распределения колчеданного оруденения. *Геология рудных месторождений*. **55**(6), 513-532.
- Чернышев И.В., Лебедев В.А., Аркелянц М.М. (2006). К-Аг датирование четвертичных вулканитов: методология и интерпретация результатов. *Петрология*. **14**(1), 69-89.
- Чернышев И.В., Чугаев А.В., Шатагин К.Н. (2007) Высокоточный изотопный анализ Pb методом многоколлекторной ИСР-масс-спектрометрии с нормированием по $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$: оптимизация и калибровка метода

- для изучения вариаций изотопного состава Pb. *Геохимия*. (11), 1155–1168.
- Chernyshev I.V., Chugaev A.V., Shatagin K.N. (2007) High-precision Pb isotope analysis by multicollector-ICP-mass-spectrometry using $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ normalization: Optimization and calibration of the method for the studies of Pb isotope variations. *Geochem. Int.* **45**(11), 1065–1076.
- Чернышев И.В., Викентьев И.В., Чугаев А.В., Шатагин К.Н., Молошаг В.П. (2008). Источники вещества колчеданных месторождений Урала по результатам высокоточного MC-ICP-MS изотопного анализа свинца галенитов. *ДАН*. **418**(4), 530–535.
- Чернышев И.В., Чугаев А.В., Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Прокопьев А.В. (2018). Изотопный состав свинца и источники металлов в месторождениях золота и серебра Южного Верхоянья (Якутия, Россия): по данным высокоточного MC-ICP-MS метода. *Геология рудных месторождений*. **60**(5), 448–471.
- Чугаев А.В., Чернышев И.В., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Киселева Г.Д., Прокофьев В.Ю. (2013) Изотопно-свинцовые рудные провинции Восточного Забайкалья и их связь со структурами региона (по данным высокоточного MC-ICP-MS-изучения изотопного состава Pb). *Геология рудных месторождений*. **55**(4), 282–294.
- Чугаев А.В., Чернышев И.В. (2017) Pb–Pb изотопная систематика орогенных месторождений золота Байкало-Патомского складчатого пояса (Северное Забайкалье, Россия) и оценка роли неопротерозойской коры в их формировании. *Геохимия*. (11), 1027–1040.
- Chugaev A.V., Chernyshev I.V. (2017) Pb–Pb isotopic systematics of orogenic gold deposits of the Baikal–Patom fold belt (Northern Transbaikalia, Russia) and estimation of the role of neoproterozoic crust in their formation. *Geochem. Int.* **55**(11), 1010–1021.
- Чугаев А.В., Дубинина Е.О., Чернышев И.В., Травин А.В., Коссова С.А., Ларионова Ю.О., Носова А.А., Плотинская О.Ю., Олейникова Т.И., Садасюк А.С. (2020). Источники и возраст золоторудной минерализации месторождения Ирокинды (Северное Забайкалье): результаты изучения изотопного состава Pb, S, Sr, Nd и данные ^{39}Ar – ^{40}Ar геохронометрии. *Геохимия*. **65**(11), 1059–1079.
- Chugaev A.V., Dubinina E.O., Chernyshev I.V., Travin A.V., Kossova S.A., Larionova Yu.O., Nosova A.A., Plotinskaya O.Yu., Oleinikova T.I., Sadasyuk A.S. (2020). Sources and Age of the gold mineralization of the Irokinda Deposit, Northern Transbaikalia: Evidence from Pb, S, Sr, and Nd isotope-geochemical and ^{39}Ar – ^{40}Ar geochronological data. *Geochem. Int.* **58**, 1208–1227.
- Ширай Е.П., Филатов Е.И., Гусев Г.С., Гушин А.В., Зайков В.В., Масленников В.В., Межеловский Н.В., Перевозчиков Б.В. (1999). Металлогения рядов геодинамических обстановок островных дуг. Под ред. Н.В. Межеловский. М.: МПР РФ, ИМГРЭ, Геокарт, РосГео., 436 с.
- Щерба Г.Н. (1983). *Колчеданно-полиметаллические месторождения Рудного Алтая*. В кн.: *Колчеданные месторождения СССР*. М.: Наука. С. 87–148.
- Щерба Г.Н., Дьячков Б.А., Стучевский Н.И., Нахтигаль Г.П., Антоненко А.Н., Любецкий В.Н. (1998). *Большой Алтай (геология и металлогения)*. Кн. 1. *Геологическое строение*. Алматы: Гылым, 304 с.
- Яковлев Г.Ф., Авдонин В.В., Гончарова Т.Я. и др. (1984) *Палеовулканологический анализ колчеданосных провинций (на примере Рудного Алтая)*. М.: МГУ, 193 с.
- Юдовская Н.В. (1984) Основные закономерности в формировании колчеданно-полиметаллических руд месторождений Зырянского района. *Известия АН КазССР. Серия Геологическая*. (5), 37–45.
- Audétat A. (2019). The metal content of magmatic-hydrothermal fluids and its relationship to mineralization potential. *Economic Geology*. **114**(6), 1033–1056.
- Akinfiyev N.N., Vikentyev I.V. (2020). Physicochemical modeling of ore formation at the gold and volcanogenic massive sulfide deposits in the Northern Urals. *Geochem. Int.* **58**(13), 1437–1442.
- Chiaradia M., Konopelko D., Seltmann R., Cliff R.A. (2006). Lead isotope variations across terrane boundaries of the Tien Shan and Chinese Altay. *Mineralium Deposita*. **41**(5), 411–428.
- Chugaev A.V., Chernyshev I.V., Ratkin V.V., Gonevchuk V.G., Eliseeva O.A. (2020). Contribution of crustal and mantle sources to genesis of Sn, B and Pb–Zn deposits in South Sikhote-Alin subprovince (Russian Far East): Evidence from high-precision MC-ICP-MS lead isotope study. *Ore Geology Reviews*. **125**, 103683.
- Chugaev A.V., Vanin V.A., Chernyshev I.V., Shatagin K.N., Rassokhina I.V., Sadasyuk A.S. (2022). *Lead Isotope Systematics of the Orogenic Gold Deposits of the Baikal–Muya Belt (Northern Transbaikalia): Contribution of the Subcontinental Lithospheric Mantle in Their Genesis*. *Geochem. Int., Online First*.
- Cohen K.M., Finney S.C., Gibbard P.L., Fan J.-X. (2019) The ICS International Chronostratigraphic Chart. *Epi-sodes*. **36**, 199–204.
- Dobretsov N.L., Berzin N.A., Buslov M.M. (1995) Opening and tectonic evolution of the Paleo-Asian ocean. *Int. Geology Review*. **37**(4), 335–360.
- Franklin J.M., Gibson H.L., Jonasson I.R., Galley A.G. (2005) Volcanogenic massive sulfide deposits. *Economic Geology*. **100**, 523–560.
- Grebennikov A.V., Khanchuk A.I. (2021) Pacific-type transform and convergent margins: igneous rocks, geochemical contrasts and discriminant diagrams. *Int. geology review*. **63**(5). <https://doi.org/10.1080/00206814.2020.1848646>
- Kamenov G., Macfarlane A.W., Riciputi L. (2002). Sources of Pb in the San Cristobal, Pulacayo, and Potosi mining districts, Bolivia, and a reevaluation of regional ore Pb isotope provinces. *Econ. Geol.* **97**, 573–592.
- Kamenov G.D., Perfit M.R., Jonasson I.R., Mueller P.A. (2005). High-precision Pb isotope measurements reveal magma recharge as a mechanism for ore deposit formation: Examples from Lihir Island and Conical seamount, Papua New Guinea. *Chemical geology*. **219**(1–4), 131–148.
- Kramers J.D., Tolstikhin I.N. (1997). Two terrestrial lead isotope paradoxes, forward transport modelling, core formation and the history of the continental crust. *Chemical geology*. **139**(1–4), 75–110.
- Kuibida M.L., Murzin O.V., Kruk N.N., Safonova I.Y., Sun M., Komiya T., Wong J., Aoki S., Murzina N.M., Nikolaeva I., Semenova D.V., Khlestov M., Shelepaev R.A., Kotler P.D., Yakovlev V.A., Naryzhnova A.V. (2020) Whole-rock geochemistry and U–Pb ages of Devonian bi-

- modal-type rhyolites from the Rudny Altai, Russia: Petrogenesis and tectonic settings. *Gondwana Research*. **81**, 312-338.
- Lobanov K., Yakubchuk A., Creaser R. (2014) Besshi – type VMS deposits of the Rudny Altai. *Econ. Geology*. **109**, 1403-1430.
- Rehkämper M., Halliday A.M. (1998). Accuracy and long-term reproducibility of Pb isotopic measurements by MC-ICP-MS using an external method for correction of mass discrimination. *Int. J. Mass Spec.* **181**, 123-133.
- Simonov V.A., Gaskov I.V., Kovyazin S.V. (2010). Physico-chemical parameters from melt inclusions for the formation of the massive sulfide deposits in the Altai–Sayan Region, Central Asia. *Australian J. Earth Sciences*. **57**, 737-754.
- Shanks W.C.P., Koski R.A., Mosier D.L., Schulz K.J., Morgan L.A., Slack J.F., Ridley W.I., Dusel-Bacon C., Seal R.R., Piatak N. (2012) Volcanogenic massive sulfide occurrence model: Chapter C in Mineral deposit models for resource assessment. In USGS Scientific investigations Report by Eds W.C. Pat Shanks III and Roland Thurston. 345 p.
- Standish C.D., Dhuime B., Chapman R.J., Hawkesworth C.J., Pike A.W.G. (2014) The genesis of gold mineralisation hosted by orogenic belts: a lead isotope investigation of Irish gold deposits. *Chem. Geol.* **378–379**, 40-51.
- Stacey J.S., Kramers I.D. (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model,” *Earth Planet. Sci. Lett.* **26**(2), 207-221.
- Starostin V.I., Vikent'yev I.V., Sakiya D.R. (1989). Conditions of formation and transformation of massive sulfide deposits in the Kedrovka-Butachikha zone of the Rudnyy Altai. *International Geology Review*. **31**(3), 297-305.
- Taylor S.R., McLennnon S.M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford: Blackwell Sci. Publ. 312 p.
- Vikentyev I.V., Simonov V.A., Borisova A.Y., Karpukhina V.S., Naumov V.B. (2013). Volcanic-hosted massive sulfide deposits of the Urals, Russia: Evidence for a magmatic contribution of metals and fluid. In: *Mineral deposit research for a high-tech World*. Jonsson E., Ed. Uppsala, 1526-1529.
- Vikentyev I.V., Belogub E.V., Novoselov K.A., Moloshag V.P. (2017) Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. Ore geology. *Ore Geology Reviews*. **85**, 30-63.
- Zartman R.E., Doe B.R. (1981). Plumbotectonics – the model. *Tectonophysics*. **75**, 135-162.
- Zindler A., Hart S. (1986). Chemical geodynamics. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **14**, 493-571.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛОГОПИТОВОГО ПЕРИДОТИТА АРХЕЙСКОГО ВОЗРАСТА В ГНЕЙСОЭНДЕРБИТАХ БУГСКОЙ ГНЕЙСО-ГРАНУЛИТОВОЙ ОБЛАСТИ УКРАИНСКОГО ЩИТА

© 2023 г. С. Б. Лобач-Жученко^{a, *}, Ш. К. Балтыбаев^{a, b}, Ю. С. Егорова^a, А. В. Юрченко^a

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

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

*e-mail: sb@ipgg.ru

Поступила в редакцию 13.06.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 16.01.2023 г.

Рассмотрены минералогия, геохимия, особенности геологического положения и строения линзы флогопитового перидотита в гнейсоэндербитах архейского возраста в пределах Бугской гнейсо-гранулитовой области Украинского щита. Геохимические особенности изученных перидотитов и минералов свидетельствуют о сложной истории формирования линзы. К ранним событиям можно отнести кристаллизацию из расплава предположительно пикритового состава ассоциации оливин + + шпинель (Al-хромит) с образованием кумулата, и кристаллизацию клинопироксена. Есть признаки гибридации расплава материалом вмещающего гнейсоэндербита. Кристаллизация ортопироксена происходит позднее и часто с замещением им клинопироксена. Кристаллизация флогопита, скорее всего, связана с флюидной активностью и ростом потенциала калия во флюиде. В последующем наложенные пластические деформации и синхронный гранулитовый метаморфизм сильно повлияли на минеральный и химический состав перидотитов и ортопироксенитов. Последние изменения пород и минералов вызваны регрессивным метаморфизмом, а также локально-проявленным расщеплением пород.

Ключевые слова: перидотиты, мантия, Fe/Mg отношение, оливин, флогопит, архей, Украинский щит

DOI: 10.31857/S0016752523060067, **EDN:** FIJMWQ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение включений ультрамафитов в гнейсах древней континентальной коры является важным элементом реконструкции мантийного магматизма в раннем докембрии. Сравнительно хорошо изучены мантийный магматизм и образование коматиитовых серий в гранит-зеленокаменных структурах архея, в то время как роль мантийного материала (продуктов магматизма и реститов мантии) в строении и развитии гранулит-гнейсовых структур раннего докембрия исследована значительно меньше.

Изучение U-Pb и Lu-Hf систем детритовых цирконов показало, что в раннем докембрии было несколько этапов переработки континентальной коры, а также внедрения мантийного материала (Griffin et al., 2014). Древний мантийный материал обычно сильно переработан и чаще всего сохранился в виде небольших будин или иных включений в кислом материале коры. Однако изучение геологии и состава таких включений

позволяет не только констатировать присутствие мантийного вещества в составе коры, но также помогает подойти к расшифровке механизмов их попадания в кору, позволяет оценить последовательность деформаций и метаморфизма пород гранулит-гнейсовых областей.

Наше более раннее изучение мафит-ультрамафитовых включений в гнейсоэндербитах Бугской гнейсо-гранулитовой области выявило их многообразие: они различаются по составу, внутреннему строению, по соотношению с выделенными этапами деформаций, изотопному возрасту. Были выделены древнейшие (3.66 млрд лет) включения, отнесенные к метабазальтам (Балтыбаев и др., 2014; Лобач-Жученко и др., 2014); плутонические породы — серпентинизированные гарцбургиты, более древние, чем наиболее ранние выделенные деформации в регионе (D_{n+1}); ортопироксениты с возрастом 3.37 млрд лет (Лобач-Жученко и др., 2012) и сложные тела мафитов неуставленного возраста (Лобач-Жученко и др., 2017, 2022).

Объектом настоящего изучения стало включение флогопитового перидотита, которое представляет интерес благодаря нескольким минералогическим характеристикам, отличающим его от других включений. Во-первых, включение сложено тремя типами пород, взаимоотношения которых видны в обнажении. Во-вторых, оно характеризуется повышенным содержанием Ni при пониженной магнезиальности и необычно высоким Ni/Cr отношением. К тому же, породы включения содержат флогопит, который является индикатором присутствия воды и повышенного содержания калия в мантии. Большая часть отмеченных особенностей отражает сложные петрологические процессы, определившие современное строение и состав изучаемого включения перидотита. Учитывая сказанное, главной задачей данной работы была минералогическая характеристика указанного включения и анализ особенностей состава пород и минералов, сравнение с ультрамафитами различного геологического положения с целью разработки наиболее адекватной модели генезиса пород перидотитового включения.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Содержание главных элементов пород определено методом мокрой химии в аналитической лаборатории Геологического института Кольского научного центра РАН (г. Апатиты). Редкие элементы в породе измерены в лаборатории аналитического центра Карельского научного центра РАН (г. Петрозаводск); методика и точность измерений рассмотрены в работе (Светов и др., 2015).

Электронно-микроскопическое изучение минералов выполнено в ИГД РАН (г. Санкт-Петербург) на электронном микроскопе JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе 1.5 нА с ZAF-методом коррекции матричных эффектов. Использовались стандарты: Si, Mg, Fe — оливин, Al — керсутит, Ca — диопсид, Na — жадеит, K — ортоклаз, Mn — спессартин, Ti — TiO, Ni и Cr — металлы. Состав минералов части образцов измерен на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 с кристаллами TAP, LIF, PET при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе на цилиндре Фарадея 300 нА. Применялись стандарты M.A.C. Ltd: оливин (Si и Mg), оливин-гортонолит (Fe), ортоклаз (Al), диопсид (Ca), спессартин (Mn), TiO₂, чистые металлы Cr и Ni.

Содержание редких элементов в минералах определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (г. Ярославль) по методике (Batanova et al., 1998; Portnyagin et al., 2008). Каждый анализ представляет собой среднее по трем измерениям, размер аналитического кратера около 20 мкм. Содержание элементов рассчитано по интенсивностям

вторичных ионов, нормализованных к ³⁰Si⁺ (Jochum et al., 2000, 2007). Стандарт стекла NIST-610 (Rocholl et al., 1997) использовался для настроек на массы ионов. Погрешность измерений не превышала 10% для содержаний свыше 1 ppm и 20% для 0.1–1 ppm.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ ЛИНЗЫ ПЕРИДОТИТА, СОСТАВ И ВОЗРАСТ

Включение перидотита UR17/2 находится (рис. 1, 2) на северном борту карьера “Одесский” (48°13'56" N, 29°59'13" E) и представляет собой небольшую (~0.5–5.5 м) линзу внутри палеоархейских (3755 ± 6–3768 ± 6 млн лет, Бибикова и др., 2013) тоналитовых ортогнейсов, метаморфизованных ~3.6 млрд лет назад в условиях гранулитовой фации (Lobach-Zhuchenko et al., 2017) в составе Бугского гранулит-гнейсового комплекса юго-западной части Днестровско-Бугской провинции Украинского щита (рис. 1, врезка). Гнейсоэндрбиты содержат кроме мафитов и ультрамафитов включения метаморфических пород — кислых метаосадков (кварцитов) и кристаллосланцев. Преобладают в метаморфических толщах гранат-пироксеновые и двупироксеновые кристаллосланцы гранулитовой фации (Балтыбаев и др., 2014; Лобач-Жученко и др., 2018а).

Линза находится внутри субширотной зоны сдвиговых деформаций (Лобач-Жученко и др., 2018а). Ориентировка длинной оси линзы СЗ 327° с погружением под углом 77°, что соответствует линейности флогопита в краевой перидотитовой части линзы (СЗ 337° угол ~71°) и в кайме ортопироксенита (СЗ 321°, угол 68°). Линейность гнейсоэндрбитов у контакта и в породах линзы практически такие же (СЗ 325°, угол 76°).

Проявленные во включении и во вмещающих гнейсоэндрбитах структуры были образованы в сдвиговой зоне благодаря деформациям поздней стадии, зафиксированной временем перекристаллизации циркона в интервале 2785–2715 млн лет (Лобач-Жученко и др., 2018б).

Рассмотрение включения флогопитового перидотита как фрагмента дайки исходит из формы и ориентировки линзы, ее симметричном внутреннем строении и присутствии, как будет показано ниже, каймы ортопироксенита — продукта взаимодействия расплава с вмещающим гнейсоэндрбитом.

Центральная часть линзы сложена лерцолитом, а краевые части — гарцбургитом (рис. 2). На контакте с гнейсоэндрбитом в полосе шириной около 10 см развит флогопитовый ортопироксенит. В гнейсоэндрбитах в непосредственном контакте с ортопироксенитом в зоне шириной в 2–3 см наблюдается скопление лейкократового

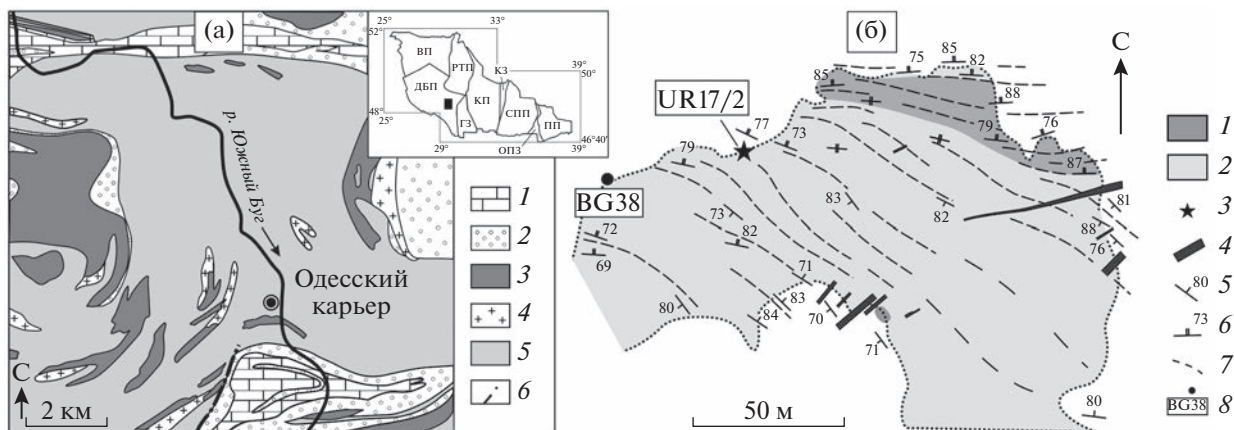


Рис. 1. (а) Геологическая карта раннедокембрийских образований района по материалам ПГО “Севукргеология” и Завальевского графитового комбината, с упрощениями. 1 – карбонатные породы; 2 – метакварциты; 3 – основные породы (мафические гранулиты, амфиболиты, габбро-амфиболиты); 4 – граниты, 5 – эндербиты, чарнокиты, мигматиты; 6 – разрывные нарушения. На врезке: схема строения Украинского щита. Провинции: ВП – Волынская, РТП – Россинско-Тихическая, ДБП – Днестровско-Бугская, СПП – Среднеприднепровская, ПП – Приазовская. КП – Курская и зоны: ГЗ – Голованевская, КЗ – Криворожская, ОПЗ – Орехово-Павлоградская, Границы провинций и зон даны по (Шербак и др., 2008). б) Схема геологического строения северной части карьера “Одесский”. Архей (1–3): 1 – кристаллосланцы (метавулканы), кварциты, гранатиты, гранат-пироксеновые и гранат-магнетитовые кварциты, 2 – гнейсоэндербиты, 3 – положение изученной линзы и номер, Протерозой: 4 – дайки трахибазальтов и метагаббро. Ориентировка гнейсовидности (5, 6): 5 – $S_n + 1$, 6 – $S_n + 2$; 7 – предполагаемая ориентировка простираения толщ; 8 – номера обнажений, упоминаемых в тексте.

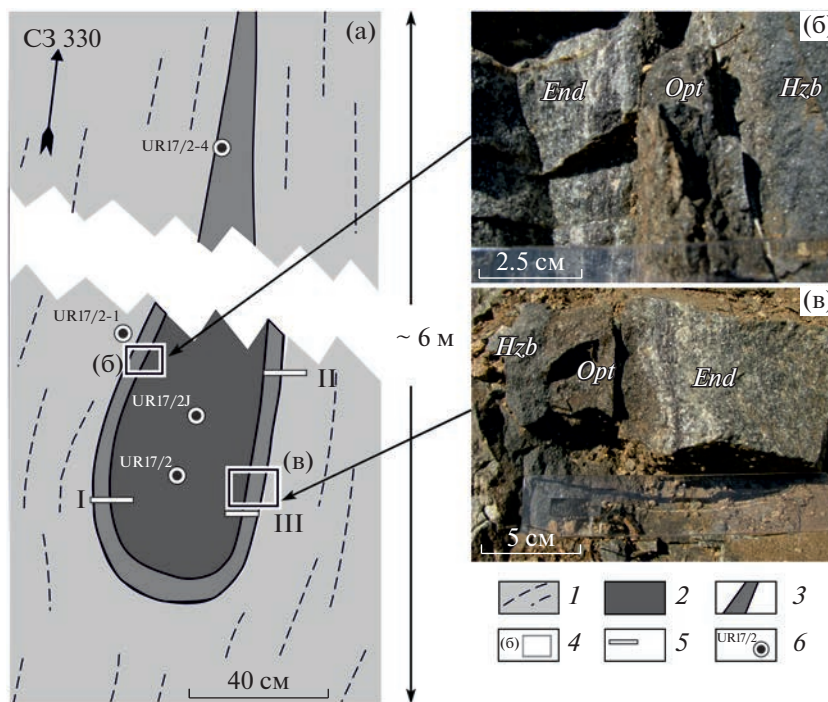


Рис. 2. Обнажение с перидотитовой линзой в гнейсоэндербитах (вертикальная стенка). “а” – строение линзы с указанием места отбора образцов и их номеров, “б” и “в” – фотографии контактов линзы с вмещающим гнейсоэндербитом. 1 – вмещающие гнейсоэндербиты, 2 – перидотитовая часть линзы, состоящая из лерцолита в центре с незрезким переходом в гарцбургит к краю, 3 – кайма из флогопитового и паргаситового (UR17/2-4) ортопироксенита, 4 – участки контактов пород на фотографиях “б” и “в”, 5 – участки отбора серии проб и их номера (I–III): I – (UR17/2-2, UR17/2-2a, UR17/2-2b, UR17/2-2v, UR17/2-3, UR17/2-3a, UR17/2-3b, UR17/2-3v), II – (UR17/2-A, UR17/2-Б, UR17/2-В, UR17/2-Г), III – (UR17/2-2I, UR17/2-2II, UR17/2-2III, UR17/2-2IV, UR17/2-2V), 6 – места отбора отдельных образцов и их номера. На фотографиях сокращенные названия пород: *Hzb* – гарцбургит, *Opt* – ортопироксенит, *End* – гнейсоэндербит.

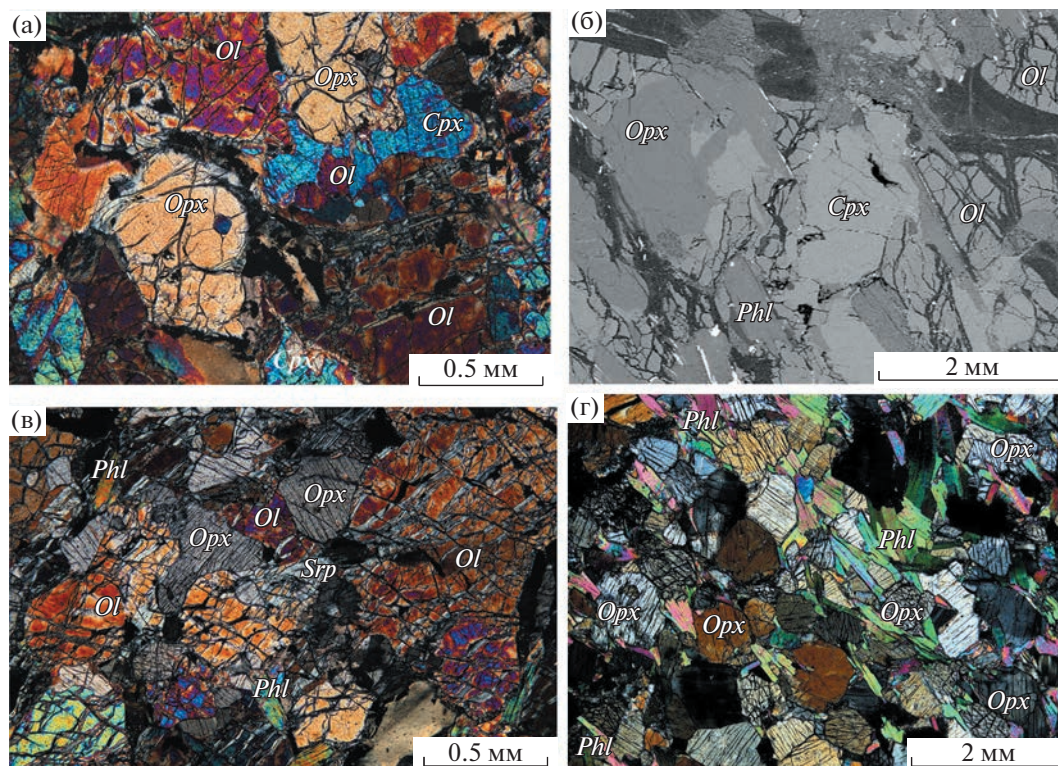


Рис. 3. Микрофотографии гартцбургита (а, б), ортопироксенита (в, г) из линзы UR17/2. Фотографии (а, в, г) сделаны в проходящем свете, (б) — в обратно-отраженных электронах (BSE).

материала с преобладанием кварца и альбит-олигоклаза (рис. 2в).

В верхней части линза выклинивается, эта ее часть целиком преобразована метаморфизмом и деформациями и сложена паргаситовым ортопироксенитом (рис. 2а).

СОСТАВ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Флогопит-шпинелевый гартцбургит представляет собой среднезернистую породу с аллотриоморфнозернистой структурой со слабой листоватостью (рис. 3а, 3б). Модальный состав UR17/2: *Ol* ~ 63 (здесь и далее — в об. %, если не указано иное, все сокращения минералов в (Приложение табл. Д3), *Opx* ~ 16, *Cpx* ~ 12, *Phl* ~ 9, *Mgt* (*Spl*) ~ 0.3. Вторичные минералы — серпентин, гематит, доломит. В акцессорных количествах — апатит, пентландит, халькопирит, ильменит.

Флогопит-шпинелевый гартцбургит содержит: *Ol* ~ 68, *Opx* ~ 19, *Cpx* ~ 3, *Phl* ~ 10, *Mgt* ~ 0.5, *Spl* ~ 2. От гартцбургита отличается меньшим количеством клинопироксена и внешне — сильным катаклизмом (рис. 3в), который в краевых частях линзы проявлен значительно сильнее, чем в ее центре. Из вторичных минералов отмечается серпентин в небольшом количестве.

Флогопит-шпинелевый гартцбургит и флогопит-шпинелевый гартцбургит при сходном с РМ со-

держании MgO характеризуются высоким содержанием FeO, пониженной величиной #mg и повышенным содержанием Co, Cu, Zn, (табл. 1). Высокое содержание Ni при низком содержании Cr обеспечило высокое Ni/Cr отношение, достигающее 4.

Гартцбургит отличается от гартцбургита существенно более высокими содержаниями CaO, Sr, Y, отношением Sm/Nd, более низкими концентрациями Ti, K, Rb. Небольшая разница между гартцбургитом и гартцбургитом наблюдается по REE: центр линзы (гартцбургит) имеет более высокие концентрации REE в сравнении с гартцбургитом (табл. 1, 2). Хотя содержания в последнем возрастают к контакту с ортопироксенитом (рис. 4). Понижение REE в гартцбургите происходит за счет меньшего содержания *Cpx*, а последующее возрастание — из-за ассимиляции энтербита (табл. 2). Обе породы, как и пироксены, характеризуются отрицательной аномалией европия.

Флогопитовый ортопироксенит — среднезернистая порода с гранолепидобластовой структурой (рис. 3г). Содержит (мас. %): *Opx* ~ 76, *Cpx* ~ 0.1, *Phl* ~ 13, *Amph* ~ 7, *Mgt* ~ 2; акцессорные минералы (*Ap* + *Carb*) ~ 2 и единичные зерна пентландита, халькопирита, миллерита, пирита. В клинопироксене сохранились реликты оливина. Во флогопите и ортопироксене встречаются округлые до 2–3 мкм зерна циркона. В сравнении с гартцбур-

Таблица 1. Химический состав пород, слагающих перидотитовую линзу

Компонент	<i>Phl</i> лерцолит		<i>Phl</i> гарцбургит			<i>Phl</i> ортопироксенит		
	UR17/2J	UR17/2	UR17/2-2I	UR17/2-2II	UR17/2-2III	UR 17/2-3	UR17/2-2IV	UR17/2-2V
SiO ₂	41.6	41.5	40.8	41.4	41.0	51.2	52.0	50.3
TiO ₂	0.19	0.18	0.35	0.23	0.21	0.18	0.25	0.30
Al ₂ O ₃	1.89	1.62	1.90	1.66	1.30	3.10	2.39	3.48
FeO _{tot}	11.1	10.4	11.4	11.1	11.3	12.5	9.66	11.0
MnO	0.17	0.18	0.19	0.18	0.18	0.29	0.23	0.27
MgO	37.5	35.6	39.1	38.9	37.9	28.0	31.4	27.8
CaO	2.14	2.65	0.04	0.69	1.09	1.77	0.31	2.17
Na ₂ O	0.06	0.10	0.10	0.09	0.09	1.00	0.13	0.18
K ₂ O	0.92	1.00	1.26	1.15	0.94	1.22	1.25	1.85
P ₂ O ₅	0.04	0.02	—	0.04	0.02	0.05	0.04	0.02
H ₂ O	0.14	0.48	0.33	0.31	0.43	—	0.24	0.27
CO ₂	1.05	0.87	1.05	0.73	0.76	—	0.76	0.64
F	0.19	0.17	—	—	—	—	—	—
Cl	0.04	0.05	—	—	—	—	—	—
S	—	—	0.10	0.08	0.05	—	0.05	0.07
ппп	2.18	3.80	3.27	2.99	3.84	—	0.82	1.52
Сумма	99.7	99.0	100.2	99.9	99.4	99.3	99.8	100.0
Mg#	86	86	86	86	86	80	85	82
Li	3.40	—	3.67	3.18	2.44	—	7.24	9.39
Rb	73.0	50.0	91.8	66.9	61.7	50.9	67.1	61.0
Sr	21.0	4.03	2.50	2.43	2.78	3.53	4.04	4.28
Ba	568	381	674	550	524	382	475	460
Y	4.22	—	1.30	2.08	3.00	7.80	3.74	8.38
Zr	34.2	31.0	26.0	16.9	12.9	—	21.3	21.7
Hf	1.01	0.75	0.50	0.34	0.26	0.78	0.54	0.51
Nb	2.69	2.60	2.72	2.40	1.92	2.69	3.10	3.95
Ta	0.26	0.17	0.13	0.15	<0.1	0.15	0.19	0.25
Th	0.85	—	0.26	0.24	0.22	0.55	0.42	0.25
U	1.45	—	<0.1	<0.1	<0.1	0.10	<0.1	<0.1
La	2.29	2.45	1.30	1.50	1.68	2.82	1.49	3.00
Ce	6.37	6.20	2.67	3.52	4.38	7.15	3.46	8.50
Pr	0.65	0.89	0.30	0.45	0.62	0.98	0.41	1.28
Nd	3.26	4.55	1.15	1.92	2.74	4.02	1.71	5.68
Sm	0.92	0.97	0.22	0.49	0.75	1.39	0.39	1.60
Eu	0.13	0.18	0.05	0.06	0.08	0.17	0.05	0.19
Gd	1.02	1.23	0.19	0.46	0.67	—	0.42	1.63
Tb	0.19	0.22	0.03	0.07	0.12	0.23	0.08	0.28
Dy	0.79	1.25	0.18	0.40	0.60	1.45	0.56	1.69
Ho	0.16	0.31	0.04	0.07	0.11	0.32	0.14	0.34
Er	0.41	0.83	0.13	0.19	0.28	0.86	0.44	0.87
Tm	0.08	0.12	0.02	0.03	0.04	0.12	0.07	0.13
Yb	0.34	0.73	0.15	0.18	0.24	0.84	0.52	0.84
Lu	0.07	0.13	0.02	0.03	0.04	0.15	0.08	0.12
Sc	7.79	—	5.53	5.57	6.51	—	8.89	9.82
V	47.3	49.0	45.5	39.6	36.0	47.7	47.7	61.9
Cr	729	588	661	775	950	347	861	600
Co	185	142	174	161	184	78.3	90.2	80.0
Ni	3169	2350	3680	3360	4170	—	1740	1000
Cu	58	—	36.9	37.9	21.2	—	32.6	26.3
Zn	130	—	150	132	149	—	136	152
Pb	3.29	3.00	<1	<1	<1	—	<1	<1
Ga	5.26	7.83	3.72	2.96	2.86	—	5.78	7.11

Примечания. Места отбора образцов показаны на рис. 2 и 4. Содержания петрогенных оксидов элементов даны в мас. %, редких элементов — в ppm; “<” — нижний предел чувствительности метода.

Таблица 2. Химический состав пород на контакте линзы с гнейсоэндербитами

Компонент	Зона контакта				Вмещающие	
	<i>Phl</i> ортопироксенит		гнейсоэндербит			
	UR 17/2-A	UR 17/2-Б	UR 17/2-В	UR 17/2-Г	UR17/2-1	06-BG38
SiO ₂	52.6	48.2	56.3	59.1	61.55	62.75
TiO ₂	—	—	—	—	0.65	0.88
Al ₂ O ₃	3.92	8.75	14.6	15.1	15.33	16.3
FeO _{tot}	13.2	11.6	10.1	7.39	6.35	6.43
MnO	—	—	—	—	0.08	0.08
MgO	25.5	19.7	4.77	4.02	3.71	2.12
CaO	0.71	2.83	8.08	6.38	6.91	5.15
Na ₂ O	0.09	0.59	3.43	3.44	3.51	4.49
K ₂ O	1.27	3.46	0.61	0.61	0.66	0.63
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0.09	0.26
Сумма	97.3	95.1	97.9	96.0	98.8	
Mg#	77.5	75.3	45.8	49.3	51.0	38.40
Li	6.68	13.5	12.0	17.0	—	
Rb	68.7	158	3.44	11.1	3.2	0.6
Sr	3.07	54.4	228	272	26	505
Ba	458	1299	279	420	—	562
Y	6.19	9.55	23.0	16.5	19.5	12.4
Zr	13.5	145.0	25.4	55.0	119	157
Hf	0.39	3.37	0.98	1.51	3.28	3
Nb	4.42	11.5	5.83	5.88	4.38	7.2
Ta	0.29	0.51	0.33	0.25	0.14	0.4
Th	0.54	0.73	0.38	0.51	0.39	0.2
U	0.10	0.48	0.09	0.18	0.18	0.1
La	2.53	5.78	15.1	14.5	21.0	23.2
Ce	5.99	12.7	34.4	28.6	38.3	46.5
Pr	0.74	1.65	4.47	3.46	4.63	5.4
Nd	3.12	7.07	18.3	14.1	17.4	20.7
Sm	0.74	1.90	4.54	3.43	3.79	3.5
Eu	0.11	0.40	1.03	1.08	1.26	1.3
Gd	0.93	2.11	4.82	3.65	3.93	3
Tb	0.16	0.33	0.77	0.58	0.66	0.4
Dy	1.07	1.96	4.64	3.35	3.84	2.5
Ho	0.24	0.39	0.93	0.68	0.78	0.4
Er	0.74	1.07	2.62	1.89	2.1	1.3
Tm	0.12	0.15	0.36	0.26	0.3	0.1
Yb	0.74	0.94	2.29	1.60	2.34	1
Lu	0.11	0.14	0.32	0.24	0.31	1.2
Sc	11.9	14.7	28.8	21.5	—	10
V	44.8	111	183	143	149	121
Cr	558	297	150	105	93	21
Co	105	82.7	34.2	28.5	26	20
Ni	2001	850	114	214	125	28
Cu	63.6	21.0	53.6	63.5	35.7	49
Zn	188	171	104	77.1	72.6	19
Pb	0.54	2.19	6.25	6.89	3.41	1
Ga	6.0	15.7	16.4	17.6	16.2	19.8

Примечания. Места отбора образцов показаны на рис. 2 и 4. Образец 06-BG38 взят в 45 м от линзы UR17/2; анализ из (Shumlyansky et al., 2021). Содержание петрогенных оксидов элементов даны в мас. %, редких элементов — в ppm.

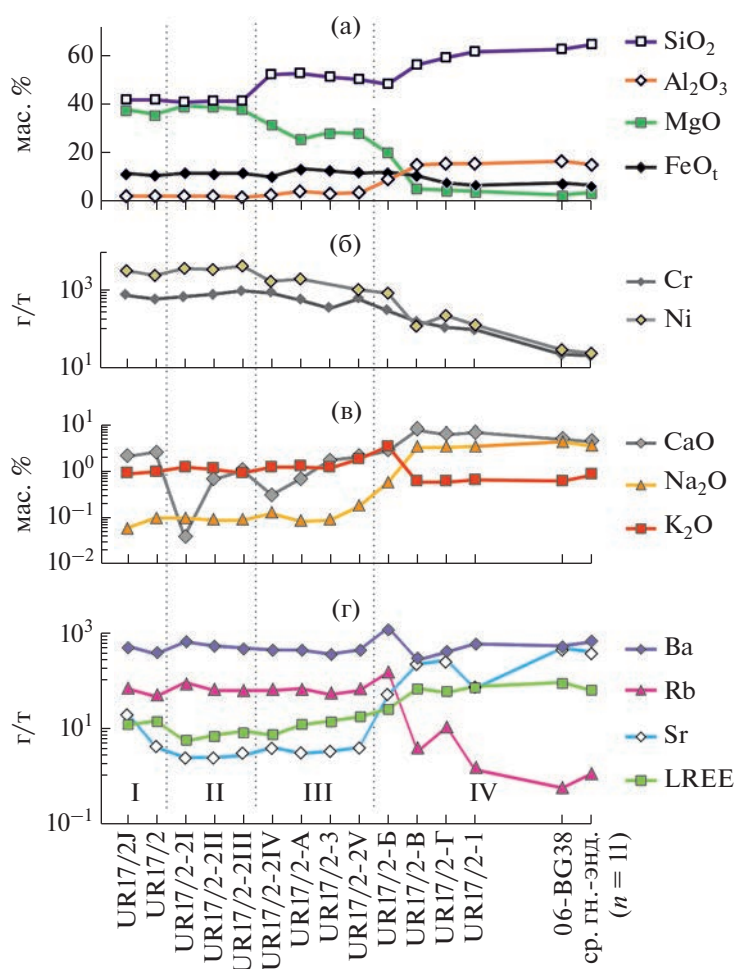


Рис. 4. Обобщенный профиль, демонстрирующий изменение содержания главных и редких элементов от лерцолита (в центре линзы) через зону эндо- и экзоконтакта к вмещающим гнейсоэнтербитам: I – лерцолит, II – гарцбургит, III – ортопироксенит, IV – гнейсоэнтербит. В правой части графика для сравнения приведен средний ($n = 11$) состав гнейсоэнтербитов на удалении от контакта. В нижней части графика показаны номера проанализированных образцов (табл. 1, 2): лерцолит (UR17/2J, UR17/2), гарцбургит (UR17/2-2-I, UR17/2-2-II, UR17/2-2-III), ортопироксенит (UR17/2-2-IV, UR17/2-A, UR17/2-3, UR17/2-2-V), гнейсоэнтербит (UR17/2-B, UR17/2-Б, UR17/2-Г, UR17/2-1).

гитом флогопитовый ортопироксенит содержит больше SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , CaO , Na_2O , P_2O_5 , Y, Hf, Nb, REE, V, Ga, меньше MgO , Cr, Co, Ni (табл. 1; рис. 4, ба); в нем выше отношение $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Химический и минералогический состав ортопироксенита меняется по мере приближения к контакту с гнейсоэнтербитом (рис. 4), в том числе последовательно растет содержание всех REE и Eu-отрицательная аномалия (рис. 6а). Общей особенностью химического состава пород линзы является высокое содержание K и Rb, которое на порядок выше, чем в энтербите (рис. 4, табл. 1).

Верхняя часть линзы (рис. 2а) сложена среднезернистым паргасит-плагиоклазовым ортопироксенитом с нематобластовой структурой. По петрографическим наблюдениям содержание $\text{Prg} + \text{Opx} \gg \text{Pl}$. Содержание биотита до об. 5%. На контакте с гнейсоэнтербитом присутствуют авгит

и калиевый полевой шпат. Акцессорные минералы – апатит, кальцит.

В изученных породах доминируют железо-магнезиальные алюмосиликатные минералы и лишь в небольшом количестве встречаются рудные.

Оливин лерцолита и гарцбургита имеет близкие составы ($\text{Fa}_{14}\text{Fo}_{86}$), образуют зерна размером 1–2 мм и содержит включения шпинели (Al-хромита). Состав оливина (Приложение, табл. Д1) при катаклазе не меняется, трещины заполнены серпентином и магнетитом. Отличительной особенностью оливина перидотитов являются высокое содержание NiO (0.42–0.49 мас. %), которое не коррелируется с его магнезиальностью (рис. 5). Оливин, в целом, имеет низкие концентрации REE, плоское распределение, с небольшим увеличением HREE (рис. 6б). Небольшое увеличе-

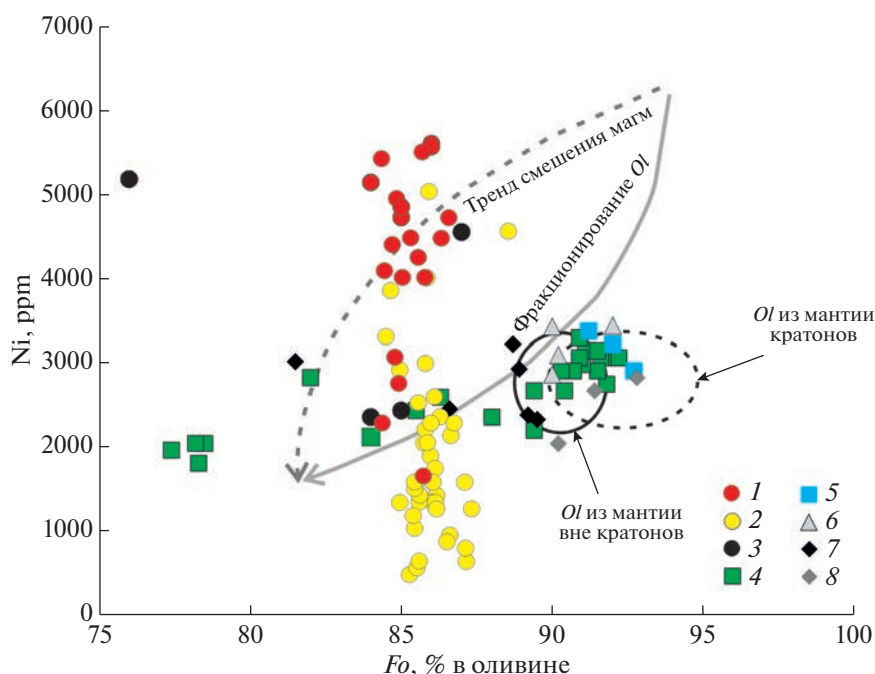


Рис. 5. График соотношения содержания Ni и магниальности (содержания форстерита) оливина. 1 — оливин лерцолита линзы, 2 — оливин гарцбургита линзы, 3 — оливин их включений перидотитов Бугского комплекса (средние значения; Лобач-Жученко и др., 2018а), 4 — оливин из мантийных ксенолитов из кимберлитов в кратонах (Beard et al., 2007; Сазонова и др., 2015), 5 — оливин ксенолитов мантии в щелочных базальтах (Witt-Eickchen, O’Neil 2005; Rudnick et al., 1999), 6 — оливин коматиитов Южной Африки и Горгоны (Sobolev et al., 2007), 7 — оливин пикритов Гавайских островов и Норильского комплекса (Sobolev et al., 2007), 8 — оливин кимберлитов (Сазонова и др., 2015). Поля кратонных и внекратонных оливинов даны по (Downes et al., 2004), линии эволюции оливина при смешении и фракционировании — по (Prelevic et al., 2013).

ние LREE имеется в лишь одном из четырех зерен (Приложение, табл. Д2).

Шпинель по составу отвечает Cr и Al-шпинелидам (рис. 7а, Приложение, табл. Д1). Магматическая шпинель (*Spl 1*) сохраняется в виде мелких включений в оливине лерцолита и отвечает глиноземистым алюмохромитам. Также к ранним шпинелям предположительно относятся алюмохромиты ксеноморфных зерен из межзернового пространства, некоторые из них секутся трещинами, заполненными флогопитом или доломитом (рис. 8). Реликты *Spl 1* иногда имеют резорбированные края и/или Cr-Mgt-Mgt каймы. *Spl 1* характеризуется повышенной железистостью $\#fe = (Fe^{+2}/(Mg + Fe^{+2})) = 68-83$, благодаря которой на диаграмме $\#mg$ ($Mg/(Mg + Fe + 2)$) — $\#Cr$ ($Cr/(Cr + Al)$) ее составы отклоняются от области мантийных (рис. 7б), а также повышенным количеством TiO_2 , низким содержанием MnO , Fe^{+3} (Приложение, табл. Д1). Большая часть шпинели образует сложные ксеноморфные зерна (*Spl 2*), расположенные между породообразующими минералами или в трещинах минералов (рис. 8). Их состав варьирует от Mg-Al-шпинели (плеонаста) — пикотитов до Cr-Mgt-Mgt (рис. 7а). Такой состав отражает распад первичной шпинели на Mg-Al-Zn и Cr-Fe-Ti фазы во время поздне-, постмагмати-

ческих процессов; часто эти шпинели образуют сростки с сульфидами, доломитом, ильменитом, гематитом, апатитом, флогопитом. Обогащенные глиноземом шпинели встречаются вблизи контакта с ортопироксеновой каймой, что может свидетельствовать о влиянии контаминации. Шпинель лерцолита отличается от шпинели гарцбургита меньшим содержанием Ni, что определяется меньшим содержанием Ni в породе.

Ортопироксен характеризуется повышенной железистостью (Приложение, табл. Д1), типичной для ортопироксенов основных и ультраосновных пород Украинского щита. Характерно низкое ($<1\%$) содержание Al_2O_3 и Cr_2O_3 . Отличия ортопироксенов лерцолита и гарцбургита проявлены в несколько большем содержании в гарцбургите NiO и Cr_2O_3 . Магнезиальность ортопироксена снижается от лерцолита и гарцбургита (0.86–0.87) к ортопироксениту (0.79).

В паргаситовом ортопироксените присутствует гиперстен, $\#mg$ которого уменьшается от 0.62 до 0.56 на контакте с эндербитом. По соотношению $(FeO + MgO)/Al_2O_3$ (Лобач-Жученко и др., 2018а), а также диаграмме с учетом состава Са-пироксена (Rietmeijer, 1983), ортопироксен лерцолита, гарцбургита и ортопироксенита соответствуют магматическому типу, в то время как гиперстен

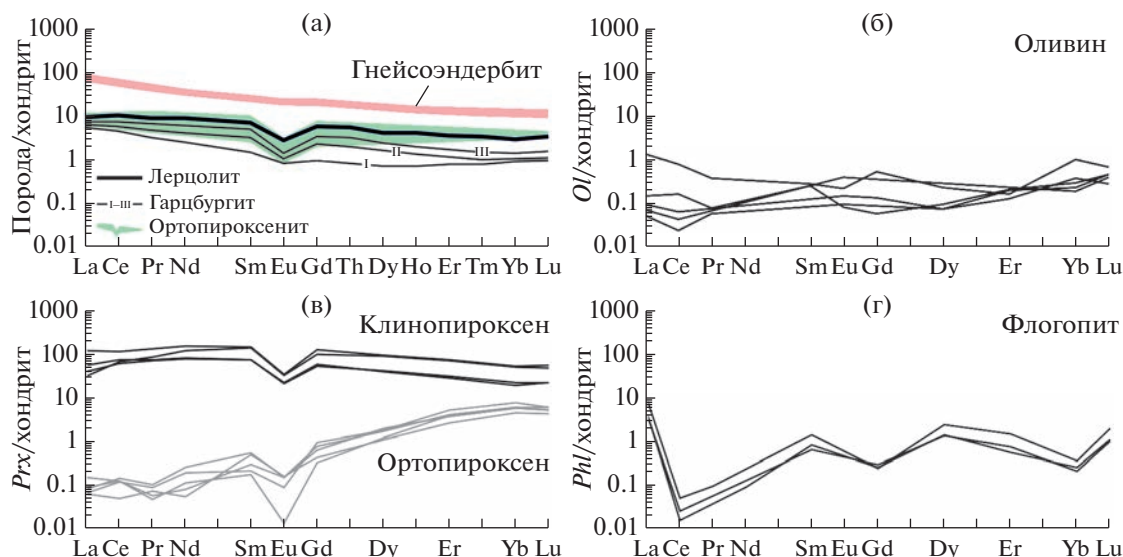


Рис. 6. Распределение редкоземельных элементов в породах и минералах изученной линзы. а – породы, б – оливин, в – клинопироксен и ортопироксен; г – флогопит. Нормировано на хондрит C1 (Sun, McDonough, 1989).

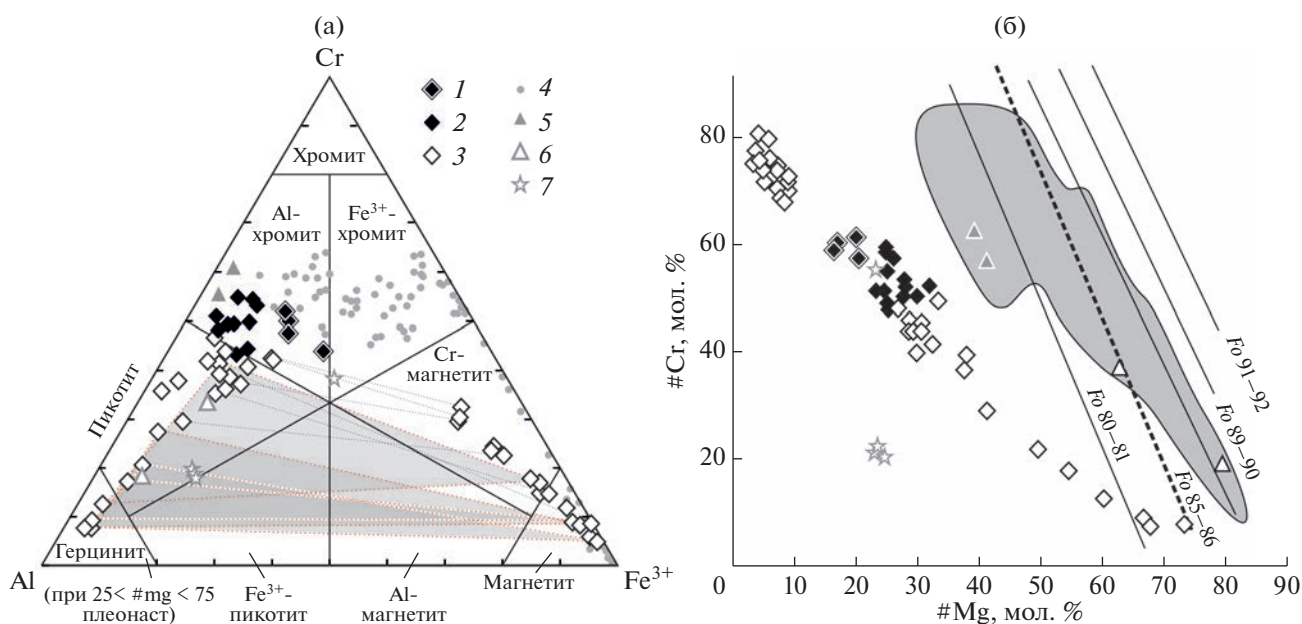


Рис. 7. Составы шпинели гарцбургита на диаграммах: а – Al–Cr–Fe³⁺, б – #Cr–#mg. 1–3 – шпинели гарцбургита изученной линзы UR17/2: 1 – *Spl 1* в оливине; 2 – *Spl 1* из межзернового пространства; 3 – *Spl 2* в разной степени преобразованные зерна; 4–7 – шпинель ультрамафитов Прибайкалья: 4 – из интрузий Западного Прибайкалья (Mekhonoshin et al., 2020), 5–7 – из Йоко-Довыренского массива (Пушкарев и др., 2004): 5 – из неконтаминированных дунитов, 6 – из контаминированных дунитов, 7 – хромитов. Пунктирные линии на “а” соединяют составы фаз зерен сложного строения. Серое поле на “б” – шпинели мантийных перидотитов и линии изоплет (Kamenetsky et al., 2001). #Cr = Cr/Cr + Al.

из паргаситового ортопироксенита находится в поле метаморфических ортопироксенов. Содержание REE в ортопироксене (и, соответственно, в ортопироксените) низкое, характерно относительно плоское распределение L- и MREE с небольшим увеличением HREE, $(La/Yb)_n = 0.016$ и четкая отрицательная аномалия Eu (рис. 6а). Последнее может

быть связано с различной подвижностью Eu²⁺ и Eu³⁺ в системе при (пере)кристаллизации пироксенов в результате изменения фугитивности кислорода (Fabbri et al., 2021).

Клинопироксен представлен диопсидом (Приложение, табл. Д1) со средним значением #mg = 92 в лерцолите и гарцбургите; магнезиальность в ор-

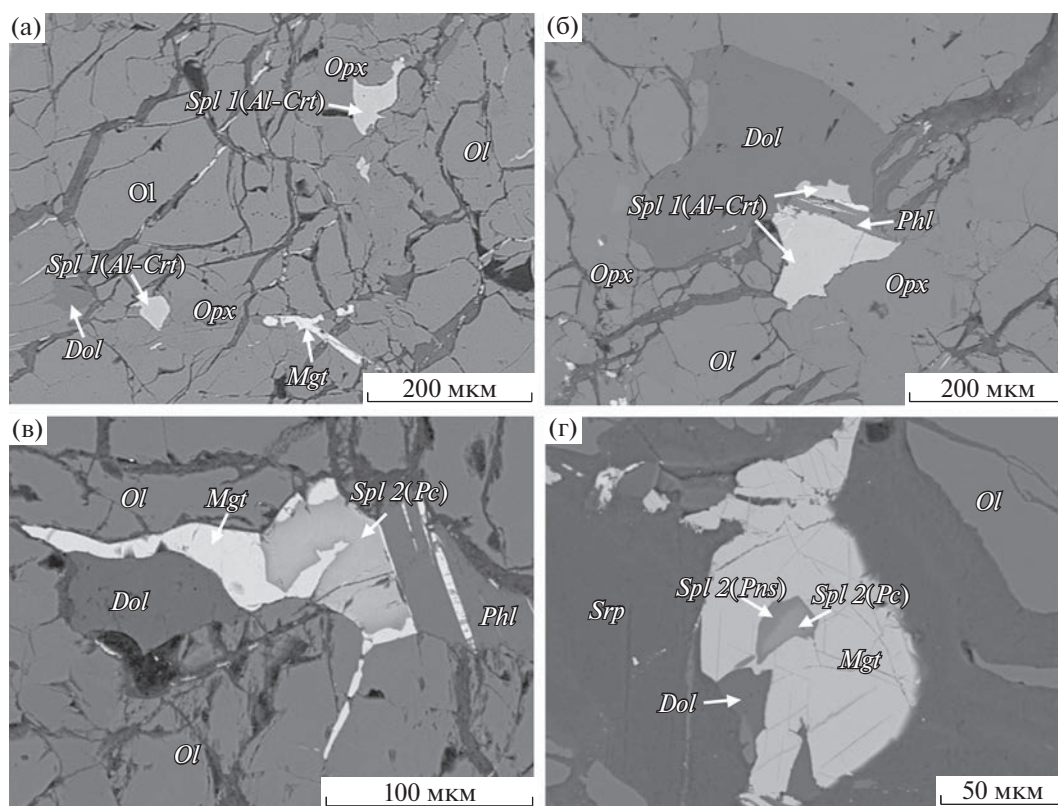


Рис. 8. Фотографии пластин изученных пород на растровом электронном микроскопе. Показаны шпинели из флогопитового лерцолита – (а, б), гарцбургита – (в) и ортопироксенита – (г).

топироксените варьирует (87.6–89.7), что ниже, чем в перидотитах. Содержание Al_2O_3 и Cr_2O_3 в лерцолите и гарцбургите низкие – 1.02–0.67% и 0.22–0.08%, соответственно. В клинопироксене из ортопироксенита содержание Al_2O_3 выше: 2.4–1.03%, а Cr_2O_3 сходно с таковым из лерцолита и гарцбургита. В клинопироксене ортопироксенита несколько увеличивается содержание Na, уменьшается Ca, Cr (Приложение, табл. Д2). Для *Spx* перидотитов характерно относительно плоское распределение REE с небольшим уменьшением HREE и отрицательной аномалией Eu (рис. 6в), как и в ортопироксене.

Слюда лерцолита, гарцбургита и ортопироксенита по соотношению Al, Fe и Mg представлена флогопитом (Приложение, табл. Д1), который образует пластинки, иногда крупные (до 400 мкм), развивается за счет пироксенов и оливина. При замещении флогопитом оливина в слюде сохраняются тонкие прожилки продуктов изменения оливина – серпентин и магнетит. Иногда сохраняется только магнетит.

Состав флогопита в разных частях линзы и различной ориентировки идентичен (Приложение, табл. Д1). Небольшие изменения наблюдаются при переходе от перидотитов к ортопироксениту: увеличивается содержание Na_2O , уменьшается содержание Cr, #mg (от 92 до 88), что соответствует

уменьшению магнезиальности и содержания Cr_2O_3 в замещаемых флогопитом пироксенах. В целом, флогопиты ортопироксенитов имеют более варьирующие содержания многих элементов, чем перидотиты (Приложение, табл. Д1, Д2).

В паргаситовом ортопироксените и в эндербитовом слюда представлена биотитом с 3.5 мас. % TiO_2 .

Амфибол присутствует в ортопироксените, развивается по пироксенам и представлен магнезиальной роговой обманкой – эденитом. В паргаситовом ортопироксените амфибол образует самостоятельные крупные зерна, состав которых меняется от Mg-паргасита в центре зерна до чермакита на краю (Приложение, табл. Д1).

Карбонат перидотитов представлен доломитом, реже железистым карбонатом; в паргаситовом ортопироксените – кальцитом.

Серпентин (антигорит) замещает оливин; совместно с магнетитом заполняет тонкие трещины в катаклазированных зернах.

Сульфиды. Среди сульфидов преобладает пентландит. Встречаются редкие сростки *Pn* и *Ssp* (Лобач-Жученко и др., 2021б). Состав *Pn* перидотита с отношением $\text{Fe}_{31-34} : \text{Ni}_{33-34}$ по сравнению с *Pn* ортопироксенита с отношением $\text{Fe}_{24-30} : \text{Ni}_{36-41}$ является более высокотемпературным (Kitakaze et al., 2011). В ортопироксените пентландит заме-

щается миллеритом, а в зоне контакта с эндербитом они оба деформированы и ориентированы, как и флогопит, параллельно контакту (Лобач-Жученко и др., 2021б). В ортопироксените присутствуют единичные зерна пирита. Сульфиды замещаются окислами железа и магнетитом.

Магнетит перидотитов представлен двумя генетическими типами: Cr-магнетитом, содержащим до 5–6 мас. % Cr, Al, Ti, и магнетитом, заполняющим трещины в серпентине и не содержащим примесей других элементов. В паргаситовом ортопироксените встречается магнетит с небольшой примесью хрома.

Апатит присутствует в небольшом количестве в перидотите и ортопироксените, представлен фтор-апатитом (Cl – 0.25–0.62, F – 1.62–2.94 мас. %).

Циркон в виде мелких зерен встречается в ортопироксене и флогопите, а крупные зерна сами содержат включения клинопироксена, ортопироксена, плагиоклаза, флогопита, апатита. Большая часть включений минералов сильно изменена, как и содержащий их циркон. Неизмененные ортопироксен и флогопит идентичны по составу минералам ортопироксенитов. В одном из зерен циркона по данным рамановской спектроскопии диагностировано включение оливина (Лобач-Жученко и др., 2018б).

РАСЧЕТ *PT*-ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПОРОД

Для определения условий образования пород и последующего их преобразования мы использовали *PT*-оценки равновесий по множеству минеральных реакций, а также различные моно- и биминеральные геотермобарометры (табл. 3). Оценивалась также температура кристаллизации некоторых минералов в системе “расплав-минерал”, принимая за состав гипотетического расплава отдельные составы изученных пород.

Необходимо отметить, что неудовлетворительная сходимость линий реакций минералов, полученная методом оценки мультиравновесий TWEEQU (Berman, 1991), показала отсутствие или нарушение химического равновесия между некоторыми главными минералами в перидотитах и ортопироксенитах. На нарушение равновесия указывал также достаточно пестрый состав некоторых минералов в пределах отдельных полированных пластин. Вместе с этим, по оценкам ряда минеральных термобарометров определенная закономерность в *PT*-параметрах выявляется (табл. 3) при использовании непосредственно контактирующих или близко расположенных друг к другу минералов, не имеющих структурных и морфологических признаков неравновесных взаимоотношений. Эти оценки нами взяты как более адекватно отражающие *PT*-параметры формирования и преобразования пород линзы.

Наиболее высокие температуры (~1000–1200°C, табл. 3), превышающие температуру метаморфизма окружающих пород (до 900°C, Балтыбаев и др., 2014; Lobach-Zhuchenko et al., 2017), получены по равновесиям оливина и шпинели (Wan et al., 2008), а также оливина и клинопироксена (Loucks, 1996). Эти температуры мы рассматриваем как минимальные субсолидусные, установившиеся после магматической кристаллизации этих минералов. Термометрия с привлечением оливина и шпинели показала (табл. 3) широкий диапазон значений, что связано с существованием шинелей нескольких генераций, как отмечалось выше. По шинелям (Al-хромиты) получены самые высокие значения температур – до 1272°C, но большинство других составов шинелей в паре с оливином, показали значения температур значительно ниже (табл. 3). Низкие значения температур, полученные по этим и другим минеральным парам и разным геотермометрам (табл. 3) рассматриваются как следствие нарушения химического равновесия и/или несоответствия составов минералов условиям калибровки геотермометров.

Ортопироксен-клинопироксеновые, оливин-ортопироксеновые термометры, а также мономинеральные ортопироксеновые и клинопироксеновые термометры для различных, предположительно равновесных составов минералов, выявили температуры: ~750–900°C, а также ~900–1050°C (табл. 3). Если температуры ~750–900°C скорее связаны с этапом метаморфического переуравновешивания составов первично магматических минералов, в том числе метаморфизма магматического циркона (средняя температура 780°C, Лобач-Жученко и др., 2018б), то более высокие температуры могут рассматриваться как субсолидусные, установившиеся после магматической кристаллизации этих минералов. Во всяком случае, эти температуры (~900–1050°C) несколько превышают температуры метаморфизма окружающих пород (Балтыбаев и др., 2014; Lobach-Zhuchenko et al., 2017).

Значительное число оценок температур по биминеральным равновесиям выявило широкий низкотемпературный диапазон значений, соответствующий, вероятно, стадиям регрессивного преобразования пород. Однако интерпретировать каждый полученный температурный интервал представляется сложным в виду отсутствия объективных критериев достижения равновесия для использованных составов минералов.

Таким образом, по данным минеральной термометрии ассоциация *Ol + Spl*, вероятно, кристаллизировались при температуре выше 1000°C, но последующие метаморфические преобразования сильно нарушили химическое равновесие между этими минералами. Набор имеющихся минеральных парогенезисов (Lobach-Zhuchenko et al., 2017), отсутствие, в частности, граната, не дает возможности удовлетворительно оценить давление при

Таблица 3. Оценка *PT*-параметров минералообразования по моно- и биминеральным равновесиям в породах изученной линзы

Параметр	T, °C												P, кбар	
Минеральные пары/ минералы	Ol-Spl			Ol	Ol-Cpx	Ol-Opх-Spl	Cpx-Opх			Cpx	Opх	Opх-Bt	Amph-Pl	Amph
	WCC08	BBG91	TKH98	B17	Loucks	Ol-Spl(Opх) ONW87	CpxOpх(Ol) KB90-T	CpxOpх P08	CpxOpх P08a	Cpx(OpхSpl) M80a	Opх(CpxSpl) M80a	S90	HI-B194	Molina
Лерцолит UR17/2	1016–1107 (Pst);	619–677 (Pst);	777–831 (Pst);	1015–1100 (P = 8);	1004–1108	–	–	–	–	867–947; 1065	–	–	–	–
	1046–1193 (Pst);	544–604 (Pst);	645–733 (Pst);	1035–1122 (P = 12)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1082–1249 (Al-Crt);	550–617 (Al-Crt);	639–734 (Al-Crt);	–	–	545–605 (Al-Crt);	–	–	–	–	798–914; 807–854	784–813; 623–718	–	–
	1160–1272 (Fe-Crt)	577–633 (Mgt)	594–662 (Mgt)	–	–	501–586 (Mgt)	–	–	–	–	–	–	–	–
Гарибургит UR17/2-2	–	565–629 (Al-Crt);	654–729 (Al-Crt);	–	–	527–566 (Pct);	–	–	–	–	857–911; 622	703–783; 568–724	–	–
	–	546–630 (Mgt)	635–638 (Mgt)	–	–	527–574 (Al-Crt);	–	–	–	–	–	–	–	–
Гарибургит UR17/2-2I	–	552–595 (Pct);	643–695 (Pct);	–	–	534–590 (Mgt)	–	–	–	–	–	–	–	–
	–	545–594 (Al-Crt);	632–698 (Al-Crt);	–	–	835–894 (Pst);	–	–	–	–	–	–	–	–
	–	589–661 (Mgt)	583–619 (Mgt)	–	–	632–660 (Pst);	–	–	–	–	–	–	–	–
	–	866–971 (Pst);	984–1064 (Pst);	–	1030–1053	517–564 (Pct);	504–522	787–843	882–968	882	767–948	719–782; 669–754	–	–
Гарибургит UR17/2-2II	–	677–744 (Pst);	835–894 (Pst);	–	–	595–608 (Al-Crt);	–	–	–	–	–	–	–	–
	–	516–612 (Pct);	633–752 (Pst);	–	–	563–588 (Mgt)	–	–	–	–	–	–	–	–
	–	604–633 (Al-Crt);	680–707 (Al-Crt);	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	–	628–658 (Mgt)	591–635 (Mgt)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 3. Окончание

Параметр	T, °C											P, кбар		
Минеральные пары/ минералы	Ol-Spl			Ol	Ol-Cpx	Ol-Opx-Spl	Cpx-Opx			Cpx	Opx	Opx-Bt	Amph-Pl	Amph
	WCC08	BBG91	TKH98		Loucks	Ol-Spl(Opx) ONW87	CpxOpx(Ol) KB90-T	CpxOpx P08	CpxOpx P08a	Cpx(Opx-Spl) M80a	Opx(Cpx-Spl) M80a	S90	HI-BI94	Molina
Гарибургит UR17/2-2b	—	—	—	—	—	—	—	—	—	900—960	—	—	—	—
Гарибургит UR17/2-3b	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	810—890	—	—	—
Phl ортопироксенит UR17/2-3a	—	—	—	—	—	—	740—870; 837—886	833—930; 869—898	772-898; 851-878	917—1042	845—912	676—816; 657—790	—	—
Phl ортопироксенит UR17/2-2IV	—	—	—	—	—	—	725—750; 568—584	870—896; 728—790	808-825; 608-688	814—937; 651	778—891	696—897; 534—669	—	—
Prg ортопироксенит UR17/2-4	—	—	—	—	—	—	866—1024; 728—841	837—1042	815—1029	983—1156	1007—1027; 852—973	550—984; 760—860	730—780; 710—780	6—7; 3

Примечания. Использованные инструменты и ссылки на них: *Amph* Molina (Molina et al., 2015); *Amph-Pl* HI-BI,94 (Holland, Blundy, 1994); *Cpx*, *Opx* M80a (Mercier, 1980); *Cpx-Opx* KB90-T (Kohler, Brey, 1990); *Cpx-Opx* P08 (Putirka, 2008); *Cpx-Opx* P08a (Putirka, 2008); *Ol* B17 (Bussweiler et al., 2017); *Ol-Cpx* Loucks (Loucks, 1996); *Ol-Spl* BBG91 (Ballhaus et al., 1991); *Ol-Spl* ONW87 (O'Neill, Wall, 1987); *Ol-Spl* TKN98 (Taylor et al., 1998); *Ol-Spl* WCC08 (Wan et al., 2008); *Opx-Bt* S90 (Sengupta et al., 1990). В ряде случаев показаны два или более интервала значений температуры и/или давления для одного инструмента, которые получены по разным составам минералов в пределах одной проанализированной пластинки.

минералообразовании. Используемый мономинеральный пироксеновый барометр (Mercier, 1980) дает завышенное давление ~25–35 кбар и выше, что связано с практическим отсутствием хрома в изученных пироксенах. Однако, принадлежность перидотитов к шпинелевой фации глубинности отвечает умеренным давлениям до ~15–20 кбар. Судя по нашим оценкам, с использованием пакетов программ “MELTS” и “PERPLEX” (как при допущении магматического генезиса минералов, так и метаморфического), давление минералообразования не превышало 10–12 кбар. Нижний предел давления минералообразования можно оценить по отсутствию плагиоклаза в минеральных парагенезисах перидотитов как не ниже 7 кбар, поскольку породы не относятся к плагиоклазовой фации глубинности.

Составы минералов из сильно дислоцированной и метаморфизованной части линзы, где образуются паргаситовый ортопироксенит (рис. 2а), позволили ограничить возможный температурный диапазон этого метаморфического преобразования. Для оценки в расчетах использовались составы амфиболов из зоны перекристаллизации линзы, т.е. непосредственно из паргаситового ортопироксенита. Амфибол-плагиоклазовые минеральные пары выявили по термометру (Holland, Blundy, 1994) температуры 710–780°C для широкого диапазона давления от 1 до 15 кбар (табл. 3). Для амфибола нижней части линзы, замещающего пироксен в флогопитовом ортопироксените и включенного в циркон, выявляется температура кристаллизации ниже 700°C (Лобач-Жученко и др., 2018б). По составу этих же амфиболов из паргаситового ортопироксенита с использованием барометра (Molina et al., 2015) получены две оценки давления: 6–7 кбар по предположительно ранним генерациям амфибола, состав которых ближе к паргаситу, и около 3 кбар — по более поздним (табл. 3). Эти оценки давления характеризуют тренд спада давления на регрессивном этапе метаморфизма пород Бугской гнейсо-гранулитовой области.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вариации концентраций несовместимых и совместимых элементов в флогопитовом лерцолите и гарцбургите совместно с изотопными отношениями Sr, Nd, Hf (Лобач-Жученко и др., 2017), свидетельствуют о сложном генезисе пород изученной линзы. Главными особенностями состава пород включения UR17/2 являются: а) повышенная железистость, б) высокие концентрации никеля, не коррелирующие с содержанием MgO, в) высокие содержания K ($K_2O > Na_2O$).

Для выяснения генезиса включения UR17/2 необходимо учитывать его особенности: внутреннее симметричное зональное строение, последо-

вательность минералообразования и специфические составы минералов. Отдельного внимания заслуживает природа флогопитового и паргаситового ортопироксенитов.

Для расшифровки генезиса пород необходимо сравнение их с включениями ультрабазитов в континентальной коре, представленных двумя главными типами: внутрикоровыми дифференциатами основных магм (стратиформных интрузий) и мантийных реститов.

Если сравнивать перидотиты изученной линзы с перидотитами — фрагментами расслоенных интрузий и реститами субкратонной литосферной мантии, то следует отметить нижеследующее.

Характерной особенностью расслоенных интрузий является неоднородность состава пород и минералов. Вариации железистости наблюдаются даже в прослоях внешне однородных дунитов. Например, в Сарановском ультрабазитовом комплексе аподунитовые серпентиниты и гарцбургиты имеют железистость от 12 до 18% (Штейнберг, Лагутина, 1984), а в расслоенном массиве Столыцбург в слоях дунитов и перидотитов содержание MgO варьирует от 29 до 38 вес. % (Anhaeusser, 2001). Магнезиальность перидотитов архейской расслоенной интрузии Фискенессет (ЮЗ Гренландия) варьирует от 0.74 до 0.81. Перидотиты этой интрузии рассматриваются как продукты фракционной кристаллизации базальтового расплава, а также как самостоятельные силы перидотитов (Polat et al., 2009). Перидотиты интрузии Фискенессет с содержанием SiO₂, равным таковому линзы UR17/2, имеет большие концентрации CaO, FeO, Al₂O₃, меньшую величину #mg = 0.80.

Ближние геохимические характеристики с перидотитами изученной линзы имеют два включения гарцбургита в ортогнейсах комплекса Итсак (ЮЗ Гренландия), которые рассматриваются как фрагменты расслоенной интрузии (Friend et al., 2002). Они идентичны с линзой UR17/2 как по составу породы в целом, так и составами оливина и ортопироксена, а отличие — в большем содержании NiO в породах линзы UR17/2. Отнесение данных двух включений гарцбургита комплекса Итсак к фрагментам расслоенного комплекса базируется только на их магнезиальности, не типичной для пород мантии (Friend et al., 2002).

Ортопироксениты линзы UR17/2 от ортопироксенитов архейских расслоенных интрузий Южной Африки (Anhaeusser, 2001) и расслоенных силлов Канады (Desharnais et al., 2000) отличаются меньшими содержаниями FeO и CaO и большими — щелочей и MgO.

Особенностью ультрамафитов расслоенных интрузий является отсутствие регрессивной серпентинизации. Указывается, что наблюдаемая серпентинизация в расслоенных массивах контролируется локальными зонами проницаемости

и носит наложенный характер (Штейнберг, Лагутина, 1984). В перидотитах UR17/2 серпентинизация слабая, но затрагивает все зерна оливинов, и происходила, скорее всего, в ходе регрессивных преобразований.

Можно заключить, что перидотиты линзы UR17/2 близки к перидотитам расслоенных интрузий пониженной магнезиальностью, но принципиально отличаются постоянством состава, в том числе отношения Fe/Mg как в породах, так и в алюмосиликатных минералах.

Сравнение перидотитов линзы UR17/2 с ксенолитами мантии, которые присутствуют в кимберлитах древних кратонов, а также в вулканических поясах, представляет сложную задачу из-за вариаций составов реститов разных кратонах. Также следует иметь в виду, что основная часть информации относится к гранат-содержащим разностям ксенолитов, т.е. более глубинным породам.

Ксенолиты чаще представлены гранатовыми и, в меньшей степени, шпинелевыми лерцолитами, гарцбургитами и верлитами. Модальный состав шпинелевых перидотитов шпинель-пироксенитовой субфации (Соболев и др., 1974) близок к модальному составу перидотитов линзы UR17/2 и отличается от абиссальных перидотитов (океанической мантии) большим количеством *Orx* и меньшим *Ol*.

При сравнении состава линзы UR17/2 с реститами субконтинентальной мантии следует отметить, что повышенная железистость пород UR17/2 ($\#mg = 0.86$) не соответствует стандартной магнезиальности ($\#mg = 0.926$) ксенолитов литосферной мантии, установленной на многих кратонах (Boyd, 1978). В то же время, магнезиальность верхней мантии под различными кратонами варьирует. Наличие в кимберлитах кратона Каапвааль и кратона Слейв ксенолитов мантии с повышенной железистостью (Pearson et al., 2003; Kopylova et al., 1999) свидетельствует о присутствии в субкратонной литосфере участков, обогащенных железом. Для северной части кратона Слейв установлена геохимическая стратификация литосферной мантии с выделением на глубине 150 км слоя, мощностью ~50 км, обогащенного железом (с $\#mg 0.88$) (Kopylova, Russell, 2000).

Предположение о возможном существовании в мантии различных по составу доменов, возникших в архее, высказано рядом исследователей (Vervoort, Patchett, 1996; Kamber et al., 2003; Frei et al., 2004). Гетерогенность литосферной мантии, первичная или возникшая в течение геологической истории, находит подтверждение в широкой вариации магнезиальности перидотитов различных кратонов и различных доменов одного кратона (Pearson, Witting, 2008). Тем не менее, перидотиты UR17/2 более железистые, чем наиболее железистые реститы мантии. Соответственно, они содер-

жат и более железистые оливин, ортопироксен, раннюю шпинель.

Для перидотитов ксенолитов с повышенной железистостью (Harte et al., 1987) предполагается, что они представляют продукты кристаллизации ранних расплавов (Simon et al., 2002). Для ксенолитов дунитов из многих трубок (Boyd, Nixon, 1978), которые отличаются от лерцолитов и гарцбургитов большей железистостью ($\#mg = 0.869-0.894$), предполагается кумулюсное образование. Близким составом с UR17/2 обладают ксенолиты верлитов из кимберлитовой трубки на Кольском полуострове (Beard et al., 2007). Ортопироксены верлитов сходны с ортопироксенами перидотитов UR17/2 низкими содержаниями Al_2O_3 (<1 вес. %) и Cr_2O_3 (<0.5 вес. %), величиной $\#mg = 0.87$, составом шпинели. На графике $\#mg$ vs $Cr\#$ (рис. 5б) оливин-шпинелевые пары верлитов, как и перидотитов UR17/2, располагаются правее мантийного оливин-шпинелевого тренда OSMA (Agrai, 1994).

Шпинель верлитов, как и шпинель из пикритов Норильска (Криволуцкая, 2011), имеет повышенные содержания TiO_2 и ZnO . Преобладающим сульфидом верлитов, как и перидотитов UR17/2, является пентландит.

Повышенная железистость ультрамафитов UR17/2, как и других ультрамафитов Украинского щита, может отражать обогащенный железом состав литосферной мантии под Сарматским кратоном и тем самым не противоречить предположению о реститовой природе перидотитов линзы. Но существенным отличием химического состава перидотитов UR17/2 от реститов древней мантии является отношение Ca/Al , среднее значение которого у архейской мантии равно 0.73 (Boyd, 1989), а в лерцолите UR17/2 оно существенно выше: 1.53 и 2.21, в гарцбургитах варьирует от 1.05 до 0.03.

Включения гарцбургитов в гнейсах ЮЗ Гренландии, рассматриваемые как тектонические фрагменты мантии (обр. 42, Friend et al., 2002), отличаются от гарцбургитов UR17/2 большими концентрациями SiO_2 , Al_2O_3 и MgO ($\#mg = 0.90$) и отношением $Ca/Al = 0.30$, не отвечающим среднему значению перидотитов ксенолитов архейской мантии. На диаграммах Al vs Ca (Fig. 3, Boyd, 1989) фигуративные точки лерцолитов включения UR17/2 располагаются вне поля кратонных перидотитов за счет большего содержания кальция, а из трех точек гарцбургитов две расположены вблизи поля кратонных перидотитов. Гарцбургит включения ЮЗ Гренландии (№ 47; Friend et al., 2002) также находится вне поля кратонных перидотитов, но за счет большего содержания глинозема.

Пониженная магнезиальность перидотитов включения UR17/2 коррелируется с пониженной магнезиальностью оливина ($Fo = 85.6$), составляющего более 60% объема перидотитов линзы. Магнезиальность изученных оливинов отличает-

ся от #mg большинства оливинов ультраосновных пород, ксенолитов кратонной и более молодой мантии, расчетной #mg оливина РМ, орогенных лерцолитов Альпийского пояса, абиссальных перидотитов океанического дна, содержание форстерита в *Ol* которых находится, как правило, в пределах 89–92 (Herzberg et al., 2016).

Содержание FeO в оливине зависит от коэффициента распределения ($K_d^{Ol/m}$), который определяется содержанием FeO в расплаве, температурой, давлением и фугитивностью кислорода (Takahashi, 1978; Sugawara, 2000; Herzberg et al., 2016 и др.). Важным моментом является коэффициент распределения отношения Fe^{+2}/Mg в системе “оливин–расплав” (см. обзор в статье Takahashi, 1978). Было показано, что в системе, в которой оливин равновесен с расплавом, этот коэффициент равен ~ 0.3 (Roeder, Emslie, 1970), что обычно и используется для оценки отношения MgO/FeO в расплаве, равновесном с оливином. В перидотите UR17/2 отношение $Fe/Mg^{Ol}/Fe/Mg^{порода}$ равно 1.25. Это означает, что оливин не равновесен с расплавом, имеющим такой же состав, как вмещающая порода; оливин равновесен с расплавом, отношение Fe/Mg которого отвечает значению 0.60–0.55. Иными словами, расплав, из которого кристаллизовался данный оливин, содержал значительно больше железа и/или меньше магния, чем в породе, в которой он находится.

Помимо железистости, отношений Fe/Mg и Ca/Al, породы линзы отличаются от ксенолитов мантии повышенными содержаниями никеля.

Таким образом, флогопитовые перидотиты UR17/2 при сходном с примитивной мантией содержании MgO характеризуются высоким содержанием FeO (11 мас. %), пониженной (0.86) величиной #mg и высоким содержанием Ni, среднее содержание которого в лерцолитах UR17/2 равно 2760 ppm, в гарцбургитах – 3737 ppm (табл. 1). Эти характеристики отличают изученные ультрамафиты от большинства других магматических и мантийных ультрамафитов (Palme, O’Neil, 2003).

Нельзя не отметить, что повышенное содержание Fe, Ni и K характерны для импактных расплавов. Экспериментальными работами установлено, что при высокоскоростном ударе последовательность испарения элементов определяется их летучестью. В результате этого происходит обогащение конденсатов летучими K_2O , Na_2O и FeO относительно умеренно летучих SiO_2 , MgO и труднолетучих CaO, TiO_2 и Al_2O_3 (Яковлев и др., 1991, 2011; Яковлев, Люль, 1992; Сорокин и др., 2020). Результаты экспериментов согласуются с составами импактных расплавов Попигайской астроблемы (Kettrup et al., 2003), кратеров Брент и Ильинецкий (Dressler, Reimold, 2001) и некоторых других. Ряд ультрамафитов, связанных с импактами, например, ультрамафиты структуры

Вредефорт, имеют, как и изученные нами породы, высокие отношения Ni/Cr (рис. 2 в Лобач-Жученко и др., 2021a). Но предположение об импактной природе пород линзы требует дальнейшего изучения.

Преобладающая часть никеля ультрабазитов находится в оливине. Содержание же никеля в *Ol* определяется его количеством в расплаве (Herzberg et al., 2016), коэффициентом распределения ($D_{Ni}^{Ol-melt}$), который контролируется температурой, давлением и фугитивностью кислорода (Hart, Davis, 1978; Sobolev et al., 2007; Li, Ripley, 2010; Herzberg et al., 2016) и степенью полимеризации расплава (Kushiro, Mysen, 2002).

В перидотитах изученного включения содержание Ni в оливинах варьирует от 4730 ppm в лерцолите (центр линзы) до 5612 ppm в гарцбургите (краевая часть включения); среднее значение, измеренное SIMS методом, равно 5206 ppm (Приложение, табл. D2). Эти величины не согласуются с его магнезиальностью ($Fo = 86$), т. к. подобные высокие содержания Ni в *Ol* (от 1000 до 5000 ppm) обычны для пород с #mg > 0.89 (Sobolev et al., 2007). Оливин мантии содержит 2200–3400 ppm Ni, а магматический оливин в случае фракционирования имеет более низкие (до 800 ppm) его концентрации. Более высокие содержания, до 9000 ppm, характерны для расплавов повышенной щелочности (Foley et al., 2013).

Содержание никеля в породах линзы обусловлено количеством оливина (60% объема породы), содержащим ~ 0.5 мас. % Ni, и флогопитом (ок. 10% объема породы) с содержанием никеля (0.17–0.33 мас. %). Но особенностью оливина изученной линзы является отсутствие корреляции содержания Ni с его магнезиальностью (рис. 5). Установлена строгая зависимость содержания никеля в оливине от его магнезиальности, эволюционирующая от коматиитов до РМ (Herzberg et al., 2016) с содержанием в перидотитах около 3000 ppm Ni. Оливины UR17/2 расположены вне тренда эволюции составов при частичном плавлении перидотитов (Herzberg et al., 2016) (рис. 5) и находятся вблизи пикритов Гавайских о-вов и Норильского вулcano-плутонического комплекса (Lobach–Zhuchenko et al., 2021). В координатах Ni ppm vs $Fo\%$, фигуративные точки составов оливинов UR17/2 располагаются вдали от поля оливинов из ксенолитов мантии и находятся вблизи тренда смешения и фракционирования магм (рис. 5). Причиной высокого содержания Ni в изученном оливине может быть повышенное содержание в расплаве калия, повышенные отношения K_2O/Na_2O и K_2O/Al_2O_3 , которые обуславливают очень высокий коэффициент распределения Ni в оливин (Prelevic, Foley, 2007). Это может иметь значение, если высокое содержание калия было присуще расплаву, из которого кристаллизовался оливин.

Избыток Ni по отношению к магнезиальности отмечен, как сказано выше, для оливинов из пикритов Гавайских островов и Норильского комплекса. В качестве объяснения предложено несколько моделей: 1) особый состав источника, образованный при смешении перидотита с пироксенитом (Sobolev et al., 2007); 2) повышенное давление (Li, Ripley, 2010; Niu et al., 2011; Putirka et al., 2008); 3) увеличение Fe и Ni в результате добавления материала из ядра Земли или с границы ядро-мантия (плюмы) в мантийный источник пикритов (Рябчиков, 2003, 2009; Humaun et al., 2004). Предложенные модели объясняют высокие концентрации никеля в расплаве и, соответственно, в оливине.

Симметричное зональное строение линзы, наличие гибридной каймы ортопироксенита, обогащенной в сравнении с гарцбургитом SiO_2 , Na_2O , Al_2O_3 , присутствие в гнейсоэндербите тонкой полосы, насыщенной лейкократовым материалом, по-видимому, образованной в результате его частичного плавления на контакте с горячим расплавом, согласуются с тем, что породы линзы представляют продукт кристаллизации расплава.

Ключевым вопросом является состав исходного расплава. Гибридизация расплава материалом эндербита, имевшая место до кристаллизации ортопироксена, магнезиальность которого уменьшается при переходе от гарцбургита к ортопироксениту, затрудняют оценку состава расплава. Проверка магматической кристаллизации минералов расплавов состава лерцолита и гарцбургита UR17/2 с применением программы pMELTS 5.6.1 (Ghiorso et al., 2002) продемонстрировала, что рассчитанные последовательность кристаллизации минералов и их магнезиальность существенно отличаются от их наблюдаемых взаимоотношений в шлифах и фактического состава. Также расчеты показали, что исходный состав не соответствует перидотиту.

По данным нашего моделирования кристаллизации минералов из расплава перидотитового состава (в программе "MELTS", Asimow, Ghiorso, 1998), первые кристаллизующиеся шпинели должны иметь высокое содержание как магния, так и хрома. Это позволяет предполагать, что наблюдаемые в породах шпинели скорее являются метаморфогенными: они содержат относительно немного хрома и имеют низкую магнезиальность. Из характера замещения ранних шпинелей и соотношению их с другими минералами следует, что метаморфогенными определенно являются более железистые шпинели, которые отличаются и иным трендом составов, направленным в сторону чистого магнетита (рис. 7а).

Как отмечено выше, оливин линзы равновесен с расплавом, отношение Fe/Mg в котором находится в пределах 0.60–0.55, что типично для магм среднего-основного состава. Содержание 1.5 вес. % TiO_2 в шпинели, включенной в оливин, указывает на

повышенную щелочность расплава, из которого кристаллизировались оливин и шпинель (Al-феррихромит). Хромиты с повышенным содержанием TiO_2 характерны для субщелочных и щелочных ультраосновных — основных комплексов пород. Можно предполагать, что исходный состав был близок к пикриту, в процессе кристаллизации которого кристаллизовался кумулусный оливин.

ВЫВОДЫ

Учитывая геохимические особенности изученных перидотитов, зачастую противоречивость некоторых геохимических параметров пород и минералов, можно предварительно предложить следующую последовательность событий, определивших формирование минералов и перидотитовой линзы в целом.

Главные события происходили $\sim 2814 \pm 51$ млн лет:

1) Кристаллизация из расплава предположительно пикритового состава оливина и шпинели (Al-хромита) с образованием кумулата, кристаллизация клинопироксена.

2) Гибридизация расплава материалом вмещающего гнейсоэндербита.

3) Кристаллизация ортопироксена и замещение им клинопироксена.

На этапе 2785–2715 млн лет имело место:

4) Понижение температуры, появление водного флюида, обогащенного калием и кристаллизация флогопита. Одновременно происходит кристаллизация или перекристаллизация некоторых сульфидов.

5) Пластические деформации, образование сдвиговых зон и синхронный гранулитовый метаморфизм.

6) Регрессивный метаморфизм, поздние низкотемпературные изменения минералов и локальное расщелачивание пород.

В совокупности указанные процессы определили зональное строение и вещественное разнообразие перидотитовой линзы.

Авторы весьма признательны Б.А. Базылеву (ГЕОХИ РАН) и анонимному рецензенту за ценные замечания и поставленные вопросы, работа над которыми существенно улучшила рукопись статьи. Также авторы выражают благодарность В.В. Балаганскому (ГИ КНЦ РАН), Л.М. Степанюку (ИГМР НАН Украины) за участие в полевых исследованиях, О.Л. Галанкиной (ИГГД РАН) за проведенный анализ состава породообразующих минералов.

Работа выполнена в рамках Госзаданий (темы НИР FMUW-2022-0004, FMUW-2022-0002).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица Д1. Химический состав минералов перидотитовой линзы UR17/2

Порода	Образец	Минерал	№ точки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Cr ₂ O ₃	Сум-ма	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ni	Сум-ма	#Mg	
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	5*	39.43	b.d.l.	b.d.l.	14.19	0.13	45.68	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.57	n.d.	100	0.986	—	—	—	—	0.269	0.028	0.003	1.70	—	—	—	0.012	3	0.86
	Phl-Lhz	Ol	11	39.31	b.d.l.	b.d.l.	14.84	0.32	45.33	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.21	n.d.	100	0.985	—	—	—	—	0.281	0.030	0.007	1.69	—	—	—	0.004	3	0.86
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	13	39.77	b.d.l.	b.d.l.	13.99	0.10	45.63	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.51	n.d.	100	0.994	—	—	—	—	0.281	0.011	0.002	1.70	—	—	—	0.010	3	0.86
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	15	39.64	b.d.l.	b.d.l.	13.68	0.11	45.98	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.60	n.d.	100	0.989	—	—	—	—	0.264	0.021	0.002	1.71	—	—	—	0.012	3	0.87
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	17	39.58	b.d.l.	0.05	14.69	0.15	45.03	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.51	n.d.	100	0.993	—	0.002	—	—	0.295	0.013	0.003	1.68	—	—	—	0.010	3	0.85
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	24	40.83	b.d.l.	b.d.l.	14.58	0.07	44.23	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.29	n.d.	100	1.027	—	—	—	—	0.307	—	0.002	1.66	—	—	—	0.006	3	0.84
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	27	39.83	b.d.l.	b.d.l.	14.50	0.13	44.98	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.56	n.d.	100	0.999	—	—	—	—	0.303	0.001	0.003	1.68	—	—	—	0.011	3	0.85
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	30	39.84	b.d.l.	b.d.l.	14.44	0.08	45.13	0.16	n.d.	n.d.	0.35	n.d.	100	0.998	—	—	—	—	0.299	0.003	0.002	1.69	—	—	—	0.007	3	0.85
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	34	39.87	b.d.l.	b.d.l.	14.65	0.26	44.69	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.52	n.d.	100	1.002	—	—	—	—	0.308	—	0.006	1.67	—	—	—	0.011	3	0.84
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	35	39.93	b.d.l.	0.17	14.25	0.06	44.96	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.63	n.d.	100	1.001	—	0.005	—	—	0.299	—	0.001	1.68	—	—	—	0.013	3	0.85
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	44	40.26	b.d.l.	b.d.l.	13.83	0.14	45.19	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.57	n.d.	100	1.008	—	—	—	—	0.290	—	0.003	1.69	—	—	—	0.012	3	0.85
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	54	39.74	b.d.l.	b.d.l.	14.13	0.15	45.44	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.54	n.d.	100	0.995	—	—	—	—	0.285	0.011	0.003	1.70	—	—	—	0.011	3	0.86
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	30*	39.14	b.d.l.	b.d.l.	15.00	0.13	45.03	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.70	n.d.	100	0.983	—	—	—	—	0.280	0.035	0.003	1.69	—	—	—	0.014	3	0.86
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	37*	40.10	b.d.l.	b.d.l.	14.38	0.05	45.09	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.39	n.d.	100	1.005	—	—	—	—	0.301	—	0.001	1.68	—	—	—	0.008	3	0.85
Phl-Lhz	UR17/2	Ol	38*	40.07	b.d.l.	b.d.l.	14.66	0.15	44.42	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.69	n.d.	100	1.008	—	—	—	—	0.309	—	0.003	1.67	—	—	—	0.014	3	0.84
Phl-Lhz	UR17/2	Ol*	31	40.27	0.02	b.d.l.	14.37	0.16	46.25	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.45	0.01	102	0.992	0.000	—	0.000	0.000	0.282	0.015	0.003	1.70	—	—	—	0.009	3	0.85
Phl-Lhz	UR17/2	Ol*	32	40.39	0.03	b.d.l.	14.45	0.18	45.76	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.40	b.d.l.	101	1.000	0.001	—	—	—	0.299	—	0.004	1.69	—	—	0.000	0.008	3	0.85
Phl-Lhz	UR17/2	Ol*	35	40.93	0.01	b.d.l.	12.77	0.13	47.54	0.02	0.01	b.d.l.	0.46	0.01	102	0.998	0.000	—	0.000	0.000	0.257	0.004	0.003	1.73	0.001	0.001	—	0.009	3	0.87
Phl-Lhz	UR17/2	Ol*	42	40.12	b.d.l.	b.d.l.	13.68	0.24	46.80	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.42	b.d.l.	101	0.987	—	—	—	—	0.256	0.026	0.005	1.72	—	—	0.001	0.008	3	0.86
Phl-Lhz	UR17/2	Ol*	46	40.92	b.d.l.	b.d.l.	13.68	0.27	46.39	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.42	b.d.l.	102	1.005	—	—	—	—	0.281	—	0.006	1.70	—	—	0.000	0.008	3	0.86
Phl-Lhz	UR17/2	Ol*	47	40.30	0.01	b.d.l.	13.40	0.19	46.13	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.41	b.d.l.	100	1.001	0.000	—	—	—	0.278	—	0.004	1.71	—	—	0.000	0.008	3	0.86
Phl-Lhz	UR17/2	Ol*	55	40.53	b.d.l.	b.d.l.	13.93	0.22	46.57	0.04	b.d.l.	0.01	0.39	b.d.l.	102	0.995	—	—	—	—	0.276	0.010	0.005	1.70	0.001	—	0.000	0.008	3	0.86
Phl-Lhz	UR17/2	Ol*	58	40.53	0.02	0.01	13.52	0.22	46.60	0.01	0.01	b.d.l.	0.44	0.02	101	0.997	0.000	0.000	0.000	0.000	0.274	0.005	0.005	1.71	0.000	0.001	—	0.009	3	0.86
Phl-Lhz	UR17/2	Ol*	59	40.40	b.d.l.	0.01	14.05	0.22	46.00	0.00	b.d.l.	b.d.l.	0.41	0.00	101	1.000	—	0.000	—	—	0.290	0.001	0.005	1.70	—	—	—	0.008	3	0.85
Phl-Hzb	UR17/2-2	Ol	7*	40.00	b.d.l.	b.d.l.	14.48	b.d.l.	45.21	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.31	n.d.	100	1.002	—	—	—	—	0.303	—	—	1.69	—	—	—	0.006	3	0.85
Phl-Hzb	UR17/2-2	Ol	14*	40.05	b.d.l.	b.d.l.	13.99	b.d.l.	45.34	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.39	n.d.	100	1.003	—	—	—	—	0.293	—	—	1.69	—	—	—	0.008	3	0.85
Phl-Hzb	UR17/2-2	Ol	36*	39.58	b.d.l.	b.d.l.	14.89	b.d.l.	45.13	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.40	n.d.	100	0.993	—	—	—	—	0.297	0.015	—	1.69	—	—	—	0.008	3	0.85
Phl-Hzb	UR17/2-2	Ol	38*	40.46	b.d.l.	0.05	14.46	b.d.l.	44.70	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.33	n.d.	100	1.016	—	0.002	—	—	0.304	—	—	1.67	—	—	—	0.007	3	0.85

Таблица Д1. Продолжение

Порода	Образец	Ми- нерал	N _г точки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Cr ₂ O ₃	Cум- Ма	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ni	Cум- Ма	#Mg
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2	<i>Ol</i>	26*	39.98	b.d.l.	b.d.l.	14.22	0.13	45.28	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.38	n.d.	100	1.001	—	—	—	0.298	—	0.003	1.69	—	—	—	0.008	3	0.85
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	1*	40.10	b.d.l.	0.03	13.76	b.d.l.	46.03	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.08	n.d.	100	1.000	—	0.001	—	0.287	—	—	—	1.71	—	—	0.002	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	2	40.44	b.d.l.	0.17	13.24	0.11	45.87	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.17	n.d.	100	1.008	—	0.005	—	0.276	—	0.002	1.71	—	—	—	0.003	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	7	40.15	b.d.l.	0.18	13.33	0.08	46.03	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.24	n.d.	100	1.000	—	0.005	—	0.278	—	0.002	1.71	—	—	—	0.005	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	7	39.83	b.d.l.	b.d.l.	13.73	0.12	45.68	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.64	n.d.	100	0.996	—	—	—	0.278	0.009	0.003	1.70	—	—	—	0.013	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	18	39.85	b.d.l.	0.32	13.22	0.16	46.35	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.11	n.d.	100	0.991	—	0.009	—	0.267	0.008	0.003	1.72	—	—	—	0.002	3	0.87
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	19*	40.02	b.d.l.	0.36	13.82	0.08	45.56	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.15	n.d.	100	1.000	—	0.011	—	0.289	—	0.002	1.70	—	—	—	0.003	3	0.85
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	20	39.64	b.d.l.	0.10	14.07	0.11	45.79	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.29	n.d.	100	0.990	—	0.003	—	0.277	0.017	0.002	1.71	—	—	—	0.006	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	20	39.51	b.d.l.	b.d.l.	12.75	b.d.l.	47.16	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.58	n.d.	100	0.980	—	—	—	0.225	0.040	—	1.74	—	—	—	0.012	3	0.89
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	27	40.49	b.d.l.	0.17	13.35	b.d.l.	45.72	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.26	n.d.	100	1.010	—	0.005	—	0.279	—	—	—	1.70	—	—	0.005	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	28	40.35	b.d.l.	0.12	13.02	0.08	46.14	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.30	n.d.	100	1.005	—	0.004	—	0.271	—	0.002	1.71	—	—	—	0.006	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	41	40.72	b.d.l.	b.d.l.	13.16	0.10	45.78	0.04	n.d.	n.d.	0.20	n.d.	100	1.016	—	—	—	0.275	—	0.002	1.70	0.001	—	—	0.004	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	42	40.34	b.d.l.	b.d.l.	13.17	0.14	46.19	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.16	n.d.	100	1.005	—	—	—	0.274	—	0.003	1.72	—	—	—	0.003	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	43*	40.75	b.d.l.	b.d.l.	13.05	0.25	45.61	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.33	n.d.	100	1.018	—	—	—	0.273	—	0.005	1.70	—	—	—	0.007	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	44	40.67	b.d.l.	b.d.l.	13.16	0.11	45.89	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.17	n.d.	100	1.014	—	—	—	0.274	—	0.002	1.71	—	—	—	0.003	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	52	40.65	b.d.l.	b.d.l.	12.30	0.01	46.94	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.10	n.d.	100	1.008	—	—	—	0.255	—	—	—	1.74	—	—	0.002	3	0.87
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	59	41.10	b.d.l.	b.d.l.	12.19	b.d.l.	46.62	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.08	n.d.	100	1.020	—	—	—	0.253	—	—	—	1.73	—	—	0.002	3	0.87
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol</i>	60*	40.38	b.d.l.	b.d.l.	12.20	b.d.l.	47.27	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.16	n.d.	100	1.000	—	—	—	0.252	0.001	—	—	1.75	—	—	0.003	3	0.87
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol*</i>	1	40.20	b.d.l.	b.d.l.	13.09	0.18	46.84	0.01	0.01	0.01	0.51	0.01	101	0.992	—	—	0.000	0.253	0.017	0.004	1.72	0.000	0.001	0.000	0.010	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol*</i>	4	40.53	b.d.l.	0.03	13.63	0.19	45.76	0.01	b.d.l.	0.00	0.48	0.02	101	1.007	—	0.001	0.000	0.283	—	0.004	1.69	0.000	—	—	0.010	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol*</i>	9	39.94	b.d.l.	b.d.l.	13.76	0.23	46.45	b.d.l.	0.01	0.01	0.46	0.01	101	0.988	—	—	0.000	0.260	0.025	0.005	1.71	—	0.001	0.000	0.009	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol*</i>	12	39.72	0.01	b.d.l.	13.35	0.18	47.07	0.03	0.01	0.01	0.53	b.d.l.	101	0.979	0.000	—	—	0.233	0.042	0.004	1.73	0.001	0.001	0.000	0.011	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol*</i>	14	40.49	b.d.l.	b.d.l.	13.76	0.19	46.98	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.47	0.02	102	0.991	—	—	0.000	0.264	0.018	0.004	1.71	0.000	—	—	0.009	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol*</i>	19	40.34	b.d.l.	b.d.l.	13.43	0.21	46.14	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.49	0.01	101	1.001	—	—	0.000	0.279	—	0.004	1.71	—	—	—	0.010	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol*</i>	21	39.99	b.d.l.	b.d.l.	13.40	0.24	46.52	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.46	0.03	101	0.990	—	—	0.001	0.259	0.019	0.005	1.72	—	—	—	0.009	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol*</i>	25	40.26	b.d.l.	0.01	13.32	0.19	46.71	b.d.l.	b.d.l.	0.00	0.49	0.02	101	0.993	—	0.000	0.262	0.013	0.004	1.72	—	—	—	—	0.010	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol*</i>	26	40.20	b.d.l.	b.d.l.	13.78	0.16	46.56	0.01	b.d.l.	0.01	0.50	0.01	101	0.991	—	—	0.000	0.266	0.018	0.003	1.71	0.000	—	0.000	0.010	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2I	<i>Ol*</i>	29	39.70	b.d.l.	b.d.l.	13.43	0.20	46.12	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.44	b.d.l.	100	0.991	—	—	—	0.262	0.019	0.004	1.72	0.000	—	—	0.009	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-II	<i>Ol</i>	1	39.63	b.d.l.	b.d.l.	14.24	0.07	45.87	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.19	n.d.	100	0.990	—	—	—	0.277	0.021	0.001	1.71	—	—	—	0.004	3	0.86

Таблица Д1. Продолжение

Порода	Образец	Ми- нерал	№ точки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Cr ₂ O ₃	Сум- ма	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ni	Сум- ма	#Mg
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	4*	39.98	b.d.l.	0.20	14.24	0.19	45.22	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.17	n.d.	100	1.001	—	0.006	—	0.298	—	0.004	1.69	—	—	—	0.003	3	0.85
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	6	40.62	b.d.l.	b.d.l.	14.12	0.04	44.85	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.37	n.d.	100	1.019	—	—	—	0.296	—	0.001	1.68	—	—	—	0.008	3	0.85
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	6*	39.94	b.d.l.	0.15	13.64	0.15	45.86	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.26	n.d.	100	0.997	—	0.004	—	0.282	0.002	0.003	1.71	—	—	—	0.005	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	7	39.40	b.d.l.	0.12	14.19	0.04	46.13	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.12	n.d.	100	0.982	—	0.004	—	0.264	0.032	0.001	1.72	—	—	—	0.002	3	0.87
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	17	39.99	b.d.l.	0.22	13.69	0.05	45.87	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.18	n.d.	100	0.998	—	0.006	—	0.286	—	0.001	1.71	—	—	—	0.004	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	19	39.87	b.d.l.	b.d.l.	14.68	0.05	44.97	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.42	n.d.	100	1.000	—	—	—	0.308	—	0.001	1.68	—	—	—	0.009	3	0.85
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	21	40.21	b.d.l.	b.d.l.	14.44	b.d.l.	44.87	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.49	n.d.	100	1.009	—	—	—	0.303	—	—	1.68	—	—	—	0.010	3	0.85
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	28	39.67	b.d.l.	0.16	14.36	0.10	45.58	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.13	n.d.	100	0.992	—	0.005	—	0.288	0.012	0.002	1.70	—	—	—	0.003	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	30	39.65	b.d.l.	0.19	13.29	0.19	46.49	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.20	n.d.	100	0.986	—	0.006	—	0.254	0.022	0.004	1.72	—	—	—	0.004	3	0.87
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	33	40.55	b.d.l.	b.d.l.	13.65	b.d.l.	45.48	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.32	n.d.	100	1.014	—	—	—	0.285	—	—	1.70	—	—	—	0.006	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	35	39.82	b.d.l.	0.12	14.23	0.19	45.58	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.06	n.d.	100	0.995	—	0.004	—	0.292	0.006	0.004	1.70	—	—	—	0.001	3	0.85
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	36	40.33	b.d.l.	0.08	13.17	0.04	46.20	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.18	n.d.	100	1.004	—	0.002	—	0.274	—	0.001	1.72	—	—	—	0.004	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	36	39.88	b.d.l.	b.d.l.	14.17	0.05	45.83	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	100	0.996	—	—	—	0.287	0.009	0.001	1.71	—	—	—	0.001	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	41	40.96	b.d.l.	b.d.l.	13.66	b.d.l.	45.17	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.20	n.d.	100	1.025	—	—	—	0.286	—	—	1.69	—	—	—	0.004	3	0.85
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	43	40.52	b.d.l.	b.d.l.	13.35	b.d.l.	45.62	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.51	n.d.	100	1.012	—	—	—	0.279	—	—	1.70	—	—	—	0.010	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	49*	40.27	b.d.l.	b.d.l.	13.76	0.19	45.60	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.19	n.d.	100	1.006	—	—	—	0.288	—	0.004	1.70	—	—	—	0.004	3	0.85
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	50*	39.66	b.d.l.	b.d.l.	13.74	b.d.l.	46.31	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.29	n.d.	100	0.988	—	—	—	0.262	0.024	—	1.72	—	—	—	0.006	3	0.87
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	51	39.83	b.d.l.	b.d.l.	13.95	0.04	45.79	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.38	n.d.	100	0.995	—	—	—	0.281	0.010	0.001	1.71	—	—	—	0.008	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	54*	39.96	b.d.l.	b.d.l.	13.87	0.18	45.82	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.17	n.d.	100	0.998	—	—	—	0.285	0.005	0.004	1.71	—	—	—	0.003	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2II	<i>Ol</i>	57	40.37	b.d.l.	0.02	13.48	0.07	45.77	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.28	n.d.	100	1.008	—	0.001	—	0.281	—	0.001	1.70	—	—	—	0.006	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2v	<i>Ol</i>	18*	40.05	b.d.l.	b.d.l.	12.43	0.21	46.61	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.70	n.d.	100	0.996	—	—	—	0.250	0.009	0.004	1.73	—	—	—	0.014	3	0.87
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2v	<i>Ol</i>	6	39.70	b.d.l.	b.d.l.	13.30	0.33	46.05	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.62	n.d.	100	0.990	—	—	—	0.258	0.019	0.007	1.71	—	—	—	0.012	3	0.87
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2v	<i>Ol</i>	9	39.59	b.d.l.	b.d.l.	14.19	0.24	45.41	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.56	n.d.	100	0.991	—	—	—	0.280	0.017	0.005	1.70	—	—	—	0.011	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2v	<i>Ol</i>	12	39.94	b.d.l.	b.d.l.	13.28	0.19	46.11	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.48	n.d.	100	0.996	—	—	—	0.268	0.009	0.004	1.71	—	—	—	0.010	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2v	<i>Ol</i>	14*	40.02	b.d.l.	b.d.l.	13.29	0.10	45.81	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.78	n.d.	100	0.999	—	—	—	0.276	0.001	0.002	1.71	—	—	—	0.016	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2b	<i>Ol</i>	15*	39.97	b.d.l.	0.19	13.48	0.28	45.20	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.88	n.d.	100	1.001	—	0.006	—	0.282	—	0.006	1.69	—	—	—	0.018	3	0.86
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2b	<i>Ol</i>	10*	39.56	b.d.l.	b.d.l.	13.23	0.12	46.23	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.85	n.d.	100	0.986	—	—	—	0.249	0.027	0.003	1.72	—	—	—	0.017	3	0.87

Таблица Д1. Продолжение

Порода	Обра- зец	Ми- нерал	N _б точ- ки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	ZnO	NiO	V ₂ O ₃	To- tal	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Zn	Ni	V ³⁺	Сум- ма	Mg/ Mg + Fe ²⁺	Cr/ Cr + Fe ³⁺ + Al	Fe ³⁺ / Fe ³⁺ + Al
Phil-Lhz	UR17/2	Al-Crt	42	0.18	1.47	15.17	35.25	42.52	b.d.l.	3.44	b.d.l.	1.41	b.d.l.	0.47	100	0.006	0.037	0.602	0.938	0.861	0.336	—	0.173	—	0.035	—	0.013	3	0.17	0.61	0.36
Phil-Lhz	UR17/2	Al-Crt	12*	0.51	0.26	21.37	33.60	36.66	0.01	5.79	b.d.l.	1.23	b.d.l.	0.32	100	0.017	0.006	0.813	0.858	0.731	0.259	0.000	0.279	—	0.029	—	0.008	3	0.28	0.51	0.24
Phil-Lhz	UR17/2	Fe-Crt	40*	0.35	1.29	13.71	30.80	48.01	0.38	3.36	b.d.l.	1.16	0.38	0.50	100	0.010	0.033	0.545	0.822	0.853	0.503	0.011	0.169	—	0.029	0.010	0.014	3	0.17	0.60	0.48
Phil-Lhz	UR17/2	Pc	5	0.30	0.50	24.84	31.58	34.27	0.22	6.07	b.d.l.	1.42	0.17	0.63	100	0.010	0.012	0.930	0.793	0.717	0.194	0.006	0.288	—	0.033	0.004	0.013	3	0.29	0.46	0.17
Phil-Lhz	UR17/2	Pc	10	0.37	b.d.l.	33.14	28.80	25.82	b.d.l.	7.91	b.d.l.	3.38	b.d.l.	0.49	100	0.011	—	1.190	0.694	0.600	0.058	—	0.359	—	0.076	—	0.012	3	0.37	0.37	0.05
Phil-Lhz	UR17/2	Pc	41*	0.35	0.59	22.40	32.43	36.69	b.d.l.	5.21	b.d.l.	1.77	b.d.l.	0.46	100	0.011	0.014	0.852	0.827	0.757	0.234	—	0.251	—	0.042	—	0.012	3	0.25	0.49	0.22
Phil-Lhz	UR17/2	Pc	23*	b.d.l.	b.d.l.	31.19	30.69	26.68	0.03	7.84	b.d.l.	2.70	0.37	0.40	100	—	—	1.129	0.745	0.590	0.096	0.001	0.359	—	0.061	0.009	0.010	3	0.38	0.40	0.08
Phil-Lhz	UR17/2	Pc	20	0.42	0.23	27.48	27.70	35.81	b.d.l.	6.28	b.d.l.	1.67	0.10	0.24	100	0.013	0.005	1.015	0.687	0.696	0.243	—	0.294	—	0.039	0.003	0.006	3	0.30	0.40	0.19
Phil-Lhz	UR17/2	Pc	22	0.67	0.28	26.27	28.33	35.36	b.d.l.	6.70	b.d.l.	2.18	0.21	b.d.l.	100	0.021	0.007	0.972	0.703	0.658	0.270	—	0.314	—	0.051	0.005	—	3	0.32	0.42	0.22
Phil-Lhz	UR17/2	Pc	28	b.d.l.	0.26	26.41	32.78	30.76	b.d.l.	6.15	b.d.l.	2.60	b.d.l.	0.42	100	—	0.006	0.989	0.824	0.675	0.142	—	0.291	—	0.061	—	0.011	3	0.30	0.45	0.13
Phil-Lhz	UR17/2	Pst	9*	0.37	0.15	50.56	11.42	20.03	0.29	13.70	b.d.l.	3.48	b.d.l.	b.d.l.	100	0.010	0.003	1.639	0.248	0.374	0.086	0.007	0.562	—	0.071	—	—	3	0.60	0.13	0.05
Phil-Lhz	UR17/2	Mgt	7	0.52	0.78	2.21	11.03	82.54	b.d.l.	0.82	b.d.l.	b.d.l.	0.88	1.00	100	0.019	0.021	0.093	0.311	1.028	1.432	—	0.044	—	—	0.025	0.029	3	0.04	0.77	0.94
Phil-Lhz	UR17/2	Mgt	21*	0.58	1.90	2.01	9.51	83.49	b.d.l.	1.20	b.d.l.	b.d.l.	0.78	0.43	100	0.021	0.051	0.084	0.267	1.010	1.470	—	0.064	—	—	0.022	0.012	3	0.06	0.76	0.95
Phil-Lhz	UR17/	Al-Crt	12*	0.61	b.d.l.	22.61	38.93	29.16	b.d.l.	6.68	b.d.l.	1.28	0.14	0.42	100	0.020	—	0.853	0.985	0.689	0.092	—	0.319	—	0.030	0.004	0.011	3	0.32	0.54	0.10
Hzb	2-2	Al-Crt	16	0.50	0.81	20.84	36.73	33.13	0.30	5.82	b.d.l.	1.32	0.09	0.37	100	0.016	0.020	0.795	0.940	0.732	0.165	0.008	0.281	—	0.032	0.002	0.010	3	0.28	0.54	0.17
Hzb	2-2	Al-Crt	23*	0.33	1.71	18.65	35.48	35.92	b.d.l.	5.31	b.d.l.	1.85	0.02	0.59	100	0.011	0.042	0.721	0.920	0.779	0.206	—	0.260	—	0.045	0.001	0.016	3	0.25	0.56	0.22
Phil-Lhz	UR17/	Al-Crt	33*	0.60	0.28	22.75	36.13	31.35	0.30	6.30	b.d.l.	1.48	0.02	0.64	100	0.019	0.007	0.859	0.915	0.715	0.125	0.008	0.301	—	0.035	0.001	0.017	3	0.30	0.52	0.13
Hzb	2-2	Al-Crt	34	0.49	0.32	19.03	40.40	31.77	0.09	5.33	b.d.l.	1.77	0.13	0.55	100	0.016	0.008	0.735	1.047	0.744	0.127	0.003	0.260	—	0.043	0.003	0.015	3	0.26	0.59	0.15
Hzb	2-2	Al-Crt	5*	0.60	0.29	16.61	35.20	41.88	b.d.l.	4.07	b.d.l.	1.12	0.22	b.d.l.	100	0.020	0.007	0.650	0.924	0.792	0.371	—	0.202	—	0.028	0.006	—	3	0.20	0.59	0.36
Hzb	2-2	Mgt	41*	b.d.l.	1.27	0.89	4.02	92.25	b.d.l.	0.62	b.d.l.	b.d.l.	0.94	b.d.l.	100	—	0.034	0.038	0.114	0.974	1.781	—	0.033	—	—	0.027	—	3	0.03	0.75	0.98
Phil-Lhz	UR17/	Mgt	3*	0.36	0.93	1.37	8.09	87.62	b.d.l.	1.12	b.d.l.	b.d.l.	0.51	b.d.l.	100	0.013	0.025	0.057	0.227	0.964	1.640	—	0.059	—	—	0.015	—	3	0.06	0.80	0.97
Hzb	2-2	Cr- Mgt	6*	0.68	1.12	4.28	16.66	74.83	b.d.l.	1.71	b.d.l.	b.d.l.	0.72	b.d.l.	100	0.024	0.030	0.177	0.463	0.944	1.254	—	0.090	—	—	0.020	—	3	0.09	0.72	0.88
Phil-Lhz	UR17/	Al-Crt	5	0.28	0.67	17.91	39.40	34.66	b.d.l.	5.00	b.d.l.	1.04	0.24	0.48	100	0.009	0.017	0.697	1.029	0.773	0.184	—	0.246	—	0.025	0.006	0.013	3	0.24	0.60	0.21
Hzb	2-21	Al-Crt	6*	0.29	0.63	15.47	37.76	39.38	b.d.l.	3.92	b.d.l.	1.72	0.37	0.29	100	0.010	0.016	0.612	1.002	0.793	0.312	—	0.196	—	0.043	0.010	0.008	3	0.20	0.62	0.34
Phil-Lhz	UR17/	Al-Crt	35	0.06	1.04	17.70	39.78	33.96	0.16	5.05	0.11	1.56	b.d.l.	0.47	100	0.002	0.026	0.689	1.038	0.758	0.180	0.005	0.249	0.004	0.038	—	0.012	3	0.25	0.60	0.21
Phil-Lhz	2-21	Al-Crt	33*	0.43	0.52	21.40	36.58	32.62	0.42	5.90	0.18	1.08	b.d.l.	0.71	100	0.014	0.013	0.814	0.933	0.736	0.145	0.012	0.284	0.006	0.026	—	0.018	3	0.28	0.53	0.15
Hzb	2-21	Pc	14*	0.43	0.51	24.76	29.70	35.80	0.15	6.33	b.d.l.	1.67	0.28	0.30	100	0.014	0.012	0.925	0.744	0.692	0.257	0.004	0.299	—	0.039	0.007	0.008	3	0.30	0.45	0.22
Phil-Lhz	2-21	Pc	15	0.24	0.41	25.53	30.18	34.83	0.14	6.14	b.d.l.	1.82	0.10	0.51	100	0.008	0.010	0.953	0.756	0.705	0.218	0.004	0.290	—	0.043	0.003	0.013	3	0.29	0.44	0.19
Hzb	2-21																														

Таблица Д1. Продолжение

По- рода	Образец	Ми- нерал	N _с точ- ки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	ZnO	NiO	V ₂ O ₃	To- tal	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Zn	Ni	V ³⁺	C _{Ym- ma}	Mg/ Mg + Fe ²⁺ + Al	Cr/ Cr + Fe ³⁺ + Al	Fe ³⁺ / Fe ³⁺ + Al
Phl- Hcb	UR17/2-2I	Pc	49*	b.d.l.	0.89	22.08	30.52	38.71	b.d.l.	5.22	b.d.l.	1.82	0.14	0.51	100	—	0.022	0.841	0.780	0.750	0.297	—	0.251	—	0.043	0.004	0.013	3	0.25	0.48	0.26
Phl- Hcb	UR17/2-2I	Cr- Mgt	38*	b.d.l.	3.60	2.67	9.54	82.19	b.d.l.	1.42	b.d.l.	b.d.l.	0.58	b.d.l.	100	—	0.096	0.111	0.267	1.004	1.430	—	0.075	—	—	0.017	—	3	0.07	0.71	0.93
Phl- Hcb	UR17/2-2I	Cr- Mgt	56*	b.d.l.	3.41	5.71	19.36	69.40	b.d.l.	1.67	b.d.l.	b.d.l.	0.44	b.d.l.	100	—	0.090	0.236	0.537	0.990	1.047	—	0.087	—	—	0.012	—	3	0.08	0.69	0.82
Phl- Hcb	UR17/2-2I	Cr- Mgt	62	b.d.l.	2.03	4.65	16.02	75.22	b.d.l.	1.49	0.17	b.d.l.	0.42	b.d.l.	100	—	0.054	0.193	0.445	0.957	1.255	—	0.078	0.006	—	0.012	—	3	0.08	0.70	0.87
Phl- Hcb	UR17/2-2I	Pc	57	b.d.l.	0.53	24.68	29.18	37.95	b.d.l.	5.79	b.d.l.	1.41	0.46	b.d.l.	100	—	0.013	0.925	0.734	0.693	0.316	—	0.275	—	0.033	0.012	—	3	0.28	0.44	0.25
Phl- Hcb	UR17/2-II	Al-	49	0.53	1.09	18.77	30.41	41.91	b.d.l.	4.83	b.d.l.	1.31	0.40	0.51	100	0.017	0.027	0.726	0.789	0.793	0.357	—	0.236	—	0.032	0.011	0.013	3	0.23	0.52	0.33
Phl- Hcb	UR17/2-II	Al-	44*	b.d.l.	1.08	19.00	30.96	41.24	b.d.l.	5.14	b.d.l.	1.66	b.d.l.	0.76	100	—	0.027	0.733	0.801	0.776	0.353	—	0.251	—	0.040	—	3	0.24	0.52	0.33	
Phl- Hcb	UR17/2-II	Cr	32*	0.14	0.13	42.20	17.95	25.69	0.10	10.82	b.d.l.	2.81	0.17	b.d.l.	100	0.004	0.003	1.434	0.409	0.476	0.144	0.002	0.465	—	0.060	0.004	—	3	0.49	0.22	0.09
Phl- Hcb	UR17/2-II	Pc	46	0.59	b.d.l.	44.79	15.02	23.49	0.19	12.10	b.d.l.	3.10	0.55	0.16	100	0.017	—	1.495	0.336	0.431	0.125	0.005	0.511	—	0.065	0.013	0.004	3	0.54	0.18	0.08
Phl- Hcb	UR17/2-II	Pc	14	0.58	0.31	36.78	22.70	27.89	b.d.l.	8.89	b.d.l.	2.58	0.28	b.d.l.	100	0.017	0.007	1.290	0.534	0.566	0.128	—	0.394	—	0.057	0.007	—	3	0.41	0.29	0.09
Phl- Hcb	UR17/2-II	Pc	4	0.27	b.d.l.	24.50	36.49	29.12	0.32	6.75	b.d.l.	2.07	0.18	0.25	100	0.009	—	0.916	0.915	0.640	0.133	0.009	0.319	—	0.049	0.005	0.006	3	0.33	0.50	0.13
Phl- Hcb	UR17/2-II	Pc	24*	b.d.l.	b.d.l.	24.46	34.60	33.38	b.d.l.	5.34	b.d.l.	2.22	b.d.l.	b.d.l.	100	—	—	0.923	0.876	0.693	0.201	—	0.255	—	0.053	—	—	3	0.27	0.49	0.18
Phl- Hcb	UR17/2-II	Pc	15*	b.d.l.	0.19	34.30	24.32	29.69	0.41	8.37	b.d.l.	2.53	b.d.l.	b.d.l.	100	—	0.004	1.221	0.581	0.561	0.190	0.011	0.377	—	0.056	—	—	3	0.40	0.32	0.13
Phl- Hcb	UR17/2-II	Pc	6	0.47	0.46	23.39	28.53	38.31	b.d.l.	4.49	b.d.l.	2.12	0.89	0.25	100	0.015	0.011	0.897	0.734	0.747	0.296	—	0.218	—	0.051	0.023	0.007	3	0.23	0.45	0.25
Phl- Hcb	UR17/2-II	Pns	15*	0.42	0.13	55.01	7.17	15.40	b.d.l.	16.83	b.d.l.	4.61	0.42	b.d.l.	100	0.011	0.003	1.725	0.151	0.247	0.096	—	0.668	—	0.091	0.009	—	3	0.73	0.08	0.05
Phl- Hcb	UR17/2-II	Pns	47*	0.29	b.d.l.	54.09	8.57	17.25	0.04	15.06	b.d.l.	4.06	0.55	b.d.l.	100	0.008	—	1.720	0.183	0.308	0.081	0.001	0.606	—	0.081	0.012	—	3	0.66	0.10	0.05
Phl- Hcb	UR17/2-II	Pns	33*	0.44	b.d.l.	55.70	7.17	16.76	b.d.l.	15.72	b.d.l.	3.95	0.26	b.d.l.	100	0.012	—	1.753	0.151	0.302	0.072	—	0.626	—	0.078	0.006	—	3	0.67	0.08	0.04
Phl- Hcb	UR17/2-II	Cr- Mgt	50*	0.33	3.81	5.01	18.50	68.40	b.d.l.	1.88	b.d.l.	b.d.l.	0.96	0.91	100	0.012	0.101	0.208	0.515	1.038	0.975	—	0.099	—	—	0.027	0.026	3	0.09	0.71	0.82
Phl- Hcb	UR17/2-II	Cr- Mgt	45*	b.d.l.	5.27	4.26	18.75	67.69	b.d.l.	1.57	b.d.l.	b.d.l.	1.10	1.12	100	—	0.141	0.178	0.526	1.090	0.919	—	0.083	—	—	0.031	0.032	3	0.07	0.75	0.84
Phl- Hcb	UR17/2-II	Cr- Mgt	14	b.d.l.	5.36	3.14	12.86	73.77	0.91	1.48	b.d.l.	b.d.l.	1.14	1.10	100	—	0.143	0.132	0.362	1.068	1.126	0.027	0.078	—	—	0.033	0.032	3	0.07	0.73	0.90
Phl- Hcb	UR17/2-II	Mgt	39	0.44	0.85	1.16	5.41	90.10	b.d.l.	0.86	b.d.l.	b.d.l.	0.65	0.44	100	0.016	0.023	0.049	0.152	1.000	1.684	—	0.046	—	—	0.019	0.013	3	0.04	0.76	0.97
Phl- Hcb	UR17/2-II	Mgt	40	0.57	0.83	1.52	5.90	88.92	b.d.l.	1.00	b.d.l.	b.d.l.	0.70	0.47	100	0.020	0.022	0.064	0.166	0.996	1.646	—	0.053	—	—	0.020	0.013	3	0.05	0.72	0.96
Phl- Hcb	UR17/2-II	Mgt	12	0.51	3.02	2.63	11.06	80.31	b.d.l.	0.99	b.d.l.	b.d.l.	0.56	0.61	100	0.018	0.081	0.110	0.312	1.065	1.328	—	0.053	—	—	0.016	0.017	3	0.05	0.74	0.92
Phl- Hcb	UR17/2-II	Mgt	13	0.39	0.48	1.12	5.68	90.64	b.d.l.	0.68	b.d.l.	b.d.l.	1.01	b.d.l.	100	0.014	0.013	0.047	0.160	0.962	1.739	—	0.036	—	—	0.029	—	3	0.04	0.77	0.97

Таблица Д1. Продолжение

Порода	Образец	Ми-нерал	№ точ-ки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Сум-ма	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ni	Сум-ма	#Mg	En	Fs	Wo
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Оpx*</i>	33	57.28	0.04	0.84	0.06	9.06	0.19	33.08	0.19	b.d.l.	0.01	0.05	101	1.98	0.001	0.034	0.002	0.262	0.000	0.006	1.71	0.007	—	0.000	0.001	4	87	86	13	0
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Оpx*</i>	34	57.42	0.07	0.88	0.10	9.24	0.26	33.48	0.27	b.d.l.	0.01	0.06	102	1.97	0.002	0.036	0.003	0.239	0.026	0.008	1.71	0.010	—	0.000	0.002	4	88	87	12	0
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Оpx*</i>	37	56.70	0.07	0.94	0.09	9.16	0.22	32.80	0.37	0.02	0.01	0.07	100	1.97	0.002	0.039	0.003	0.247	0.019	0.007	1.70	0.014	0.001	0.000	0.002	4	87	87	13	1
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Оpx*</i>	43	57.51	0.09	0.95	0.08	9.50	0.22	32.94	0.29	0.03	0.00	0.05	102	1.98	0.002	0.039	0.002	0.269	0.004	0.006	1.69	0.011	0.002	—	0.001	4	86	86	14	1
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Оpx*</i>	48	57.46	0.04	0.83	0.09	9.31	0.21	33.08	0.25	b.d.l.	0.00	0.08	101	1.98	0.001	0.034	0.003	0.264	0.004	0.006	1.70	0.009	—	—	0.002	4	86	86	13	0
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Оpx*</i>	49	57.95	0.09	0.81	0.06	9.20	0.24	33.30	0.25	b.d.l.	b.d.l.	0.05	102	1.98	0.002	0.033	0.002	0.263	—	0.007	1.70	0.009	—	—	0.001	4	86	86	14	0
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Оpx*</i>	52	58.18	0.00	0.07	0.04	8.57	0.19	34.24	0.43	b.d.l.	b.d.l.	0.04	102	1.99	—	0.003	0.001	0.221	0.023	0.006	1.74	0.016	—	—	0.001	4	89	88	11	1
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Оpx*</i>	60	57.12	0.06	0.79	0.09	9.53	0.24	32.70	0.21	b.d.l.	b.d.l.	0.07	101	1.98	0.002	0.032	0.003	0.275	0.001	0.007	1.69	0.008	—	—	0.002	4	86	86	14	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2	<i>Оpx</i>	25*	56.89	b.d.l.	0.67	0.27	9.75	0.07	32.04	0.31	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.028	0.008	0.286	—	0.002	1.67	0.012	—	—	—	4	85	84	15	1
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2	<i>Оpx</i>	27*	57.02	b.d.l.	0.61	b.d.l.	9.57	0.07	32.45	0.28	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.025	—	0.280	—	0.002	1.69	0.011	—	—	—	4	86	85	15	1
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2	<i>Оpx</i>	8*	56.88	b.d.l.	0.68	b.d.l.	10.12	b.d.l.	32.13	0.19	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.028	—	0.296	—	—	1.68	0.007	—	—	—	4	85	84	15	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2	<i>Оpx</i>	15*	56.38	b.d.l.	0.74	0.25	10.09	0.08	32.35	0.11	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.031	0.007	0.279	0.016	0.002	1.69	0.004	—	—	—	4	86	86	14	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2	<i>Оpx</i>	35*	56.97	b.d.l.	0.79	b.d.l.	9.61	0.12	32.18	0.33	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.033	—	0.281	—	0.004	1.68	0.012	—	—	—	4	86	84	15	1
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-2	<i>Оpx</i>	37*	57.22	b.d.l.	0.68	b.d.l.	9.82	0.18	31.89	0.21	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.01	—	0.028	—	0.288	—	0.005	1.67	0.008	—	—	—	4	85	83	16	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	14*	56.10	b.d.l.	0.92	b.d.l.	9.50	0.16	32.92	0.39	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.038	—	0.226	0.051	0.005	1.71	0.015	—	—	—	4	86	88	12	1
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	15	56.61	b.d.l.	1.02	b.d.l.	9.38	0.34	32.36	0.30	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.042	—	0.271	0.003	0.010	1.69	0.011	—	—	—	4	86	86	14	1
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	16	56.80	b.d.l.	1.16	b.d.l.	9.21	0.22	32.44	0.17	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.048	—	0.269	—	0.007	1.69	0.006	—	—	—	4	86	85	14	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	17*	56.76	b.d.l.	1.04	b.d.l.	9.49	0.19	32.25	0.26	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.043	—	0.277	—	0.006	1.68	0.010	—	—	—	4	86	85	15	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	29	57.86	b.d.l.	0.53	b.d.l.	7.84	0.27	33.51	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.01	—	0.022	—	0.228	—	0.008	1.73	—	—	—	—	4	88	87	13	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	30	57.41	b.d.l.	0.78	b.d.l.	9.18	0.04	32.51	0.09	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.032	—	0.268	—	0.001	1.69	0.003	—	—	—	4	86	84	15	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	45	56.47	b.d.l.	0.90	b.d.l.	8.96	0.01	33.46	0.20	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.037	—	0.221	0.039	—	1.73	0.007	—	—	—	4	87	88	11	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	46*	57.19	b.d.l.	0.70	b.d.l.	8.35	0.15	33.58	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.029	—	0.242	—	0.004	1.74	0.001	—	—	—	4	88	88	12	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	53	56.85	b.d.l.	1.02	b.d.l.	8.38	0.21	33.35	0.19	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.042	—	0.235	0.009	0.006	1.73	0.007	—	—	—	4	88	88	12	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	17	56.81	b.d.l.	0.71	0.09	9.25	0.11	32.49	0.32	b.d.l.	b.d.l.	0.22	100	1.98	—	0.027	0.003	0.270	—	0.003	1.69	0.012	—	—	0.006	4	86	85	14	1
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	18	57.49	b.d.l.	0.66	b.d.l.	8.91	0.18	32.58	0.18	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.01	—	0.029	—	0.260	—	0.005	1.69	0.007	—	—	—	4	87	85	15	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx*</i>	2	56.06	0.07	0.79	0.14	8.85	0.22	32.99	0.29	b.d.l.	0.00	0.09	100	1.96	0.002	0.033	0.004	0.223	0.036	0.007	1.72	0.011	—	—	0.003	4	88	88	11	1
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx*</i>	3	57.40	0.05	0.68	0.10	9.31	0.20	32.96	0.15	b.d.l.	b.d.l.	0.09	101	1.99	0.001	0.028	0.003	0.269	—	0.006	1.70	0.006	—	—	—	4	86	86	14	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx*</i>	7	57.69	0.10	0.84	0.17	9.00	0.22	33.14	0.29	b.d.l.	0.00	0.09	102	1.98	0.003	0.034	0.005	0.259	—	0.006	1.70	0.011	—	—	0.003	4	86	86	14	1
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx*</i>	8	57.61	0.08	0.771	0.11	9.10	0.17	33.41	0.23	b.d.l.	0.01	0.08	102	1.98	0.002	0.031	0.003	0.253	0.008	0.005	1.71	0.009	—	0.000	0.002	4	87	87	13	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx*</i>	11	56.12	0.06	0.71	0.11	8.93	0.23	33.15	0.13	b.d.l.	0.01	0.07	100	1.96	0.002	0.029	0.003	0.221	0.040	0.007	1.73	0.005	—	0.000	0.002	4	89	88	11	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx*</i>	13	56.31	0.06	0.74	0.10	9.39	0.21	33.36	0.25	b.d.l.	b.d.l.	0.09	100	1.95	0.002	0.030	0.003	0.212	0.061	0.006	1.72	0.009	—	—	0.003	4	89	89	11	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx*</i>	15	57.12	0.08	0.86	0.14	9.11	0.21	32.91	0.39	b.d.l.	b.d.l.	0.09	101	1.98	0.002	0.035	0.004	0.258	0.006	0.006	1.70	0.015	—	—	0.003	4	87	86	13	1
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx*</i>	16	57.12	0.06	0.82	0.11	9.19	0.21	33.22	0.27	0.01	0.00	0.05	101	1.97	0.002	0.033	0.003	0.245	0.020	0.006	1.71	0.010	0.001	—	0.001	4	87	87	13	1
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx*</i>	20	57.14	0.08	0.83	0.11	9.26	0.23	33.02	0.27	b.d.l.	b.d.l.	0.04	101	1.97	0.002	0.034	0.003	0.258	0.010	0.007	1.70	0.010	—	—	0.001	4	87	86	13	1
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx*</i>	23	57.77	0.05	0.80	0.08	9.27	0.21	33.37	0.18	b.d.l.	0.02	0.07	102	1.98	0.001	0.032	0.002	0.260	0.006	0.006	1.70	0.007	—	0.001	0.002	4	87	86	13	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx*</i>	27	57.25	0.09	0.78	0.10	9.21	0.20	32.98	0.24	0.01	b.d.l.	0.09	101	1.98	0.002	0.032	0.003	0.263	0.003	0.006	1.70	0.009	0.001	—	0.003	4	86	86	13	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx*</i>	28	56.63	0.07	0.75	0.11	9.10	0.23	32.99	0.21	0.01	b.d.l.	0.07	100	1.97	0.002	0.031	0.003	0.243	0.022	0.007	1.71	0.008	0.001	—	0.002	4	88	87	12	0
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	2*	55.96	b.d.l.	1.08	b.d.l.	9.89	b.d.l.	32.59	0.48	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.95	—	0.044	—	0.240	0.049	—	1.70	0.018	—	—	—	4	85	87	12	1
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	8	56.32	b.d.l.	0.87	b.d.l.	9.88	0.26	32.37	0.31	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.036	—	0.263	0.026	0.008	1.69	0.012	—	—	—	4	85	86	13	1
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Оpx</i>	14	57.21	b.d.l.	0.91	b.d.l.	9.65	b.d.l.	32.05	0.18	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.038	—	0.282	—	—	1.67	0.007	—	—	—	4	86	84	16	0

Таблица Д1. Продолжение

Порода	Образец	Минерал	№ точ-ки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Сум-ма	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ni	Сум-ма	#Mg	En	Fs	Wo
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-2II	<i>Opx</i>	15	56.95	b.d.l.	1.10	b.d.l.	9.05	0.13	32.61	0.16	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.045	—	0.264	—	0.004	1.70	0.006	—	—	—	4	87	86	14	0
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-2II	<i>Opx</i>	16*	57.04	b.d.l.	0.86	b.d.l.	9.52	0.12	32.14	0.33	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.035	—	0.278	—	0.004	1.68	0.012	—	—	—	4	86	84	15	1
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-2II	<i>Opx</i>	27	56.26	b.d.l.	0.79	b.d.l.	9.57	0.14	32.98	0.16	b.d.l.	b.d.l.	0.08	100	1.96	—	0.032	—	0.235	0.044	0.004	1.71	0.006	—	0.002	—	4	86	88	12	0
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-2II	<i>Opx</i>	51*	56.72	b.d.l.	0.98	b.d.l.	9.56	0.15	32.48	0.12	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.040	—	0.279	—	0.004	1.69	0.004	—	—	—	4	86	86	14	0
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-2II	<i>Opx</i>	55	56.71	b.d.l.	0.96	0.44	9.47	0.12	31.94	0.22	b.d.l.	b.d.l.	0.13	100	1.99	—	0.040	0.012	0.277	—	0.004	1.67	0.008	—	0.004	—	4	86	84	15	0
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-2II	<i>Opx</i>	56*	57.39	b.d.l.	0.69	b.d.l.	8.80	0.07	33.04	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.028	—	0.256	—	0.002	1.72	—	—	—	—	4	87	86	14	0
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-3b	<i>Opx</i>	1	55.69	b.d.l.	1.38	b.d.l.	11.90	0.32	30.46	0.25	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.058	—	0.344	0.007	0.010	1.60	0.010	—	—	—	4	82	82	18	0
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-3b	<i>Opx</i>	2*	56.19	b.d.l.	1.11	b.d.l.	12.21	0.16	30.01	0.32	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.046	—	0.362	—	0.005	1.58	0.012	—	—	—	4	81	80	20	1
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-3b	<i>Opx</i>	4*	55.72	b.d.l.	1.29	b.d.l.	11.90	0.46	30.39	0.24	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.054	—	0.345	0.007	0.014	1.60	0.009	—	—	—	4	82	82	18	0
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-3b	<i>Opx</i>	9*	56.32	b.d.l.	0.57	b.d.l.	9.25	0.15	33.53	0.19	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.023	—	0.209	0.060	0.004	1.74	0.007	—	—	—	4	87	89	11	0
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-3b	<i>Opx</i>	11*	57.09	b.d.l.	0.93	b.d.l.	9.28	0.20	32.22	0.28	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.038	—	0.271	—	0.006	1.68	0.011	—	—	—	4	86	84	15	1
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-3b	<i>Opx</i>	12	56.09	b.d.l.	0.76	b.d.l.	9.87	0.32	32.76	0.20	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.031	—	0.236	0.052	0.010	1.71	0.008	—	—	—	4	86	87	12	0
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-3b	<i>Opx</i>	13*	57.24	b.d.l.	0.79	0.15	8.81	0.17	32.64	0.20	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.033	0.004	0.257	—	0.005	1.70	0.008	—	—	—	4	87	85	14	0
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-3b	<i>Opx</i>	28	57.05	b.d.l.	0.82	0.29	9.25	0.08	32.38	0.13	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.034	0.008	0.270	0.028	0.002	1.69	0.005	—	—	—	4	86	85	15	0
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-3b	<i>Opx</i>	30*	56.12	b.d.l.	1.07	0.12	9.77	0.31	32.34	0.27	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.044	0.003	0.257	0.028	0.009	1.69	0.010	—	—	—	4	86	86	13	1
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-3b	<i>Opx</i>	16*	56.79	b.d.l.	0.97	b.d.l.	9.19	0.23	32.64	0.18	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.040	—	0.268	—	0.007	1.70	0.007	—	—	—	4	86	86	14	0
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-3v	<i>Opx</i>	8*	55.20	b.d.l.	0.80	b.d.l.	9.99	0.14	33.56	0.31	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.92	—	0.033	—	0.164	0.127	0.004	1.74	0.012	—	—	—	4	86	91	9	1
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-3v	<i>Opx</i>	17*	56.80	b.d.l.	0.92	b.d.l.	9.55	0.25	32.09	0.39	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.038	—	0.279	—	0.007	1.67	0.015	—	—	—	4	86	85	15	1
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-3v	<i>Opx</i>	21*	56.66	b.d.l.	0.82	b.d.l.	9.10	0.27	32.93	0.22	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.034	—	0.248	0.018	0.008	1.71	0.008	—	—	—	4	87	87	13	0
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Opx</i>	1	55.02	b.d.l.	1.44	b.d.l.	13.81	0.35	29.14	0.24	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.061	—	0.393	0.019	0.011	1.55	0.009	—	—	—	4	79	79	20	0
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Opx</i>	3	55.74	b.d.l.	1.13	b.d.l.	13.54	0.30	28.94	0.34	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.048	—	0.404	—	0.009	1.54	0.013	—	—	—	4	79	78	22	1
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Opx</i>	4	55.30	0.22	1.15	b.d.l.	13.33	0.41	29.25	0.33	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	0.006	0.048	—	0.397	—	0.012	1.55	0.013	—	—	—	4	80	79	20	1
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Opx</i>	10	55.60	b.d.l.	1.48	b.d.l.	13.34	0.45	28.83	0.29	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.062	—	0.398	—	0.014	1.53	0.011	—	—	—	4	79	78	22	1
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Opx</i>	12	55.60	b.d.l.	1.11	b.d.l.	13.66	0.39	28.87	0.37	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.047	—	0.408	—	0.012	1.54	0.014	—	—	—	4	79	78	21	1
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Opx</i>	18	55.25	b.d.l.	1.34	b.d.l.	13.51	0.43	29.18	0.28	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.056	—	0.395	0.008	0.013	1.55	0.011	—	—	—	4	79	79	20	1
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Opx</i>	21*	55.15	b.d.l.	1.23	b.d.l.	14.26	0.35	28.67	0.34	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.052	—	0.420	0.006	0.011	1.53	0.013	—	—	—	4	78	78	21	1
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Opx</i>	23*	56.17	b.d.l.	1.50	b.d.l.	12.45	0.35	29.18	0.35	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.063	—	0.370	—	0.011	1.55	0.013	—	—	—	4	81	78	21	1
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Opx</i>	4*	56.16	b.d.l.	1.09	b.d.l.	10.78	0.20	31.47	0.30	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.045	—	0.308	0.009	0.006	1.65	0.011	—	—	—	4	84	84	16	1
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2IV	<i>Opx</i>	11	56.31	b.d.l.	1.17	b.d.l.	10.77	0.13	31.36	0.26	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.048	—	0.316	—	0.004	1.64	0.010	—	—	—	4	84	83	16	0
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2IV	<i>Opx</i>	13	56.28	b.d.l.	1.28	b.d.l.	10.99	0.17	30.97	0.31	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.053	—	0.324	—	0.005	1.63	0.012	—	—	—	4	83	82	17	1
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2IV	<i>Opx</i>	14	56.21	b.d.l.	1.14	b.d.l.	10.93	0.27	31.20	0.25	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.047	—	0.322	—	0.008	1.64	0.009	—	—	—	4	84	83	16	0
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2IV	<i>Opx</i>	*15	56.12	b.d.l.	1.24	b.d.l.	10.46	0.20	31.81	0.17	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.051	—	0.293	0.014	0.006	1.66	0.006	—	—	—	4	84	85	15	0
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2IV	<i>Opx</i>	16	55.73	b.d.l.	1.43	0.14	11.03	0.17	31.19	0.31	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.059	0.004	0.308	0.016	0.005	1.64	0.012	—	—	—	4	83	84	16	1

Таблица Д1. Продолжение

Порода	Образец	Минерал	№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	C _{sum}	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	C _{sum}	#Mg	En	Fs	Wo	
Phl-Opt	UR17/2-2IV	Opt	28	56.05	b.d.l.	1.25	b.d.l.	10.65	0.26	31.53	0.25	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.052	—	0.300	0.012	0.008	1.65	0.009	—	—	—	4	84	84	15	0
	UR17/2-2IV	Opt	29	56.12	b.d.l.	1.48	b.d.l.	10.92	0.13	31.30	0.05	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.061	—	0.321	—	0.004	1.64	0.002	—	—	—	4	84	83	17	0
	UR17/2-2IV	Opt	32	55.88	b.d.l.	1.23	b.d.l.	12.98	0.20	29.45	0.26	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.052	—	0.386	—	0.006	1.56	0.010	—	—	—	4	80	79	21	1
	UR17/2-2IV	Opt	35*	56.12	b.d.l.	1.23	b.d.l.	12.73	0.27	29.53	0.12	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.051	—	0.378	—	0.008	1.56	0.005	—	—	—	4	81	79	21	0
	UR17/2-2IV	Opt	36*	55.97	b.d.l.	1.55	b.d.l.	13.19	0.26	28.72	0.30	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.065	—	0.393	—	0.008	1.53	0.011	—	—	—	4	80	77	23	1
	UR17/2-2IV	Opt	37	56.18	b.d.l.	1.18	b.d.l.	12.95	0.29	29.18	0.22	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.049	—	0.385	—	0.009	1.55	0.008	—	—	—	4	80	78	22	0
Phl-Opt	UR17/2-2IV	Opt	41	56.68	b.d.l.	1.06	b.d.l.	12.46	0.23	29.23	0.33	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.02	—	0.044	—	0.371	—	0.007	1.55	0.013	—	—	—	4	81	77	22	1
	UR17/2-2IV	Opt	45*	56.08	b.d.l.	1.17	b.d.l.	10.24	0.18	32.34	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.048	—	0.270	0.030	0.005	1.69	—	—	—	4	85	86	14	0	
	UR17/2-2IV	Opt	51*	55.97	b.d.l.	1.14	0.15	11.20	b.d.l.	31.40	0.14	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.047	0.004	0.317	0.013	—	1.65	0.005	—	—	—	4	83	84	16	0
	UR17/2-2IV	Opt	52	56.14	b.d.l.	1.04	b.d.l.	11.62	0.22	30.64	0.34	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.043	—	0.343	—	0.007	1.61	0.013	—	—	—	4	82	82	18	1
	UR17/2-2IV	Opt	53*	56.47	b.d.l.	1.01	b.d.l.	11.18	0.20	30.97	0.17	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.042	—	0.329	—	0.006	1.63	0.006	—	—	—	4	83	82	18	0
	UR17/2-2IV	Opt	56	55.84	b.d.l.	2.36	b.d.l.	10.73	0.19	30.71	0.16	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.098	—	0.316	—	0.006	1.61	0.006	—	—	—	4	84	82	17	0
Phl-Opt	UR17/2-3a	Opt	1*	55.36	b.d.l.	1.15	b.d.l.	12.58	0.26	30.35	0.31	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.048	—	0.338	0.034	0.008	1.60	0.012	—	—	—	4	81	82	17	1
	UR17/2-3a	Opt	2	56.19	b.d.l.	1.24	b.d.l.	12.49	0.25	29.68	0.16	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.052	—	0.371	—	0.008	1.57	0.006	—	—	—	4	81	79	21	0
	UR17/2-3a	Opt	3	55.33	b.d.l.	0.88	b.d.l.	12.86	0.28	30.44	0.21	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.037	—	0.336	0.045	0.008	1.61	0.008	—	—	—	4	81	82	17	0
	UR17/2-3a	Opt	12	55.85	b.d.l.	0.89	b.d.l.	13.01	0.21	29.88	0.16	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.037	—	0.386	—	0.006	1.58	0.006	—	—	—	4	80	80	20	0
	UR17/2-3a	Opt	19	55.32	b.d.l.	1.11	0.15	13.73	0.33	29.01	0.35	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.047	0.004	0.407	0.002	0.010	1.54	0.013	—	—	—	4	79	79	21	1
	UR17/2-3a	Opt	20	54.81	0.12	0.71	b.d.l.	13.65	0.30	30.05	0.35	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.95	0.003	0.030	—	0.337	0.069	0.009	1.59	0.013	—	—	—	4	80	82	17	1
Phl-Opt	UR17/2-3a	Opt	21	55.95	0.09	0.47	b.d.l.	12.61	0.24	30.35	0.27	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	0.002	0.020	—	0.364	0.009	0.007	1.60	0.010	—	—	—	4	81	81	18	1
	UR17/2-3a	Opt	22	54.95	b.d.l.	0.99	b.d.l.	14.61	0.38	28.82	0.25	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.042	—	0.407	0.029	0.012	1.54	0.010	—	—	—	4	78	79	21	0
	UR17/2-3a	Opt	23	55.61	b.d.l.	0.71	0.13	13.40	0.50	29.51	0.15	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.030	0.004	0.393	0.006	0.015	1.57	0.006	—	—	—	4	80	80	20	0
	UR17/2-3a	Opt	24	55.27	0.05	0.76	b.d.l.	12.69	0.38	30.59	0.25	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	0.001	0.032	—	0.323	0.053	0.011	1.61	0.010	—	—	—	4	81	83	17	0
	UR17/2-3a	Opt	25	55.49	0.01	1.04	b.d.l.	14.13	0.15	28.97	0.21	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	0.000	0.044	—	0.422	—	0.005	1.54	0.008	—	—	—	4	79	78	22	0
	UR17/2-3a	Opt	26	54.94	0.05	1.15	0.16	13.84	0.24	29.26	0.35	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	0.001	0.048	0.005	0.384	0.028	0.007	1.55	0.013	—	—	—	4	79	80	20	1
Phl-Opt	UR17/2-3a	Opt	33	55.46	b.d.l.	1.06	0.03	13.75	0.47	29.04	0.18	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.045	0.001	0.410	—	0.014	1.54	0.007	—	—	—	4	79	79	21	0
	UR17/2-3a	Opt	34	55.25	b.d.l.	0.73	0.13	13.18	0.37	30.14	0.20	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.031	0.004	0.348	0.044	0.011	1.59	0.008	—	—	—	4	80	82	18	0
	UR17/2-3a	Opt	42	54.80	b.d.l.	0.91	0.10	14.07	0.30	29.47	0.34	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.95	—	0.038	0.003	0.365	0.054	0.009	1.57	0.013	—	—	—	4	79	81	19	1
	UR17/2-3a	Opt	43*	54.91	0.08	1.10	b.d.l.	14.47	0.32	28.97	0.15	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	0.002	0.046	—	0.405	0.027	0.010	1.54	0.006	—	—	—	4	78	79	21	0
	UR17/2-3a	Opt	44*	55.23	0.20	1.12	b.d.l.	15.13	0.33	27.62	0.37	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	0.005	0.048	—	0.455	—	0.010	1.48	0.014	—	—	—	4	76	75	25	1
	UR17/2-3a	Opt	57	54.28	b.d.l.	1.33	b.d.l.	15.18	0.36	28.49	0.36	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.94	—	0.056	—	0.398	0.057	0.011	1.52	0.014	—	—	—	4	77	79	21	1
Phl-Opt	UR17/2-3a	Opt	58*	54.65	b.d.l.	1.37	b.d.l.	14.02	0.53	29.14	0.29	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.95	—	0.058	—	0.373	0.046	0.016	1.55	0.011	—	—	—	4	79	80	19	1
	UR17/2-3a	Opt	59	54.97	b.d.l.	1.39	b.d.l.	14.65	0.40	28.31	0.29	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.059	—	0.434	0.005	0.012	1.51	0.011	—	—	—	4	78	77	22	1
Phl-Opt	UR17/2-3a	Opt	60	54.51	b.d.l.	1.10	0.11	15.53	0.31	27.99	0.45	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.047	0.003	0.433	0.034	0.009	1.50	0.017	—	—	—	4	76	77	22	1

Таблица Д1. Продолжение

Порода	Образец	Минерал	№ точ-ки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Сум-ма	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ni	Сум-ма	#Mg	En	Fs	Wo
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	Оpx	72	55.23	b.d.l.	1.26	b.d.l.	15.09	0.20	28.05	0.17	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.053	—	0.453	—	0.006	1.50	0.007	—	—	—	4	77	76	24	0
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	Оpx	74*	54.65	b.d.l.	1.52	b.d.l.	15.28	0.37	27.87	0.31	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.064	—	0.447	0.012	0.011	1.49	0.012	—	—	—	4	76	76	23	1
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	Оpx	75	54.83	b.d.l.	1.66	b.d.l.	15.17	0.25	27.87	0.23	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.070	—	0.455	—	0.008	1.49	0.009	—	—	—	4	77	76	23	0
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	Оpx	76	55.13	b.d.l.	1.20	b.d.l.	14.64	0.22	28.64	0.17	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.051	—	0.432	0.006	0.007	1.53	0.007	—	—	—	4	78	78	22	0
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	86	52.87	b.d.l.	1.52	b.d.l.	24.91	0.32	20.19	0.19	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.068	—	0.786	—	0.010	1.14	0.008	—	—	—	4	59	57	42	0
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	91*	53.85	b.d.l.	1.05	b.d.l.	21.41	0.53	22.92	0.23	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.046	—	0.664	—	0.017	1.27	0.009	—	—	—	4	66	64	36	0
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	73*	53.21	b.d.l.	1.44	b.d.l.	23.66	0.62	20.82	0.24	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.064	—	0.743	—	0.020	1.17	0.010	—	—	—	4	61	59	41	0
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	66*	53.55	b.d.l.	0.96	b.d.l.	23.24	0.70	21.29	0.25	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.01	—	0.042	—	0.729	—	0.022	1.19	0.010	—	—	—	4	62	60	40	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	89	52.54	b.d.l.	1.31	b.d.l.	24.11	0.52	21.25	0.27	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.058	—	0.755	0.001	0.017	1.19	0.011	—	—	—	4	61	61	39	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	83	52.66	b.d.l.	1.26	b.d.l.	24.68	0.50	20.62	0.28	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.056	—	0.777	—	0.016	1.16	0.011	—	—	—	4	60	59	41	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	101	52.82	b.d.l.	1.50	b.d.l.	23.51	0.41	21.44	0.32	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.066	—	0.736	—	0.013	1.20	0.013	—	—	—	4	62	61	38	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	70	53.61	b.d.l.	1.38	b.d.l.	21.11	0.57	22.99	0.34	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.060	—	0.654	—	0.018	1.27	0.014	—	—	—	4	66	65	35	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	74	52.85	b.d.l.	1.56	b.d.l.	23.69	0.42	21.12	0.36	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.069	—	0.743	—	0.013	1.18	0.015	—	—	—	4	61	60	39	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	87	53.17	b.d.l.	1.52	b.d.l.	22.06	0.65	22.22	0.37	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.067	—	0.687	—	0.021	1.23	0.015	—	—	—	4	64	63	36	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	99	52.22	b.d.l.	1.83	b.d.l.	22.79	0.62	22.17	0.38	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.94	—	0.080	—	0.679	0.031	0.020	1.23	0.015	—	—	—	4	63	64	35	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	75	52.80	b.d.l.	1.66	b.d.l.	23.13	0.61	21.38	0.41	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.073	—	0.724	—	0.019	1.19	0.016	—	—	—	4	62	61	38	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	85	52.43	b.d.l.	1.63	b.d.l.	25.57	0.84	19.13	0.41	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.073	—	0.812	—	0.027	1.08	0.017	—	—	—	4	57	55	44	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	97	52.99	b.d.l.	1.78	b.d.l.	22.54	0.68	21.57	0.44	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.078	—	0.704	—	0.022	1.20	0.018	—	—	—	4	63	61	38	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	88	52.84	b.d.l.	1.26	b.d.l.	22.96	0.65	21.84	0.45	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.056	—	0.717	—	0.021	1.22	0.018	—	—	—	4	63	62	37	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	98*	53.44	b.d.l.	1.94	b.d.l.	20.63	0.56	22.95	0.48	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.085	—	0.638	—	0.018	1.27	0.019	—	—	—	4	66	65	34	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	45	52.96	b.d.l.	1.38	b.d.l.	24.32	0.68	20.12	0.53	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.061	—	0.767	—	0.022	1.13	0.021	—	—	—	4	60	57	42	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	90	52.95	b.d.l.	1.22	b.d.l.	23.11	0.43	21.73	0.56	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.054	—	0.722	—	0.014	1.21	0.022	—	—	—	4	63	62	37	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	39	51.87	b.d.l.	0.87	b.d.l.	29.31	0.40	16.98	0.57	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.040	—	0.946	—	0.013	0.98	0.024	—	—	—	4	51	49	50	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	71	52.93	b.d.l.	1.34	b.d.l.	23.68	0.76	20.73	0.57	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.059	—	0.744	—	0.024	1.16	0.023	—	—	—	4	61	59	40	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	11*	50.77	b.d.l.	1.38	b.d.l.	30.25	1.01	16.02	0.57	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.063	—	0.982	—	0.033	0.93	0.024	—	—	—	4	49	48	51	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	20	50.93	b.d.l.	0.99	b.d.l.	30.07	1.10	16.29	0.62	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.045	—	0.972	0.004	0.036	0.94	0.026	—	—	—	4	49	49	50	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	44*	52.30	b.d.l.	1.41	b.d.l.	25.74	0.75	19.17	0.64	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.063	—	0.817	—	0.024	1.08	0.026	—	—	—	4	57	55	43	1
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	Оpx	72	52.39	b.d.l.	1.44	b.d.l.	23.07	0.65	21.80	0.66	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.063	—	0.696	0.025	0.021	1.21	0.026	—	—	—	4	63	63	36	1
<i>Включение в Zrc</i>	1559	Оpx	8	56.04	b.d.l.	1.40	b.d.l.	13.29	0.27	29.00	0.00	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	—	0.059	—	0.396	—	0.008	1.54	—	—	—	—	4	80	77	23	0
<i>Включение в Zrc</i>	1559	Оpx	17	55.49	b.d.l.	1.47	b.d.l.	13.52	0.40	28.80	0.30	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.062	—	0.403	—	0.012	1.53	0.012	—	—	—	4	79	78	22	1
<i>Включение в Zrc</i>	1559	Оpx	18	55.01	b.d.l.	1.56	b.d.l.	13.82	0.20	29.27	0.13	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	—	0.066	—	0.394	0.018	0.006	1.55	0.005	—	—	—	4	79	80	20	0
<i>Включение в Zrc</i>	1559	Оpx	31	55.75	b.d.l.	1.27	b.d.l.	13.29	0.15	29.23	0.30	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	—	0.053	—	0.396	—	0.005	1.55	0.011	—	—	—	4	80	78	21	1

Таблица Д1. Продолжение

Порода	Образец	№ точ- рал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Сум- ма	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ni	Сум- ма	#Mg	En	Fs	Wo
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx	2	54.46	b.d.l.	0.89	0.36	2.49	0.05	17.41	24.34	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.98	—	0.038	0.010	0.076	—	0.002	0.944	0.949	—	—	—	4	93	48	4	48
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx	3	54.17	0.16	1.17	0.52	2.74	b.d.l.	17.01	24.22	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.98	0.004	0.050	0.015	0.084	—	—	0.925	0.946	—	—	—	4	92	47	5	48
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx	18*	54.89	b.d.l.	0.63	0.34	2.40	0.05	17.68	24.00	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	2.00	—	0.027	0.010	0.073	—	0.002	0.958	0.935	—	—	—	4	93	48	5	47
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx	25*	54.12	b.d.l.	0.73	0.33	3.51	0.13	18.05	23.12	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.97	—	0.031	0.010	0.085	0.022	0.004	0.979	0.901	—	—	—	4	90	50	4	46
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx	45	54.30	b.d.l.	0.85	0.30	2.38	b.d.l.	17.51	24.66	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.97	—	0.036	0.009	0.065	0.008	—	0.949	0.960	—	—	—	4	93	48	3	49
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx	46	54.38	0.17	0.77	0.07	2.80	0.07	18.06	23.66	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.97	0.005	0.033	0.002	0.079	0.006	0.002	0.978	0.921	—	—	—	4	92	49	4	47
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx	48	54.48	b.d.l.	0.68	0.19	2.59	b.d.l.	17.42	24.64	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.98	—	0.029	0.006	0.077	0.002	—	0.945	0.960	—	—	—	4	92	48	4	48
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx	58	54.16	b.d.l.	1.01	0.51	2.52	0.01	17.47	24.11	0.20	b.d.l.	b.d.l.	1.97	—	0.043	0.015	0.055	0.022	0.000	0.946	0.938	0.014	—	—	4	93	49	3	48
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx	59	54.15	b.d.l.	0.96	0.37	2.87	0.07	17.41	24.11	0.07	b.d.l.	b.d.l.	1.97	—	0.041	0.011	0.074	0.013	0.002	0.944	0.940	0.005	—	—	4	92	48	4	48
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx	60	54.19	0.12	1.00	0.29	2.95	0.07	16.92	24.34	0.13	b.d.l.	b.d.l.	1.97	0.003	0.043	0.008	0.088	0.002	0.002	0.919	0.950	0.009	—	—	4	91	47	4	49
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx	61*	54.88	b.d.l.	0.80	0.19	2.61	b.d.l.	17.11	24.41	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	2.00	—	0.034	0.006	0.080	—	—	0.929	0.953	—	—	—	4	92	46	6	48
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx*	36	55.09	0.11	0.73	0.12	2.30	0.07	17.83	24.92	0.08	b.d.l.	b.d.l.	1.97	0.003	0.031	0.003	0.053	0.016	0.002	0.953	0.957	0.006	—	0.001	4	95	48	3	49
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx*	38	54.66	0.16	0.97	0.28	2.61	0.10	17.34	24.74	0.13	0.00	0.05	1.97	0.004	0.041	0.008	0.065	0.014	0.003	0.931	0.955	0.009	—	0.001	4	93	48	3	49
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx*	40	54.86	0.15	1.04	0.20	2.90	0.08	17.32	24.59	0.12	0.01	0.06	1.97	0.004	0.044	0.006	0.079	0.008	0.002	0.928	0.947	0.008	0.001	0.002	4	92	47	4	48
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx*	44	55.45	0.08	0.72	0.07	2.54	0.08	17.81	25.02	0.09	0.00	0.04	1.98	0.002	0.030	0.002	0.061	0.015	0.002	0.947	0.956	0.006	—	0.001	4	94	48	3	49
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx*	50	55.30	0.13	0.79	0.13	2.49	0.10	17.84	24.79	0.09	0.01	0.04	1.98	0.004	0.033	0.004	0.063	0.012	0.003	0.950	0.949	0.006	0.001	0.001	4	94	48	3	48
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx*	51	55.52	0.15	0.91	0.08	2.57	0.08	17.62	24.77	0.10	b.d.l.	0.03	1.98	0.004	0.038	0.002	0.077	—	0.002	0.938	0.948	0.007	—	0.001	4	92	48	4	48
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx*	54	54.61	0.14	1.07	0.22	2.79	0.10	17.59	24.42	0.19	0.00	0.07	1.96	0.004	0.045	0.006	0.052	0.032	0.003	0.942	0.940	0.013	—	0.002	4	95	49	3	49
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx*	56	54.85	0.14	0.87	0.15	2.62	0.12	17.89	24.59	0.15	0.01	0.11	1.96	0.004	0.037	0.004	0.041	0.038	0.004	0.954	0.943	0.010	0.001	0.003	4	96	49	2	49
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	Cpx*	61	55.83	0.12	0.70	0.07	2.54	0.14	18.07	24.61	0.10	0.01	0.05	1.98	0.003	0.029	0.002	0.073	0.003	0.004	0.957	0.937	0.007	0.001	0.001	4	93	49	4	48
<i>Phl-Htz</i>	UR17/ 2-2v	Cpx	1*	54.28	b.d.l.	1.08	0.39	2.66	0.13	17.09	24.23	0.15	b.d.l.	b.d.l.	1.98	—	0.046	0.011	0.078	0.003	0.004	0.927	0.945	0.011	—	—	4	92	48	4	48
<i>Phl-Htz</i>	UR17/ 2-2v	Cpx	7*	54.55	0.13	0.83	0.30	2.42	0.21	17.61	23.84	0.10	b.d.l.	b.d.l.	1.98	0.004	0.036	0.009	0.074	—	0.007	0.954	0.928	0.007	—	—	4	93	49	4	47
<i>Phl-Htz</i>	UR17/ 2-2v	Cpx	15*	54.94	0.19	0.81	0.32	2.75	0.06	17.17	23.72	0.05	b.d.l.	b.d.l.	2.00	0.005	0.035	0.009	0.084	—	0.002	0.933	0.926	0.004	—	—	4	92	47	7	46
<i>Phl-Htz</i>	UR17/ 2-2v	Cpx	16*	54.52	0.07	0.70	0.37	2.43	0.02	17.99	23.90	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.98	0.002	0.030	0.011	0.074	—	0.001	0.974	0.930	—	—	—	4	93	49	4	47
<i>Phl-Htz</i>	UR17/ 2-2b	Cpx	26*	54.02	0.30	0.84	0.24	2.42	0.22	17.44	24.51	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.97	0.008	0.036	0.007	0.066	0.008	0.007	0.946	0.956	—	—	—	4	93	48	3	49
<i>Phl-Htz</i>	UR17/ 2-2b	Cpx	35*	53.78	0.03	0.91	0.31	3.14	0.08	17.26	24.46	0.03	b.d.l.	b.d.l.	1.96	0.001	0.039	0.009	0.061	0.034	0.003	0.937	0.955	0.002	—	—	4	91	48	3	49
<i>Phl-Htz</i>	UR17/ 2-2II	Cpx	3	53.96	b.d.l.	0.84	b.d.l.	2.54	b.d.l.	17.69	24.74	0.24	b.d.l.	b.d.l.	1.96	—	0.036	—	0.005	0.072	—	0.955	0.960	0.017	—	—	4	93	50	0	50
<i>Phl-Opt</i>	UR17/ 2-2IV	Cpx	30*	53.46	b.d.l.	1.71	b.d.l.	3.63	0.13	16.91	24.15	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1.95	—	0.073	—	0.083	0.028	0.004	0.919	0.943	—	—	—	4	89	47	4	49

Таблица Д1. Продолжение

Порода	Образец	Ми- не- рал	№ точ- ки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Сум- ма	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ni	Сум- ма	# Mg	En	Fs	Wo
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2IV	<i>Cpx</i>	31*	53.96	b.d.l.	1.50	b.d.l.	3.49	0.14	16.21	24.50	0.20	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	—	0.065	—	0.097	0.010	0.004	0.882	0.958	0.014	—	—	4	89	46	5	49
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2IV	<i>Cpx</i>	49*	52.99	b.d.l.	1.17	0.33	3.04	b.d.l.	16.72	25.55	0.19	b.d.l.	b.d.l.	100	1.93	—	0.050	0.010	—	0.093	—	0.908	0.997	0.013	—	—	4	91	48	0	52
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Cpx</i>	16	54.12	0.19	1.64	0.27	3.88	0.10	16.27	23.27	0.25	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	0.005	0.071	0.008	0.119	—	0.003	0.887	0.912	0.018	—	—	4	88	46	8	47
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Cpx</i>	17	54.39	0.09	0.85	0.14	3.28	0.12	17.10	24.04	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	0.003	0.037	0.004	0.100	—	0.004	0.930	0.940	—	—	—	4	90	47	6	47
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Cpx</i>	18	53.86	0.02	1.59	0.12	3.69	0.13	16.68	23.55	0.36	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	0.001	0.068	0.004	0.083	0.030	0.004	0.906	0.919	0.025	—	—	4	89	47	4	48
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Cpx</i>	38	53.49	0.12	1.96	0.12	4.64	0.13	16.54	22.79	0.22	b.d.l.	b.d.l.	100	1.95	0.003	0.084	0.004	0.129	0.012	0.004	0.901	0.892	0.016	—	—	4	86	47	7	46
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Cpx</i>	39	53.96	0.20	1.71	0.26	4.42	0.24	16.46	22.31	0.46	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	0.006	0.074	0.008	0.134	0.001	0.007	0.896	0.873	0.033	—	—	4	87	47	7	46
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Cpx</i>	40	53.27	0.07	1.83	0.01	4.35	0.01	16.24	23.98	0.24	b.d.l.	b.d.l.	100	1.95	0.002	0.079	0.000	0.091	0.042	0.000	0.884	0.939	0.017	—	—	4	87	46	5	49
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Cpx</i>	41	53.95	0.11	1.34	0.11	4.59	0.16	17.02	22.33	0.39	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	0.003	0.058	0.003	0.113	0.027	0.005	0.925	0.872	0.028	—	—	4	87	48	6	46
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Cpx</i>	45	54.15	0.09	0.99	b.d.l.	3.63	0.14	16.55	24.00	0.46	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	0.003	0.043	—	0.070	0.040	0.004	0.899	0.937	0.033	—	—	4	89	47	4	49
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Cpx</i>	11	53.75	0.14	2.02	b.d.l.	4.07	b.d.l.	16.07	23.68	0.28	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	0.004	0.087	—	0.124	—	—	0.875	0.927	0.020	—	—	4	88	45	7	48
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Cpx</i>	16*	54.91	0.11	0.96	b.d.l.	3.90	0.19	17.06	22.65	0.22	b.d.l.	b.d.l.	100	2.00	0.003	0.041	—	0.119	—	0.006	0.928	0.885	0.016	—	—	4	89	47	8	45
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Cpx</i>	17*	54.64	b.d.l.	2.13	b.d.l.	3.97	0.07	16.14	22.57	0.48	b.d.l.	b.d.l.	100	1.99	—	0.092	—	0.121	—	0.002	0.877	0.882	0.034	—	—	4	88	46	8	46
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Cpx</i>	20*	54.11	0.11	2.13	b.d.l.	4.53	0.35	15.94	22.49	0.34	b.d.l.	b.d.l.	100	1.98	0.003	0.092	—	0.139	—	0.011	0.870	0.882	0.024	—	—	4	86	45	9	46
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Cpx</i>	10*	50.99	0.21	2.29	b.d.l.	12.55	0.55	11.06	21.75	0.60	b.d.l.	b.d.l.	100	1.93	0.006	0.102	—	0.324	0.073	0.018	0.624	0.881	0.044	—	—	4	61	34	18	48
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Cpx</i>	19	51.45	0.15	2.21	b.d.l.	11.80	0.50	11.49	21.89	0.51	b.d.l.	b.d.l.	100	1.94	0.004	0.098	—	0.324	0.049	0.016	0.646	0.885	0.037	—	—	4	63	35	17	48
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Cpx</i>	25	51.60	0.13	2.32	b.d.l.	12.50	0.48	11.09	21.39	0.49	b.d.l.	b.d.l.	100	1.95	0.004	0.104	—	0.376	0.019	0.015	0.626	0.867	0.036	—	—	4	61	33	20	46
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Cpx</i>	29*	52.21	0.08	1.92	b.d.l.	11.86	0.31	11.65	21.51	0.46	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	0.002	0.085	—	0.370	0.004	0.010	0.655	0.870	0.034	—	—	4	64	35	20	46
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Cpx</i>	35	51.76	0.17	2.35	b.d.l.	11.83	0.40	10.96	22.19	0.34	b.d.l.	b.d.l.	100	1.96	0.005	0.105	—	0.375	—	0.013	0.619	0.900	0.025	—	—	4	62	33	20	47
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Cpx</i>	42*	51.59	0.32	3.43	b.d.l.	12.54	0.47	11.57	19.70	0.37	b.d.l.	b.d.l.	100	1.95	0.009	0.153	—	0.396	—	0.015	0.652	0.798	0.027	—	—	4	62	34	23	42
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Cpx</i>	43*	52.61	0.25	2.24	b.d.l.	9.42	0.10	12.74	22.26	0.38	b.d.l.	b.d.l.	100	1.97	0.007	0.099	—	0.295	—	0.003	0.710	0.892	0.028	—	—	4	71	37	16	47

Таблица Д1. Продолжение

Порода	Образец	Минерал	№ точки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Cl	Сумма	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ni	Cl	Сумма
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i>	4	42.60	1.73	14.51	0.61	3.25	b.d.l.	26.00	b.d.l.	0.37	10.93	b.d.l.	b.d.l.	100	2.90	0.089	1.16	0.033	0.169	0.015	—	2.64	—	0.049	0.948	—	—	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i>	6	42.26	2.03	15.30	0.38	3.65	b.d.l.	24.69	b.d.l.	0.68	10.79	0.07	0.16	100	2.89	0.104	1.23	0.021	0.209	—	—	2.51	—	0.090	0.940	0.004	0.019	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i>	7	42.32	1.55	14.96	0.49	3.49	b.d.l.	25.75	b.d.l.	0.21	11.24	b.d.l.	b.d.l.	100	2.88	0.079	1.20	0.026	0.192	0.006	—	2.61	—	0.028	0.976	—	—	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i>	11	42.22	1.57	15.09	0.34	3.67	0.11	25.65	b.d.l.	0.21	11.03	b.d.l.	0.11	100	2.87	0.080	1.21	0.018	0.170	0.039	0.006	2.60	—	0.028	0.958	—	0.013	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i>	15	42.01	1.71	15.04	0.38	3.44	b.d.l.	25.70	b.d.l.	0.33	11.28	b.d.l.	0.10	100	2.87	0.088	1.21	0.021	0.191	0.006	—	2.62	—	0.044	0.983	—	0.012	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i>	16	42.83	1.88	14.53	0.58	3.05	b.d.l.	25.28	b.d.l.	0.38	11.21	0.16	0.11	100	2.92	0.096	1.17	0.031	0.174	—	—	2.57	—	0.050	0.975	0.009	0.013	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i>	17	41.98	1.85	15.51	0.78	3.95	b.d.l.	24.78	b.d.l.	0.54	10.36	0.14	0.10	100	2.86	0.095	1.25	0.042	0.214	0.011	—	2.52	—	0.071	0.902	0.008	0.012	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i>	23	41.30	1.21	15.96	0.49	3.90	b.d.l.	25.55	b.d.l.	0.38	11.05	0.16	b.d.l.	100	2.81	0.062	1.28	0.026	0.157	0.065	—	2.59	—	0.050	0.959	0.009	—	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i>	49	42.15	1.45	14.84	0.43	3.46	b.d.l.	25.51	b.d.l.	0.29	11.79	b.d.l.	0.09	100	2.88	0.075	1.20	0.023	0.198	—	—	2.60	—	0.038	1.029	—	0.010	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i>	55	41.83	1.64	15.21	0.49	3.22	b.d.l.	25.84	b.d.l.	0.21	11.34	0.13	0.08	100	2.85	0.084	1.22	0.026	0.148	0.035	—	2.63	—	0.028	0.986	0.007	0.009	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i>	56	42.18	1.71	14.80	0.61	3.40	b.d.l.	25.62	b.d.l.	0.23	11.09	0.22	0.14	100	2.88	0.088	1.19	0.033	0.168	0.026	—	2.61	—	0.030	0.965	0.012	0.016	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i>	57	41.95	1.63	14.79	0.53	3.38	b.d.l.	25.53	b.d.l.	0.29	11.43	0.35	0.12	100	2.87	0.084	1.19	0.029	0.194	—	—	2.61	—	0.039	0.999	0.019	0.014	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i> *	39	42.60	1.79	15.25	0.42	3.35	0.04	25.93	0.02	0.46	10.00	0.15	b.d.l.	100	2.87	0.091	1.21	0.022	0.088	0.101	0.002	2.61	0.001	0.060	0.860	0.008	—	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i> *	41	42.51	1.65	15.54	0.37	3.02	0.03	26.19	0.01	0.49	10.02	0.18	b.d.l.	100	2.86	0.084	1.23	0.020	0.063	0.107	0.002	2.63	0.001	0.064	0.860	0.010	—	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i> *	45	42.45	1.47	15.32	0.36	3.17	b.d.l.	26.15	0.02	0.28	10.60	0.19	b.d.l.	100	2.87	0.075	1.22	0.019	0.102	0.077	—	2.63	0.001	0.037	0.913	0.010	—	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i> *	53	42.55	1.79	15.16	0.41	3.38	0.02	25.62	0.01	0.31	10.54	0.20	b.d.l.	100	2.88	0.091	1.21	0.022	0.145	0.046	0.001	2.59	0.001	0.041	0.911	0.011	—	8
<i>Phl-Lhz</i>	UR17/2	<i>Phl</i> *	57	42.43	1.80	15.28	0.47	3.51	0.01	25.50	0.01	0.30	10.53	0.15	b.d.l.	100	2.88	0.092	1.22	0.025	0.151	0.049	0.001	2.58	0.001	0.039	0.911	0.008	—	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR 17/2-2b	<i>Phl</i>	5	41.47	1.66	15.71	0.44	4.84	b.d.l.	25.08	0.06	0.31	10.42	b.d.l.	b.d.l.	100	2.82	0.085	1.26	0.024	0.145	0.130	—	2.54	0.004	0.041	0.903	—	—	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR 17/2-2b	<i>Phl</i>	6	42.58	1.23	14.49	0.25	4.96	0.14	24.80	0.12	0.25	11.18	b.d.l.	b.d.l.	100	2.91	0.063	1.17	0.014	0.284	—	0.008	2.53	0.009	0.033	0.976	—	—	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR 17/2-2b	<i>Phl</i>	14	42.36	1.72	15.15	0.79	3.53	b.d.l.	25.50	b.d.l.	0.26	10.21	0.48	b.d.l.	100	2.87	0.088	1.21	0.042	0.095	0.104	—	2.57	—	0.034	0.881	0.026	—	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR 17/2-2b	<i>Phl</i>	17	42.28	1.75	14.67	0.68	3.86	0.09	25.56	b.d.l.	0.25	10.86	b.d.l.	b.d.l.	100	2.88	0.090	1.18	0.037	0.166	0.054	0.005	2.59	—	0.033	0.943	—	—	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR 17/2-2b	<i>Phl</i>	27	42.66	1.50	14.38	0.54	3.44	b.d.l.	26.30	b.d.l.	0.25	10.58	0.35	b.d.l.	100	2.88	0.076	1.15	0.029	0.084	0.111	—	2.65	—	0.033	0.913	0.019	—	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR 17/2-2b	<i>Phl</i>	31	42.20	2.12	15.03	0.63	3.35	0.07	25.40	b.d.l.	0.51	10.49	0.19	b.d.l.	100	2.87	0.109	1.21	0.034	0.150	0.041	0.004	2.58	—	0.067	0.911	0.010	—	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR 17/2-2v	<i>Phl</i>	2	42.57	1.61	15.06	0.48	3.28	b.d.l.	25.48	b.d.l.	0.12	11.40	b.d.l.	b.d.l.	100	2.90	0.082	1.21	0.026	0.187	—	—	2.58	—	0.016	0.990	—	—	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR 17/2-2v	<i>Phl</i>	13	42.68	1.79	15.23	0.47	2.99	b.d.l.	25.63	b.d.l.	0.29	10.93	b.d.l.	b.d.l.	100	2.90	0.091	1.22	0.025	0.170	—	—	2.59	—	0.038	0.946	—	—	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	4	42.00	1.72	14.99	0.70	3.72	b.d.l.	25.59	b.d.l.	0.23	11.05	b.d.l.	b.d.l.	100	2.86	0.088	1.20	0.038	0.164	0.047	—	2.60	—	0.030	0.960	—	—	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	5	41.83	1.80	14.97	0.49	3.64	b.d.l.	25.78	b.d.l.	0.19	11.31	b.d.l.	b.d.l.	100	2.85	0.092	1.20	0.026	0.148	0.060	—	2.62	—	0.025	0.983	—	—	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	6*	42.82	1.54	14.44	0.59	3.25	b.d.l.	25.88	b.d.l.	0.40	10.92	b.d.l.	0.16	100	2.91	0.079	1.16	0.032	0.185	—	—	2.62	—	0.052	0.947	—	0.015	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	19	41.57	1.74	15.84	0.64	3.82	b.d.l.	25.11	b.d.l.	0.44	10.82	b.d.l.	0.02	100	2.83	0.089	1.27	0.035	0.192	0.026	—	2.55	—	0.058	0.941	—	0.002	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	21	42.16	1.62	15.02	0.26	3.52	0.14	25.78	b.d.l.	0.17	11.07	0.11	0.16	100	2.87	0.083	1.20	0.014	0.140	0.060	0.008	2.62	—	0.022	0.961	0.006	0.015	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	22*	40.95	2.23	14.94	0.53	3.67	0.15	25.74	b.d.l.	0.31	11.36	0.11	b.d.l.	100	2.80	0.115	1.20	0.029	0.079	0.131	0.009	2.63	—	0.042	0.991	0.006	—	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	26	42.90	1.88	14.79	0.59	3.41	b.d.l.	25.14	b.d.l.	0.33	10.93	0.02	b.d.l.	100	2.92	0.096	1.19	0.032	0.194	—	—	2.55	—	0.044	0.948	0.001	—	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	31	41.93	1.84	14.85	0.85	3.15	b.d.l.	26.01	b.d.l.	0.26	10.90	0.09	0.13	100	2.85	0.094	1.19	0.045	0.095	0.085	—	2.64	—	0.034	0.945	0.005	0.012	8
<i>Phl-Hzb</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	32*	42.19	1.75	14.75	0.64	3.30	b.d.l.	26.00	b.d.l.	0.26	11.11	b.d.l.	b.d.l.	100	2.87	0.090	1.18	0.034	0.142	0.045	—	2.64	—	0.034	0.964	—	—	8

Таблица Д1. Продолжение

Порода	Образец	Минерал	№ точ-ки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Cl	Сум-ма	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ni	Cl	Сум-ма	#Mg
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	51*	42.39	1.66	15.20	0.47	2.64	b.d.l.	27.02	b.d.l.	0.46	10.15	b.d.l.	b.d.l.	100	2.84	0.084	1.20	0.025	0.148	—	—	2.70	—	0.060	0.869	—	—	8	95
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	54	43.23	1.66	14.94	0.67	2.98	b.d.l.	26.35	b.d.l.	0.20	9.97	b.d.l.	b.d.l.	100	2.90	0.084	1.18	0.036	0.059	0.108	—	—	2.63	—	0.026	0.853	—	8	98
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	55	43.16	1.37	15.21	0.52	2.52	0.05	25.98	b.d.l.	0.21	10.98	b.d.l.	b.d.l.	100	2.91	0.070	1.21	0.028	0.142	—	0.003	2.61	—	0.027	0.945	—	—	8	95
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i> *	5	42.77	1.70	15.00	0.43	3.16	0.02	25.81	0.04	0.29	10.60	0.19	b.d.l.	100	2.90	0.087	1.20	0.023	0.152	0.027	0.001	2.61	0.003	0.038	0.916	0.010	—	8	94
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i> *	6	42.79	1.62	15.12	0.46	3.19	0.05	25.85	0.08	0.24	10.41	0.20	b.d.l.	100	2.89	0.082	1.20	0.025	0.132	0.049	0.003	2.60	0.006	0.031	0.897	0.011	—	8	94
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i> *	10	41.98	1.84	15.04	0.58	3.30	0.03	25.77	0.02	0.33	10.90	0.20	b.d.l.	100	2.86	0.094	1.21	0.031	0.128	0.060	0.002	2.61	0.002	0.044	0.946	0.011	—	8	93
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i> *	17	42.54	1.74	15.29	0.09	3.27	b.d.l.	26.09	0.01	0.23	10.54	0.20	b.d.l.	100	2.87	0.088	1.22	0.005	0.086	0.099	—	2.62	0.001	0.030	0.907	0.011	—	8	93
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i> *	18	42.26	1.79	15.38	0.45	3.19	0.01	25.79	0.02	0.28	10.61	0.23	b.d.l.	100	2.86	0.091	1.23	0.024	0.110	0.071	0.001	2.60	0.002	0.037	0.916	0.013	—	8	94
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i> *	22	42.67	1.57	14.90	0.38	3.30	b.d.l.	25.96	0.01	0.26	10.77	0.18	b.d.l.	100	2.89	0.080	1.19	0.020	0.146	0.041	—	2.62	0.001	0.034	0.931	0.010	—	8	93
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i> *	24	42.79	1.50	15.10	0.30	3.19	0.03	26.24	0.01	0.31	10.36	0.18	b.d.l.	100	2.88	0.076	1.20	0.016	0.092	0.088	0.002	2.64	0.001	0.041	0.890	0.010	—	8	94
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i> *	30	42.67	1.52	15.17	0.40	3.39	b.d.l.	25.89	0.03	0.32	10.47	0.15	b.d.l.	100	2.88	0.077	1.21	0.021	0.139	0.053	—	2.61	0.002	0.042	0.903	0.008	—	8	93
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	5	42.50	1.55	14.93	0.48	3.43	b.d.l.	25.62	b.d.l.	0.32	11.17	b.d.l.	b.d.l.	100	2.90	0.079	1.20	0.026	0.196	—	—	2.60	—	0.043	0.971	—	—	8	93
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	9	41.92	1.59	14.77	0.54	3.69	b.d.l.	25.65	b.d.l.	0.38	11.32	0.15	b.d.l.	100	2.87	0.082	1.19	0.029	0.211	—	—	2.61	—	0.050	0.987	0.008	—	8	93
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	10	42.00	1.64	14.67	0.45	3.77	b.d.l.	25.70	b.d.l.	0.27	11.50	b.d.l.	b.d.l.	100	2.87	0.084	1.18	0.024	0.216	—	—	2.62	—	0.036	1.004	—	—	8	92
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	18*	42.25	1.58	14.76	0.52	3.96	b.d.l.	25.96	b.d.l.	0.34	10.61	0.02	b.d.l.	100	2.86	0.080	1.18	0.028	0.224	—	—	2.62	—	0.045	0.917	0.001	—	8	92
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	29*	42.93	1.59	14.62	0.50	3.48	b.d.l.	25.09	b.d.l.	0.14	11.65	b.d.l.	b.d.l.	100	2.94	0.082	1.18	0.027	0.199	—	—	2.57	—	0.018	1.019	—	—	8	93
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	31	42.86	1.74	14.42	0.53	3.68	b.d.l.	25.15	b.d.l.	0.20	11.14	0.18	b.d.l.	100	2.93	0.090	1.16	0.029	0.211	—	0.005	2.56	—	0.026	0.971	0.010	—	8	92
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	34	42.65	1.58	14.98	0.54	3.27	b.d.l.	25.68	b.d.l.	b.d.l.	11.30	b.d.l.	b.d.l.	100	2.90	0.081	1.20	0.029	0.186	—	—	2.60	—	—	0.980	—	—	8	93
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	43*	42.27	1.59	14.56	0.57	3.71	b.d.l.	25.88	b.d.l.	0.33	10.96	b.d.l.	0.13	100	2.88	0.081	1.17	0.031	0.166	0.045	—	2.63	—	0.044	0.952	—	0.012	8	94
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	46	42.09	1.72	14.86	0.33	3.32	b.d.l.	25.75	b.d.l.	0.17	11.63	0.13	b.d.l.	100	2.88	0.089	1.20	0.018	0.190	—	—	2.62	—	0.022	1.014	0.007	—	8	93
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	5	41.71	1.68	14.97	0.53	3.35	b.d.l.	26.12	b.d.l.	0.15	11.37	b.d.l.	0.11	100	2.84	0.086	1.20	0.029	0.110	0.080	—	2.65	—	0.020	0.988	—	0.013	8	96
<i>Phl-Htz</i>	UR17/2-21	<i>Phl</i>	52	42.04	1.48	15.10	0.66	3.44	b.d.l.	25.89	b.d.l.	0.24	11.15	b.d.l.	b.d.l.	100	2.86	0.076	1.21	0.036	0.157	0.038	—	2.62	—	0.032	0.967	—	—	8	94
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-2a	<i>Phl</i>	2*	42.15	1.64	15.57	b.d.l.	5.66	b.d.l.	24.01	b.d.l.	b.d.l.	10.85	b.d.l.	0.12	100	2.89	0.085	1.26	—	0.298	0.026	—	2.45	—	—	0.948	—	0.014	8	89
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-2a	<i>Phl</i>	6*	42.36	1.44	15.31	b.d.l.	5.71	b.d.l.	23.90	b.d.l.	0.25	11.03	b.d.l.	b.d.l.	100	2.90	0.074	1.24	—	0.327	—	—	2.44	—	0.033	0.964	—	—	8	88
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-2a	<i>Phl</i>	7*	42.88	1.43	15.30	b.d.l.	5.12	b.d.l.	24.38	b.d.l.	0.09	10.80	b.d.l.	b.d.l.	100	2.92	0.073	1.23	—	0.292	—	—	2.48	—	0.012	0.939	—	—	8	89
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-2a	<i>Phl</i>	19*	42.75	1.44	15.94	b.d.l.	5.24	b.d.l.	23.95	0.05	0.06	10.58	b.d.l.	b.d.l.	100	2.91	0.074	1.28	—	0.298	—	—	2.43	0.004	0.008	0.918	—	—	8	89
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-2a	<i>Phl</i>	24*	42.98	1.49	16.12	b.d.l.	4.94	0.16	24.09	0.05	b.d.l.	10.18	b.d.l.	b.d.l.	100	2.91	0.076	1.29	—	0.280	—	0.009	2.43	0.004	0.008	0.918	—	—	8	90
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	4	40.92	2.17	14.79	0.54	6.36	0.17	24.93	b.d.l.	0.47	9.54	0.11	b.d.l.	100	2.78	0.111	1.18	0.029	0.016	0.345	0.010	2.52	—	0.062	0.826	0.006	—	8	99
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	5	41.71	2.27	14.96	0.36	4.80	b.d.l.	24.94	b.d.l.	0.50	10.30	0.17	b.d.l.	100	2.84	0.116	1.20	0.019	0.145	0.129	—	2.54	—	0.066	0.896	0.009	—	8	95

Таблица Д1. Продолжение

Порода	Образец	Ми- не- рал	№ точ- ки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Cl	Сум- ма	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ni	Cl	Сум- ма
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	6	41.18	2.41	14.76	0.44	5.64	0.01	24.94	b.d.l.	0.46	9.83	0.33	b.d.l.	100	2.80	0.123	1.18	0.024	0.044	0.277	0.001	2.53	—	0.061	0.853	—	0.018	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	29	40.73	2.37	14.96	0.58	5.56	0.01	24.10	b.d.l.	0.28	11.42	b.d.l.	b.d.l.	100	2.82	0.123	1.22	0.032	0.254	0.068	0.001	2.49	—	0.038	1.008	—	—	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	37	42.18	1.18	14.56	0.26	5.25	b.d.l.	25.66	0.12	0.37	10.42	b.d.l.	b.d.l.	100	2.86	0.060	1.17	0.014	0.175	0.123	—	2.60	0.009	0.049	0.903	—	—	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	46	41.31	1.86	15.08	0.35	6.05	b.d.l.	24.08	b.d.l.	0.32	10.95	b.d.l.	b.d.l.	100	2.84	0.096	1.22	0.019	0.280	0.068	—	2.47	—	0.043	0.961	—	—	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	49*	41.14	2.13	16.53	0.45	6.20	b.d.l.	22.49	b.d.l.	0.21	10.77	b.d.l.	0.07	100	2.84	0.111	1.34	0.025	0.358	—	—	2.31	—	0.028	0.948	—	0.008	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	50	41.81	1.76	14.63	0.17	6.19	0.06	24.18	b.d.l.	0.00	11.07	b.d.l.	0.15	100	2.88	0.091	1.19	0.009	0.273	0.083	0.004	2.48	—	—	0.971	—	0.018	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	61	41.77	1.86	15.50	0.06	5.46	0.17	23.69	b.d.l.	0.14	11.35	b.d.l.	b.d.l.	100	2.88	0.096	1.26	0.003	0.314	—	0.010	2.43	—	0.019	0.997	—	—	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	62	41.45	1.76	15.32	0.04	5.72	b.d.l.	24.04	b.d.l.	0.13	11.45	b.d.l.	0.10	100	2.86	0.091	1.25	0.002	0.321	0.009	—	2.47	—	0.017	1.008	—	0.012	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	63	42.07	1.44	15.36	0.14	5.66	b.d.l.	23.76	b.d.l.	0.15	11.34	b.d.l.	0.07	100	2.89	0.074	1.24	0.008	0.325	—	—	2.43	—	0.020	0.994	—	0.008	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	65	40.29	1.54	17.69	0.29	6.74	0.01	22.13	b.d.l.	0.09	11.10	b.d.l.	0.12	100	2.78	0.080	1.44	0.016	0.390	—	0.001	2.28	—	0.012	0.979	—	0.014	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	66*	42.02	0.86	15.40	0.13	5.68	b.d.l.	24.50	b.d.l.	0.05	11.26	b.d.l.	0.11	100	2.88	0.044	1.24	0.007	0.323	0.003	—	2.50	—	0.007	0.984	—	0.013	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	67*	41.22	1.84	14.91	b.d.l.	6.52	0.01	24.74	b.d.l.	0.02	10.67	b.d.l.	0.08	100	2.81	0.095	1.20	—	0.133	0.239	0.001	2.52	—	0.003	0.929	—	0.009	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	68	41.98	1.20	15.65	b.d.l.	5.20	0.02	24.40	b.d.l.	0.17	11.31	b.d.l.	0.08	100	2.87	0.062	1.26	—	0.298	—	0.001	2.49	—	0.023	0.988	—	0.009	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	71	41.69	1.38	15.59	b.d.l.	5.48	0.03	24.86	b.d.l.	0.10	10.75	b.d.l.	0.12	100	2.84	0.071	1.25	—	0.190	0.122	0.002	2.52	—	0.013	0.934	—	0.014	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	78	42.38	1.79	15.23	b.d.l.	5.50	b.d.l.	23.82	b.d.l.	0.00	11.17	b.d.l.	0.10	100	2.91	0.092	1.23	—	0.316	—	—	2.44	—	—	0.978	—	0.012	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	79	42.04	1.94	14.99	b.d.l.	5.95	b.d.l.	23.42	b.d.l.	0.36	11.23	b.d.l.	0.06	100	2.90	0.101	1.22	—	0.343	—	—	2.41	—	0.048	0.988	—	0.007	8
<i>Phl-Opt</i>	UR 17/2-3a	<i>Phl</i>	82	41.43	1.61	15.75	b.d.l.	5.90	b.d.l.	23.60	b.d.l.	0.16	11.41	b.d.l.	0.15	100	2.86	0.084	1.28	—	0.340	—	—	2.43	—	0.021	1.004	—	0.018	8
<i>Всключе- ние в Zrc</i>	1559	<i>Phl</i>	4	42.31	1.58	15.55	b.d.l.	6.35	0.22	23.17	b.d.l.	0.54	10.27	b.d.l.	b.d.l.	100	2.90	0.082	1.26	—	0.364	—	0.013	2.37	—	0.072	0.898	—	—	8
<i>Всключе- ние в Zrc</i>	1559	<i>Phl</i>	10	42.11	1.31	15.62	b.d.l.	5.18	b.d.l.	24.95	b.d.l.	0.39	10.44	b.d.l.	b.d.l.	100	2.86	0.067	1.25	—	0.223	0.071	—	2.53	—	0.051	0.905	—	—	8
<i>Всключе- ние в Zrc</i>	1559	<i>Phl</i>	11	41.93	1.59	16.38	b.d.l.	6.11	b.d.l.	22.80	b.d.l.	0.37	10.82	b.d.l.	b.d.l.	100	2.88	0.082	1.32	—	0.351	—	—	2.33	—	0.049	0.947	—	—	8
<i>Всключе- ние в Zrc</i>	1559	<i>Phl</i>	16	41.85	1.33	15.96	b.d.l.	5.02	0.03	24.79	b.d.l.	0.51	10.40	b.d.l.	0.11	100	2.85	0.068	1.28	—	0.234	0.052	0.002	2.52	—	0.067	0.903	—	0.013	8
<i>Всключе- ние в Zrc</i>	1559	<i>Phl</i>	4	42.32	1.58	15.55	b.d.l.	6.36	0.22	23.17	b.d.l.	0.54	10.27	b.d.l.	b.d.l.	100	2.90	0.081	1.26	—	0.364	—	0.013	2.37	—	0.072	0.898	—	—	8
<i>Всключе- ние в Zrc</i>	1559	<i>Phl</i>	10	42.11	1.31	15.62	b.d.l.	5.18	b.d.l.	24.96	b.d.l.	0.39	10.44	b.d.l.	b.d.l.	100	2.86	0.067	1.25	—	0.223	0.072	—	2.53	—	0.051	0.905	—	—	8
<i>Всключе- ние в Zrc</i>	1559	<i>Phl</i>	11	41.93	1.59	16.38	b.d.l.	6.11	b.d.l.	22.80	b.d.l.	0.37	10.82	b.d.l.	b.d.l.	100	2.88	0.082	1.32	—	0.351	—	—	2.33	—	0.049	0.947	—	—	8
<i>Всключе- ние в Zrc</i>	1559	<i>Phl</i>	16	41.84	1.33	15.96	b.d.l.	5.02	0.03	24.79	b.d.l.	0.51	10.39	b.d.l.	b.d.l.	100	2.85	0.068	1.28	—	0.234	0.052	0.002	2.52	—	0.068	0.903	—	0.013	8

Таблица Д1. Продолжение

Порода	Образец	Минерал	№ точки	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Si	Al	Ca	Na	K	Сумма	Ап
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	12	58.85	26.40	7.36	7.27	0.12	100	2.62	1.39	0.35	0.63	0.01	5	36
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	15*	58.64	26.06	7.48	7.53	0.29	100	2.61	1.37	0.36	0.65	0.02	5	35
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	26	58.76	26.44	7.52	7.07	0.21	100	2.62	1.39	0.36	0.61	0.01	5	37
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	33	58.11	26.80	7.51	7.27	0.31	100	2.59	1.41	0.36	0.63	0.02	5	36
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	36	58.78	26.37	7.50	7.02	0.34	100	2.63	1.39	0.36	0.61	0.02	5	36
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	46	56.72	27.62	8.91	6.46	0.28	100	2.54	1.46	0.43	0.56	0.02	5	43
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	47*	57.73	27.20	8.10	6.80	0.17	100	2.58	1.43	0.39	0.59	0.01	5	39
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	49*	58.68	26.36	7.68	7.10	0.17	100	2.62	1.39	0.37	0.61	0.01	5	37
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	77	56.42	27.83	9.17	6.39	0.19	100	2.53	1.47	0.44	0.55	0.01	5	44
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	78	51.82	31.53	12.60	4.02	0.04	100	2.35	1.68	0.61	0.35	0.00	5	63
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	80	56.48	27.82	8.93	6.58	0.19	100	2.53	1.47	0.43	0.57	0.01	5	42
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	81	49.56	32.73	15.03	2.68	b.d.l.	100	2.26	1.76	0.74	0.24	—	5	76
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	93*	56.01	28.32	9.36	6.22	0.08	100	2.51	1.50	0.45	0.54	0.00	5	45
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	96	56.58	27.80	9.44	6.04	0.13	100	2.54	1.47	0.45	0.53	0.01	5	46
<i>Prg-Opt</i>	UR 17/2-4	<i>Pl</i>	104	51.35	31.34	12.85	4.30	0.16	100	2.32	1.67	0.62	0.38	0.01	5	62
<i>Включение в Zrn</i>	1559	<i>Pl</i>	37	54.99	29.26	10.43	5.32	b.d.l.	100	2.48	1.55	0.50	0.46	—	5	52
<i>Включение в Zrn</i>	1559	<i>Pl</i>	43	54.94	28.87	10.34	5.70	0.15	100	2.47	1.53	0.50	0.50	0.01	5	50

Таблица Д1. Окончание

Порода	Образец	Минерал	№ точки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Сумма	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Cl	Сумма	#Mg
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2IV	<i>Amph</i>	5*	48.79	0.26	9.06	0.41	5.91	b.d.l.	19.71	13.22	2.29	0.36	b.d.l.	100	6.75	0.03	1.48	0.04	0.38	0.31	3	4.06	1.96	0.61	0.06	—	15.7	86
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2IV	<i>Amph</i>	34*	49.97	0.26	8.86	b.d.l.	6.07	0.11	19.79	12.88	1.87	0.19	b.d.l.	100	6.87	0.03	1.44	—	0.41	0.29	0.01	4.06	1.90	0.50	0.03	—	15.5	85
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2IV	<i>Amph</i>	38	49.51	0.31	10.39	0.23	5.04	b.d.l.	19.55	12.86	1.48	0.62	b.d.l.	100	6.79	0.03	1.68	0.03	0.37	0.20	—	4.00	1.89	0.39	0.11	—	15.5	87
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2IV	<i>Amph</i>	57*	51.67	0.23	7.58	0.25	4.16	b.d.l.	20.34	13.66	1.66	0.45	b.d.l.	100	7.08	0.02	1.22	0.03	0.42	0.06	—	4.16	2.01	0.44	0.08	—	15.5	90
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Amph</i>	27*	48.10	0.68	10.21	0.52	6.37	0.13	18.98	12.57	1.55	0.90	b.d.l.	100	6.66	0.07	1.67	0.06	0.37	0.37	0.02	3.92	1.87	0.42	0.16	—	15.6	84
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Amph</i>	28	57.05	0.09	2.18	0.29	3.87	0.06	22.58	13.35	0.54	b.d.l.	b.d.l.	100	7.70	0.01	0.35	0.03	0.35	0.09	0.01	4.54	1.93	0.14	0.00	—	15.1	91
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Amph</i>	47	50.04	0.54	9.96	0.38	5.42	0.04	18.04	13.13	1.40	1.06	b.d.l.	100	6.93	0.06	1.63	0.04	0.63	—	0.00	3.72	1.95	0.38	0.19	—	15.5	86
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Amph</i>	48	48.51	0.37	11.00	0.23	5.88	0.17	18.40	13.05	1.50	0.88	b.d.l.	100	6.71	0.04	1.79	0.03	0.48	0.20	0.02	3.80	1.93	0.40	0.16	—	15.6	85
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Amph</i>	8	48.73	0.31	10.78	b.d.l.	6.19	0.08	18.74	12.82	1.42	0.94	b.d.l.	100	6.73	0.03	1.76	—	0.48	0.24	0.01	3.86	1.90	0.38	0.17	—	15.5	84
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2a	<i>Amph</i>	9	48.93	0.50	9.83	b.d.l.	6.17	0.06	18.95	13.02	1.66	0.87	b.d.l.	100	6.78	0.05	1.60	—	0.47	0.24	0.01	3.91	1.93	0.45	0.15	—	15.6	85
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2b	<i>Amph</i>	3*	49.01	0.50	9.85	0.44	5.49	0.15	19.66	12.77	1.58	0.55	b.d.l.	100	6.74	0.05	1.60	0.05	0.28	0.35	0.02	4.03	1.88	0.42	0.10	—	15.5	86
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2b	<i>Amph</i>	29	46.92	0.75	11.18	1.01	5.13	b.d.l.	19.29	12.82	1.82	1.10	b.d.l.	100	6.50	0.08	1.83	0.11	0.22	0.38	—	3.99	1.90	0.49	0.19	—	15.7	87
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-2b	<i>Amph</i>	32	48.53	0.69	11.90	0.75	3.87	b.d.l.	18.60	12.99	1.83	0.83	b.d.l.	100	6.70	0.07	1.94	0.08	0.45	—	—	3.83	1.92	0.49	0.15	—	15.6	90
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Amph</i>	30	48.24	0.6	10.75	0.51	5.94	b.d.l.	18.47	12.79	1.88	0.65	0.17	100	6.70	0.06	1.76	0.06	0.53	0.16	—	3.83	1.90	0.51	0.12	0.04	15.6	85
<i>Phl-Opt</i>	UR17/2-3a	<i>Amph</i>	31*	48.95	0.48	9.69	0.33	5.54	0.09	19.27	13.05	1.72	0.88	b.d.l.	100	6.77	0.05	1.58	0.04	0.42	0.22	0.01	3.97	1.93	0.46	0.16	—	15.6	86
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Amph</i>	57*	44.02	1.37	12.14	0.65	13.36	0.36	12.58	12.25	1.48	1.59	0.19	100	6.40	0.15	2.08	0.07	1.28	0.34	0.04	2.73	1.91	0.42	0.29	0.05	15.7	63
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Amph</i>	58	43.93	1.40	12.93	0.84	12.58	0.20	12.44	12.42	1.29	1.75	0.22	100	6.37	0.15	2.21	0.10	1.26	0.27	0.02	2.69	1.93	0.36	0.32	0.05	15.7	64
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Amph</i>	59*	44.15	1.23	12.90	0.96	12.36	0.21	12.61	12.14	1.57	1.67	0.21	100	6.41	0.13	2.21	0.11	1.38	0.12	0.03	2.73	1.89	0.44	0.31	0.05	15.8	65
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Amph</i>	60	42.41	1.27	13.22	0.69	14.05	0.21	12.59	12.03	1.62	1.70	0.21	100	6.17	0.14	2.27	0.08	1.17	0.54	0.03	2.73	1.88	0.46	0.32	0.05	15.8	61
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Amph</i>	61*	44.68	0.99	12.92	0.53	13.14	0.02	12.61	11.57	1.62	1.76	0.18	100	6.48	0.11	2.21	0.06	1.59	—	0.00	2.73	1.80	0.46	0.33	0.04	15.8	63
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Amph</i>	62*	44.92	1.18	12.66	0.77	12.32	0.13	12.98	11.87	1.44	1.54	0.19	100	6.49	0.13	2.16	0.09	1.40	0.09	0.02	2.80	1.84	0.40	0.28	0.05	15.7	65
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Amph</i>	63	43.87	1.05	12.72	0.76	12.71	0.23	12.45	12.88	1.53	1.68	0.11	100	6.36	0.11	2.17	0.09	1.27	0.27	0.03	2.69	2.00	0.43	0.31	0.03	15.7	64
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Amph</i>	64	43.86	1.05	13.21	0.66	12.22	b.d.l.	13.00	12.48	1.54	1.81	0.17	100	6.34	0.11	2.25	0.08	1.26	0.22	—	2.80	1.93	0.43	0.33	0.04	15.8	65
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Amph</i>	92*	44.30	0.99	12.80	0.81	12.49	0.01	13.35	12.11	1.47	1.46	0.20	100	6.38	0.11	2.17	0.09	1.22	0.29	0.00	2.87	1.87	0.41	0.27	0.05	15.7	66
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Amph</i>	105	43.25	1.09	13.15	1.00	12.49	0.15	12.86	12.50	1.71	1.80	b.d.l.	100	6.27	0.12	2.25	0.11	1.22	0.29	0.02	2.78	1.94	0.48	0.33	—	15.8	65
<i>Prg-Opt</i>	UR17/2-4	<i>Amph</i>	106*	43.80	1.31	13.61	0.94	11.79	0.15	13.39	11.88	1.84	1.16	0.13	100	6.30	0.14	2.31	0.11	1.16	0.25	0.02	2.87	1.83	0.51	0.21	0.03	15.7	67
<i>Включение в Zrt</i>	1559	<i>Amph</i>	58	48.83	0.55	11.54	b.d.l.	6.17	0.07	17.46	12.61	1.71	1.07	b.d.l.	100	6.78	0.06	1.89	—	0.72	—	0.01	3.62	1.88	0.46	0.19	—	15.6	83
<i>Включение в Zrt</i>	1559	<i>Amph</i>	60	56.76	0.00	0.61	b.d.l.	12.98	0.65	21.14	6.68	1.12	0.06	b.d.l.	100	7.87	—	0.10	—	1.51	—	0.08	4.37	0.99	0.30	0.01	—	15.2	74

Примечания. *Phl-Lhz* — флогопитовый лерцолит, *Phl-Hzb* — флогопитовый гарцбургит; *Phl-Opt* — флогопитовый ортопироксенит; *Prg-Opt* — паргаситовый ортопироксенит; минерал* — измерение выполнено на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230, остальные — с применением энергодисперсионного детектора JED-2200 (JEOL) (ИГГД РАН). № точки* — отмечены минералы, использованные для *P7*-метрии, b.d.l. — ниже порога чувствительности метода, n.d. — не определялось.

Таблица Д2. Химический состав минералов флогопитовых перидотитов изученной линзы, ppm

Минерал	<i>Ol</i>					<i>Оpx</i>			
№ зерна	1	2	5	23	25	7	8	10	11
Al	92.8	63.7	56.7	58.5	76.1	3134	3818	3746	3715
Ti*	25.4	25.9	30.7	25.7	33.7	193	103	132	131
V	6.42	13.0	14.4	18.9	14.9	32.9	32.5	29.2	32.3
Cr	336	349	405	454	394	758	527	495	656
Ni	4730	5575	4858	5149	5612	980	n.d.	1018	841
Rb	1.79	2.30	2.08	2.31	2.72	0.98	1.35	1.03	1.35
Sr	0.87	1.02	1.09	1.45	1.51	0.24	0.38	0.30	0.38
Y	0.05	0.12	0.13	0.49	0.08	2.64	3.67	4.31	3.14
Zr	0.37	0.46	0.32	0.73	0.32	0.40	0.69	0.98	0.49
Nb	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.13	0.02	0.07
Ba	0.07	0.16	0.18	0.38	0.27	0.12	1.16	0.15	0.15
Hf	0.05	b.d.l.	b.d.l.	0.03	0.06	0.18	0.12	0.15	0.13
La	0.02	0.03	0.01	0.31	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02
Ce	0.03	0.10	0.01	0.46	0.04	0.03	0.08	0.09	0.08
Pr	b.d.l.	0.01	0.01	0.03	b.d.l.	0.01	0.01	0.01	0.00
Nd	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.16	b.d.l.	0.03	0.04	0.12	0.05
Sm	b.d.l.	0.04	b.d.l.	0.04	b.d.l.	0.08	0.05	0.09	0.03
Eu	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Gd	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.10	0.03	0.09	0.13	0.16	0.07
Dy	b.d.l.	0.02	0.02	0.06	0.02	0.29	0.50	0.44	0.31
Er	b.d.l.	0.03	0.02	0.03	0.03	0.44	0.63	0.69	0.65
Yb	0.03	0.05	0.06	0.15	0.04	0.75	0.97	1.03	1.01
Lu	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.11	0.13	0.13	0.15
Минерал	<i>Оpx</i>	<i>Cpx</i>				<i>Phl</i>			
№ зерна	26	17	19	30	31	11	17	16	18
Al	4659	4043	2925	5929	6870	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ti*	191	809	667	333	459	9418	11014	8950	11117
V	34.3	101	81.2	92.4	92.1	276	308	218	271
Cr	578	1535	911	590	580	2675	2408	1748	1030
Ni	997	438	353	436	468	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rb	1.31	10.3	8.37	4.12	2.11	599	582	435	389
Sr	0.35	15.6	11.6	16.1	17.0	8.90	18.2	5.67	3.46
Y	4.51	44.5	46.0	103	111	0.05	0.08	0.06	0.07
Zr	0.48	17.4	6.75	10.2	18.7	0.84	1.28	1.09	0.81
Nb	0.03	0.14	0.12	0.09	0.09	20.0	19.1	31.1	29.6
Ba	0.25	0.37	1.23	0.48	0.65	5972	5272	2910	2892
Hf	0.15	2.97	2.93	5.93	6.84	2.16	1.92	1.12	1.31
La	0.02	14.1	9.99	7.92	31.0	2.84	2.25	1.13	1.04
Ce	0.08	48.9	40.6	44.9	73.4	0.01	0.03	0.01	0.02
Pr	0.01	7.31	6.84	8.45	13.3	0.01	0.01	b.d.l.	b.d.l.
Nd	0.09	40.0	37.8	59.2	74.4	0.06	b.d.l.	0.04	0.06
Sm	0.03	11.6	11.9	22.0	23.4	0.14	0.21	0.12	0.10
Eu	0.00	1.26	1.29	1.94	1.99	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	0.20	11.3	12.0	21.0	26.3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Dy	0.45	10.6	10.4	23.0	24.8	0.58	0.61	0.36	0.35
Er	0.87	5.19	4.81	11.8	12.6	0.15	0.25	0.09	0.12
Yb	1.28	3.70	3.28	8.41	9.00	0.09	0.06	0.04	0.03
Lu	0.16	0.59	0.58	1.26	1.45	0.06	0.05	0.03	0.03

Примечания. b.d.l. — ниже порога чувствительности метода, n.d. — не определялось, * — среднее значение, между двумя разновременными измерениями.

Таблица Д3. Список сокращений

Al-Crt	Al-хромит
Al-Mgt	Al-магнетит
Amph	амфибол
Ap	апатит
Cpx	клинопироксен
Cr-Mgt	Cr-магнетит
Carb	карбонат
Ccp	халькопирит
Dol	доломит
Fe-Crt	хромит
Fa	фаялит
Fo	форстерит
fO ₂	фугитивность кислорода
HREE	тяжелые редкоземельные элементы
LREE	легкие редкоземельные элементы
MREE	средние редкоземельные элементы
Mgt	магнетит
Ol	оливин
Opx	ортопироксен
OSMA	оливин-шпинелевый мантийный тренд
Pc	пикотит
Phl	флогопит
Pl	плагиоклаз
Pn	пентландит
Pns	плеонаст
Prg	паргасит
Prx	пироксен
REE	редкоземельные элементы
Spl	шпинель
Srp	серпентин
Zrc	циркон
P	давление
PM	примитивная мантия
T	температура

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Балтыбаев Ш.К., Лобач-Жученко С.Б., Балаганский В.В., Юрченко А.В., Егорова Ю.С., Богомолов Е.С. (2014) Возраст и метаморфизм кристаллосланцев побужского гранулитового комплекса Украинского щита — древнейших вулканитов фундамента Восточно-Европейской платформы. *Региональная геология и металлогения*. **58**, 33-44.

Балтыбаев Ш.К., Лобач-Жученко С.Б., Егорова Ю.С., Галанкина О.Л., Юрченко А.А. (2018) Преобразование перидотитов в коровых условиях: термодинамическое моделирование минералообразования. *Эволюция вещественного и изотопного состава докембрийской литосферы*. (Под ред. В.А. Глебовицкого, Ш.К. Балтыбаева). СПб.: Издательско-полиграфическая ассоциация Высших учебных заведений, 170-189.

Бухарев В.П. (1991) Квазикратонный гипербазитовый магматизм позднего архея Украинского щита (Среднее Побужье). *Геологический Журн.* **6**, 92-100.

Бибикова Е.В., Клайсен С., Федотова А.А., Степанюк Л.М., Шумлянский Л.В., Кирнозова Т.И., Фугзан М.М., Ильинский Л.С. (2013). Изотопно-геохронологическое (U-Th-Pb, Lu-Hf) изучение цирконов из архейских магматических и осадочных пород Подольского домена Украинского щита. *Геохимия*. (2), 99-121.

Bibikova E.V., Fedotova A.A., Kirnozova T.I., Fugzan M.M., Claesson S., Il'insky L.S., Stepanyuk L.M., Shumlyansky L.V. (2013) Isotope- geochronological (U-Th-Pb, Lu-Hf) study of the zircons from the Archean magmatic and metasedimentary rocks of the Podolia domain, Ukrainian Shield. *Geochem. Int.* **51**(2), 87-108.

Каневский А.Я. (1992) Акцессорные хромшпинелиды — индикаторы рудной специализации мафитовых и ультрамафитовых интрузий на никель и хром: поисковый аспект. *Геологический Журн.* **6**, 118-125.

Криволуцкая Н.А. (2011) Формирование платино-медно-никелевых месторождений в процессе развития траппового магматизма в Норильском районе. *Геология рудных месторождений*. **53**(4), 346-378.

Лобач-Жученко С.Б., Арестова Н.А., Вревский А.Б., Егорова Ю.С., Балтыбаев Ш.К., Балаганский В.В., Богомолов Е.С., Степанюк Л.М., Юрченко А.В. (2014) Происхождение кристаллосланцев Побужского гранулитового комплекса Украинского щита. *Региональная геология и металлогения*. **59**, 1-12.

Лобач-Жученко С.Б., Аносова М.О., Юрченко А.В., Галанкина О.Л. (2016) Распределение умеренно- и высокосидерофильных элементов в сульфидах для реконструкции эволюции архейского гарцбургита побужского комплекса Украинского щита. *Геология рудных месторождений*. **63**(3), 265-282.

Лобач-Жученко С.Б., Балтыбаев Ш.К., Егорова Ю.С., Сергеев С.А., Каулина Т.В., Салтыкова Т.Е. (2022) Этапы базит-ультрабазитового магматизма Сарматии от палеоархея до палеопротерозоя. *Геология и геофизика*. **63**(3), 267-290.

Лобач-Жученко С.Б., Балтыбаев Ш.К., Глебовицкий В.А., Сергеев С.А., Лохов К.И., Егорова Ю.С., Балаганский В.В., Скублов С.Г., Галанкина О.Л., Степанюк Л.М. (2017) U-Pb-SHRIMP II возраст и происхождение циркона из лерцолита Побужского палеоархейского комплекса (Украинский щит). *ДАН*. **477**(5), 567-571.

Лобач-Жученко С.Б., Егорова Ю.С., Балтыбаев Ш.К., Балаганский В.В., Степанюк Л.М., Юрченко А.В., Галанкина О.Л., Богомолов Е.С., Сукач В.В. (2018а) Перидотиты в палеоархейских ортогнейсах Побужской гранулит-гнейсовой области Украинского щита: геологическое положение, особенности состава, генезис. *Эволюция вещественного и изотопного состава докембрийской литосферы*. (Под ред. В.А. Глебовицкого, Ш.К. Балтыбаева). СПб.: Издательско-полиграфическая ассоциация Высших учебных заведений, 164-192.

Лобач-Жученко С.Б., Скублов С.Г., Егорова Ю.С., Прищепенко Д.В., Галанкина О.Л. (2018б) Особенности состава и строения циркона из включения гарцбургита Побужского комплекса, Украинский щит. *Зап. РМО*. **147**(6), 22-40.

Лобач-Жученко С.Б., Каулина Т.В., Егорова Ю.С. (2021а) Следы импактных событий в архее Побужского гранулит-гнейсового комплекса Украинского щита. *Труды Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. **18**, 275-281.

- Пушкарев Е.В., Вотяков С.Л., Чашухин И.С., Кислов Е.В. (2004) Оливин-шпинелевая окситермобарометрия ультрамафитов Йоко-Довыренского расслоенного массива. *ДАН*. **395**(1), 108–112.
- Рябчиков И.Д. (2003) Высокие содержания никеля в мантийных магмах как свидетельство миграции вещества из земного ядра. *ДАН*. **389**(5), 677–680.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н., Соловова И.П. (2009) Физико-химические условия магмаобразования в основании сибирского плюма по данным исследования расплавных микровключений в меймечитах и щелочных пикритах Маймеча-Котуйской провинции. *Петрология*. **17**(3), 311–323.
- Сазонова Л.В., Носова А.А., Каргин А.В. и др. (2015) Оливин кимберлитов трубок Пионерская и им. В. Гриба (Архангельская алмазоносная провинция): типы, состав, происхождение. *Петрология*. **23**(3), 251–284.
- Светов С.А., Степанова А.В., Чаженгина С.Ю., Светова Е.Н., Рыбникова З. П., Михайлова А.И., Парамонов А.С., Утицына В.Л., Эхова М.В., Колодей В.С. (2015) Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов. *Труды Карельского научного центра РАН*. **7**, 54–73.
- Соболев В.С. (1974) *Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии*. Новосибирск: Наука, 264 с.
- Сорокин Е.М., Яковлев О.И., Слюта Е.Н., М.В. Герасимов Е.Н., Зайцев М.А., Щербаков В.Д., Рязанцев К.М., Крашенинников С.П. (2020) Экспериментальное моделирование микрометеоритного удара на Луне. *Геохимия*. **65**(2), 107–122.
- Sorokin E.G., Yakovlev O.I., Slyuta E.N., Gerasimov M.V., Zaitsev M.A., Shcherbakov V.D., Ryazantsev K.M., Krashennnikov S.P. (2020) Experimental Modeling of a Micrometeorite Impact on the Moon. *Geochem. Int.* **58**(2), 113–127.
- Штейнберг Д.С., Лагутина М.В. (1984) *Углерод в ультрабазитах и базитах*. М.: Наука, 110 с.
- Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М., Пономаренко А.Н., Шумлянский Л.В. (2008) *Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой*. Киев: Наукова думка, 240 с.
- Яковлев О.И., Бадюков Д.Д., Файнберг В.С., Баулин Н.Н., Пилюгин Н.Н., Тихомиров С.Г. (1991) Ударное взаимодействие железного метеорита с силикатной мишенью. *Геохимия*. (6), 796–805.
- Яковлев О.И., Герасимов М.В., Диков Ю.П. (2011) Оценка температурных условий образования HASP- и GASP-стекол лунного реголита. *Геохимия*. (3), 227–238.
- Yakovlev O.I., Gerasimov M.V., Dikov Y.P. (2011) Estimation of temperature conditions for the formation of HASP AND GASP glasses from the lunar regolith. *Geochem. Int.* **49**(3), 213–223.
- Яковлев О.И., Люль А.Ю. (1992) Геохимия микроэлементов в ударном процессе. *Геохимия*. (3), 323–337.
- Anhaeusser C.R. (2001) The anatomy of an extrusive-intrusive Archaean mafic-ultramafic sequence: the Nelshoogte schist belt and Stolzburg layered ultramafic complex, Barberton greenstone belt, South Africa. *S. Afr. J. Geol.* **104**(2), 167–204.
- Arai S. (1994). Characterization of spinel peridotites by olivine-spinel compositional relationships: Review and interpretation. 1994. *Chemical Geology*. **113**(3–4), 191–204.
- Asimow P.D., Ghiorso M.S. (1998) Algorithmic modifications extending MELTS to calculate subsolidus phase relations. *Amer. Mineral.* **83**(9–10), 1127–1131.
- Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **107**, 27–40.
- Batanova V.G., Suhr G., Sobolev A.V. (1998) Origin of geochemical heterogeneity in the mantle peridotites from the Bay of Islands ophiolite, Newfoundland, Canada: Ion probe study of clinopyroxenes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **62**(5), 853–866.
- Beard A.D., Downes H., Mason P.R.D., Vetrin V.R. (2007) Depletion and enrichment processes in the lithosphere beneath Kola Peninsula (Russia): evidence from spinel ilmenite and werlite xenoliths. *Lithos*. **91**(1–4), 1–24.
- Berman R.G. (1991) Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications. *Canad. Mineral.* **32**, 833–855.
- Boyd F.R., Nixon P.H. (1975) Origins of the ultramafic nodules from some kimberlites of northern Lesotho and the Monastery Mine, South Africa. *Physics and Chemistry of the Earth*. **9**, 431–454.
- Boyd F.R., Nixon P.H. (1978) Ultramafic nodules from the Kimberly pipes, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **42**, 1367–1382.
- Boyd F.R. (1989) Compositional differences between oceanic and cratonic lithosphere. *Earth Planet Sci Lett*. **96**, 15–26.
- Bussweiler Y., Brey G.P., Pearson D.G et al. (2017) The aluminum-in-olivine thermometer for mantle peridotites – Experimental versus empirical calibration and potential applications. *Lithos*. **272–273**, 301–314.
- Desharnais G., Peck D.C., Theyer P. et al. (2000) Geology and mineral occurrences of the Fox River sill in the Great Falls area, Fox River Belt (part of NTS 53M/16). *Report of Activities 2000, Manitoba Industry, Trade and Mines, Manitoba Geological Survey*, 42–48.
- Dressler B.O., Reimold W.U. (2001) Terrestrial impact melt rocks and glasses. *Earth-Sci. Rev.* **56**, 205–284.
- Downes H., MacDonald R., Upton B.G.J. et al. (2004) Ultramafic xenoliths from the Bearpaw Mountains, Montana, USA: evidence for multiple metasomatic events in the lithospheric mantle beneath the Wyoming craton. *J. Petrol.* **45**(8), 1631–1662.
- Fabrizio A., Schmidt Max W., Petrelli M. (2021) Effect of fO_2 on Eu partitioning between clinopyroxene, orthopyroxene and basaltic melt: Development of a Eu^{3+}/Eu^{2+} oxybarometer. *Chemical Geology*. **559**, 119967.
- Foley S.F., Prelevic D., Rehfeldt T., Jacob D.E. (2013) Minor and trace elements in olivines as probes into early igneous and mantle melting processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **363**, 181–191.
- Frei R., Polat A., Meibom A. (2004) The Hadean upper mantle conundrum: evidence for source depletion and enrichment from Sm-Nd, Re-Os, and Pb isotopic compositions in 3.71 Ga boninite-like metabasalts from the Isua Supracrustal Belt, Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **68**(7), 645–1660.

- Friend C.R.L., Bennett V.C., Nutman A.P. (2002) Abyssal peridotites >3.800 Ma from southern West Greenland: field relationships, petrography, geochronology, whole-rock and mineral chemistry of dunite and harzburgite inclusions in the Itsaq Gneiss Complex. *Contrib Mineral Petrol.* **143**, 71–92.
- Ghiorsio M.S., Hirschmann M.M., Reiners P.W., Kress V.C. (2002) The pMELTS: a revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **3**(5), 1030.
- Griffin W.L., Belousova E.A., O'Neill C et al. (2014) The world turns over: Hadean–Archean crust–mantle evolution. *Lithos.* **189**, 2–15.
- Harte B., Winterburn P.A., Gurney J.J. (1987) Metasomatic and enrichment phenomena in garnet peridotite facies mantle xenoliths from the Matsoku kimberlite pipe, Lesotho. In: M. Menzies (Editor), *Mantle metasomatism*. Academic Press Inc., London, 145–220.
- Herzberg C., Vidito C., Starkey N.A. (2016) Nickel-cobalt contents of olivine record origins of mantle peridotite and related rocks. *Amer. Mineral.* **101**(9), 1952–1966.
- Holland T., Blundy J. (1994) Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.* **116**, 433–447.
- Humayun M., Qin L.P., Norman M.D. (2004) Geochemical Evidence for Excess Iron in the Mantle Beneath Hawaii. *Science.* **306**, 91–94.
- Jochum K.P., Dingwell D.B., Rocholl A et al. (2000) The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis. *Geostandards and geoanalytical research.* **24**(1), 87–133.
- Jochum K.P., Stoll B., Herwig K., Willbold M. (2007) Validation of LA-ICP-MS trace element analysis of geological glasses using a new solid-state 193 nm laser and matrix-matched calibration. *J. Anal. At. Spectrom.* **22**, 112–121.
- Kamber B.S., Collerson K.D., Moorbath S., Whitehouse M.J. (2003) Inheritance of early Archean Pb-isotope variability from long-lived Hadean protocrust. *Contrib. Mineral. Petrol.* **145**(1), 25–46.
- Kamenetsky V.S., Crawford A.S., Meffre S. (2001) Factors controlling chemistry of magmatic spinel: an empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusions from primitive rocks. *J. Petrol.* **42**(4), 655–671.
- Kettrup B., Deutsch A., Masaitis V.L. (2003) Homogeneous impact melts produced by a heterogeneous target? Sr–Nd isotopic evidence from the Popigai crater, Russia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67**(4), 733–750.
- Kitakaze A., Sugaki A., Itih H., Komatsu R. (2011) A revision of phase relations in the system Fe–Ni–S from 650 (degrees) to 450 (degrees). *The Canad. Mineralogist.* **49**(6), 1687–1710.
- Kohler T.P., Brey G. (1990) Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calibrated as a geothermobarometer for natural peridotites from 2 to 60 kb with applications. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **54**(9), 2375–2388.
- Kopylova M. G., Russell J.K. (2000) Chemical stratification of cratonic lithosphere: constraints from the Northern Slave craton, Canada. *Earth Planet. Sci. Lett.* **181**, 71–87.
- Kopylova M.G., Russell J.K., Cookenboo H. (1999) Petrology of peridotite and pyroxenite xenoliths from the Jericho kimberlite: implications for the thermal state of the mantle beneath the Slave craton, northern Canada. *J. Petrol.* **40**(1), 79–104.
- Kushiro I., Mysen. B. (2002). A possible effect of melt structure on the Mg–Fe²⁺ partitioning between olivine and melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **66**, 2267–2272. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00835-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00835-3)
- Li C., Ripley E.M. (2010) The relative effects of composition and temperature on olivine-liquid Ni partitioning: Statistical deconvolution and implications for petrologic modeling. *Chemical Geology.* **275**(1–2), 99–104.
- Lobach-Zhuchenko S.B., Egorova Ju.S., Scublov S.G., Sukach V.V. (2021) Iron- and nickel enriched olivine from phlogopite harzburgite of the Bug granulite complex (Ukrainian Shield) *Mineral. J. (Ukraine)*. **43**, No. 1. 16–24.
- Lobach-Zhuchenko S.B., Kaulina T.V., Baltybaev S.K., Balagansky V.V et al. (2017) 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. In *Archaean Cratons – New Insights on Old Rocks* (Eds. Halla J., Whitehouse M.J., Ahmad T., Bagai Z.) *Geological Society, London, Special Publications.* **449**(1), 175–206.
- Loucks R.R. (1996) A precise olivine-augite Mg–Fe-exchange geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* **125**(2–3), 140–150.
- Mekhonoshin A.S., Kolotilina T.B., Doroshkov A.A., Pikiner E.E. (2020) Compositional Variations of Cr–Spinel in High-Mg Intrusions of the Primorsky Ridge (Western Baidar Region, Russia). *Minerals.* **10**(7), 608.
- Mercier J. (1980) Single-pyroxene thermobarometry. *Tectonophysics.* **70**, 1–37.
- Molina J.F., Moreno J.A., Castro A., Rodriguez C., Ferstater G.B. (2015) Calcic amphibole thermobarometry in metamorphic and igneous rocks: New calibrations based on plagioclase/amphibole Al–Si partitioning and amphibole/liquid Mg partitioning. *Lithos.* **232**, 286–305.
- Niu Y., Wilson M., Humphreys E.R., O'Hara M.J. (2011) The Origin of Intra-plate Ocean Island Basalts (OIB): the Lid Effect and its Geodynamic Implications. *J. Petrol.* **52**(7–8), 1443–1468.
- O'Neill H.St.C., Wall V.J. (1987) The Olivine–Orthopyroxene–Spinel Oxygen Geobarometer, the Nickel Precipitation Curve, and the Oxygen Fugacity of the Earth's Upper Mantle. *J. Petrol.* **28**, 1169–1191.
- Palme H., O'Neill H.S. (2003) Cosmochemical estimates of mantle composition. In *Treatise of geochemistry 2. Mantle and Core* (Eds. Holland H.D., Turekian K.K.) Elsevier Science. 1–38.
- Pearson D., Wittig N. (2008) Formation of Archean continental lithosphere and its diamonds: the root of the problem. *J. Geol. Soc.* **165**, 895–914.
- Pearson D.G., Canil D., Shiery S.B. (2003) Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds. In *Treatise of geochemistry 2. Mantle and Core* (Eds. Holland H.D., Turekian K.K.) Elsevier Science. 172–278.
- Polat A., Appel P.W.U., Fryer B. et al. (2009) Trace element systematics of the Neoarchean Fiskensætt anorthosite complex and associated meta-volcanic rocks, sw Greenland: evidence for a magmatic arc origin. *Precambrian Res.* **175**, 87–111.
- Portnyagin M., Almeev R., Matveev S., Holtz F. (2008) Experimental evidence for rapid water exchange between melt

- inclusions in olivine and host magma. *Earth Planet. Sci. Lett.* **272**(3–4), 541–552.
- Prelevic D., Foley S.F. (2007) Accretion of arc-oceanic lithospheric mantle in the Mediterranean: evidence from extremely high-Mg olivines and Cr-rich spinel inclusions in lamproites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **256**(1–2), 120–135.
- Prelevic D., Jacob D.E., Foley S.F. (2013) Recycling plus: A new recipe for the formation of Alpine–Himalayan orogenic mantle lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **362**, 187–197.
- Putirka K. (2008) Thermometers and Barometers for Volcanic Systems. In: Putirka, K., Tepley, F. (Eds.), *Minerals, Inclusions and Volcanic Processes, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Soc. Am.* **69**, 61–120.
- Rietmeijer F.J.M. (1983) Chemical distinction between igneous and metamorphic orthopyroxenes especially those coexisting with Ca-rich clinopyroxenes: a re-evaluation. *Mineral. Magazine.* **47**, 143–151.
- Rocholl A.B.E., Simon K., Jochum K.P. et al. (1997) Chemical characterisation of NIST silicate glass certified reference material SRM 610 by ICP-MS, TIMS, LIMS, SSMS, INAA, AAS and PIXE. *Geostandards and geoanalytical research.* **21**(1), 101–114.
- Roeder P.L., Emslie R.F. (1970) Olivine-liquid equilibrium. *Contr. Mineral. Petrol.* **29**, 275–289.
- Rudnick R.L., McDonough W.F., Orpin A. (1999) Northern Tanzanian peridotite xenoliths: a comparison with Kaapvaal peridotites and inferences on metasomatic interactions. *Proceedings of the Fifth International Kimberlite Conference*, 336.
- Sengupta P., Dasgupta S., Bhattacharya P.K., Mukherjee M. (1990) An orthopyroxene-biotite geothermometer and its application in crustal granulites and mantle-derived rocks. *J. Metamorphic Geology.* **8**(2), 191–197.
- Simon NSC, Carlson RW, Davies GR, Nowell GM and Pearson DG (2003) Os-Sr-Nd-Hf isotope evidence for the ancient depletion and subsequent multi-stage enrichment history Kaapvaal cratonic lithosphere. 8th International Kimberlite Conference Long Abstract 0117.
- Shumlyansky L., Wilde S. A., Nemchin A.A., Claesson S., Billstrom K., Bagirnski B. (2021) Eoarchean rock association in the Dniester-Bouh Domain of the Ukrainian Shield: A suite of LILE-depleted enderbites and mafic granulites. *Precambrian Res.* **352**, 106001.
- Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T. et al. (2007) The Amount of Recycled Crust in Sources of Mantle-Derived Melts. *Science.* **316**, 412–417.
- Stanley R. Hart, Davis Karleen E. (1978) Nickel partitioning between olivine and silicate melt, *Earth and Planetary Science Letters.* **40**(2), 203–219.
- Sugawara T. (2000) Empirical relationships between temperature, pressure, and MgO content in olivine and pyroxene saturated liquid. *J. Geophys. Res.* **105**(B4), 8457–8472.
- Sun S.-S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications.* **42**, 313–345.
- Takahashi E. (1978) Partitioning of Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} and Mg^{2+} between olivine and silicate melts: compositional dependence of partition coefficient. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**(12), 1829–1844.
- Taylor W.R., Kamperman M., Hamilton R. (1998) New thermobarometer and oxygen fugacity sensor calibrations for ilmenite- and chromian spinel-bearing peridotitic assemblages. *Proc. VII Int. Kimb. Conf., Red. Roof. Design, Cape Town, South Africa.* 891–892.
- Vervoort J.D., Patchett P.J. (1996) Behavior of hafnium and neodymium isotopes in the crust: Constraints from Precambrian crustally derived granites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**(19), 3713–3733.
- Wan Z.H., Coogan L.A., Canil D. (2008) Experimental calibration of aluminum partitioning between olivine and spinel as a geothermometer. *Amer. Mineral.* **93**(7), 1142–1147.
- Witt-Eickschen G., O'Neill H.S.C. (2005) The effect of temperature on the equilibrium distribution of trace elements between clinopyroxene, orthopyroxene, olivine and spinel in upper mantle peridotite. *Chemical Geology.* **221**(1–2), 65–101.

ПЕРЕНОС МЕТАЛЛОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ В ВИДЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ И ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ИСТИННЫХ РАСТВОРОВ

© 2023 г. В. А. Алексеев*

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

**e-mail: alekseyev-v@geokhi.ru*

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 16.11.2022 г.

Принята к публикации 02.12.2022 г.

Коллоиды металлов в гидротермальных растворах изучены значительно хуже, чем в поверхностных и подземных водах. Тем не менее из опубликованных работ следует, что коллоидные частицы, содержащие металлы, присутствуют в гидротермальных минералах, в геогазе и в подземных водах над рудными телами, во флюидных включениях минералов, в геотермальных растворах. Образование этих частиц обычно связывают с нуклеацией в пересыщенном растворе, который образуется в реакциях превращения минералов или при вскипании флюидов. Опубликованные экспериментальные данные подтверждают возможность образования коллоидных частиц и сохранения их стабильности в гидротермальных условиях. Для всесторонней оценки мобильности коллоидных частиц в этих условиях не хватает экспериментов по фильтрации пересыщенных и коллоидных растворов в пористых средах при повышенных температурах. Участие коллоидов в гидротермальном рудном процессе наиболее наглядно проявилось при формировании богатых эпитеpmальных Au месторождений. На примере кварцевого геотермометра показана возможность переноса металлов в истинном пересыщенном растворе, что может быть даже более эффективным, чем коллоидный перенос. Таким образом, перенос металлов в гидротермальном процессе возможен в значительно более высоких концентрациях, чем следует из традиционного подхода, основанного на равновесной термодинамике.

Ключевые слова: коллоидный перенос, металлы, гидротермальные растворы

DOI: 10.31857/S0016752523050023, **EDN:** EGRHGQ

ВВЕДЕНИЕ

Коллоидами называются гетерогенные дисперсные системы, в которых дискретные частицы, капли или пузырьки дисперсионной фазы равномерно распределены в дисперсионной среде, которая имеет другое агрегатное состояние и/или другой состав. В данной работе этот термин используется в более узком смысле как коллоидный раствор, в котором дисперсная фаза и дисперсионная среда представлены соответственно твердыми частицами и водой или водным раствором. Размер коллоидных частиц достаточно мал (от 1 нм до 1–10 мкм), поэтому они находятся в воде во взвешенном состоянии за счет броуновского движения (Baalousha et al., 2011; Gavrilesu, 2014; Wang et al., 2020). Самые мелкие коллоидные частицы (1–100 нм) называются наночастицами, которые из-за своих малых размеров имеют свойства, отличные от свойств более крупных частиц (Алексеев, 2019). Например, если частицы представлены металлами, уменьшение их размера меняет поведение электронов, что приводит к усилению квантового размерного эффекта (Roldughin, 2000).

Природные воды перед химическими анализами обычно фильтруются через фильтры с размером пор 0.2–0.5 мкм. Ранее полагали, что в отфильтрованной таким образом воде все элементы находятся в истинно растворенном виде. Позднее выяснилось, что для микрокомпонентов это не так, т.к. они часто входят в состав коллоидных частиц, которые проходят через поры фильтра. Прогресс в изучении коллоидов произошел с развитием и совершенствованием методов их разделения и анализа: ультрафильтрации, проточного фракционирования в поперечном силовом поле, электронной и атомно-силовой микроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), методами светорассеяния, рентгеновской спектроскопии и др. (Иванеев и др., 2021; Baalousha et al., 2011; Wang et al., 2020). Опубликовано большое количество природных, экспериментальных и теоретических исследований состава и структуры коллоидов, распределения их по размеру, распространенности, условий стабильности и агрегации, особенностей коллоидов в морях, реках, озерах, болотах, в подземных водах с разными вмещающими породами и др. Эти

исследования неоднократно обобщались в многочисленных обзорах (Baalousha et al., 2011; Doucet et al., 2007; Flury, Aramrak, 2017; Gavrilesco, 2014; Sen, Khilar, 2006; Wang et al., 2020; Zhang et al., 2012 и др.). Суть этих обобщений вкратце сводится к следующему.

Природные коллоидные частицы могут быть неорганическими (оксиды и гидроксиды Fe, Mn, Si, Al-филлосиликаты, карбонаты, сульфиды) или органическими (гуминовые и фульвокислоты, протеины, полисахариды, сахара, нуклеиновые и аминокислоты, вирусы, бактерии, споры). Характерен также смешанный состав, когда минеральные частицы покрываются органическим веществом. В последнее время в природных условиях все больше фиксируются антропогенные коллоидные частицы (Baalousha et al., 2011), которые представлены пластиком, лекарствами, гормонами, пестицидами, радиоактивными элементами, искусственными наночастицами (Au, Ag, Fe, оксиды Fe, Zn, Ti, Ce, квантовые точки и др.). Суммируются результаты природных исследований по содержаниям металлов в коллоидной форме в поверхностных и морских водах (Doucet et al., 2007), выделяются элементы (Al, Fe, Cr, U, Mo, Pb, Ti, Th), которые переносятся в основном в коллоидной форме (Gavrilesco, 2014), разрабатываются теоретические основы и математические модели взаимодействия коллоидов с тяжелыми металлами (Bin et al., 2011; Sposito, 2017). Большая удельная поверхность коллоидных частиц обеспечивает высокую сорбционную емкость трудно-растворимых металлов, концентрация которых в растворе становится выше их термодинамической растворимости и металлы переносятся на расстояния, значительно превышающие предсказанный неколлоидный перенос. Экспериментально получены константы адсорбции или комплексообразования металлов на коллоидных частицах разного состава (Дину, Шкинев, 2020; Моисеенко и др., 2013; Doucet et al., 2007 и др.). Для дальнего переноса металлов в коллоидной форме благоприятна большая скорость адсорбции и малая скорость десорбции (Baalousha et al., 2011).

В работе (Sen, Khilar, 2006) обобщены результаты лабораторных и природных исследований, в которых оценивалась скорость и условия коллоидного переноса в насыщенной водой пористой среде, представлены значения критической концентрации соли и критической концентрации коллоидных частиц, необходимые для мобилизации коллоидов в пористой среде, обсуждаются механизмы блокировки коллоидов в порах при разных отношениях размеров коллоидов и пор. В работе (Zhang et al., 2012) обобщены лабораторные и природные исследования, касающиеся источников, механизмов захвата и переноса коллоидов в трещиноватых породах.

В работе (Wang et al., 2020) суммированы результаты экспериментов, природных наблюдений и математического моделирования по коллоидному переносу через гетерогенную (с микро- и макропорами) почву в ненасыщенных условиях нестационарного течения, которое характеризуется чередованием смачивания и высыхания. В этих условиях появляются капиллярные силы на границах вода–воздух и вода–воздух–твердое тело. Увеличение ионной силы раствора и гидрофобности коллоидных частиц усиливает прикрепление последних к этим границам. Циклы смачивания/высыхания меняют конфигурацию этих границ и толщину водных пленок, т.е. постоянно меняют соотношение различных сил, что приводит к большей мобилизации коллоидных частиц, чем при постоянном течении. Физическая неоднородность почвы усиливает влияние этих циклов. В работе (Flury, Aramrak, 2017) обсуждается теория взаимодействий на границе раздела коллоид–воздух–вода, основанная на термодинамике и действующих силах (ван-дер-ваальсовы, электростатические, гидрофобные, капиллярные). Теория подтверждена экспериментальными данными, которые показали, что в зависимости от гидродинамики смачивания или высыхания воды в пористой среде, а также от гидрофобности коллоидных частиц и стенок пор, коллоидные частицы могут прикрепляться к границе воздух–вода и к стенкам пор, или отсоединяться от них.

В отличие от поверхностных и подземных вод, для гидротермальных растворов данных по коллоидному переносу металлов мало, а обзорных работ, по-видимому, вообще нет за исключением старой работы (Chukhrov, 1966). Данная обзорная работа выполнена с целью частично восполнить этот пробел. Основное внимание уделено различным аспектам природных и экспериментальных исследований. Из-за дефицита данных использовались работы, в которых изучались не только коллоиды, но и частицы более крупного размера. Если для поверхностных вод металлы считаются потенциально вредными, то для гидротермальных растворов они считаются полезными элементами, способными концентрироваться в рудные тела.

ПРИРОДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ранее присутствие коллоидов в гидротермальных рудных флюидах допускалось в основном на основании существования минералов с гладкой выпуклой поверхностью, которая напоминает искривление поверхности капли жидкости под действием поверхностного натяжения (Chukhrov, 1966). Предполагалось, что такая колломорфная или глобулярная текстура минералов возникала в результате старения гелей, которые, в свою очередь, образовались в результате коагуляции кол-

лоидных частиц. Помимо этого критерия использовались и другие: неоднородность минералов (примеси), трещины усыхания, диффузионная полосчатость (Park, MacDiarmid, 1964). В обзорной работе (Chukhrov, 1966) приведены многочисленные примеры колломорфных и глобулярных агрегатов природных коллоидных и метаколлоидных минералов. Позднее список этих примеров неоднократно пополнялся. Обнаружены колломорфные полосы дендритоподобных глобулярных агрегатов электрума (Marinova et al., 2014), полифазный уран-титановый метгель (Алешин и др., 2016), метаколлоидные гель-пиритовые и гель-настурановые прожилки (Дымков и др., 2014). Следует отметить, что слово “гель” в этих работах ошибочно применяется к твердому веществу, что искажает его смысл.

Гель как полужидкая субстанция тоже встречается в природе. Например, в кальдере вулкана Головина (о. Кунашир) породы превращены в опаловые корки, из-под которых вытекала горячая сметаноподобная масса геля кремнезема (Набоко, 1959; Набоко, Сильниченко, 1957). При охлаждении этот гель превратился в сухой мелоподобный порошок (рентгеноаморфный силикагель) с высоким содержанием воды (52%). Колломорфная текстура при этом не образовывалась. В гидротермальных условиях порошок силикагеля превращается в халцедоновые сферолиты (Oehler, 1976), но это превращение протекает по механизму растворение—кристаллизация, т.е. через стадию полного растворения (исчезновения) исходного вещества (Williams, Cserag, 1985) и, соответственно, его текстуры. Таким образом, до сих пор нет убедительных доказательств образования колломорфных минералов путем уплотнения геля.

Однако имеются многочисленные свидетельства гидротермального образования минеральных коллоидных частиц. Например, с помощью электронной микроскопии (ТЭМ, СЭМ) высокого разрешения установлено, что очень богатые (бонанзовые) Au руды состоят из кристаллических частиц самородного золота или электрума размером 5–10 нм, которые часто образуют фрактальные агрегаты в кальците, кварце, сериците или адуляре (McLeish et al., 2021; Saunders, Burke, 2017; Saunders et al., 2020). Те же методы в сочетании с дифракцией электронов, аналитической электронной микроскопией и электронно-микронным анализом позволили обнаружить мелкие (5–100 нм) включения Au, Ag, электрума, галенита, киновари, тетраэдрита, арсенопирита и других минералов в гидротермальном пирите (Deditius et al., 2011; Franchini et al., 2015; González-Jiménez et al., 2022; Tang et al., 2019), HgS в пирротине (Liu et al., 2020a).

Рудные тела гидротермальных месторождений содержат также мелкие частицы (от первых десят-

ков до первых сотен нм), слабо сцепленные с окружающей средой. Под действием эманации геогаза (N_2 , O_2 , CO_2 , CO , CH_4 , NH_3) они перемещаются вверх, проникают в подземные воды или выходят прямо на поверхность (Liu et al., 2019a). Для изучения с помощью ТЭМ, ЭДА (энергодисперсионный анализ) и дифракции электронов, наночастицы адсорбируются на металлические сеточки из геогаза или из скважинной воды. Эти исследования показали большое разнообразие их формы, размера и строения (аморфные, моно- и поликристаллические), но минеральный или элементный состав наночастиц всегда совпадал с составом рудных тел и месторождений, скрытых на глубине (Cao et al., 2009; Liu et al., 2019a, 2020b; Luo et al., 2015). Вдали от рудных тел наночастицы состояли из других, более распространенных элементов: Ca, Si, Fe, Al, Ti, Ba (Liu et al., 2019a). Этот факт может быть использован для поисков скрытых рудных тел.

Флюидные включения в кварце из золото-содержащих пород анализировались с помощью масс-спектрометрии с лазерной абляцией (Banks et al., 2019; Prokofiev et al., 2020). Сигнал золота в этих исследованиях не был плавным асимметричным, а состоял из серии всплесков, что означает присутствие Au не в растворенном виде, а в виде твердых частиц. Эти частицы, диагностированные также энерго-дисперсионным анализом, имели размер до 1 мкм и содержание Au до 1000 мг/кг. Свидетельством наличия коллоидных частиц может быть также рассеивание флюидными включениями луча лазера подобно тому, как это происходит в капилляре, заполненном золем кремнезема (Prokofiev et al., 2017).

В активных зонах спрединга и субдукции гидротермальные растворы изливаются на дно океана, вскипают, смешиваются с морской водой и быстро охлаждаются. При этом удаляются летучие (H_2 , H_2S , CO_2), меняется pH, а на кипящей границе флюид/морская вода возникает пересыщение относительно ряда минералов и происходит их нуклеация (Gartman et al., 2019). В результате образуются взвеси твердых частиц черного или белого цвета (черные или белые “курильщики”). Исследования с использованием СЭМ, ТЭМ, рентгенографии, ЭДА, ИСП-МС и других методов показали, что размер твердых частиц “курильщиков” колеблется от нм до мкм, а в их составе преобладают сульфиды металлов: пирит, марказит, пирротин, борнит, халькопирит, сфалерит и др. (Cotte et al., 2015; Durán-Toro et al., 2019; Findlay et al., 2015; Gartman et al., 2014, 2019). С удалением от мест образования, крупные сульфидные частицы осаждаются, а мелкие окисляются до оксигидроксидов, адсорбируют органический углерод и распространяются на десятки км (Hoffman et al., 2018; Stewart et al., 2021).

Анализы растворов (ИСП-МС) геотермальных систем Новой Зеландии с глубины 1–1.5 км (ниже уровня кипения) показали пересыщение относительно халькопирита и сфалерита на 1–3 порядка (Simmons et al., 2016). Причиной пересыщения авторы считают присутствие коллоидных частиц этих минералов, которые дали дополнительный вклад в анализы растворов. Пересыщение относительно Au на порядок наблюдалось в геотермальном месторождении Исландии на глубине 1.6 км, что также объяснялось присутствием коллоидных частиц (Hannington et al., 2016). Позднее это предположение было подтверждено тем же методом ИСП-МС, но в режиме временного разрешения, когда регистрировались всплески интенсивности от отдельных коллоидных частиц Au (Hannington, Garbe-Schönberg, 2019). Концентрация этих частиц увеличилась с 3 до 14 мкг/кг за 7 лет в связи с падением давления при эксплуатации скважин, что усилило кипение раствора. С помощью СЭМ/ЭДА обнаружены коллоидные частицы Au размером от <50 нм до 2 мкм и с концентрацией до 26.7 нмоль/кг в кипящих гидротермальных растворах, изливающихся через “черные курильщики” на дно Тихого океана (Gartman et al., 2018).

Природные гидротермальные растворы, изливающиеся на поверхность, содержат кремнезем в основном в мономерной форме. Однако содержание этой формы несколько меньше, чем общее содержание SiO_2 , особенно при более высоких концентрациях (рис. 1). Разность этих концентраций указывает на присутствие коллоидов SiO_2 с содержанием до 30 мг/л (Fournier, Rowe, 1966). Вероятно, что эти коллоиды образовались на пути подъема гидротермальных растворов и двигались вместе с ними. После выхода гидротермальных растворов на поверхность они охлаждаются, что усиливает образование коллоидного кремнезема, который придает раствору синий цвет, сменяющийся молочно-белым (Ohsawa et al., 2002).

Возможность перемещения коллоидов гидротермальными растворами подтверждается также наличием коллоидов в подземных водах, которые фильтруются через аналогичное трещинно-пористое пространство горных пород. Исследования подземных вод (рассеяние света, ультрафильтрация, СЭМ, фотоакустическая спектроскопия и др.) с разной глубины из разных геологических формаций показали постоянное присутствие в них коллоидных частиц (кремнезем, оксигидроксид Fe, кальцит, глины с органикой) с концентрацией от 10^5 до 10^8 шт/мл (для частиц размером >100 нм) (Degueldre et al., 2000). Концентрация коллоидов увеличивалась с уменьшением содержания в растворе Na, K, Ca, Mg, а также с увеличением pH и содержания органики. Другой пример: вода, сочащаяся из аргиллитовых стенок в шахтах Япо-

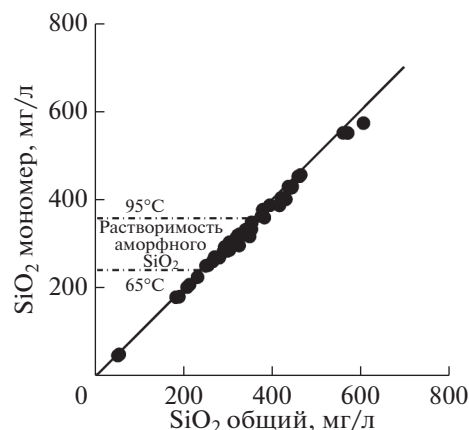


Рис. 1. Содержание общего и мономерного кремнезема в горячих источниках Йеллоустонского национального парка (США) (Fournier, Rowe, 1966).

нии, постоянно содержит отрицательно заряженные (стабильные) коллоидные частицы со средним размером 120 нм и с концентрацией до 4 мг/л (Sasamoto, Onda, 2019). Следует отметить, что измененные концентрации коллоидов относятся к неизменным гидрогеохимическим условиям. Изменение давления, температуры, состава и скорости течения раствора может вызвать значительное увеличение концентрации коллоидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Твердые частицы коллоидного размера могут образоваться в результате измельчения более крупных частиц или зародышеобразования. Применительно к гидротермальному процессу, первый путь мог реализоваться, например, в долго живущих разломах, где происходили интенсивные перемещения блоков земной коры и образовалась глина трения. Однако более распространенным и, соответственно, изученным является второй путь. Нуклеация происходит, когда раствор достигает определенной степени пересыщения относительно новой твердой фазы и по окончании индукционного периода, которое требуется для образования зародышей этой фазы. Пересыщение образуется при изменении температуры, pH, состава и массы раствора, что особенно характерно при гетерогенизации (вскипании) флюидов (Cline et al., 1992). Пересыщение раствора может возникнуть и при неизменных параметрах в реакциях превращения минералов, когда растворение первичных минералов протекает быстрее осаждения вторичных (Алексеев, 2019). По месту образования (в объеме раствора или на поверхности другой твердой фазы) различают гомогенную или гетерогенную нуклеацию, что приводит к различиям в подвижности зародышей (свободное перемещение с раствором или их неподвижность).

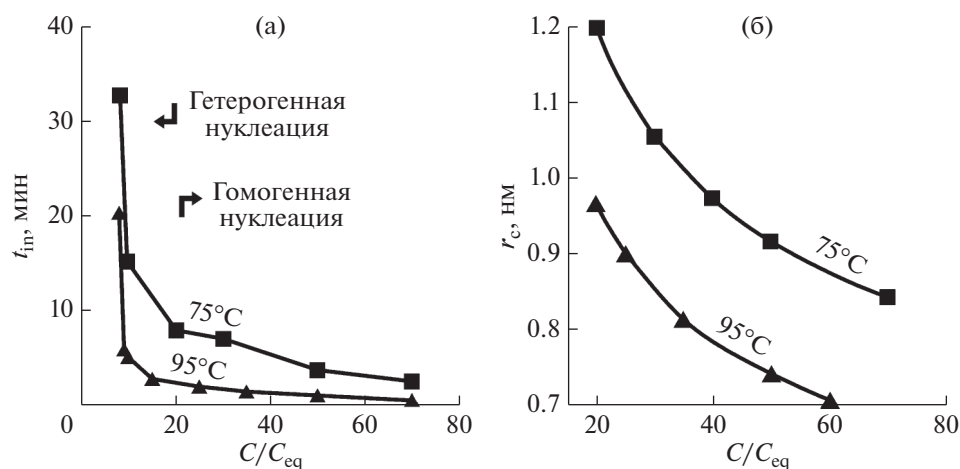


Рис. 2. Длительность индукционного периода нуклеации (а) и радиус критического зародыша (б) поливанадата аммония в зависимости от отношения фактической и равновесной концентрации (C/C_{eq}) при 75 и 95°C (Zhan et al., 2019).

В гидротермальных системах, расположенных в земной коре, подвижность неприкрепленных коллоидных частиц зависит от соотношения их размеров и размеров пор или трещин, по которым фильтруется гидротермальный раствор. Более подвижными с этой точки зрения являются коллоидные частицы малого размера (Sen, Khilar, 2006). Подвижность коллоидов зависит также от соотношения ван-дер-ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами, что частично решается в теории ДЛФО (Дерягина, Ландау, Фервея и Овербека). Расчеты по этой теории показали, что повышение давления и температуры соответственно стабилизирует и дестабилизирует коллоиды (Barton, 2019). Однако этот вывод может быть существенно скорректирован при учете сил, которые отсутствуют в теории ДЛФО: гидратация, гидрофобные, стерические и мостиковые силы (Baalousha et al., 2011). Наличие многих факторов затрудняет надежную теоретическую оценку стабильности и подвижности коллоидов, поэтому экспериментальные исследования в этой области приобретают решающее значение. Ниже приведены результаты некоторых опубликованных экспериментов, в которых изучались образование и устойчивость пересыщенных и коллоидных растворов при повышенных температурах.

Нуклеация поливанадата аммония при 75–95°C инициировалась пересыщением, которое создавалось быстрым подкислением водного раствора метаванадата аммония (Zhan et al., 2019). Длительность индукционного периода перед началом нуклеации, определенная по резкому уменьшению электропроводности раствора, увеличивалась с уменьшением пересыщения раствора и температуры, а также с увеличением pH. Применение этих данных в классической теории

нуклеации позволило определить области преобладания гомогенной и гетерогенной нуклеации и вычислить радиус критического зародыша (рис. 2), а также межфазное натяжение между поливанадатом аммония и пересыщенным раствором и энергии активации нуклеации. Примеси сульфата Na или фосфорной кислоты в растворе увеличивали индукционный период в десятки раз. Примеси могут действовать и в обратном направлении. Например, присутствие растворенного SiO_2 ниже насыщения аморфным кремнеземом уменьшало время индукции зарождения CaCO_3 и поверхностную свободную энергию, что объяснялось увеличением доли гетерогенного зарождения (Lakshatanov, Stipp, 2010).

Коллоидные растворы Au, полученные в реакции HAuCl_4 с H_2O_2 и K_2CO_3 , не давали осадок и не меняли свой красный цвет (были стабильными) до 350°C (Frondel, 1938). В сероводородном растворе коллоидные частицы Au с размером 10–20 нм и с концентрацией до 95 мг/кг были стабильны до 300°C (Liu et al., 2019b). Хотя длительность этих опытов была ограниченной (2.5 и 22 ч), в обоих случаях отмечалось стабилизирующее влияние коллоидов SiO_2 на коллоиды Au.

Риолит, расплавленный в стекло после ядерных взрывов в Неваде, растворялся до 3 лет в водном растворе $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$ (pH 8) при 140 и 200°C (Zavarin et al., 2019). В результате реакции образовывались коллоиды смектита с размером частиц 0.02–15 мкм, с концентрацией 0.06–0.26 г/л и с радиоактивностью 500–1400 Бк/л (в основном от ^{137}Cs), что превышало ПДК в 66–186 раз.

Рассмотрим подробнее кинетические и транспортные особенности коллоидов на примере наиболее изученных коллоидов кремнезема (SiO_2), которые образуются в результате полимеризации

мономерного (истинно растворенного) SiO_2 в пересыщенных растворах. Длительность индукционного периода созревания критических зародышей перед началом полимеризации увеличивается с уменьшением степени пересыщения и ионной силы раствора, с увеличением температуры и с удалением pH от нейтрального значения (Dixit et al., 2016; Icopini et al., 2005). В экспериментах индукционный период обычно не превышает 2 ч (Dixit et al., 2016), но в природных водах геотермальных источников он может быть значительно больше (White et al., 1956). Устойчивость пересыщенных растворов в индукционном периоде используется для предсказания температуры глубинного геотермального резервуара по составу раствора, который изливается из него на поверхность. При этом используется температурная зависимость растворимости кварца (Arnórsson, 1975; Fournier, Potter, 1982), иногда с учетом потери пара при испарении воды (Verma, 2000). Недавние исследования подтвердили, что кварцевый геотермометр в ряде случаев действительно показывает температуру, близкую к измеренной другими геотермометрами или к температуре, измеренной непосредственно в геотермальном резервуаре (Abdelali et al., 2020; Huang et al., 2018; Kai et al., 2020; Rezaei et al., 2019). В других случаях отмечались сильные отклонения, вызванные смешением глубинных и поверхностных вод или восстановлением равновесия при медленном подъеме глубинных вод (Fowler et al., 2018; Glover, Mroczek, 1998). Кинетическое моделирование, выполненное с учетом скорости осаждения кварца, показало, что близкие к правильным показаниям кварцевого геотермометра возможны лишь при малом отношении площади поверхности кварца к массе воды и/или при большой скорости подъема (охлаждения) воды (правая сплошная кривая на рис. 3).

В этом моделировании, однако, не учитывалась возможность образования коллоидных частиц, когда раствор становится пересыщенным относительно аморфного кремнезема (AS на рис. 3). Этот процесс полимеризации кремнезема в близлежащем растворе протекает быстро и завершается образованием осадка аморфного SiO_2 , но резко замедляется при отклонении pH в кислую или щелочную область (рис. 4). При pH 3, например, концентрация коллоидов была практически одинаковой в растворах с низкой и высокой ионной силой и не менялась до 4-х месяцев. Описан случай, когда золь SiO_2 (30%) с частицами размером 15 нм сохранялся стабильным при 20–30°C и pH 9–10 в течение 20 лет (Iler, 1979).

Полимеризация SiO_2 в природном гидротермальном растворе при 90°C и pH 6–8 приводила к уменьшению концентрации истинно растворенного кремнезема (m) до равновесной концентра-

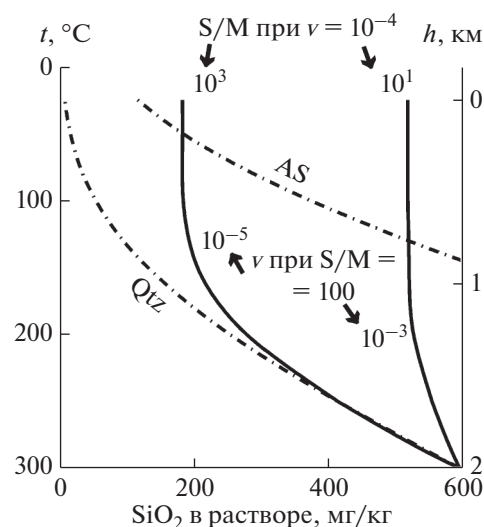


Рис. 3. Изменение концентрации SiO_2 в воде при подъеме к поверхности (Rimstidt, Barnes, 1980). S/M — отношение площади поверхности кварца к массе воды ($\text{м}^2/\text{кг}$), v — скорость подъема воды (м/с). Штрихпунктиром показана растворимость кварца (Qtz) и аморфного кремнезема (AS).

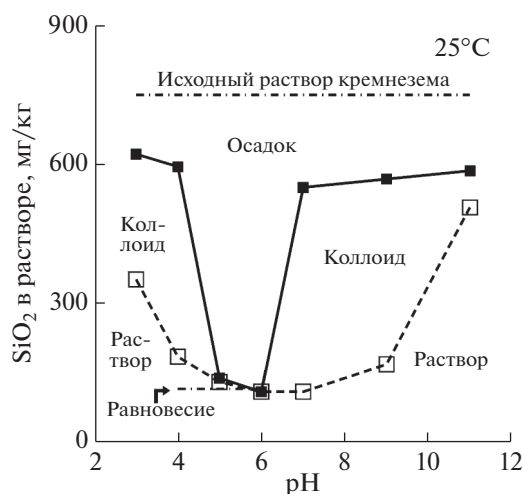


Рис. 4. Концентрации устойчивых форм SiO_2 в искусственном растворе в зависимости от pH (Icopini et al., 2005). Ионная сила 0.01 М.

ции (m_{eq}) уже через 9 ч (рис. 5). В отличие от чистой системы вода-кремнезем (рис. 4), здесь при pH > 8–9 величина m была значительно меньше m_{eq} , что объяснялось осаждением силикатов Ca, а при pH 4 и 90°C величина m была выше исходной концентрации (рис. 5). Последнее обстоятельство объяснялось деполимеризацией SiO_2 , что означало присутствие коллоидного кремнезема в растворе еще до его извлечения из скважины, т.е. он поднимался вместе с раствором из глубинного геотермального резервуара.

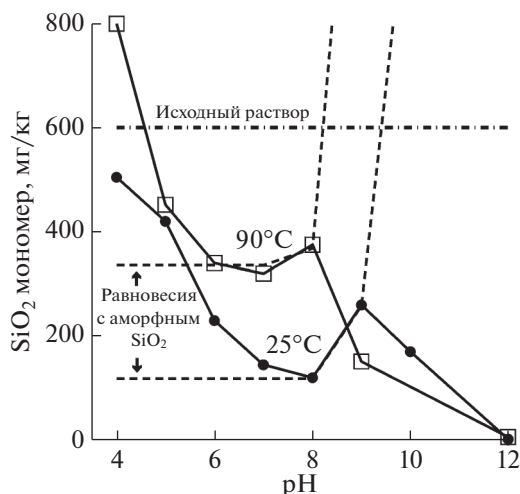


Рис. 5. Концентрация мономерного кремнезема (m) в природном растворе после 9 ч выдержки при разных температурах и pH (Dixit, 2014).

Рост наночастиц кремнезема при 90°C в природном геотермальном растворе, пересыщенном относительно аморфного SiO_2 , изучался с помощью динамического рассеяния света (Tamura et al., 2019). Уменьшение концентрации мономерного (истинно растворенного) кремнезема (рис. 6а) сопровождалось быстрым увеличением среднего диаметра частиц поликремниевой кислоты с 1 до 6 нм в первые 5 мин с последующей стабилизацией на уровне 7 нм (рис. 6б). Разбавление раствора водой вызвало уменьшение его пересыщения, массы и размера наночастиц. Природный раствор, разбавленный до 64%, оставался еще пересыщенным в ~2 раза относительно аморфного кремнезема, который, однако, практически не образовывался.

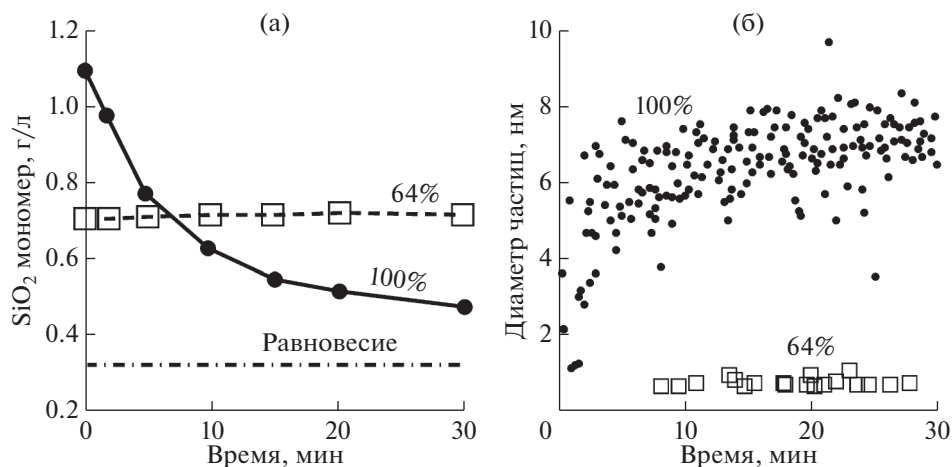


Рис. 6. Концентрация мономерного кремнезема (а) и диаметр частиц SiO_2 (б) в природном геотермальном растворе (100%, pH_{25} 6.6, ионная сила 0.03) и в том же растворе, но разбавленном водой (64% исходного раствора), в зависимости от времени при 90°C (Tamura et al., 2019).

Коллоидный раствор, стабильный и, следовательно, мобильный в объеме раствора, может потерять мобильность в пористой среде в первую очередь из-за блокировки пор коллоидными частицами и уменьшения проницаемости среды. Например, пропускание водной суспензии каолинита через пористый песчаник при 125°C приводило к увеличению концентрации коллоидных частиц на выходе, а также к уменьшению проницаемости песчаника и скорости фильтрации суспензии (Kanimozhi et al., 2021). Увеличение температуры до 175°C усилило эти эффекты, вызванные высокой концентрацией (20–30 мг/л) коллоидных частиц каолинита. Коллоидные частицы, изначально расположенные в порах, тоже влияют на проницаемость песчаника. Например, последовательное пропускание растворов NaCl с уменьшающейся концентрацией через песчаник (содержание каолинита 7%) при 25°C приводило к сильному уменьшению проницаемости (рис. 7) и сопровождалось увеличением концентрации коллоидных частиц (каолинит, кварц, микроклин) на выходе. С увеличением температуры до 50°C концентрация коллоидных частиц была меньше, а проницаемость больше за счет большего количества открытых пор. Проницаемость не менялась при фильтрации растворов CaCl_2 с теми же концентрациями при 25°C, а при 50°C она даже увеличилась на 20% (рис. 7). Результаты опытов объясняются конкуренцией двух механизмов: 1) увеличение проницаемости в результате растворения минералов (усиливается с повышением температуры) и 2) уменьшение проницаемости в результате мобилизации коллоидных частиц и закупорки ими пор.

С увеличением длительности фильтрации воды, содержащей частицы кварца (18 или 41 мкм),

через кварцевый песок (размер зерен 0.36 или 1.25 мм) содержание частиц на выходе сначала увеличивалось, а затем уменьшалось в результате блокировки ими пор песка (Cui et al., 2019). Максимумы этих кривых увеличивались с увеличением отношения размеров зерен песка и частиц (d_s/d_c), скорости фильтрации раствора (v) (рис. 8). Влияние температуры на максимумы было заметным только при низких значениях $d_s/d_c = 9$, причем с увеличением v отрицательная зависимость сменилась положительной.

Фильтрация суспензии микрочастиц кварца в растворе нитрата Pb через кварцевый песок приводила к уменьшению концентрации растворенного Pb на выходе из реактора вдвое за счет адсорбции Pb на стенках пор и на коллоидных частицах (рис. 9а). В случае с Cd была похожая картина, но увеличение начальной концентрации C_0 увеличило долю Cd на коллоидных частицах (рис. 9б). В обоих случаях эта доля несколько уменьшалась с увеличением температуры и слабо зависела от скорости фильтрации. Следует отметить, что размер частиц 2.8 мкм на рис. 9 был минимальным в работе (Bai et al., 2021). С его увеличением доля Pb и Cd на коллоидных частицах уменьшалась. Это значит, что с уменьшением размера частиц менее 2.8 мкм эта доля, по-видимому, должна возрастать. Положительное влияние температуры (25–75°C) на хемосорбцию стронция гематитом и бернесситом отмечалось в работах (Karasyova et al., 1999; Карасева и др., 2019).

В присутствии затравок осаждение минерала из пересыщенного раствора ускоряется (Carroll et al., 1998), а роль затравок могут играть и стенки пор, по которым движутся гидротермальные растворы. В этом случае возможна смена механизмов нуклеации с гомогенного на гетерогенный, т.е. зародыши могут образовываться не в объеме раствора, а прикрепляться к поверхности пор, лишаясь способности перемещаться вместе с раствором. Это предположение, казалось бы, подтверждается работами, где природные гидротермальные растворы (70–130°C), пересыщенные относительно аморфного кремнезема, пропускались через длинные реакторы, заполненные песком или циркониевыми шариками диаметром 2 мм (Carroll et al., 1998; Kawahara et al., 2012; Mroczek et al., 2000). В этих экспериментах аморфный кремнезем осаждался, но коллоиды SiO_2 не наблюдались из-за того, что, как считают авторы, время пребывания раствора в реакторе (3–5 мин) меньше индукционного периода, необходимого для начала гомогенной полимеризации кремнезема (0.5–2 ч) (Carroll et al., 1998). Здесь следует уточнить, что длительность индукционного периода зависит от pH, а при фактических значениях pH в этих экспериментах (~8) индукционный период вообще отсутствует (Dixit et al., 2016). Это значит, что стадия полиме-

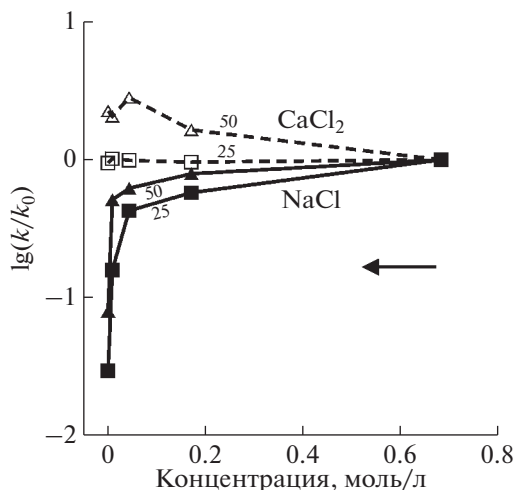


Рис. 7. Отношения конечной и исходной проницаемости песчаника при фильтрации растворов NaCl и CaCl_2 при 25 и 50°C (Wang et al., 2021). Стрелка показывает направление изменения состава фильтрующегося раствора.

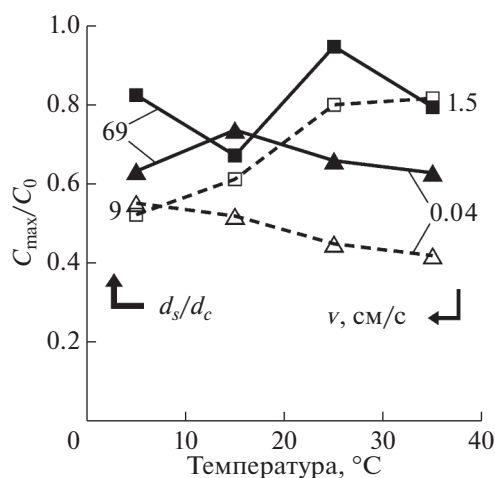


Рис. 8. Отношение максимальной концентрации кварцевого коллоида на выходе из кварцевой пористой среды (C_{max}) к исходной его концентрации ($C_0 = 0.2$ г/л) в зависимости от температуры, отношения размеров частиц песка и коллоида (d_s/d_c) и скорости фильтрации раствора (v) (Cui et al., 2019).

ризации быстро сменилась агрегацией и осаждением сферических коллоидных частиц аморфного кремнезема на стенки пор (рис. 5). Именно сферическая форма этих частиц считается доказательством их гомогенной (в объеме раствора) нуклеации (Okamoto et al., 2010). Чтобы проследить стадию образования коллоидных частиц в этих условиях, нужно было замедлить полимеризацию кремнезема подкислением раствора. Действительно, уменьшение pH с 8.1 до 4.9 привело к прекращению осаждения SiO_2 при 90 и 120°C (Kawahara et al., 2012), т.е. пересыщенный раствор просачивался через пористое пространство реак-

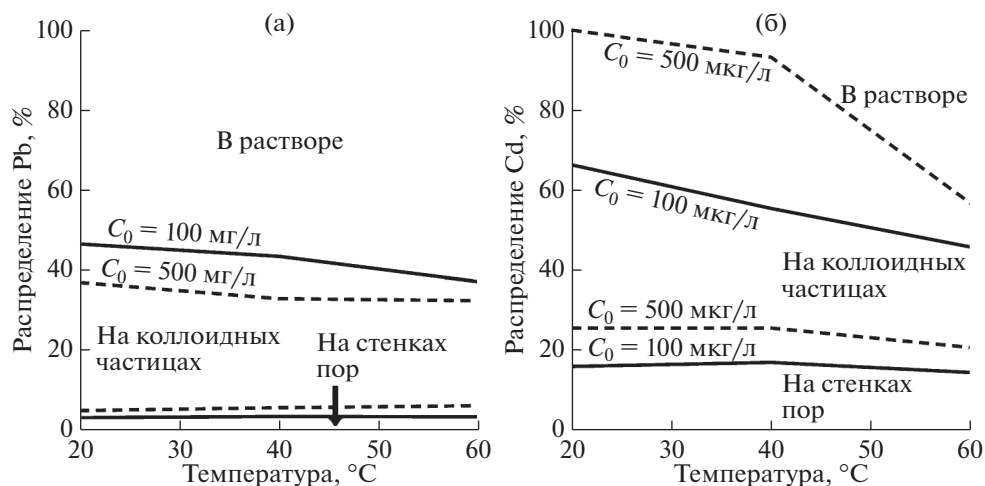


Рис. 9. Распределение Pb (а) и Cd (б) между разными формами после фильтрования водной суспензии, содержащей растворенный Pb или Cd и частицы кварца размером 2.8 мкм (2 г/л), через кварцевый песок с размером зерен 2.2 мм при разных температурах (Bai et al., 2021).

тора при постоянной концентрации как общего, так и мономерного кремнезема, причем последняя концентрация была несколько ниже первой (в пределах погрешности анализов).

При закачивании в водоносный горизонт раствора, использованного в геотермальной электростанции, обычно возникает проблема закупорки пор пласта отложениями кремнезема. Одним из примеров успешного решения этой проблемы является натуральный эксперимент на геотермальном месторождении Вайракей (Mroczek et al., 2017). Использованный раствор (pH 8.6, 700 мг/кг SiO_2) при температуре 98°C поступал в пруд с температурой 30°C, где быстро охлаждался и подвергался старению в течение нескольких дней. За это время образовывались коллоидные частицы кремнезема со средним размером 32 нм и с концентрацией 540 мг/кг. Раствор из пруда закачивался (270 т/ч) через две скважины в водоносный горизонт с температурой 70°C. Согласно расчетам с учетом температурной зависимости растворимости аморфного кремнезема (рис. 3), увеличение температуры раствора в нагнетательных скважинах могло вызвать растворение части коллоидных частиц и уменьшить их концентрацию, но незначительно (до 420 мг/кг). На протяжении всего эксперимента (10 мес) приемистость скважин не менялась и закупорка пор отложениями кремнезема не фиксировалась. Причина этого заключалась в низкой исходной концентрации мономерного кремнезема (160 мг/кг), который в основном и отлагается на стенках скважин и пор. Таким образом, гидротермальные растворы даже с высокой концентрацией коллоидных частиц способны длительное время фильтроваться через вмещающие породы без блокировки пор.

ОБСУЖДЕНИЕ

Типичными реакциями с участием воды в земной коре являются те, в которых одни минералы превращаются в другие. Долгое время считалось, что скорость общей реакции минерального превращения определяется медленным растворением первичного минерала, а вторичные минералы осаждаются быстро после достижения равновесия их с раствором и не влияют на скорость общей реакции. Этот принцип частичных равновесий (Helgeson et al., 1984), исключающий возможность образования пересыщенных растворов, получил широкое распространение в термодинамических расчетах геохимических систем, стимулировал экспериментальное изучение кинетики растворения минералов, но сдерживал изучение кинетики осаждения минералов и, в частности, стадии нуклеации. Поэтому такой подход оказался сдерживающим фактором и в исследовании гидротермальных коллоидных растворов.

Тем не менее, природные исследования, приведенные в данной работе, убедительно показали, что коллоидные частицы в гидротермальном процессе действительно образуются. О способности перемещения коллоидных частиц в трещинно-пористом пространстве вмещающих пород свидетельствует их присутствие в растворах, которые поднимаются из глубинных геотермальных резервуаров, в эманациях геогаза и в подземных водах над скрытыми рудными телами. В подземных водах Японии, например, постоянно присутствуют коллоидные частицы малого размера (120 нм) с низкой концентрацией частиц (до 4 мг/л) (Sasamoto, Onda, 2019). Такая же низкая концентрация, но Cu и Zn в геотермальных резервуарах Новой Зеландии при 250–300°C соответствует высоким пересыщениям (до 3-х порядков) относительно

халькопирита и сфалерита (Simmons et al., 2016). Если пересыщения обусловлены присутствием коллоидных частиц, как предполагают авторы, то эти частицы вполне могли свободно перемещаться в аналогичном трещинно-пористом пространстве без блокировки пор, имея такой же малый размер.

Экспериментальные исследования свидетельствуют о возможности образования стабильных коллоидных гидротермальных растворов в большом объеме (рис. 4–6). Изучение поведения коллоидных растворов в пористой среде при повышенных температурах, к сожалению, ограничено высокими концентрациями и большими размерами коллоидных частиц (рис. 7–9), что приводит к блокировке пор, уменьшению проницаемости пористой среды и прекращению коллоидного переноса. Однако для эффективного коллоидного переноса металлов достаточно низких концентраций коллоидных частиц при условии их малого размера (см. предыдущий абзац). Именно такие условия необходимы в будущих экспериментах, оценивающих возможность коллоидного переноса рудных элементов гидротермальными растворами в пористой среде. Важной целью этих экспериментов может быть также оценка соотношения гомогенной и гетерогенной нуклеации в поровом растворе и его влияние на подвижность коллоидных частиц. Другие факторы коллоидного переноса (электростатическое взаимодействие, адсорбция, химические реакции, pH, температура, ионная сила, степень насыщения, размер, форма и шероховатость коллоидных частиц и пор) для гидротермальных растворов сохраняются и тоже нуждаются в исследовании.

Согласно традиционным взглядам на образование гидротермальных рудных месторождений (Seward et al., 2014), рудоносные флюиды являются истинными растворами, которые переносят металлы к местам отложения в виде водных комплексов с различными лигандами. Гипотеза коллоидного переноса металлов гидротермальными растворами стала развиваться применительно в первую очередь к богатым Au месторождениям, т. к. в рамках старой концепции трудно было объяснить образование жил с очень высоким содержанием золота (целые %) при очень низких его концентрациях в рудных растворах ($\sim 10^{-6}\%$), содержащих сульфидные или хлоридные комплексы Au (McLeish et al., 2021). Современные геотермальные системы накапливают Au, Ag, Cu, Pb, Zn в зоне кипения, т.е. так же, как это происходило при образовании эпитеермальных месторождений (Clark, Williams-Jones, 1990; Hamilton et al., 2019). Наличие коллоидов металлов в современных геотермальных системах дает основание предполагать участие коллоидов и в древних гидротермальных рудных процессах. Коллоидным частицам Au и SiO_2 отводится важная роль в образовании эпитеер-

мальных месторождений Au не только в качестве промежуточной стадии осаждения, но также в перемещении Au и в концентрировании богатых рудных тел (Saunders, Burke, 2017). В частности, крупные поры и трещины способны быть путями транспорта коллоидных растворов, а мелкие поры и трещины могут выступать в роли фильтров, которые пропускают истинные растворы, но задерживают и накапливают коллоидные частицы Au.

Пересыщенные геотермальные растворы, поднимающиеся из глубинного резервуара к поверхности, могут оставаться истинными, т.е. без коллоидных частиц, которые еще не успели образоваться. Об этом свидетельствуют как результаты экспериментов (64% исходного раствора на рис. 6), так и природные данные, показывающие надежность кварцевого геотермометра во многих случаях (см. текст при обсуждении рис. 3). Подобная ситуация существует и для других геотермометров. Например, действие Na-K геотермометра основано на допущении, что константа равновесия реакции превращения альбита в калиевый полевой шпат (отношение Na/K в растворе) не меняется при подъеме (и охлаждении) раствора из геотермального резервуара к поверхности (Алексеев, 1997). В аналогичных условиях возможно образование пересыщенных растворов и для других реакций, в том числе для реакций осаждения рудных минералов. Это означает, что перенос металлов в виде пересыщенных истинных растворов может оказаться даже более эффективным, чем коллоидный перенос, т. к. он не ограничен размером частиц, поверхностным зарядом и многими другими сдерживающими параметрами, что обеспечивает более высокую “проникающую способность” раствора вплоть до мелких пор и трещин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор природных исследований показал, что коллоидные частицы широко представлены в виде включений в минералах, образовавшихся гидротермальным путем, в эманациях геогаза и в подземных водах над рудными телами, во флюидных включениях минералов, в геотермальных растворах.

Обзор экспериментальных данных подтвердил возможность гидротермального образования коллоидных частиц минералов путем гомогенного зародышеобразования в пересыщенных растворах. При определенных условиях эти частицы способны сохранять стабильность, т.е. не осаждаться, а находиться в объеме раствора. Для оценки миграционной способности коллоидных частиц не хватает экспериментов по фильтрации пересыщенных растворов в пористых средах разного состава и структуры в условиях гомогенной нуклеации коллоидных частиц и невысоких их концентраций,

которые, однако, могут соответствовать высоким пересыщениям относительно рудных минералов.

Современные и древние гидротермальные системы накапливают металлы в основном в результате кипения флюида, что благоприятно и для образования коллоидных частиц. Это послужило стимулом для разработки рядом исследователей гипотезы об участии коллоидных частиц в образовании богатых эпитепирмальных месторождений Au.

На примере механизма действия кварцевого геотермометра показано, что гидротермальные растворы, быстро фильтруясь через пористую среду, способны сохранять пересыщение неизменным без образования коллоидных частиц. Такой перенос металлов может быть даже более эффективным, чем коллоидный перенос. В обоих случаях (в коллоидной форме или в истинном пересыщенном растворе) перенос металлов возможен в значительно более высоких концентрациях, чем следует из традиционного подхода, основанного на равновесной термодинамике. Продолжение экспериментальных, теоретических и полевых исследований в этой области позволит более точно оценить роль коллоидов и пересыщенных растворов в переносе металлов и в образовании рудных месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.А. (1997) Кинетические особенности действия Na/K геотермометра. *Геохимия*. (11), 1128–1138.
- Алексеев В.А. (2019) Наночастицы и нанофлюиды при взаимодействиях вода–порода. *Геохимия*. **64**(4), 343–355.
- Alekseyev V.A. (2019) Nanoparticles and Nanofluids in Water–Rock Interactions. *Geochem Int.* **57**(4), 357–368.
- Алешин А.П., Козырьков В.Д., Смирнов К.М., Комаров Вл.Б., Ивенченко М.М., Комаров Вик.Б., Грибодова И.Г. (2016) Уран-титан-метателевая минерализация золотоурановых месторождений Эльконского рудного района (Алдан) и особенности ее технологического передела. *Изв. вузов. Геология и разведка*. (4), 50–57.
- Дину М.И., Шкинев В.М. (2020) Комплексообразование ионов металлов с органическими веществами гумусовой природы: методы исследования и структурные особенности лигандов, распределение элементов по формам. *Геохимия*. **65**(2), 165–177.
- Dinu M.I., Shkinev V.M. (2020) Complexation of Metal Ions with Organic Substances of Humus Nature: Methods of Study and Structural Features of Ligands, and Distribution of Elements between Species *Geochem Int.* **58**(2), 200–211.
- Дымков Ю.М., Салтыков А.С., Колпаков Г.А., Кринов Д.И., Алешин А.П., Хорозова О.Д., Прокопчик В.И. (2014) Метаколлоидные пирит-настурановые прожилки богатых гидротермальных руд Далматовского уранового месторождения (Зауралье, Россия). Новые данные о минералого-геохимических особенностях, возрасте их формирования и источниках урана. *Геохимия*. (5), 414–431.
- Dymkov Yu.M., Saltykov A.S., Kolpakov G.A., Krinov D.I., Aleshin A.P., Khorozova O.D., Prokopchik V.I. (2014) Metacolloid Pyrite–Pitchblende Veinlets of High-Grade Hydrothermal Ores at the Dalmatovskoe Uranium Deposit, Transural Region, Russia: New Data on the Mineralogy, Geochemistry, Age, and Uranium Sources *Geochem Int.* **52**(5), 372–387.
- Иванеев А.И., Ермолин М.С., Федотов П.С. (2021) Разделение, характеристика и анализ нано- и микро-частиц окружающей среды: современные методы и подходы. *Журн. аналитической химии*. **76**(4), 291–312.
- Карасева О.Н., Иванова Л.И., Лакштанов Л.З. (2019) Адсорбция стронция на оксиде марганца (δ -MnO₂) при повышенных температурах: эксперимент и моделирование. *Геохимия*. **64**(10), 1091–1104.
- Karaseva O.N., Ivanova L.I., Lakshtanov L.Z. (2019) Strontium Adsorption on Manganese Oxide (δ -MnO₂) at Elevated Temperatures: Experiment and Modeling. *Geochem Int.* **57**(10), 1107–1119.
- Моисеев Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. (2013) Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава. *Водные ресурсы*. **40**(4), 375–385.
- Набоко С.И. (1959) *Вулканические эксгаляции и продукты их реакций*. М.: АН СССР. 301 с.
- Набоко С.И., Сильниченко В.Г. (1957) Образование силикагеля на сольфатах вулкана Головинна на острове Кунашир. *Геохимия*. (3), 253–256.
- Abdelali A., Nezli I.E., Kechiched R., Attalah S., Benhamida S.A., Pang Z. (2020) Geothermometry and geochemistry of groundwater in the Continental Intercalaire aquifer, southeastern Algeria: Insights from cations, silica and SO₄–H₂O isotope geothermometers. *Appl. Geochem.* **113**, art. No. 104492.
- Adrian Y.F., Schneidewind U., Bradford S.A., Šimůnek J., Klumpp E., Azzam R. (2019) Transport and retention of engineered silver nanoparticles in carbonate-rich sediments in the presence and absence of soil organic matter. *Environ. Pollut.* **255**, art. No. 113124.
- Arnórsson S. (1975) Application of the silica geothermometer in low temperature hydrothermal areas in Iceland. *Am. J. Sci.* **275**(7), 763–784.
- Baalousha M., Lead J.R., Ju-Nam Y. (2011) Natural colloids and manufactured nanoparticles in aquatic and terrestrial systems. *Treatise on Water Sci.* **3**, 89–129.
- Bai B., Nie Q., Zhang Y., Wang X., Hu W. (2021) Cotransport of heavy metals and SiO₂ particles at different temperatures by seepage. *J. Hydrol.* **597**, art. No 125771.
- Banks D.A., Bozkaya G., Bozkaya O. (2019) Direct observation and measurement of Au and Ag in epithermal mineralizing fluids. *Ore Geol. Rev.* **111**, art. No 102955.
- Barton I. (2019) The effects of temperature and pressure on the stability of mineral colloids. *Amer. J. Sci.* **319**(9), 737–753.
- Bin G., Cao X., Dong Y., Luo Y., Ma L.Q. (2011) Colloid deposition and release in soils and their association with heavy metals. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **41**(4), 336–372.
- Cao J., Hu R., Liang Z., Peng Z. (2009) TEM observation of geogas-carried particles from the Changkeng concealed gold deposit, Guangdong Province, South China. *J. Geochem. Explor.* **101**(3), 247–253.

- Carroll S., Mroczek E., Alai M., Ebert M. (1998) Amorphous silica precipitation (60 to 120°C): Comparison of laboratory and field rates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**(8), 1379-1396.
- Chukhrov, F.V. (1966) Present views on colloids in ore formation. *Int. Geol. Rev.* **8**(3), 336-345.
- Clark J.R., Williams-Jones A.E. (1990) Analogues of epithermal gold-silver deposition in geothermal well scales. *Nature*. **346**(6285), 644-645.
- Cline J.S., Bodnar R.J., Rimstidt J.D. (1992) Numerical simulation of fluid flow and silica transport and deposition in boiling hydrothermal solutions; application to epithermal gold deposits. *J. Geophys. Res.* **97**(B6), 9085-9103.
- Cotte L., Waeles M., Pernet-Coudrier B., Sarradin P.-M., Cathalot C., Riso R.D. (2015) A comparison of in situ vs. ex situ filtration methods on the assessment of dissolved and particulate metals at hydrothermal vents. *Deep-Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* **105**, 186-194.
- Cui X., Fan Y., Wang H., Huang S. (2019) Effects of temperature on the transport of suspended particles through sand layer during groundwater recharge. *Water Air Soil Pollut.* **230**(10), art. No. 251.
- Deditius A.P., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S.E., Ewing R.C., Hough R., Walshe J. (2011) Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geol. Rev.* **42**(1), 32-46.
- Degeldre C., Triay I., Kim J.-I., Vilks P., Laaksoharju M., Miekeley N. (2000) Groundwater colloid properties: A global approach. *Appl. Geochem.* **15**(7), 1043-1051.
- Dixit C. (2014) Etude physico-chimique des fluides produits par la centrale géothermique de Bouillante (Guadeloupe) et des dépôts susceptibles de se former au cours de leur refroidissement. Ph.D. Thesis. Antilles-Guyane University, France (254 p).
- Dixit C., Bernard M.-L., Sanjuan B., André L., Gaspard S. (2016) Experimental study on the kinetics of silica polymerization during cooling of the Bouillante geothermal fluid (Guadeloupe, French West Indies). *Chem. Geol.* **442**, 97-112.
- Doucet F.J., Lead J.R., Santschi P.H. (2007) Colloid-trace element interactions in aquatic systems. In: *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation* (eds. K.J. Wilkinson and J.R. Lead). IUPAC. P. 95-157.
- Durán-Toro V.M., Price R.E., Maas M., Brombach C.-C., Pichler T., Rezwani K., Bühring S.I. (2019) Amorphous arsenic sulfide nanoparticles in a shallow water hydrothermal system. *Mar. Chem.* **211**, 25-36.
- Findlay A.J., Gartman A., Shaw T.J., Luther G.W., III (2015) Trace metal concentration and partitioning in the first 1.5m of hydrothermal vent plumes along the Mid-Atlantic Ridge: TAG, Snakepit, and Rainbow. *Chem. Geol.* **412**, 117-131.
- Flury M., Aramrak, S. (2017) Role of air-water interfaces in colloid transport in porous media: A review. *Water Resour. Res.* **53**(7), 5247-5275.
- Fournier R.O., Potter R.W. (1982) A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Geotherm. Resour. Council. Bull.* **11**, 3-12.
- Fournier R.O., Rowe J.J. (1966) Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells. *Am. J. Sci.* **264**(9), 685-697.
- Fowler A.P.G., Ferguson C., Cantwell C.A., Zierenberg R.A., McClain J., Spycher N., Dobson P. (2018) A conceptual geochemical model of the geothermal system at Surprise Valley, CA. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **353**, 132-148.
- Franchini M., McFarlane C., Maydagán L., Reich M., Lentz D.R., Meinert L., Bouhier V. (2015) Trace metals in pyrite and marcasite from the Agua Rica porphyry-high sulfidation epithermal deposit, Catamarca, Argentina: Textural features and metal zoning at the porphyry to epithermal transition. *Ore Geol. Rev.* **66**, 366-387.
- Frondel C. (1938) Stability of colloidal gold under hydrothermal conditions. *Econ. Geol.* **33**(1), 1-20.
- Gartman A., Findlay A.J., Luther G.W. (2014) Nanoparticulate pyrite and other nanoparticles are a widespread component of hydrothermal vent black smoker emissions. *Chem. Geol.* **366**, 32-41.
- Gartman A., Hannington M., Jamieson J.W., Peterkin B., Garbe-Schönberg D., Findlay A.J., Fuchs S., Kwasnitschka T. (2018) Boiling-induced formation of colloidal gold in black smoker hydrothermal fluids. *Geology*. **46**(1), 39-42.
- Gartman A., Findlay A.J., Hannington M., Garbe-Schönberg D., Jamieson J.W., Kwasnitschka T. (2019) The role of nanoparticles in mediating element deposition and transport at hydrothermal vents. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **261**, 113-131.
- Gavrilescu M. (2014) Colloid-mediated transport and the fate of contaminants in soils. In: *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection* (ed. M. Fanun). Elsevier. 397-451.
- González-Jiménez J.M., Yesares L., Piña R., Sáez R., de Almodóvar G.R., Nieto F., Tenorio S. (2022) Polymetallic nanoparticles in pyrite from massive and stockwork ores of VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol. Rev.* **145**, art. No. 104875.
- Glover R.B., Mroczek E.K. (1998) Changes in silica chemistry and hydrology across the Rotorua Geothermal Field, New Zealand. *Geothermics*. **27**(2), 183-196.
- Hamilton A.R., Campbell K.A., Rowland J.V., Barker S., Guido D. (2019) Characteristics and variations of sinters in the Coromandel Volcanic Zone: application to epithermal exploration. *New Zealand J. Geol. Geophys.* **62**(4), 531-549.
- Hannington M., Garbe-Schönberg D. (2019) Detection of gold nanoparticles in hydrothermal fluids. *Econ. Geol.* **114**(2), 397-400.
- Hannington M., Hardardóttir V., Garbe-Schönberg D., Brown K.L. (2016) Gold enrichment in active geothermal systems by accumulating colloidal suspensions. *Nat. Geosci.* **9**(4), 299-302.
- Helgeson H.C., Murphy W.M., Aagaard P. (1984) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II: Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **48**(12), 2405-2432.
- Hoffman C.L., Nicholas S.L., Ohnemus D.C., Fitzsimmons J.N., Sherrell R.M., German C.R., Heller M.I., Lee J.-M., Lam P.J., Toner B.M. (2018) Near-field iron and carbon chemistry of non-buoyant hydrothermal plume particles, Southern East Pacific Rise 15° S. *Mar. Chem.* **201**, 183-197.
- Huang Y.-H., Liu H.-L., Song S.-R., Chen H.-F. (2018) An ideal geothermometer in slate formation: A case from the Chingshui geothermal field, Taiwan. *Geothermics*. **74**, 319-326.
- Icopini G.A., Brantley S.L., Heaney P.J. (2005) Kinetics of silica oligomerization and nanocolloid formation as a func-

- tion of pH and ionic strength at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **69**(2), 293–303.
- Iler R.K. (1979) *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. N.Y.: Wiley.
- Kai B., Xiaojun N., Weimin W., Xiaojun W., Yu P., Panchal B. (2020) Application of geothermal thermometric scale in the study of deep reservoir temperature. *Energy Explor. Exploit.* **38**(6), 2618–2630.
- Kanimozhi B., Rajkumar P., Kumar R.S., Mahalingam S., Thamizhmani V., Selvakumar A., Ravikumar S., Kesavakumar R., Pranesh V. (2021) Kaolinite fines colloidal-suspension transport in high temperature porous subsurface aqueous environment: Implications to the geothermal sandstone and hot sedimentary aquifer reservoirs permeability. *Geothermics*. **89**, art. No. 101975.
- Karasyova O.N., Ivanova L.I., Lakshatanov L.Z., Lövgren L. (1999) Strontium sorption on hematite at elevated temperatures. *J. Colloid Interface Sci.* **220**(2), 419–428.
- Kawahara Y., Fukuda D., Togoh F., Osada K., Maetou K., Kato O., Yokoyama T., Itoi R., Myogan I. (2012) Laboratory experiments on prevention and dissolution of silica deposits in a porous column (1): Solid deposition due to silica particle aggregation and inhibition by acid dosing. *Trans. Geotherm. Resour. Counc.* **36**(2), 867–870.
- Lakshatanov L.Z., Stipp S.L.S. (2010) Interaction between dissolved silica and calcium carbonate: 1. Spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of dissolved silica. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **74**(9), 2655–2664.
- Liu X., Cao J., Li Y., Hu G., Wang G. (2019a) A study of metal-bearing nanoparticles from the Kangjiawan Pb-Zn deposit and their prospecting significance. *Ore Geol. Rev.* **105**, 375–386.
- Liu W., Chen M., Yang Y., Mei Y., Etschmann B., Brugger J., Johannessen B. (2019b) Colloidal gold in sulphur and citrate-bearing hydrothermal fluids: An experimental study. *Ore Geol. Rev.* **114**, art. No. 103142.
- Liu X., Liu R., Chen G., Luo X., Lu M. (2020a) Natural HgS nanoparticles in sulfide minerals from the Hetai gold-field. *Environ. Chem. Lett.* **18**(3), 941–947.
- Liu X., Cao J., Dang W., Lin Z., Qiu J. (2020b) Nanoparticles in groundwater of the Qujia deposit, eastern China: Prospecting significance for deep-seated ore resources. *Ore Geol. Rev.* **120**, art. No. 103417.
- Luo S., Cao J., Yan H., Yi J. (2015) TEM observations of particles based on sampling in gas and soil at the Dongshengmiao polymetallic pyrite deposit, Inner Mongolia, Northern China. *J. Geochem. Explor.* **158**, 95–111.
- Marinova I., Ganey V., Titorenkova R. (2014) Colloidal origin of colloform-banded textures in the Paleogene low-sulfidation Khan Krum gold deposit, SE Bulgaria. *Miner. Deposita*. **49**(1), 49–74.
- McLeish D.F., Williams-Jones A.E., Vasyukova O.V., Clark J.R., Board W.S. (2021) Colloidal transport and flocculation are the cause of the hyperenrichment of gold in nature. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **118**(20), art. No. e2100689118.
- Mrocze E., Graham D., Siega C., Bacon L. (2017) Silica scaling in cooled silica saturated geothermal water: Comparison between Wairakei and Ohaaki geothermal fields, New Zealand. *Geothermics*. **69**, 145–152.
- Mrocze E.K., White S.P., Graham D.J. (2000) Deposition of amorphous silica in porous packed beds – predicting the lifetime of reinjection aquifers. *Geothermics*. **29**(6), 737–757.
- Oehler J.H. (1976) Hydrothermal crystallization of silica gel. *Bull. Geol. Soc. Am.* **87**(8), 1143–1152.
- Ohsawa S., Kawamura T., Takamatsu N., Yusa Y. (2002) Rayleigh scattering by aqueous colloidal silica as a cause for the blue color of hydrothermal water. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **113**(1–2), 49–60.
- Okamoto A., Saishu H., Hirano N., and Tsuchiya N. (2010) Mineralogical and textural variation of silica minerals in hydrothermal flow-through experiments: Implications for quartz vein formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **74**(13), 3692–3706.
- Park C.F., MacDiarmid R.A. (1964) *Ore Deposits*. Freeman, London.
- Prokofiev V.Y., Kamenetsky V.S., Selektor S.L., Rodemann T., Kovalenker V.A., Vatsadze S.Z. (2017) First direct evidence for natural occurrence of colloidal silica in chalcedony-hosted vacuoles and implications for ore-forming processes. *Geology*. **45**(1), 71–74.
- Prokofiev V.Y., Banks D.A., Lobanov K.V., Selektor S.L., Milichko V.A., Akinfiyev N.N., Borovikov A.A., Lüders V., Chicherov M.V. (2020) Exceptional concentrations of gold nanoparticles in 1.7 Ga fluid inclusions from the Kola superdeep borehole, Northwest Russia. *Sci. Rep.* **10**(1), art. No. 1108.
- Rezaei A., Rezaeian M., Porkhial S. (2019) The hydrogeochemistry and geothermometry of the thermal waters in the Mouli Graben, Sabalan volcano, NW Iran. *Geothermics*. **78**, 9–27.
- Rimstidt J.D., Barnes H.L. (1980) The kinetics of silica–water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **44**(11), 1683–1699.
- Roldughin V.I. (2000) Quantum-size colloid metal systems. *Rus. Chem. Rev.* **69**(10), 821–843.
- Sasamoto H., Onda S. (2019) Preliminary results for natural groundwater colloids in sedimentary rocks of the horonobe underground research laboratory, Hokkaido, Japan. *Geol. Soc. Spec. Publ.* **482**(1), 191–203.
- Saunders J.A., Burke M. (2017) Formation and aggregation of gold (Electrum) nanoparticles in epithermal ores. *Minerals*. **7**(9), art. No. 163.
- Saunders J.A., Burke M., Brueske M.E. (2020) Scanning-electron-microscope imaging of gold (electrum) nanoparticles in middle Miocene bonanza epithermal ores from northern Nevada, USA. *Miner. Deposita*. **55**(3), 389–398.
- Sen T.K., Khilar K.C. (2006) Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Adv. Colloid Interface Sci.* **119**(2–3), 71–96.
- Seward T.M., Williams-Jones A.E., Migdisov A.A. (2014) The chemistry of metal transport and deposition by ore-forming hydrothermal fluids. In: *Treatise on Geochemistry* (Eds. Holland H.D., Turekian K.K.). Elsevier. P. 29–57.
- Simmons S.F., Brown K.L., Tutolo B.M. (2016) Hydrothermal transport of Ag, Au, Cu, Pb, Te, Zn, and other metals and metalloids in New Zealand geothermal systems: Spatial Patterns, Fluid-mineral equilibria, and implications for epithermal mineralization. *Econ. Geol.* **111**(3), 589–618.
- Sposito G. (2017) Surface complexation of metals by natural colloids. In: *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances* (eds. J.A. Marinsky, Y. Marcus). V. 11. Taylor & Francis. P. 211–236.

- Stewart B.D., Sorensen J.V., Wendt K., Sylvan J.B., German C.R., Anantharaman K., Dick G.J., Breier J.A., Toner B.M. (2021) A multi-modal approach to measuring particulate iron speciation in buoyant hydrothermal plumes. *Chem. Geol.* **560**, art. No. 120018.
- Tamura R., Inoue H., Hanajima E., Ikeda R., Osaka Y., Yanaze T., Kusakabe M., Yonezu K., Yokoyama T., Tsukamoto K., Marumo K., Ueda A. (2019) In situ observations of silica nanoparticle growth in geothermal brine at the Sumikawa geothermal station, Japan, by dynamic light scattering. *Geothermics*. **77**, 304–312.
- Tang Q., Di P., Yu M., Bao J., Zhao Y., Liu D., Wang Y. (2019) Mineralogy and geochemistry of pyrite and arsenopyrite from the Zaozigou gold deposit in West Qinling orogenic belt, central China: Implications for ore genesis. *Resour. Geol.* **69**(3), 314–332.
- Verma M.P. (2000) Chemical thermodynamics of silica: A critique on its geothermometer. *Geothermics*. **29**(3), 323–346.
- Wang C., Wang R., Huo Z., Xie E., Dahlke H.E. (2020) Colloid transport through soil and other porous media under transient flow conditions—A review. *Wiley Interdiscip. Rev: Water*. **7**(4), art. No. e1439.
- Wang Y., Yu M., Bo Z., Bedrikovetsky P., Le-Hussain F. (2021) Effect of temperature on mineral reactions and fines migration during low-salinity water injection into Berea sandstone. *J. Pet. Sci. Eng.* **202**, art. No. 108482.
- White D.E., Brannock W.W., Murata K.J. (1956) Silica in hot-spring waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **10**(1–2), 27–59.
- Williams L.A., Crerar D.A. (1985) Silica diagenesis, II. General mechanisms. *J. Sediment. Petrol.* **55**(3), 312–321.
- Zavarin M., Zhao P., Joseph C., Begg J.D., Boggs M.A., Dai Z., Kersting A.B. (2019) Hydrothermal alteration of nuclear melt glass, colloid formation, and plutonium mobilization at the Nevada National Security Site, USA. *Environ. Sci. Technol.* **53**(13), 7363–7370.
- Zhan L., Zhang Y., Zheng S., Zhang Y., Fan B., Li P., Zhang Y. (2019) Crystallization kinetics of ammonium polyvanadate. *J. Cryst. Growth*. **526**, art. No. 125218.
- Zhang W., Tang X., Weisbrod N., Guan Z. (2012) A review of colloid transport in fractured rocks. *J. Mount. Sci.* **9**(6), 770–787.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОКИМБИТА И АЛЮМИНОКОКИМБИТА

© 2023 г. Ю. Д. Гриценко^{a, b, *}, Л. П. Огородова^{a, **}, М. Ф. Вигасина^a, Д. А. Косова^c,
С. К. Дедушенко^d, Л. В. Мельчакова^a, Д. А. Ксенофонов^a

^aМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,
Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

^cМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

^dНИТУ МИСИС, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2022 г.

После доработки 07.11.2022 г.

Принята к публикации 09.11.2022 г.

Исследован кокимбит $\text{AlFe}_3^{3+}[\text{SO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рудник Хавьер, Перу) методами термического и электронно-микронного анализа, порошковой рентгенографии, КР и мёссбауэровской спектроскопии. Методом калориметрии растворения в расплаве бората свинца $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ на микрокалориметре Кальве “Setaram” (Франция) определена энтальпия образования кокимбита из элементов $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) = -11\,118 \pm 40 \text{ кДж/моль}$. Оценено значение его абсолютной энтропии $S^0(298.15 \text{ K}) = 1248.3 \pm 3.0 \text{ Дж/(моль K)}$, рассчитаны энтропия образования $\Delta_f S^0(298.15 \text{ K}) = -5714.0 \pm 3.0 \text{ Дж/(моль K)}$ и энергия Гиббса образования из элементов $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K}) = -9411 \pm 40 \text{ кДж/моль}$. Оценены значения энтальпии и энергии Гиббса образования из элементов алюинококимбита $\text{Al}_2\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $-11\,540 \pm 29$ и $9830 \pm 29 \text{ кДж/моль}$ соответственно.

Ключевые слова: кокимбит, порошковая рентгенография, КР спектроскопия, мёссбауэровская спектроскопия, термический анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

DOI: 10.31857/S0016752523050059, EDN: ELQGOT

ВВЕДЕНИЕ

Кокимбит, паракокимбит и алюинококимбит — вторичные минералы, встречающиеся в засушливых регионах в зоне окисления сульфидных месторождений, содержащих пирит, марказит или пирротин (Перу, Чили, штаты Калифорния и Юта в США, а также в Аргентине, Австралии, Боливии, Китае, Монголии, Греции, Иране, Марокко, Португалии, Южной Африке, Испании), реже в районах, связанных с фумарольной активностью вулканов (например, вулкан Шивелуч, Камчатка, Россия; остров Вулкано, Италия). Также кокимбит был обнаружен чувствительными спектральными дистанционными методами исследования среди водных сульфатов железа на поверхности Марса (Poitras et al., 2018; Turenne et al., 2022).

Кокимбит $\text{AlFe}_3^{3+}[\text{SO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IMA list of minerals) и паракокимбит $\text{Fe}_4^{3+}[\text{SO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IMA list of minerals) кристаллизуются в тригональной сингонии, пространственные группы $P\bar{3}1c$ и $R\bar{3}$ соответственно, причем в (Robinson, Fang, 1971) эти минералы рассматриваются как полиморфы. Для структур кокимбита и паракокимбита характерно наличие изолированных октаэдров $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и/или $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и кластеров $[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{3-}$, в которых атом железа в одной позиции координирован шестью атомами кислорода, принадлежащими исключительно сульфат-ионам, а каждый из двух атомов железа в других позициях координирован тремя кислородными атомами сульфат-ионов и тремя атомами кислорода молекул H_2O . В структурах этих минералов также существует сложная система водородных свя-

зей между молекулами воды, входящими в состав кластеров, изолированных октаэдров и молекул, занимающих междоузельные позиции (Yang, Giester, 2018). Структура алюинококимбита $\text{Al}_2\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IMA list of minerals), кристаллизующегося в тригональной сингонии с пространственной группой $P\bar{3}1c$, отличается от вышеописанной структуры кокимбита и содержит изолированные октаэдры $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и бесконечные колонки $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]_\infty$, идущие вдоль $[001]$ и состоящие из октаэдрически координированных атомов железа и сульфат-ионов, подобно структуре ферринатрита $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$. Междоузельные молекулы H_2O удерживаются водородными связями, как и в структуре кокимбита (Demartin et al., 2010a, б).

Известные к настоящему времени исследования кокимбита, паракокимбита и алюинококимбита относятся, главным образом, к изучению их структуры и определению параметров элементарной ячейки (Fang, Robinson, 1970; Robinson, Fang, 1971; Majzlan et al., 2010; Yang, Giester, 2018; Mauro et al., 2020). ИК и КР спектроскопическим исследованиям посвящены работы (Majzlan et al., 2011; Frost et al., 2014; Mauro et al., 2020). Термическая стабильность исследована в (Ackermann et al., 2009; Frost et al., 2014).

Практический и научный интерес к исследованию водных сульфатов железа и в частности кокимбита обусловлен их ролью в процессе выветривания горных пород, содержащих значительное количество сульфидных минералов (чаще всего пирита, марказита или пирротина), при котором взаимодействие сульфидов с водой и воздухом приводит к образованию водорастворимых сульфатов и серной кислоты, разрушающей окружающие горные породы, в результате чего металлы (в том числе и токсичные) выносятся кислыми дренажными растворами (кислотный дренаж пород, рудников, отвалов и шахт), загрязняя водные и почвенные горизонты, что представляет собой экологическую опасность при хозяйственном использовании этих территорий.

Решению проблем, связанных с загрязнением окружающей среды, может способствовать теоретическое моделирование физико-химических процессов в системе вода–порода, базирующееся на термодинамических данных минералов, объем которых в настоящее время недостаточен. Так, например, сейчас известна одна экспериментальная работа (Majzlan et al., 2006), в которой на основании данных метода кислотной калориметрии была определена энтальпия образования из элементов, оценена стандартная энтропия и рассчитана энергия Гиббса кокимбита состава $(\text{Fe}_{1.47}^{3+}\text{Al}_{0.53})[\text{SO}_4]_3(\text{H}_2\text{O})_{9.65}$; а в работе (Hemingway

et al., 2002) представлены лишь оценочные значения основных термодинамических параметров паракокимбита состава $\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, рассматриваемого в этой работе как кокимбит. Авторами исследования, выполненного методом кислотной калориметрии (Ackermann et al., 2009), определена энтальпия образования синтезированного аналога паракокимбита.

Целью настоящего исследования является экспериментальное получение для кокимбита его энтальпии образования из элементов методом расплавной калориметрии растворения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание образца и методы исследования

Был исследован образец кокимбита из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (рудник Хавьер, Перу). Образец представляет собой щетку прозрачных кристаллов густо-сиреневого цвета размером до 3 мм на мелкозернистой карбонатной породе.

Рентгенографическое изучение было проведено на порошковом дифрактометре “STOE-STADI MP” (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 0.178897 \text{ \AA}$). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора с углом захвата 5° по углу 2θ с шириной канала 0.02° .

Полученный спектр (рис. 1) согласно базам данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-071-2380) соответствует спектру кокимбита (Перу).

Термическое поведение минерала от комнатной температуры до $T = 673 \text{ K}$ было изучено на установке “NETZSCH TG 209 F1” (Германия) в потоке азота (40 мл мин^{-1}) со скоростью нагревания 10 K мин^{-1} . Прибор был откалиброван по температуре плавления эталонных веществ, предоставленных фирмой–изготовителем (Ag, Al, Bi, In, Sn 99.999% чистоты). Измерения проводили в стандартных алюминиевых контейнерах с проколотой крышкой; масса образца составляла 14.70 мг .

На термогравиметрической кривой (рис. 2) зафиксирован процесс потери массы, связанный с дегидратацией минерала, происходящей в два этапа: на первом этапе в интервале от 348 до 424 K с максимумом при $\sim 448 \text{ K}$ потеря массы составляет 9.4% , что соответствует выделению около 6 молекул H_2O ; второй этап с максимумом при $\sim 453 \text{ K}$ заканчивается при $T = 648 \text{ K}$, при этом происходит удаление оставшиеся 19.6% массы, что соответствует 12 молекулам воды.

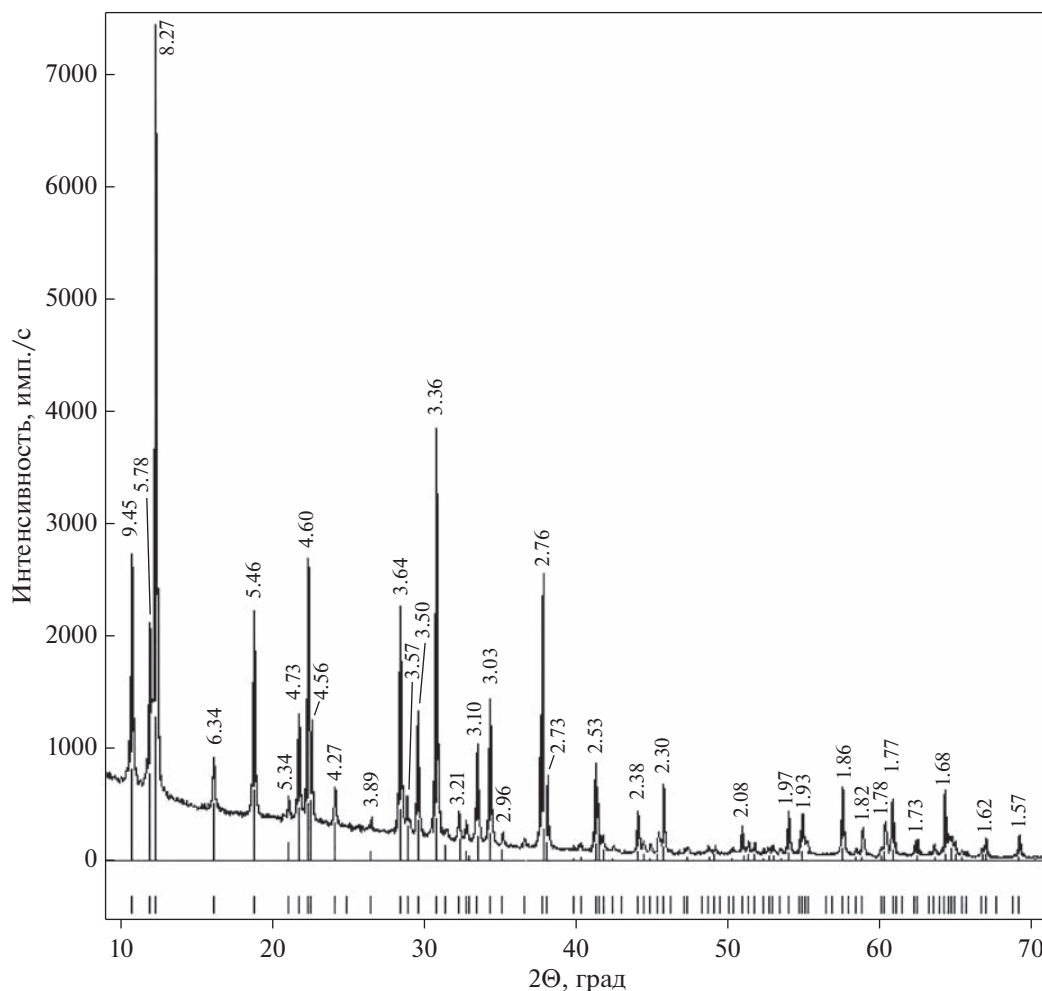


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма изученного кокимбита, межплоскостные расстояния указаны в Å. Внизу приведены данные для кокимбита из ICDD (карточка № 01-071-2380).

Химический анализ был выполнен на сканирующем электронном микроскопе с вольфрамовым термоэмиссионным катодом “JSM-6480LV” (Jeol Ltd., Япония), оборудованном энергодисперсионным спектрометром “X-Max-50” (Oxford Instruments Ltd., GB), при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 10.05 ± 0.05 нА. Обработка данных была произведена в программе INCA (Oxford Instruments, v. 22).

По данным микронзондового и термогравиметрического анализов был получен следующий химический состав изученного минерала (мас. %): Na_2O 0.08, K_2O 0.7, Al_2O_3 4.36, Fe_2O_3 21.58, SO_3 43.19, H_2O 29.00. Рассчитанная на 12 зарядов химическая формула минерала имеет вид $\text{Al}_{0.97}\text{Fe}_{3.04}^{3+}\text{Na}_{0.03}\text{K}_{0.02}[\text{SO}_4]_{6.04}(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и близка к теоретической формуле, рекомендуемой Международной Минералогической Ассоциацией (IMA) $\text{AlFe}_3^{3+}[\text{SO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Гамма-резонансное исследование кокимбита было выполнено на мессбауэровском спектрометре ЯГРС-6 “Персей” (Россия) при комнатной температуре с использованием источника ^{57}Co в матрице Rh активностью 8 мКи. Калибровку спектрометра проводили с помощью стандартного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$. Моделирование спектра осуществляли с применением российской компьютерной программы HappySloth (www.happysloth.ru).

Полученный спектр (рис. 3) согласуется со спектром кокимбита, представленным в (Dyag et al., 2013), и был удовлетворительно описан одиночной уширенной лоренцевой линией с параметрами: $^{\text{RT}}\text{IS}_{\alpha\text{-Fe}} = 0.46 \pm 0.01$ мм с $^{-1}$, $\text{FWHM} = 0.85 \pm 0.05$ мм с $^{-1}$, $\chi^2 = 1.2$. Измеренный изомерный сдвиг соответствует интервалу значений, обычно наблюдаемых для октаэдрических кислородных полиэдров трехвалентного железа $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$, несколько превышая расчетное значение (Dedushenko, Perfiliev, 2022), что может быть объяснено

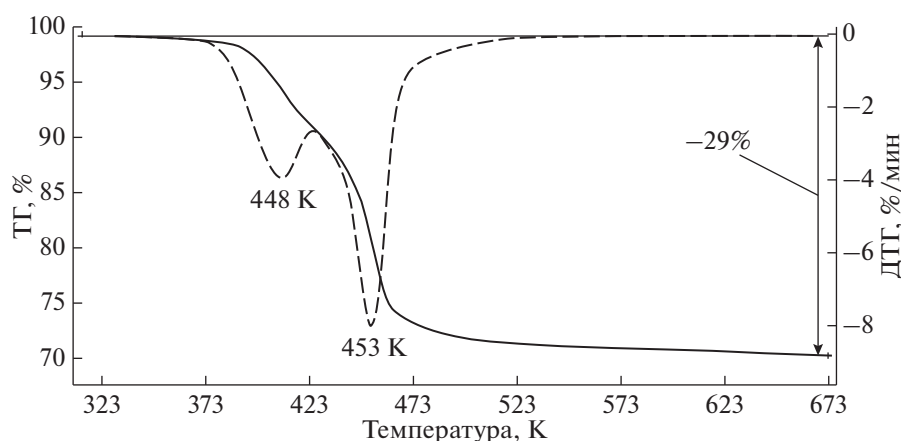


Рис. 2. Термогравиметрические кривые нагревания изученного кокимбита.

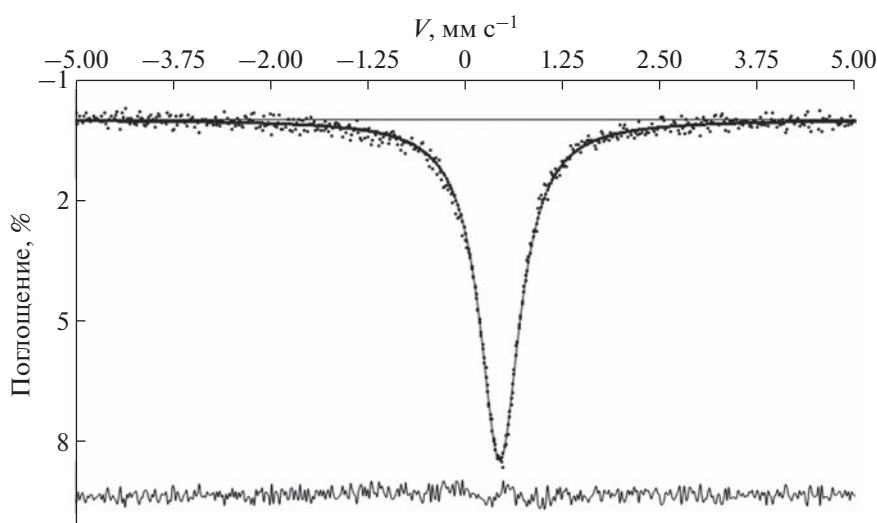


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр при комнатной температуре изученного кокимбита.

поляризующим действием ионов S^{6+} . Более детальная интерпретация спектра требует дополнительных исследований при низких температурах.

КР-спектроскопическое изучение было проведено на рамановском микроскопе “EnSpectr R532” (Россия). Длина волны лазерного излучения равнялась 532 нм, выходная мощность луча составляла 20 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение — около 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна при увеличении $40\times$ равнялся 7 мкм. Спектр был получен в диапазоне от 100 до 4000 см^{-1} на неориентированном образце в режиме накопления сигнала в течение 1 секунды при усреднении по 50 экспозициям.

Спектр комбинационного рассеяния изученного кокимбита (рис. 4) согласуется со спектрами этого минерала, опубликованными в (Frost et al., 2014; Mauro et al., 2020). Спектральная область от 2800 до 3600 см^{-1} соответствует валентным коле-

баниям гидроксильных групп молекул воды; в интервале $1000\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ зарегистрированы линии, относящиеся к симметричному (самая интенсивная линия при 1024 см^{-1}) и антисимметричным валентным колебаниям тетраэдров $[\text{SO}_4]^{2-}$; деформационные колебания SO_4 -тетраэдров зафиксированы в диапазоне $440\text{--}630\text{ см}^{-1}$; в спектральной области ниже 300 см^{-1} проявлены линии рассеяния так называемых решеточных мод (валентные колебания Fe—O и Al—O).

Термохимическое исследование было выполнено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана—Кальве “Setaram” (Франция). Методом калориметрии растворения в расплаве состава $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ была определена энтальпия образования изученного образца кокимбита. Опыты по растворению осуществляли следующим образом: образцы массой $4\text{--}9 (\pm 2 \times 10^{-3})\text{ мг}$

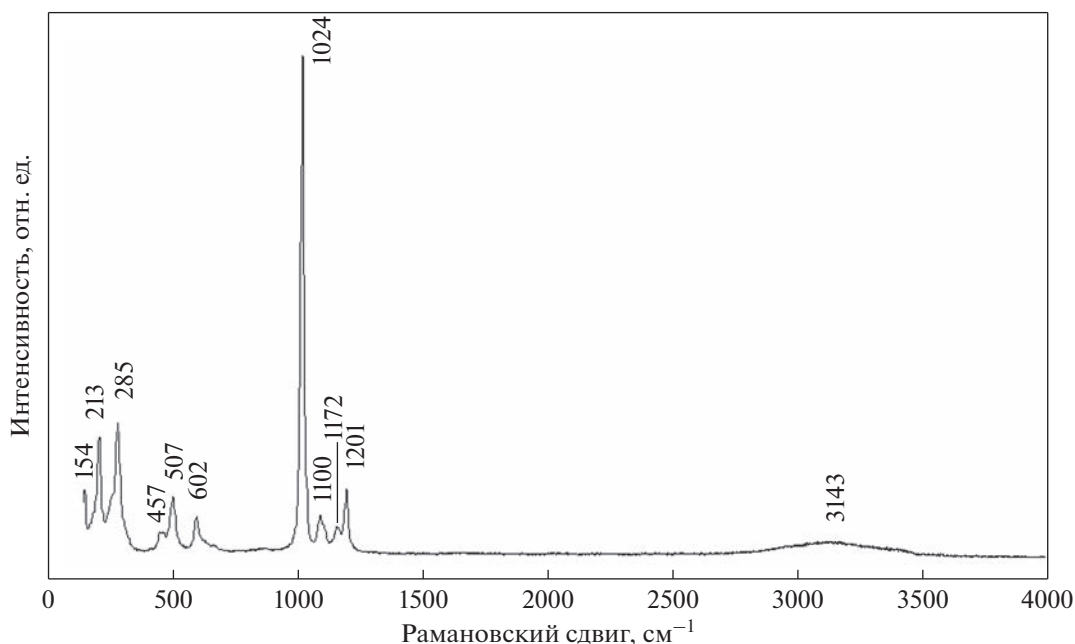


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния изученного кокимбита.

сбрасывали от комнатной температуры в калориметр с расплавом, находящимся при $T = 973$ К; зафиксированный при этом тепловой эффект содержал одновременно как приращение энтальпии образца $[(H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}))]$, так и энтальпию его растворения $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})$. При проведении 6–8 экспериментов в одной порции расплава (30–35 г) соотношение растворенное вещество–растворитель можно было отнести к бесконечно разбавленному раствору с пренебрежимо малой энтальпией смешения. Калибровку микрокалориметра осуществляли методом “сброса” эталонного вещества – платины в расплав в условиях экспериментов по растворению, при этом измерялось только приращение энтальпии $[(H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}))]$, необходимые справочные данные заимствовались из (Robie, Hemingway, 1995).

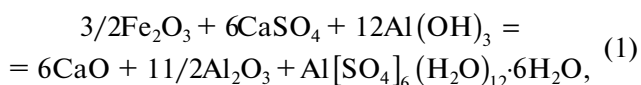
Среднее значение величины $[H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})]$ из 7 экспериментов, проведенных на микрокалориметре Кальве на природном образце кокимбита, составило 1312.2 ± 7.3 Дж/г = 1437.1 ± 8.0 кДж/моль ($M = 1095.18$ г/моль), погрешности определены с вероятностью 95%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Энтальпии образования из элементов

С использованием полученных калориметрических данных и термодинамического цикла, включающего растворение минерала и составляющих

его компонентов, по реакции (1) и уравнениям (2) и (3) была рассчитана энтальпия образования изученного кокимбита из элементов.



$$\Delta_{\text{р-ции}(1)} H^0(298.15 \text{ К}) = 1.5 \Delta_f H^0 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \Delta_f H^0 \text{CaSO}_4 + 12 \Delta_f H^0 \text{Al}(\text{OH})_3 - 6 \Delta_f H^0 \text{CaO} - 5.5 \Delta_f H^0 \text{Al}_2\text{O}_3 - \Delta_f H^0 [\text{Al}[\text{SO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}], \quad (2)$$

$$\Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) \text{Al}[\text{SO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \Delta_{\text{р-ции}(1)} H^0(298.15 \text{ К}) + 1.5 \Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) \text{CaSO}_4 + 12 \Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) \text{Al}(\text{OH})_3 - 6 \Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) \text{CaO} - 5.5 \Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (3)$$

где $\Delta H = [H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})]$ – термодинамические данные для всех участников реакции (1) (табл. 1); $\Delta_f H^0(298.15 \text{ К})$ – значения энтальпий образования из элементов оксидов, гидроксида алюминия и сульфата кальция (табл. 1). Полученное значение энтальпии образования кокимбита $\text{AlFe}_3^{3+}[\text{SO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из элементов приведено в табл. 2.

Калориметрические данные по растворению природного образца кокимбита позволили рассчитать энтальпии образования из элементов алюинококимбита $\text{Al}_2\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования кокимбита и алюинококимбита (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})^a$
Fe_2O_3 (гематит)	171.6 ± 1.9^b	826.2 ± 1.3
Al_2O_3 (корунд)	107.38 ± 0.59^b	1675.7 ± 1.3
CaO (к.)	-21.78 ± 0.29^r	635.1 ± 0.9
CaSO_4 (ангидрит)	131.3 ± 1.6^d	1434.4 ± 4.2
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит)	172.6 ± 1.9^e	1293.1 ± 1.2

Примечания. ^a Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995).

^{b-d} Рассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$: ^b(Киселева, 1976), ^c(Ogorodova et al., 2003), ^r(Киселева и др., 1979), ^d(Котельников и др., 2000).

^e По данным (Огородова и др., 2011).

Таблица 2. Термодинамические свойства кокимбита и алюинококимбита, полученные в настоящей работе

Состав минерала, молекулярная масса, г/моль	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})^a$ кДж/моль	$S^0(298.15 \text{ K})^b$, Дж/(моль К)	$-\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})^b$, Дж/(моль К)	$-\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})^r$, кДж/моль
Кокимбит				
$\text{AlFe}_3^{3+} [\text{SO}_4]_6 (\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $M = 1095.18$	11118 ± 40^d	1248.3 ± 3.0	5714.0 ± 3.0	9411 ± 40
Алюинококимбит				
$\text{AlFe}_2^{3+} [\text{SO}_4]_6 (\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $M = 1066.31$	11537 ± 41^e $11543 \pm 41^*$ Среднее: 11540 ± 29	1226.6 ± 2.9	5736.9 ± 2.9	9830 ± 29

Примечания. ^a Получено по результатам расплавной калориметрии растворения.

^b Оценено по аддитивным схемам (реакции (4), (5), (6)).

^r Рассчитано с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ элементов, входящих в состав минералов (Robie, Hemingway, 1995).

^d Рассчитано по формуле $\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T\Delta_f S^0$.

^e Погрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок.

^{*} Рассчитано с учетом M .

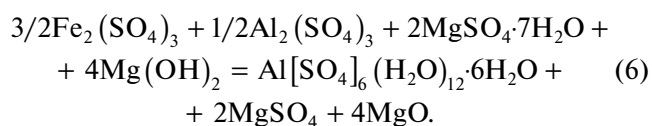
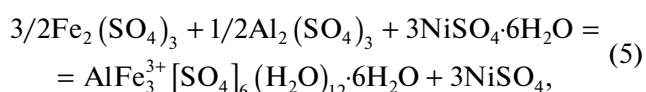
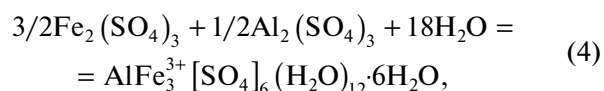
^{*} Рассчитано с учетом поправок на различие составов.

Экспериментальные значения $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$ пересчитывали на состав алюинококимбита путем введения поправок на отличие его состава от изученного кокимбита, а также с учетом его молекулярной массы. Результаты расчетов, выполненных по уравнениям, аналогичным (1), (2) и (3), представлены в табл. 2.

Энергии Гиббса образования из элементов

Необходимые для расчета энергии Гиббса минералов величины абсолютной энтропии были получены как средние значения из реакций (4), (5) и (6) для изученного кокимбита или аналогичных реакций для алюинококимбита с использованием справочных данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ для компонентов этих реакций из (Robie, Hemingway,

1995); вклад воды был принят равным 39.3 Дж/(моль К) (Наумов и др., 1971).



Значения $\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})$ минералов (табл. 2) были рассчитаны с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ для элементов, входящих в их состав (Robie, Hemingway, 1995). Значения $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$,

вычисленные с учетом полученных данных по энтропии и энтальпии образования, приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные термодинамические данные для кокимбита и алюминиококимбита могут быть использованы при моделировании процессов выветривания горных пород, приводящих к развитию кислотного дренажа на сульфидсодержащих рудных месторождениях. Результаты моделирования могут быть полезными при разработке технологических схем извлечения из кислых дренажных растворов ценных компонентов, а также для оценки экологических последствий кислотного дренажа, разработки мер по минимизации негативного воздействия кислых вод на окружающую среду и способов нейтрализации и очистки вод от ионов токсичных металлов.

Термическая установка и мессбауэровский спектрометр находятся на химическом факультете МГУ, дифрактометр, сканирующий электронный микроскоп, рамановский микроскоп и микрокалориметр Кальве установлены на геологическом факультете МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Киселева И.А. (1976) Термодинамические свойства и устойчивость пиропса. *Геохимия*. (6), 845–854.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы CaO-MgO-SiO_2 . *Геохимия*. (12), 1811–1825.
- Котельников А.Р., Кабалов Ю.К., Зезюля Т.Н., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. (2000) Экспериментальное изучение твердого раствора целестин-барит. *Геохимия*. (12), 1286–1293.
- Kotel'nikov A.R., Kabalov Yu.K., Zezyulya T.N., Mel'chakova L.V., Ogorodova L.P. (2000) Experimental study of celestine-barite solid solution. *Geochem. Int.* (12), 1181–1187.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) *Справочник термодинамических величин (для геологов)*. М.: Атомиздат. 239 с.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пиропсита. *ЖФХ*. (9), 1609–1611.
- Ackermann S., Lazic B., Armbruster T., Doyle S., Grevel K.-D., Majzlan J. (2009) Thermodynamic and crystallographic properties of kornelite $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7.75\text{H}_2\text{O}]$ and paracoquimbite $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$. *Am. Mineral.* 94, 1620–1628.
- Dedushenko S.K., Perfiliev Yu.D. (2022) On the correlation of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shift and some structural parameters of a substance *Hyperfine Interactions*. 243, № 15.
- Demartin F., Castellano C., Gramaccioli C.A., Campostrini I. (2010a) Aluminum-for-iron substitution, hydrogen bonding, and a novel structure-type in coquimbite-like minerals. *Canad. Mineral.* 48, 323–333.
- Demartin F., Castellano C., Gramaccioli C.A., Campostrini I. (2010b) Aluminocoquimbite, $\text{AlFe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, a new aluminum iron sulfate from Grotta Dell'allume, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Canad. Mineral.* 48, 1465–1468.
- Dyar M.D., Jawin E.R., Breves E., Marchand G., Nelms M., Lane M.D., Mertzman S.A., Bish D.L., Bishop J.L. (2014) Mössbauer parameters of iron in phosphate minerals: Implications for interpretation of martian data. *Am. Mineral.* 99, 914–942.
- Fang J.H., Robinson P.D. (1970) Crystal structure and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates. I. The crystal structure of coquimbite. *Am. Mineral.* 55, 1534–1540.
- Frost R.L., Gobac Ž.Ž., López A., Xi Y., Scholz R., Lana C., Lima R.M.F. (2014) Characterization of the sulphate mineral coquimbite, a secondary iron sulphate from Javier Ortega mine, Lucanas Province, Peru – Using infrared, Raman spectroscopy and thermogravetry. *J. Mol. Struct.* 1063, 251–258.
- Hemingway B., Seal R.R., II, Chou I.-M. (2002) Thermodynamic data for modeling acid mine drainage problems: Compilation and estimation of data for selected soluble iron-sulfate minerals. *U.S. Geol. Survey, Open-File Report*, 02–161, 13 p.
- IMA list of minerals. [http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_\(2021-11\).pdf](http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_(2021-11).pdf).
- Majzlan J., Navrotsky A., McCleskey R.B., Alpers C.N. (2006) Thermodynamic properties and crystal structure refinement of ferricopiapite, coquimbite, rhomboclase, and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_5$. *Eur. J. Mineral.*
- Majzlan J., Dordević T., Kolitsch U. (2010) Hydrogen bonding in coquimbite, nominally $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, and the relationship between coquimbite and paracoquimbite. *Miner. Petrol.* 100, 241–248.
- Majzlan J., Alpers C.N., Koch C.B., McCleskey R.B., Myneni S.C.B., Neil J.M. (2011) Vibrational, X-ray absorption, and Mössbauer spectra of sulfate minerals from the weathered massive sulfide deposit at Iron Mountain, California. *Chem. Geol.* 284, 296–305.
- Mauro D., Biagioni C., Pasero M., Skogby H., Zaccarini F. (2020) Redefinition of coquimbite, $\text{AlFe}_3(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Mineral. Magaz.* 84, 275–282.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta* 403, 251–256.
- Poitras J.T., Cloutis E.A., Salvatore M.R., Mertzman S.A., Applin D.M., Mann P. (2018) Mars analog minerals' spectral reflectance characteristics under Martian surface conditions. *Icarus*. 306, 50–73.
- Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 2131.
- Robinson P.D., Fang J.H. (1971) Crystal structure and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates. II. The crystal structure of paracoquimbite. *Am. Mineral.* 56, 1567–1572.
- Turenne N., Parkinson A., Applin D.M., Mann P., Cloutis E.A., Mertzman S.A. (2022) Spectral reflectance properties of minerals exposed to Martian surface conditions: Implications for spectroscopy-based mineral detection on Mars. *Planet. Space Sci.* 210, 105377.
- www.happysloth.ru: Левин Д.М., Дедушенко С.К. Программа для ЭВМ “Happy Sloth”. Реестр программ для ЭВМ. № 2016660090.
- Yang Z., Giester G. (2018) Structure refinement of coquimbite and paracoquimbite from the Hongshan Cu–Au deposit, NW China. *Eur. J. Mineral.* 30, 849–858.

ДИФФЕРЕНЦИРОВАННАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ^{137}Cs НА БИОГЕННОМ И ЛИТОГЕННОМ ВЗВЕШЕННОМ ВЕЩЕСТВЕ В ЧЕРНОМ МОРЕ

© 2023 г. И. Г. Сидоров^a, О. Н. Мирошниченко^a, *, В. Ю. Проскурнин^a, А. А. Параскив^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр
“Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН”,
проспект Нахимова, д. 2, Севастополь, 299011 Россия

*e-mail: oksaniya_89@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2022 г.

После доработки 20.10.2022 г.

Принята к публикации 07.11.2022 г.

Седиментационный транспорт ^{137}Cs может приводить к накоплению этого радионуклида на глубинах, куда он не мог бы попасть в заметных количествах только за счёт вертикального водообмена, поэтому сравнительная оценка его содержания для различных типов взвеси и регионов Черного моря представляет особый интерес. В связи с этим, был осуществлен отбор проб взвешенного вещества (ВВ) и морской воды на глубоководных и прибрежных станциях для последующего определения содержания ^{137}Cs в поверхностном слое воды. Для расчета доли литогенного вещества дополнительно определяли содержание калия во взвеси. Диапазон содержания ^{137}Cs на ВВ для различных станций отличался более чем на порядок — для удельной активности от 7 до 111 Бк/кг, для содержания на взвеси в %, от общего содержания в поверхностном слое воды от 0.03 до 0.69%. Более удаленные от берега станции характеризовались наименьшим процентным содержанием ^{137}Cs на ВВ, тогда как на прибрежных эта величина была более вариабельной. Сопоставление вклада литогенного и биогенного вещества во взвеси и данных по ^{137}Cs для различных станций говорит о том, что содержание этого радионуклида во ВВ определяется в первую очередь динамикой изменения содержания литогенной фракции. В отношении миграции ^{137}Cs на ВВ это приводит к наличию в Черном море как минимум двух регионов. Во-первых, это акватории, достаточно удаленные от источников литогенного вещества и в которых ВВ образуется в основном за счет деятельности живых организмов. Содержание ^{137}Cs на взвеси благодаря преобладанию биогенного вещества и незначительной концентрации литогенного в данном случае находится на уровне сотых долей процента от его общего содержания в поверхностном слое воды. Во-вторых, это прибрежные и шельфовые акватории, подверженные с одной стороны береговому и речному стоку значительных количеств литогенного вещества, с другой — характеризующиеся повышенной трофностью и биологической продуктивностью. В этих акваториях благодаря изменчивости биотических и абиотических факторов содержание ^{137}Cs на ВВ более вариабельно и может испытывать колебания от значений, характерных для открытого моря, до на порядок больших.

Ключевые слова: цезий-137, взвешенное вещество, Черное море

DOI: 10.31857/S001675252304012X, **EDN:** JXCYSM

ВВЕДЕНИЕ

В морской среде ^{137}Cs находится преимущественно в растворенной форме и обычно его содержание на взвешенном веществе (ВВ) невелико. Для Черного моря непосредственно после аварии на Чернобыльской АЭС наблюдалось довольно значительное содержание ^{137}Cs на взвеси — до 3–6% от его общего содержания в поверхностном слое воды на станциях в западной части, что очевидно связано с первичными выпадениями на терригенных частицах (Никитин и др., 1988). Впоследствии такие высокие концентрации ^{137}Cs

в Черном море не наблюдались, и его активность на ВВ менялось в пределах от десятых до сотых долей % общего содержания.

Многолетние исследования динамики растворенной формы ^{137}Cs в Черном море после аварии на Чернобыльской АЭС показывают закономерное снижение темпов уменьшения его активности в поверхностном слое и установление динамического равенства в слое 0–100 м между вторичным поступлением радионуклида, его радиоактивным распадом и удалением в нижележащие слои (Егоров и др., 1993; Gulín et al., 2015; Gulín et al., 2013). Верти-

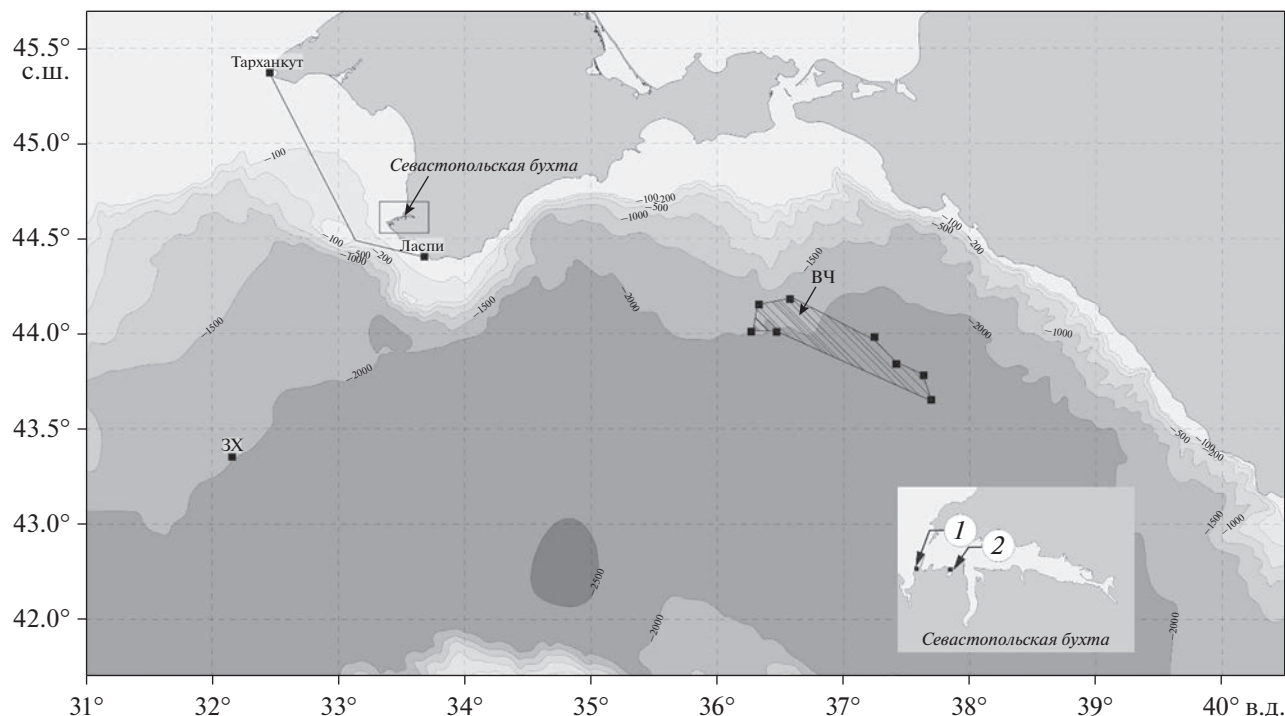


Рис. 1. Карта-схема отбора проб взвешенного вещества. 1 – бухта РБК; 2 – Артиллерийская бухта.

кальная миграция растворенной формы ^{137}Cs происходит преимущественно в слое 0–100 м и, в меньшей степени, в слое 100–200 м, поток ^{137}Cs через постоянный пикноклин в основном компенсируется его радиоактивным распадом (Егоров и др., 1993). Результаты мониторинга концентрации этого радионуклида показывают, что к 2000 г. его содержание в слое 0–100 м практически вышло на стационарный уровень благодаря установлению равновесия между процессами его поступления и удаления, при этом в слое 100–200 м содержание ^{137}Cs продолжает увеличиваться за счёт удаления из вышележащего слоя (Гулин и др., 2017).

Таким образом, транспорт ^{137}Cs , обусловленный вертикальным водообменом, обеспечивает его перераспределение главным образом для слоя 0–200 м. Иная картина наблюдалась для ^{137}Cs на ВВ. Так, уже в июне 1986 г. чернобыльский ^{137}Cs был обнаружен в материале из седиментационной ловушки, установленной на глубине 1070 м (Buesseler et al., 1990). Это говорит о том, что несмотря на незначительное содержание цезия на взвеси, седиментация может приводить к довольно высокой скорости переноса этого радионуклида на глубины, куда он не мог бы попасть в заметных количествах только за счёт вертикального водообмена (Стокосов и др., 2008). В связи с этим, седиментационный транспорт обеспечивает небольшой, но стабильный поток депонирования ^{137}Cs в донные отложения.

В заключение необходимо отметить, что, помимо указанных выше, в литературе практически отсутствуют работы по содержанию ^{137}Cs на ВВ в Черном море.

Исходя из вышеизложенного, представляет интерес изучение содержания ^{137}Cs на ВВ. Целью работы была общая сравнительная оценка содержания ^{137}Cs для различных типов взвеси и регионов Черного моря.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фильтрация морской воды на взвесь осуществлялась в 2015, 2016, 2017 и 2019 гг. в рейсах НИС “Профессор Водяницкий” ФИЦ ИнБЮМ и береговых экспедициях. Пробы морской воды на взвесь фильтровали по пути следования судна Тарханкут–Ласпи, непосредственно в бухте Ласпи, на Западной халистазе (ЗХ), в восточной части Черного моря (ВЧ), в бухтах Севастополя – Артиллерийской, бухте радиобиологического корпуса (РБК) ФИЦ ИнБЮМ. Карта-схема районов отбора проб представлена на рис. 1.

Для Западной халистазы и бухты РБК ФИЦ ИнБЮМ фильтрация проводилась дважды, в разные сезоны. На Западной халистазе – в апреле, декабре, в бухте РБК ФИЦ ИнБЮМ – в феврале, апреле. Объемы профильтрованной воды представлены в табл. 1. Отбор проб ВВ осуществляли с помощью тупиковой объемной фильтрации на полипропиленовых фильтрах с номинальным

Таблица 1. Содержание ^{137}Cs и ^{40}K на взвеси для различных районов Черного моря

Район	Концентрация взвеси, мг/л	Объем фильтрации, л	Активность ^{137}Cs на взвеси, Бк/кг	Активность ^{40}K на взвеси, Бк/кг	Активность растворенной формы ^{137}Cs , Бк/м ³	Содержание ^{137}Cs на взвеси в %, от общего содержания	Доля литогенного вещества на взвеси, %
04.2017, Ласпи	0.67	5435	111 ± 11	662 ± 26	14.4 ± 0.7	0.51	85
04.2016 Тарханкут-Ласпи	0.53	22584	25.5 ± 3.1	499 ± 25	15.0 ± 0.7	0.09	60
04.2017, Западная халистаза	1.06	32117	7.1 ± 1.1	72 ± 8	15.0 ± 0.7	0.05	0
12.2017, Западная халистаза	0.53	6530	27.0 ± 3.2	591 ± 29	15.0 ± 0.7	0.09	74
12.2015, Восточная часть	0.42	24215	12.0 ± 1.8	372 ± 18	15.0 ± 0.7	0.03	40
02.2019, Севастополь, РБК	0.34	5721	33.0 ± 4.0	723 ± 22	12.5 ± 0.5	0.09	94
04.2019, Севастополь, РБК	1.5	7780	21.4 ± 2.6	336 ± 27	12.5 ± 0.5	0.25	36
05.2017, Севастополь, Артиллерийская бухта	1.2	3183	85 ± 9	558 ± 33	15.0 ± 0.7	0.69	69

размером пор 0.5 мкм. Для учёта величины проскока при фильтрации через полипропиленовые фильтры определяли концентрацию взвеси в исходной морской воде и в фильтрате. Общую массу отфильтрованного сухого ВВ определяли исходя из разности концентраций взвеси на входе и выходе из фильтрационной установки и общего объема профильтрованной воды. Величина проскока проточной фильтрации не превышала 5%. После фильтрации полипропиленовые фильтры высушивали на воздухе и озолотили в муфельной печи с доступом кислорода при температуре 330°C. Полученную золу помещали на измерение на гамма-спектрометр 1282 CompuGamma CS (LKB Wallac, Финляндия). Данный гамма-спектрометр выполнен на основе кристалла NaI(Tl) колодезного типа, что обеспечивает геометрию счёта, наиболее приближенную к 4π, с диапазоном энергий от 10 кэВ до 2 МэВ. Определение активности ^{137}Cs было осуществлено по гамма-излучению его дочернего радионуклида $^{137\text{m}}\text{Ba}$ с энергией 661.6 кэВ, природного ^{40}K — по его гамма-излучению с энергией 1460.8 кэВ, с учетом радиоактивного фона и эффективности регистрации для ^{137}Cs — 11%, ^{40}K — 1%. Дополнительно по той же процедуре проводили холостые измерения золы полипропиленового фильтра, который не использовался для фильтрации. Уровни активности в этом случае не превышали фоновые значения.

Концентрацию общего взвешенного вещества в морской воде определяли весовым методом путём вакуумной фильтрации через мембранные фильтры из нитроцеллюлозного волокна с диаметром пор 0.45 мкм, которые затем промывали дистиллированной водой для удаления солей. После прогрева при 60°C в сушильном шкафу, осуществлялось взвешивание мембранных фильтров (до и после фильтрации) на аналитических весах с погрешностью 1×10^{-4} г. Относительная погрешность определения концентрации общего ВВ не превышала 5%.

Доля биогенного и литогенного вещества определялась по разработанной нами ранее методике с использованием ^{40}K (Gulin et al., 2014). Калий представляет довольно распространенный в земной коре элемент (7-й по распространенности) со средним содержанием калия около 25 г/кг (Виноградов, 1962). Кларк калия в живом веществе значительно ниже — около 3 г/кг (Иванов, 1994; Перельман, 1972). При этом для карбонатов — основного материала биогенной седиментации в Черном море (Митропольский и др., 1982), содержание калия составляет 2.7–2.9 г/кг (Turekian, Wedepohl, 1961) и, наконец, определенные непосредственно для осадочного материала Черного моря значения для биогенного и литогенного вещества составляли 2–3 и 25 г/кг соответственно (Гавшин и др., 1988).

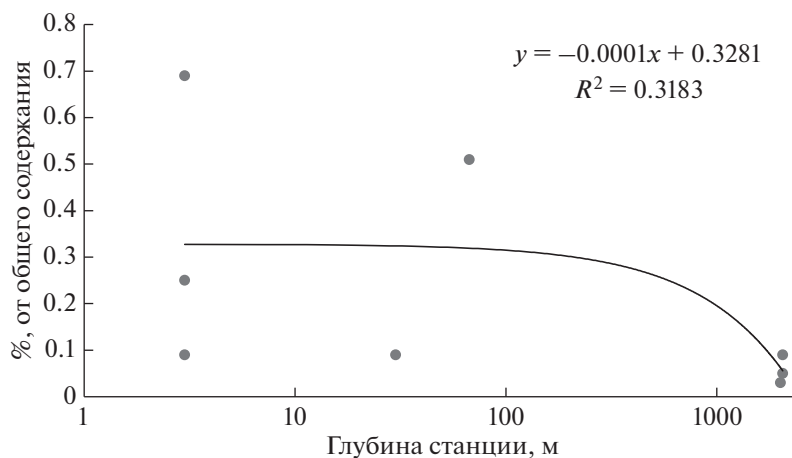


Рис. 2. Содержание ^{137}Cs на взвеси в процентах от общего содержания радионуклида в поверхностном слое воды в зависимости от глубины станции.

Определив фактическое содержание калия в донных осадках в граммах калия на килограмм (г/кг), можно рассчитать относительный вклад биогенного материала в процентах от общей массы осадка или ВВ, используя балансовое уравнение:

$$B = \frac{Clk_L - K}{Clk_L - Clk_B} \times 100\%, \quad (1)$$

где Clk_L и Clk_B – значения кларков калия в литогенном и биогенном веществе, соответственно, 25 и 3 г/кг, K – фактическое содержание калия в исследуемой пробе, г/кг, определенное по результатам радиометрических измерений активности калия-40. Для определения содержания калия по активности его изотопа ^{40}K использовали величину удельной радиоактивности, равную 1 г калия = 30.65 Бк ^{40}K .

Доля литогенного вещества, в процентах от общей массы осадка или ВВ, L , рассчитывалась на основе B как

$$L = 100 - B. \quad (2)$$

Для каждой станции содержание ^{137}Cs на взвеси в процентах от общего содержания этого радионуклида в поверхностном слое воды рассчитывалось следующим образом. Используя значения концентрации взвеси, мг/л и удельной активности цезия на взвеси, Бк/кг, рассчитывали активность цезия на ВВ в м^3 , Бк/ м^3 . Общее содержание цезия в объеме воды 1 м^3 принимали равным сумме активности его растворенной формы (в Бк) и его активности на ВВ (в Бк). Затем, зная общее содержание цезия в 1 м^3 воды, рассчитывали какая его часть, в %, приходится на ВВ.

Для определения растворенной формы ^{137}Cs в пробах поверхностной морской воды был использован метод, основанный на его концентрировании с помощью проточной сорбции в двух по-

следовательно соединенных адсорберах, импрегнированных смешанным ферроцианидом никеля-калия ($\text{K}_{1,33}\text{Ni}_{1,33}[\text{Fe}(\text{CN})_4]$) с последующим измерением содержания ^{137}Cs по гамма-излучению на NaI(Tl) гамма-спектрометре 1282 CompuGamma CS (Miroshnichenko et al., 2019). Эффективность сорбции определяли по разнице активностей ^{137}Cs в первом и втором адсорберах.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Удельная активность ^{137}Cs на ВВ менялась в пределах от 7 до 111 Бк/кг, его содержание на взвеси в % от общего содержания в поверхностном слое также могло на различных станциях отличаться почти на порядок – от 0.03 до 0.69% (табл. 1). Наибольшая удельная активность ^{137}Cs на ВВ была обнаружена на станциях около Ласпи (111 Бк/кг) и в Артиллерийской бухте Севастополя (85 Бк/кг), на этих же станциях было наибольшим процентное содержание ^{137}Cs на взвеси – 0.51 и 0.69% соответственно (табл. 1).

Активность растворенной формы ^{137}Cs , напротив, была распределена довольно равномерно – от 12.5 до 15 Бк/ м^3 (табл. 1).

На рис. 2 представлено содержание ^{137}Cs на взвеси в процентах от общего содержания этого радионуклида в поверхностном слое воды в зависимости от глубины станции. Ось глубин представлена в логарифмическом масштабе. Более удаленные от берега станции характеризовались наименьшей долей ^{137}Cs на ВВ, тогда как на прибрежных эта величина была более вариабельной.

Рассчитанное на основе ^{40}K процентное содержание литогенного вещества (табл. 1) было максимальным на станции Ласпи в апреле и РБК в феврале, а также, несмотря на удаленность стан-

ции от берега, на Западной халистазе в декабре. При этом в апреле на той же станции у Западной халистазы взвешенное вещество было исключительно биогенным. Также значительную долю составляло литогенное вещество на станции в Артиллерийской бухте — 69%.

ОБСУЖДЕНИЕ

Информация, представленная в литературе по конкретным деталям геохимического поведения цезия в природных водах довольно противоречива — см. подробное рассмотрение вопроса в (Касаткина, 2008; Lammers et al., 2017). Тем не менее, в целом общие закономерности миграции и перераспределения ^{137}Cs связаны с химическим и гранулометрическим составом взвешенного вещества и донных отложений, а также с составом морской воды. Известно, что ^{137}Cs в большей степени накапливается на мелкозернистом литогенном веществе, что связано с присутствием в нем глинистых минералов (Comans et al., 1991; Gulín et al., 2001; Sawhney, 1972; Матишов, 2001; Duursma, 1996; Дунаева, Мироненко, 2000). Их сорбционные свойства могут существенно отличаться (Sawhney, 1972), но считается, что в процессе накопления цезия морскими донными отложениями определяющую роль играет глинистый минерал иллит (Aston et al., 1973; Cremers et al. 1988; Fuller et al., 2015). Вместе с тем отмечается, что зависимость сорбции цезия от содержания иллита может носить более сложный характер и значимая корреляция установлена также с содержанием в осадке других минералов, в том числе даже таких как кварц и кальцит (Duursma, 1996).

Существенное влияние на поведение ^{137}Cs в водной среде оказывает наличие его химического аналога, широко распространенного в природе, калия (Livingston, 1988; Fuller et al., 2015). В связи с этим, в пресных водоемах ^{137}Cs более активно накапливается взвесью и выводится в донные отложения, чем в морских, где он находится в основном в растворенной форме в виде простого иона (Polikarpov et al., 1991). Более сложная ситуация наблюдается в таких областях, как, например, приустьевые акватории, где пресная речная вода смешивается с морской и происходит перенос цезия с твердым речным стоком в море. При этом, в условиях с более высокой соленостью, возможен переход сорбированного на речной взвеси ^{137}Cs в растворенное состояние (Gulín et al., 2013; Dugant et al., 2018).

В отношении этих факторов прибрежные регионы, как правило более вариабельны, чем глубоководные. Станции в Севастопольской бухте подвержены влиянию городских ливневых стоков в районе Артиллерийской бухты и взмучиванию поверхностного слоя донных отложений в

штормовую погоду. Такие условия обеспечивают широкий диапазон изменчивости состава взвеси, а также изменение солености воды за счет городских ливневых стоков. Поэтому на рис. 2 наибольший разброс значений содержания ^{137}Cs мы наблюдаем для прибрежных станций в Севастопольской бухте, в отличие от глубоководных станций, где процентное содержание ^{137}Cs на взвеси менялось от 0.03 до 0.09%. Низкий уровень достоверности для линии тренда связан с указанной высокой изменчивостью содержания ^{137}Cs на прибрежных станциях и, очевидно, в связи с этим достоверность аппроксимации любой функциональной зависимостью будет довольно низкой. Такой уровень достоверности аппроксимации является дополнительной иллюстрацией разницы геохимических условий, которые оказывают влияние на содержание ^{137}Cs на ВВ, в прибрежных и глубоководных акваториях моря — более изменчивых в прибрежных и относительно стабильных в глубоководных.

Полноценное определение генезиса взвеси в общем случае представляет собой довольно сложную задачу и основано на использовании различных маркеров, в первую очередь таких, как содержание $C_{\text{орг}}$, CaCO_3 , SiO_2 и Al по отношению к общей массе вещества (Гавшин и др., 1988; Brumsack, 2006; Hay et al., 1991; Martinez et al., 2007). Поскольку в цели статьи не входила детальная и точная типология компонентов ВВ, для определения относительного содержания литогенной и биогенной составляющей нами был использован более простой метод по ^{40}K , который является природным радионуклидом литогенного происхождения. Он уже был с успехом применен для определения вклада биогенной составляющей в процесс накопления донных отложений во всем диапазоне глубин Черного моря (Gulín et al., 2014), а также при изучении биогенного осадконакопления в Севастопольской бухте на сезонном масштабе времени с параллельным определением уровня первичной продукции по радиоуглеродному методу и общего потока вещества по короткоживущему ^{234}Th (Гулин и др, 2019).

На основе рассчитанного по ^{40}K вклада литогенной составляющей и концентрации общего взвешенного вещества была определена концентрация литогенного вещества для каждой станции. На рис. 3, 4 представлено процентное содержание ^{137}Cs на общей взвеси и его удельная активность, в беккерелях на килограмм массы общей взвеси, в зависимости от концентрации литогенной компоненты взвешенного вещества, мг/л.

В связи с тем, что содержание ^{137}Cs , как растворенной его формы, так и на ВВ в Черном море невелико, по-видимому, более корректно аппроксимировать представленные на рис. 3 и рис. 4 данные линейной зависимостью. Видно, что определяющим

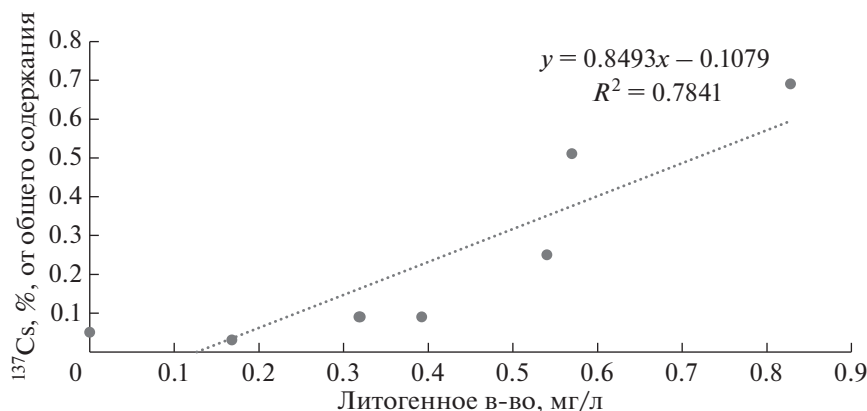


Рис. 3. Содержание ^{137}Cs на общем взвешенном веществе в процентах от суммарного содержания радионуклида в поверхностном слое воды в зависимости от концентрации литогенной фракции взвешенного вещества.

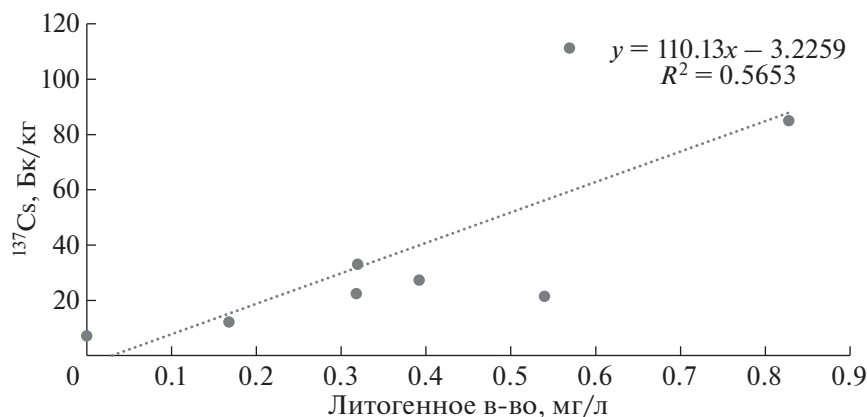


Рис. 4. Удельная активность ^{137}Cs в Бк на кг общего взвешенного вещества в зависимости от концентрации его литогенной фракции.

фактором содержания ^{137}Cs на взвеси является изменение концентрации литогенного вещества, что вполне согласуется с современными представлениями о механизмах сорбции этого радионуклида в природных средах (Comans et al., 1991; Gulín et al., 2001; Sawhney, 1972). Более высокая степень достоверности аппроксимации для процентного содержания ^{137}Cs связана с тем, что эта величина учитывает вариабельность концентрации взвеси на различных станциях, в отличие от удельной активности. Например, для Западной халистазы в апреле и декабре 2017 г. активность ^{137}Cs отличалась почти в четыре раза — 7.1 и 27 Бк/кг, в то время как процентное содержание — фактически менее, чем в два раза (0.05 и 0.09%) из-за меньшей концентрации взвешенного вещества в декабре. Высокое процентное содержание литогенного вещества при низкой концентрации суммарной взвеси в декабре на Западной халистазе, по-видимому, было связано с его эоловым переносом в период зимних штормов.

Наибольшая активность на ВВ и процентное содержание ^{137}Cs было обнаружено в районе бухт Ласпи и Артиллерийской. В первом случае это можно связать с геологическим строением данного региона (Снегирева, 1969) и поступлением глинистых частиц за счет береговой абразии. По берегам Артиллерийской бухты расположена плотно застроенная городская набережная, благодаря смыву с ливневой канализацией литогенная взвесь поступает в бухту — известно, что используемые для строительства облицовочные и бутовые камни часто изготавливаются из гранитов и, менее прочных и более подверженных выветриванию, сиенитов (Козловский, 1991).

Активность ^{137}Cs на взвешенном веществе Западной халистазы в апреле 2017 г. составляла 7.1 Бк/кг, при содержании калия 2.3 г/кг. Известно, что содержание калия в биогенном веществе в Черном море не превышает 3 г/кг (Гавшин и др., 1988) и, таким образом, в данном случае взвесь была полностью образована биогенной фракции-

Таблица 2. Коэффициенты накопления

Район	Коэффициент накопления	Доля биогенного вещества
04.2017, Ласпи	8×10^3	0.15
04.2016 Тарханкут-Ласпи	2×10^3	0.40
04.2017, Западная халистаза	5×10^2	1
12.2017, Западная халистаза	2×10^3	0.26
12.2015, Восточная часть	8×10^2	0.6
02.2019, Севастополь, РБК	3×10^3	0.06
04.2019, Севастополь, РБК	2×10^3	0.64
05.2017, Севастополь, Артиллерийская бухта	6×10^3	0.31

ей. Органические компоненты биогенного ВВ в большинстве своем имеют неполярную природу и вещества, которые находятся в ионной форме, такие как цезий, в меньшей степени накапливаются ими (Duursma, 1996; Lujaniene, 2003). Покрытые органическими пленками литогенные глинистые минералы также значительно снижают свою сорбционную активность (Dumat, 1999; Kim et al., 2006). Коэффициент накопления ^{137}Cs для биогенного вещества, рассчитанный по этим данным составил 5×10^2 , что совпадает с аналогичными данными для морских организмов, а также акваторий с высокой биопродуктивностью и значительным вкладом биогенного вещества в общую массу ВВ (Егоров и др., 2013; IAEA, 1985; Sidorov et al., 2022). По порядку величины такой же коэффициент накопления был определен для взвеси в восточной части Черного моря, для остальных станций он был равен $n \times 10^3$ (с наибольшим значением 8×10^3 для бухты Ласпи), что соответствует коэффициенту накопления ^{137}Cs в донных отложениях (Егоров и др., 2013; IAEA, 1985) (табл.2).

Таким образом, различные акватории Черного моря характеризуются разным, отличающимся примерно на порядок содержанием ^{137}Cs на ВВ, что обусловлено различиями в типе взвеси. Если сопоставить станции, наиболее сходные по концентрации общего взвешенного вещества и одновременно наиболее различные по доле литогенного вещества – Артиллерийскую бухту и Западную халистазу в апреле (табл. 1), то удельная активность и процентное содержание ^{137}Cs на взвеси будет также относиться на этих станциях примерно как 10 к 1. Такое различие будет, очевидно, приводить к существенной зависимости переноса ^{137}Cs на взвешенном веществе от региональных факторов, определяющих вклад его биогенной и литогенной составляющей – динамикой фитопланктонных сообществ, климатических изменений, влияющих на поступление в прибрежные районы литогенного вещества и других.

ВЫВОДЫ

Содержание ^{137}Cs на взвеси в Черном море в целом контролируется динамикой литогенной фракции взвешенного вещества, при этом на биогенном веществе цезия на порядок меньше – как по удельной активности, так и по процентному содержанию. Это обеспечивает естественное разделение Черного моря в отношении миграции ^{137}Cs на ВВ как минимум на два типа регионов. Во-первых, это акватории, достаточно удаленные от источников литогенного вещества и в которых ВВ образуется в основном за счет деятельности живых организмов – такие как Западная халистаза и восточная часть Черного моря. Содержание ^{137}Cs на взвеси благодаря преобладанию биогенного вещества и незначительной концентрации литогенного в данном случае находится на уровне сотых долей процента от его общего содержания в поверхностном слое воды. Во-вторых, это прибрежные и шельфовые акватории Черного моря – зона северо-западного шельфа и западное побережье Крыма, а также Севастопольская бухта, подверженные с одной стороны береговому и речному стоку значительных количеств литогенного вещества, с другой – характеризуются повышенной трофностью и биологической продуктивностью. В этих акваториях благодаря изменчивости биотических и абиотических факторов содержание ^{137}Cs на ВВ более вариабельно и может испытывать колебания от значений, характерных для открытого моря до на порядок больших.

Исследования выполнены по результатам 82, 84, 93, 99, 100 рейсов НИС “Профессор Водяницкий” (Центр коллективного пользования “НИС Профессор Водяницкий” Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН”).

Работа подготовлена в рамках темы государственного задания ФИЦ ИнБЮМ “Молисмологиче-

ские и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем”, номер государственной регистрации 121031500515-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Виноградов А.П. (1962) Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. *Геохимия*. (7), 555-571.
- Гавшин В.М., Лапухов С.В., Сараев С.В. (1988) Геохимия литогенеза в условиях сероводородного заражения (Черное море). Новосибирск: Наука, 194 с.
- Гулин С.Б., Егоров В.Н., Мирзоева Н.Ю., Проскурнин В.Ю., Бей О.Н., Сидоров И.Г. (2017) Радиоемкость кислородной и сероводородной зон Черного моря в отношении ^{90}Sr и ^{137}Cs . *Радиационная биология. Радиоэкология*. **57**(2), 191-200.
- Гулин С.Б., Сидоров И.Г., Поповичев В.Н. (2019) Сезонная динамика биоседиментации и первичной продукции в Севастопольской бухте: оценка взаимосвязи с использованием ^{234}Th и ^{40}K . *Биология моря*. **45**, 171-176.
- Дунаева А.Н., Мироненко М.В. (2000) Сорбция цезия некоторыми глинистыми минералами. *Геохимия*. (2), 213-221
- Егоров В.Н., Гулин С.Б., Поповичев В.Н., Костова С.К., Гулина Л.В., Малахова Л.В., Малахова Т.В., Плотицына О.В., Мирзоева Н.Ю., Терещенко Н.Н., Лазоренко Г.Е., Проскурнин В.Ю., Сидоров И.Г., Стецок А.П., Марченко Ю.Г. (2013) Биогеохимические механизмы формирования критических зон в отношении загрязняющих веществ в Черном море. *Морской экологический журнал*. **12**(4), 5-26.
- Егоров В.Н., Поликарпов Г.Г., Кулебакина Л.Г., Стокозов Н.А., Евтушенко Д.Б. (1993) Модель крупномасштабного загрязнения Черного моря долгоживущими радионуклидами цезием-137 и стронцием-90 в результате аварии на ЧАЭС. *Водные ресурсы*. **20**(3), 326-330.
- Иванов В.В. (1994) *Книга 1: s-элементы. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн.* (Под ред. Э. К. Буренкова). М.: Недра, 304 с.
- Касаткина, Н.Е., (2008) Адсорбция радионуклидов цезия на донных отложениях и оценка радиоэкологической ситуации в бассейнах Баренцева и Азовского морей (дис. канд. хим. наук: 03.00.16). Иваново.
- Козловский Е.А. (1991) Горная энциклопедия. Т. 1-5. М.: Советская энциклопедия, 541 с.
- Матишов Д.Г. (2001) Радиационная экологическая океанология. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 417 с.
- Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И. (1982) Геохимия Черного моря. К.: Наукова думка, 144 с.
- Никитин А.И., Мединец В.И., Чумичев В.Б., Катрич И.Ю., Вакуловский С.М., Козлов А.И., Лепешкин В.И. (1988) Радиоактивное загрязнение Черного моря вследствие аварии на ЧАЭС по состоянию на октябрь 1986 г. *Атомная энергия*. **65**(2), 134-137.
- Перельман А.И. (1972) Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 424 с.
- Снегирева О.В. (1969) Юрская система, Средний отдел. *Геология СССР. Т. 8. Крым. Часть 1. Геологическое описание* (Под ред. М.В. Муратова). М.: Недра, 99-114.
- Стокозов Н.А., Гулин С.Б., Мирзоева Н.Ю. (2008) Содержание ^{137}Cs и ^{90}Sr на взвешенном веществе и в донных отложениях Черного моря после аварии на Чернобыльской АЭС. *Радиоэкологический отклик Черного моря на чернобыльскую аварию* (Под ред. Г.Г. Поликарпова и В.Н. Егорова). Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 519-547.
- Aston S.R., Duursma E.K. (1973) Concentration effects on ^{137}Cs , ^{65}Zn , ^{60}Co and ^{106}Ru sorption by marine sediments with geochemical implications. *Netherlands J. Sea Research*. **6**(1-2), 225-240.
- Brumsack H.-J. (2006) The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **232**(2-4), 344-361
- Buesseler K.O., Livingston H.D., Honjo S., Hay B.J., Konuk T., Kempe S. (1990) Scavenging and particle deposition in the southern Black Sea – evidence from Chernobyl radiotracers. *Deep-Sea Res.* **37**(3), 413-430.
- Comans R.N., Haller M., Preter P.D. (1991) Sorption of cesium on illite: Nonequilibrium behavior and reversibility. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **55**(2), 433-440.
- Cremers A., Elsen A., Preter P.De, Maes A. (1988) Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. *Nature*. **335**(6187), 247-336.
- Dumat C. (1999) Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances. *J. Environ. Radioact.* **46**, 187-195
- Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B., Zavarin M. (2018) Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite. *Sci. Total Environ.* **610**, 511-520.
- Duursma E.K. (1996) *Environmental compartments: equilibria and assessment of processes between air, water, sediments and biota*. E.K. Duursma, J. Carroll. Berlin: Springer, 280 p.
- Fuller A.J., Shaw S., Ward M.B., Haigh S.J., Mosselmans J.F.W., Peacock C.L., Stackhouse, S., Dent A.J., Trivedi D., Burke I.T. (2015) Caesium incorporation and retention in illite interlayers. *Appl. Clay Sci.* **108**, 128-134.
- Gulin S.B., Egorov V.N., Duka M.S., Sidorov I.G., Proskurnin V.Yu., Mirzoyeva N.Yu., Bey O.N., Gulina L.V. (2015) Deep-water profiling of ^{137}Cs and ^{90}Sr in the Black Sea. A further insight into dynamics of the post-Chernobyl radioactive contamination. *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **304**(2), 779-783.
- Gulin S.B., Mirzoyeva N.Yu., Egorov V.N., Polikarpov G.G., Sidorov I.G., Proskurnin V.Yu. (2013) Secondary radioactive contamination of the Black Sea after Chernobyl accident: recent levels, pathways and trends. *J. Environ. Radioact.* **124**, 50-56.
- Gulin S.B., Gulina L.V., Sidorov I.G., Proskurnin V.Yu., Duka M.S., Moseichenko I.N., Rodina E.A. (2014) ^{40}K in the Black Sea: a proxy to estimate biogenic sedimentation. *J. Environ. Radioact.* **134**, 21-26.
- Gulin S.B., Polikarpov G.G., Egorov V.N., Korotkov A.A., Stokozov N.A., Martin J.M. (2001) Radioactive contami-

- nation of the north-western Black Sea sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **54**(3), 541-549.
- Hay B.J., Arthur M.A., Dean W.E., Neff E.D., Honjo S. (1991) Sediment deposition in the Late Holocene abyssal Black Sea with climatic and chronological implications. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. **38**(suppl. 2), 1211-1236.
- International Atomic Energy Agency (1985) *Sediment K_d and Concentration Factors for Radionuclides in the Marine Environment. Technical Report Series. (247)*. IAEA, 74 p.
- Kim Y., Cho S., Kang H.-D., Kim W., Lee H.-R., Doh S.-H., Kim K., Yun S.-G., Kim D.-S., Jeong G.Y. (2006) Radiocesium reaction with illite and organic matter in marine sediment. *Mar. Pollut. Bull.* **52**(6), 659-665.
- Lammers L.N., Bourg I.C., Okumura M., Kolluri K., Sposito G., Machida M. (2017) Molecular dynamics simulations of cesium adsorption on illite nanoparticles. *J. Colloid and Interface Science*. **490**, 608-620.
- Livingston H.D. (1988) The use of Cs and Sr isotopes as tracers in the Arctic Mediterranean Seas. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. **325**(1583), 161-176.
- Lujanienė G., Vilimaitė-Šilobritienė B., Jokšas K. (2003) Effect of coatings on caesium sorption-desorption behavior in bottom sediments. *Environmental and Chemical Physics*. **25**(3), 129-135.
- Martinez N.C., Murray R.W., Thunell R.C., Peterson L.C., Muller-Karger F., Astor Y., Varela R. (2007) Modern climate forcing of terrigenous deposition in the tropics (Caribbean Basin, Venezuela). *Earth Planet. Sci. Lett.* **264**(3-4), 438-451.
- Miroshnichenko O.N., Paraskiv A.A., Gulin S.B. (2019) Cesium-137 Concentration in the Surface Waters of Eurasian Seas: Evidence from the Expedition Research of 2017. *Geochem. Int.* **57**(12), 1349-1354.
- Polikarpov G.G., Kulebakina L.G., Timoshchuk V.I., Stokozov N.A. (1991) ^{90}Sr and ^{137}Cs in surface waters of the Dnepr River, the Black Sea and the Aegean Sea in 1987 and 1988. *J. Environ. Radioact.* **13**(1), 25-28.
- Sawhney B.L. (1972) Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review. *Clays and Clay Minerals*. **20**(2), 93-100.
- Sidorov I.G., Tereshchenko N.N., Korotkov A.A., Chuzhikova-Proskurnina O.D., Hiep N.T., Trapeznikov A.V. (2022) ^{137}Cs , ^{40}K and ^{210}Po in abiotic components of aquatic ecosystems two rivers in the Can Gio biosphere reserve, Vietnam. *Nuclear Engineering and Technology*. (Available online 6 July 2022) <https://doi.org/10.1016/j.net.2022.07.005>
- Turekian K.K., Wedepohl K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* **72**(2), 175-192.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА РЯСКОВЫЕ (Lemnaceae) НА УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЯХ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

© 2023 г. Н. В. Барановская^а, *, А. Ю. Барановская^а, **, А. Ф. Судыко^а, ***

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: nata@tpu.ru

**e-mail: kyzmen44@mail.ru

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

Поступила в редакцию 28.02.2022 г.

После доработки 10.10.2022 г.

Принята к публикации 18.10.2022 г.

Впервые представлены данные по содержанию 28 химических элементов в водных растениях семейства рясковые (Lemnaceae) озер, расположенных на территории 65 населенных пунктов Российской Федерации. Изучены особенности элементного состава и характер пространственного распределения рясковых урбанизированных территорий России, рассчитаны коэффициенты концентрирования исследованных элементов в макрофитах, отобранных в разных регионах, относительно полученных средних оценок. Показано, что элементный состав водных растений семейства рясковые несет информацию о сложившейся эколого-геохимической ситуации исследуемой территории и может служить индикатором состояния окружающей среды.

Ключевые слова: растения семейства рясковые, химический элементный состав, озера урбанизированных территорий России, эколого-геохимические особенности, техногенез

DOI: 10.31857/S0016752523040027, EDN: IVJFSS

ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных направлений биогеохимии является геохимическая экология растений, значимость которого особенно возросла в связи с наблюдающимся мощным техногенным преобразованием биосферы (Уфимцева, 2015; Моисеенко, 2017; Ермаков, 2018). Растения являются одним из ключевых звеньев накопления химических элементов в водных экосистемах (Prasad et al., 2018). Произрастая на урбанизированных территориях и подвергаясь в той или иной степени антропогенному воздействию, макрофиты могут выступать индикатором состояния окружающей среды (Farias et al., 2018; Oyedeji et al., 2013).

Водные растения семейства рясковые (Lemnaceae) произрастают на стыке двух сред “вода–атмосфера” и способны накапливать элементы непосредственно из среды обитания, а также, ввиду особенностей строения листца, улавливать пылеаэрозоли из атмосферного воздуха (Teles et al., 2017; Borisjuk et al., 2018). Такое концентрирование элементов данными растениями позволяет использовать их в качестве индикаторов эколого-геохимического состояния окружающей среды.

Первые работы по исследованию элементного состава рясковых как объекта биогеохимических и эколого-геохимических исследований были выполнены еще в 30-х гг. XX столетия сотрудниками Биогеохимической лаборатории (ныне Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва). Полученные результаты демонстрировали значимость информации об элементном составе макрофитов для развития биогеохимии (Бруновский, Кунашева, 1930; Вернадский, Виноградов, 1931).

В настоящий момент растения семейства рясковые активно используются в области биотестирования и экотоксикологии (Mkandawire et al., 2014; Bocuk et al., 2013; Basiglioni et al., 2018; Ceschin et al., 2020; Ekperusi et al., 2020). Внимание большинства исследователей занимает прикладная специализация аккумулятивных способностей водных растений, использование их в качестве фиторемедиаторов сточных вод (Varga et al., 2013; Rofkar et al., 2014; Sasmaz et al., 2016, 2018). При этом работы по изучению индикаторных свойств элементного состава рясковых немногочисленны и требуют особого внимания, исходя из высокой перспективности данных макрофитов в области биогеохимической индикации и мониторинга.

Целью данной работы является определение особенностей элементного состава растений семейства рясковые (*Lemnaceae*), произрастающих в водоемах на урбанизированных территориях Российской Федерации с выявлением элементов-индикаторов природно-техногенных обстановок.

МЕТОДИКА

В качестве объекта исследования выбраны водные растения семейства рясковые (*Lemnaceae*), имеющие обширный ареал распространения на территории России. Наиболее распространенными видами на исследуемой территории являются: *Lemna turionifera* Landolt, *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleid, *Lemna minor* L. и *Lemna trisulca* L. (Капитонова, 2019).

Вышеупомянутые виды растений семейства рясковые произрастают преимущественно совместно, образуя общие фитоценозы, с большим или меньшим участием каждого вида в каждом конкретном сообществе растительного континуума, что соответствует одной из выделенных Landolt и Kandeler (1987) ассоциаций видов семейства *Lemnaceae*. Частое совместное произрастание *Lemna minor*, *L. turionifera*, *Spirodela polyrhiza* и *L. trisulca* были отмечены и другими авторами (Wiegand, 1978; Рябова и др., 2009; Chytrý, 2011).

Вопрос концентрирования химических элементов различными видами растений семейства рясковые в настоящий момент остается открытым и требует детальной проработки. В данной работе в качестве объекта исследования использована смесь представителей рясковых, которые произрастают на контакте двух сред “вода–атмосфера”, а именно *Lemna minor*, *L. turionifera* и *Spirodela polyrhiza*, без разделения по видам, учитывая их совместное произрастание, а также концентрирование большинства химических элементов в одинаковых пределах (Вернадский, Виноградов, 1931; Landolt, Kandeler, 1987; Teles et al., 2017). Обитающая в основном в толще воды *Lemna trisulca* (на поверхность поднимается только в период цветения) исключалась в обязательном порядке из анализируемых проб.

Полевые исследования проводились с 2013 по 2017 гг. во время вегетационного периода макрофитов, с июня по август. Отобраны пробы растений семейства рясковых, на территории 65 населенных пунктов Российской Федерации (рис. 1). В каждом населенном пункте осуществлялся отбор проб не менее чем из 2–4 водоемов.

Основная выборка населенных пунктов представляет урбанизированные территории, в состав которых входят города, поселки городского типа или близко расположенные к городам, районные центры с населением более 2000 чел. Исключение составляют три населенных пункта (д. Вехручей

(Респ. Карелия), д. Якшино (Тульская обл.), п. Юган (Респ. Татарстан)), не подходящие под выше обозначенные характеристики.

Пробы представителей семейства рясковые отбирали из природных преимущественно бессточных водоемов, относящихся к эвтрофным, что характерно для мест обитания этих растений (Landolt, Kandeler, 1987; Рябова и др., 2009), с площадью зеркала преимущественно до 500 м².

Пробоподготовка заключалась в проведении видовой идентификации растений, удалении минеральных и биологических включений, видимых невооруженным глазом. Далее пробы растений высушивались при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и гомогенизировались (истирались в агатовой ступке). Далее пробы развешивались по 100 мг и упаковывались в пакетики из алюминиевой фольги. Промывание проб до высушивания авторами не выполнялось.

Основным аналитическим методом в данной работе являлся инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), который позволил определить в образцах валовое содержание 28 химических элементов, наиболее качественно определяемых данным методом (ошибка анализа при внутреннем и внешнем контроле составляет 10%). ИНАА проводился на исследовательском реакторе ИРТ-Т в ядерно-геохимической лаборатории МИНОЦ “Урановая геология” Томского политехнического университета (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.518623 от 10.10.2011 г., аналитики – с.н.с. А.Ф. Судыко и Л.Ф. Богутская). Плотность потока тепловых нейтронов в канале облучения составляла 2×10^{13} нейтр./(см² с). Продолжительность облучения проб 20 ч. Измерение производилось на многоканальном анализаторе импульсов АМА 02Ф с полупроводниковым Ge–Li детектором ДГДК-63А. Метод ИНАА, реализуемый в лаборатории, используется также для аттестации стандартных образцов состава (СОС) как отечественных, так и зарубежных (МАГАТЭ, Германия, Япония, Индия и др.). В этом методе анализа сигнал снимается с ядер химических элементов, поэтому физическое состояние пробы не влияет на результат. При анализе образцов рясковых использовались стандарты: ЭК-1 (элодея канадская), БИЛ-1 (байкальский ил) и стандарт ЛБ-1 (лист березы).

В качестве средних значений элементов в рясковых на урбанизированных территориях России определены их средние геометрические значения, по причине статистически значимого отличия распределения всех анализируемых элементов в макрофитах на исследуемой территории от нормального.

Для каждого исследованного населенного пункта определены коэффициенты концентрирования химических элементов в рясковых, кото-



Рис. 1. Точки обора проб растений семейства рясковые на территории Российской Федерации: 1 – г. Калининград, 2 – Прионежский р-н (Респ. Карелия), 3 – г. Санкт-Петербург, 4 – д. Шумилкино (Псковская обл.), 5 – г. Ярославль, 6 – г. Гусь-Хрустальный, 7–10 – п. Косино, г. Солнечногорск, с. Киясово, г. Звенигород (Московская обл.), 11 – г. Мосальск (Калужская обл.), 12 – г. Смоленск, 13 – г. Брянск, 14 – г. Орел, 15 – Дубенский р-н (Тульская обл.), 16 – п. Подгоренский (Воронежская обл.), 17 – г. Тамбов, 18 – г. Волгоград, 19 – г. Кореновск (Краснодарский край), 20 – п. Энем (Респ. Адыгея), 21 – п. Новая Теберда (Респ. Карачаево-Черкесия), 22 – с. Нижняя Саниба (Респ. Северная Осетия-Алания), 23 – г. Ставрополь, 24 – п. Выездное (Нижегородская обл.), 25 – п. Лесной (Пензенская обл.), 26 – г. Саратов, 27 – п. Знаменский (Респ. Марий Эл), 28 – Нурлатский р-н (Респ. Татарстан), 29 – г. Чебоксары, 30 – г. Инза (Ульяновская обл.), 31 – г. Самара, 32 – с. Нижняя Вязовка (Оренбургская обл.), 33, 34 – д. Просница, г. Киров (Кировская обл.), 35 – с. Березовка (Пермский край), 36 – г. Магнитогорск, 37 – г. Курган, 38 – г. Екатеринбург, 39, 40 – г. Когалым, г. Нефтеюганск (ХМАО-Югра), 41 – г. Называевск (Омская обл.), 42–46 – г. Стрежевой, г. Асино, с. Парабель, с. Новый Васюган, с. Тимирязево (Томская обл.), 47 – г. Новосибирск, 48 – г. Камень-на-Оби, 49 – п. Колывань (Новосибирская обл.), 50 – г. Кемерово, 51 – с. Усть-Серта (Кемеровская обл.), 52 – г. Юрга, 53 – г. Барнаул, 54 – г. Бийск, 55 – с. Тюменцево (Алтайский край), 56 – с. Туим (Респ. Хакасия), 57 – г. Красноярск, 58 – г. Иркутск, 59 – г. Тайшет (Иркутская обл.), 60 – г. Улан-Удэ, 61 – с. Газимурский Завод (Забайкальский край), 62 – г. Якутск, 63 – г. Хабаровск, 64 – г. Партизанск (Приморский край), 65 – г. Петропавловск-Камчатский.

рые рассчитывались путем нормирования средней геометрической концентрации элемента в растениях из отдельных регионов к среднему геометрическому данного элемента, вычисленному по всему массиву данных по рясковым.

Для каждого химического элемента определен коэффициент вариации (V) в растениях (соотношение среднеквадратичного отклонения (σ) и среднего содержания элемента (C) в макрофитах):

$$V = \sigma / C \times 100\%.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание всех исследованных элементов в растениях семейства рясковые отличается неоднородностью распределения на исследуемой территории, что может говорить о высокой степени чувствительности исследуемых растений к элементному составу окружающей среды, которая отличается высокой геохимической неоднород-

ностью, связанной со сменой эколого-геохимических ситуаций природного и техногенного характера (рис. 2).

Статистическая обработка полученных аналитических данных приведена в таблице 1.

Относительно полученных значений коэффициентов вариации все исследуемые элементы в рясковых на урбанизированных территориях России могут быть разделены на ряд групп:

1) Элементы близкой к однородной группе распределения с коэффициентом вариации меньше 80% (Na, Ca, Rb).

2) Такие элементы как Вг и Ва со значениями коэффициента вариации 80–100%, образуют группу химических элементов с неоднородным характером распределения.

3) Остальные элементы, к которым относится большинство из определенных, с коэффициентом вариации больше 100%, имеют крайне неравномерное распределение. Особенно это харак-

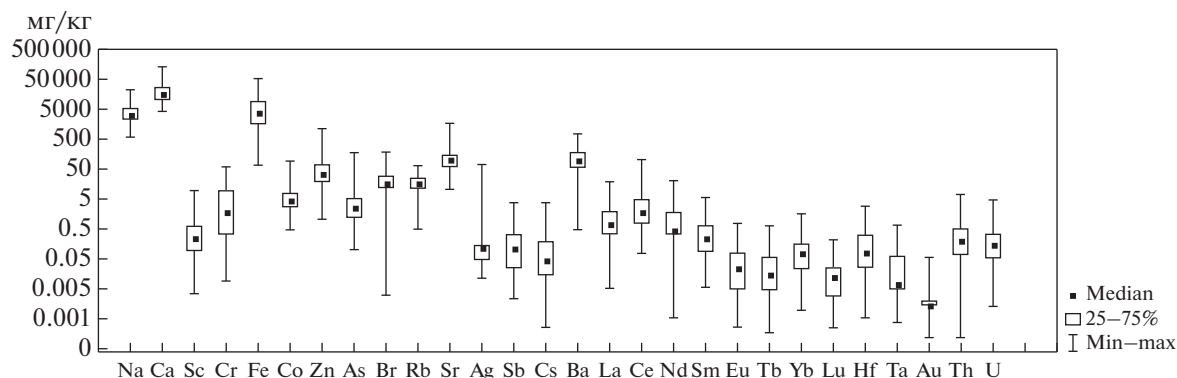


Рис. 2. Интервалы разброса и медианное содержание химических элементов в сухом веществе растений семейства рясковые в озерах, изученных на территории Российской Федерации (мг/кг).

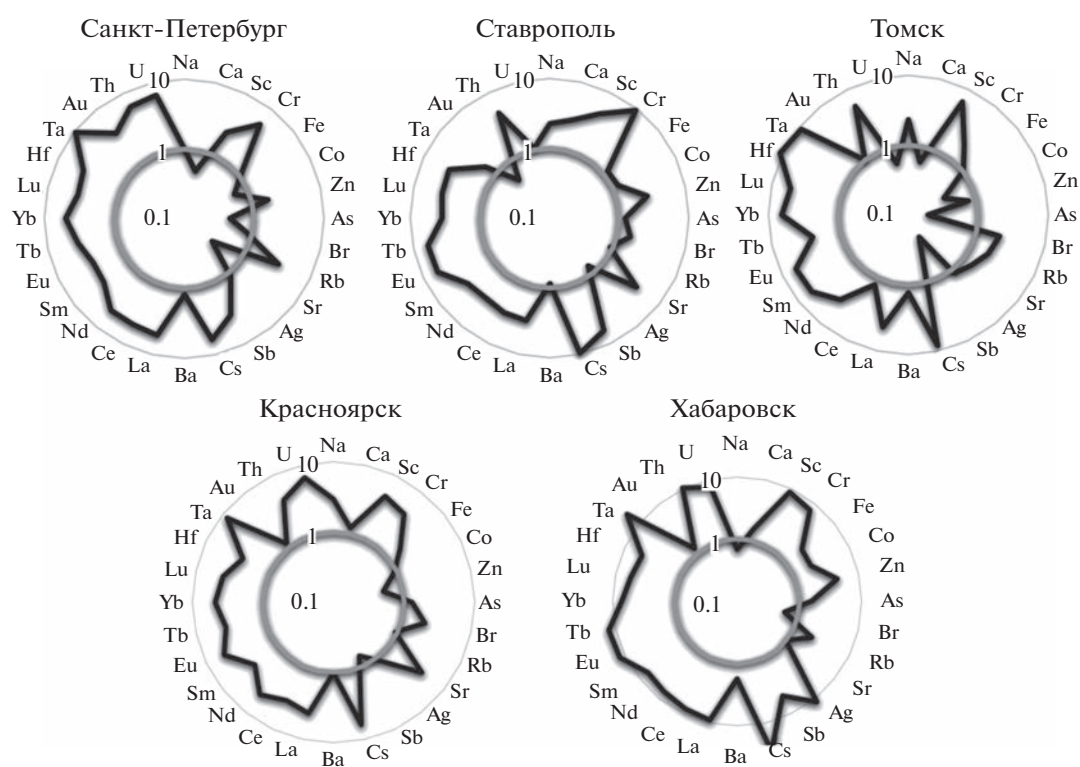


Рис. 3. Коэффициенты концентрирования элементов в растениях семейства рясковые (сухое вещество) для высоко урбанизированных территорий России.

терно для As и Ag, имеющим коэффициент вариации более 200%.

Анализ групп элементов, концентрируемых растениями, показал, что широким спектром элементов, концентрации которых выше среднего (более 20-ти элементов) характеризуются растения водоемов, расположенных в зонах высокой урбанизации и антропогенной нагрузки: гг. Санкт-Петербург, Ставрополь, Хабаровск, Красноярск и Томск. Для данных населенных пунктов можно отметить общие закономерности: концентриро-

вание радиоактивных (за исключением U для Ставрополя и Томска) и редкоземельных элементов (РЗЭ) выше среднего по России, вычисленного по данным настоящего исследования (рис. 3).

В табл. 2 представлены данные об элементах, имеющую высокую степень встречаемости в рясковых того или иного федерального округа с концентрациями выше средних по России. Данная информация носит предварительный характер и требует дальнейшего уточнения, поскольку затрагивает весьма обширные территории Россий-

Таблица 1. Статистические параметры распределения химических элементов в растениях семейства рясковых на территории России (на сухое вещество, мг/кг)

Элемент	Среднее арифметическое (C_a), мг/кг	V , %	Среднее геометрическое C_r , мг/кг	Медиана, мг/кг	Минимальное, мг/кг	Максимальное, мг/кг
Na	4440	71	3566	3537	574	21868
Ca	21738	79	17150	16003	4175	134125
Sc	0.6	167	0.2	0.3	0.003	9.5
Cr	5.8	141	1.0	1.9	0.01	57.8
Fe	7146	123	3908	4293	71.2	50157
Co	7.9	153	4.7	4.5	0.5	96.5
Zn	54.2	160	31.7	36.4	1	1184
As	6.3	249	2.6	2.5	0.1	184
Br	24	89	15.7	18.2	0.003	179
Rb	20.4	59	16.8	17.9	0.5	68
Sr	140	110	91	100	10	1602
Ag	1.4	504	0.1	0.1	0.01	71
Sb	0.3	151	0.1	0.1	0.002	3.9
Cs	0.2	194	0.05	0.05	0.0003	3.6
Ba	136	88	96	103	0.5	791
La	1.5	140	0.7	0.9	0.006	19
Ce	4	199	1.9	2	0.1	105
Nd	1.5	145	0.8	0.5	0.001	19.6
Sm	0.5	139	0.2	0.2	0.006	6.2
Eu	0.06	164	0.02	0.02	0.0003	0.8
Tb	0.05	151	0.02	0.02	0.0002	0.7
Yb	0.2	144	0.06	0.08	0.001	1.6
Lu	0.02	156	0.01	0.01	0.0003	0.2
Hf	0.2	158	0.1	0.08	0.001	2.8
Ta	0.05	162	0.01	0.01	0.0004	0.6
Au	0.003	183	0.002	0.002	0.0001	0.1
Th	0.4	169	0.2	0.2	0.0001	7.4
U	0.3	184	0.1	0.1	0.001	5

ской Федерации при малом количестве образцов, т.е. весьма локальна.

Данные табл. 2, не позволяют определить природную или техногенную составляющую специфики концентрирования элементов рясковыми того или иного федерального округа, по причине необходимости более детального анализа и сопоставления данных по конкретным исследованным городам с фоновыми концентрациями. При этом полученные результаты позволяют выделить предварительные закономерности концентрирования элементов исследуемыми макрофитами в зависимости от территории произрастания.

Центральный и Южный федеральные округа, в состав которых входят такие города как Брянск,

Гусь-Хрустальный, Воронеж, Звенигород, Орел, Ярославль, Волгоград, Кореновск и т.д., характеризуются наименьшим спектром элементов в растениях семейства Lemnaceae, с концентрациями, превышающими среднее по России. В то время как Сибирский и Дальневосточный федеральные округа, в состав которых входят города Новосибирск, Юрга, Кемерово, Томск, Красноярск, Якутск, Хабаровск, Партизанск и т.д., отличаются широким спектром элементов с коэффициентами концентрирования больше 1. Стоит отметить, что в данный спектр также входят редкоземельные (Sc, Tb, Yb, Ce, Lu) и радиоактивные (Cs, Th, U) элементы.

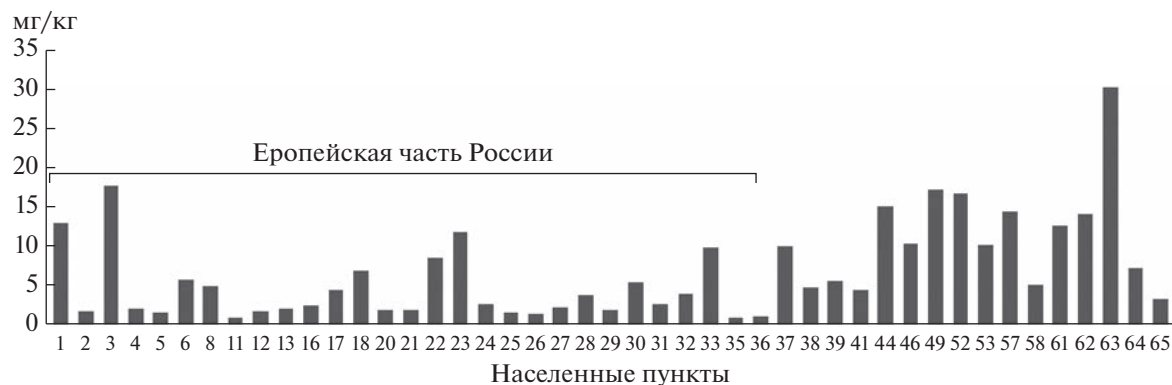


Рис. 4. Распределение суммы РЗЭ в растениях семейства рясковые (сухое вещество, мг/кг) на территории Российской Федерации: Условные обозначения представлены на рис. 1.

Наблюдается дифференциация по накоплению редкоземельных элементов (РЗЭ) в водных растениях на территории Российской Федерации. Европейская часть России характеризуется преимущественно низкими концентрациями РЗЭ в макрофитах, за исключением г. Калининград и г. Санкт-Петербург, в то время как рясковые Уральского, Сибирского и Дальневосточного федеральных округов характеризуются исключительно повышенными содержаниями РЗЭ (рис. 4). Наибольшее суммарное значение РЗЭ (30 мг/кг) в сухом веществе исследуемых растений обнаружено на территории г. Хабаровск.

Исследуемая территория Центральной Сибири, на которой обнаружены высокие содержания РЗЭ в растениях семейства Lemnaceae, характеризуется сложной тектоникой регионов (Забайкалье, Кузнецкое Алатау, Колывань-Томская складчатая зона и т.д.), гранитоидных массивов, и имеет активное развитие коры выветривания с широким площадным распространением и большим количеством выходов ее продуктов на дневную поверхность (Удодов и др., 1971; Поляков и др., 2006;

Злобина и др., 2019). Так, например, окраины Колывань-Томской складчатой зоны являются перспективными на циркон-ильменитовые россыпи и имеют промышленное значение на территории северных и западных ее окраин (юг Томской области, Новосибирская обл.). Это отражено в ряде работ различных авторов (Колубаева, 2015; Лапин, Оленченко, 2018; Янченко и др., 2019).

Немаловажно развитие промышленности в некоторых регионах (Кузбасс, Урал и др.), освоение полиметаллических месторождений, активизирующее горно-обогатительной и горно-перерабатывающей деятельности, что также влияет на формирующуюся эколого-геохимическую обстановку территории.

По данным С.И. Арбузова (2014) месторождения углей Сибири также отличаются редкометальной специализацией (РЗЭ, U, Ge, Zr).

Повышенные содержания РЗЭ в городах европейской части (Калининград, Санкт-Петербург, Ставрополь), по мнению авторов, преимущественно связаны с высокой степенью урбанизации и развития промышленности районов, кото-

Таблица 2. Группы элементов, концентрируемых растениями семейства рясковые федеральных округов России

Федеральный округ	Количество водоемов	Количество проб	$K_k > 1$
Центральный	13	26	Na, Cr, Rb, Th, U
Северо-Западный	4	8	Na, Cr, Zn, Rb, Sb, Cs, Ba, Tb, Ta, Sm
Южный	3	6	Na, Ca, Br, Cs
Северо-Кавказский	3	6	Na, Cr, Br, Sr, Sb, U
Приволжский	12	24	Na, Ca, Br, Sr, Ag, Ta, U
Уральский	5	10	Cr, Co, Sr, Sb, Cs, Eu, Yb, Lu
Сибирский	19	30	Sc, Fe, Sr, Br, Ag, Ba, Cs, Ce, Lu, Hf, Th, U
Дальневосточный	6	12	Sc, Cr, Zn, As, Br, Sr, Ag, Sb, Tb, Yb, Th, U

* K_k — коэффициент концентрирования относительно среднего состава рясковых по России.

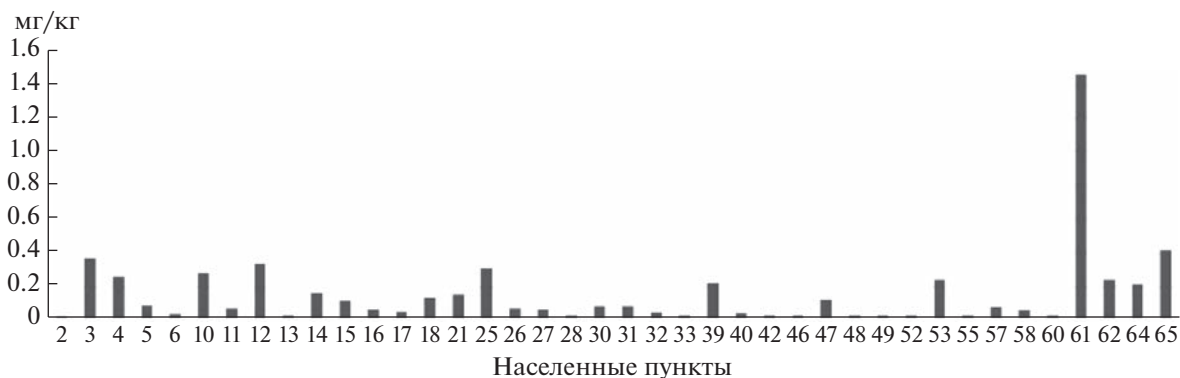


Рис. 5. Распределение сурьмы в растениях семейства рясковые (сухое вещество, мг/кг) на территории Российской Федерации: Условные обозначения представлены на рис. 1.

рые характеризуются такими отраслями, как машиностроение, металлургия, радиоэлектроника, легкая и полиграфическая промышленность.

Стоит обратить внимание на характер распределения сурьмы в рясковых на исследуемой территории. Среднее геометрическое этого элемента в изученных водных растениях составляет 0.1 мг/кг, в то время как в с. Газимурский Завод (Забайкальский край) концентрация Sb возрастает до 2 мг/кг (рис. 5). По нашему мнению, данная ситуация в отношении высоких концентраций сурьмы в растениях Газимурского завода является следствием геологической специфики данного региона. Населенный пункт расположен в Восточно-Забайкальской сурьмяной провинции, отличающейся крупным ресурсным потенциалом по Sb (Павленко, Поляков, 2010).

Наиболее яркими индикаторами техногенеза на фоне изменяющегося содержания элементов в различных средах являются их соотношения (Рихванов и др., 2007; Юсупов и др., 2019).

Использование соотношений элементов нашло широкое применение в геохимических и литолого-геохимических исследованиях. В отношении их индикаторной роли в эко-геохимических исследованиях стоит подчеркнуть следующее:

– Th/U в объектах живой природы, составляющее более 3.5 характеризует воздействие преимущественно природных факторов, а низкие значения, как правило, предприятий ядерно-топливного цикла (Рихванов и др., 2007);

– La/Ce в ряде природных компонентов варьирует в узких пределах и в среднем составляет 0.6 (Рихванов и др., 2007). Изменение данного отношения характерно для зон нефте-газопереработки (Шахова и др., 2018).

Для индикации техногенного загрязнения нами использованы величины отношения радиоактивных (Th/U) и редкоземельных элементов (La/Ce) (рис. 6а, 6б).

На территории России соотношение Th/U в исследуемых водных растениях варьирует в широких пределах, от 0.02 (с. Нижняя Вязовка) до 21 (г. Курган), среднее арифметическое составляет 2, а медианное – 0.8. Максимальные концентрации Th (1.8 мг/кг) и U (1 мг/кг) обнаружены в рясковых г. Хабаровск. Также аномальными концентрациями урана характеризуются макрофиты нефтедобывающего района, г. Нефтеюганск, и составляет 4.6 мг/кг.

Мы предполагаем, что выявленная на территории г. Хабаровска специфика концентрирования обусловлена ее металлогенетическими особенностями, что отмечается некоторыми исследователями (Коковкин, 2013), но при этом исследуемый регион насчитывает около 100 радиационных объектов (организации, осуществляющие деятельность с открытыми радиоактивными веществами, воинские части и т.д.), являющихся потенциальными источниками поступления радиоактивных элементов в окружающую среду. Поэтому не исключен и техногенный источник полученного соотношения (Th/U = 1.8). Такая величина вполне соответствует критерию техногенности Л.П. Рихванова, связанного с предприятиями ЯТЦ (см. выше).

Стоит отметить, что рясковые водоемов высоко урбанизированных городов (Калининграда, Санкт-Петербурга, Волгограда, Барнаула, Красноярска, Хабаровска) характеризуются Th/U больше 1, а также содержанием данных элементов выше средних значений.

Повышенными концентрациями отдельных радиоактивных элементов, например, тория, характеризуются макрофиты городов Юрга (Th = 1 мг/кг; K_к(Th) = 6), Томск (Th = 0.9 мг/кг; K_к(Th) = 5), Ставрополь (Th = 0.8 мг/кг; K_к(Th) = 5), п. Колывань (Th = 0.6 мг/кг; K_к(Th) = 3), а урановой – городов Улан-Удэ (U = 0.7 мг/кг; K_к(U) = 5), Волгоград (U = 0.8 мг/кг; K_к(U) = 6) и Красноярск (U =

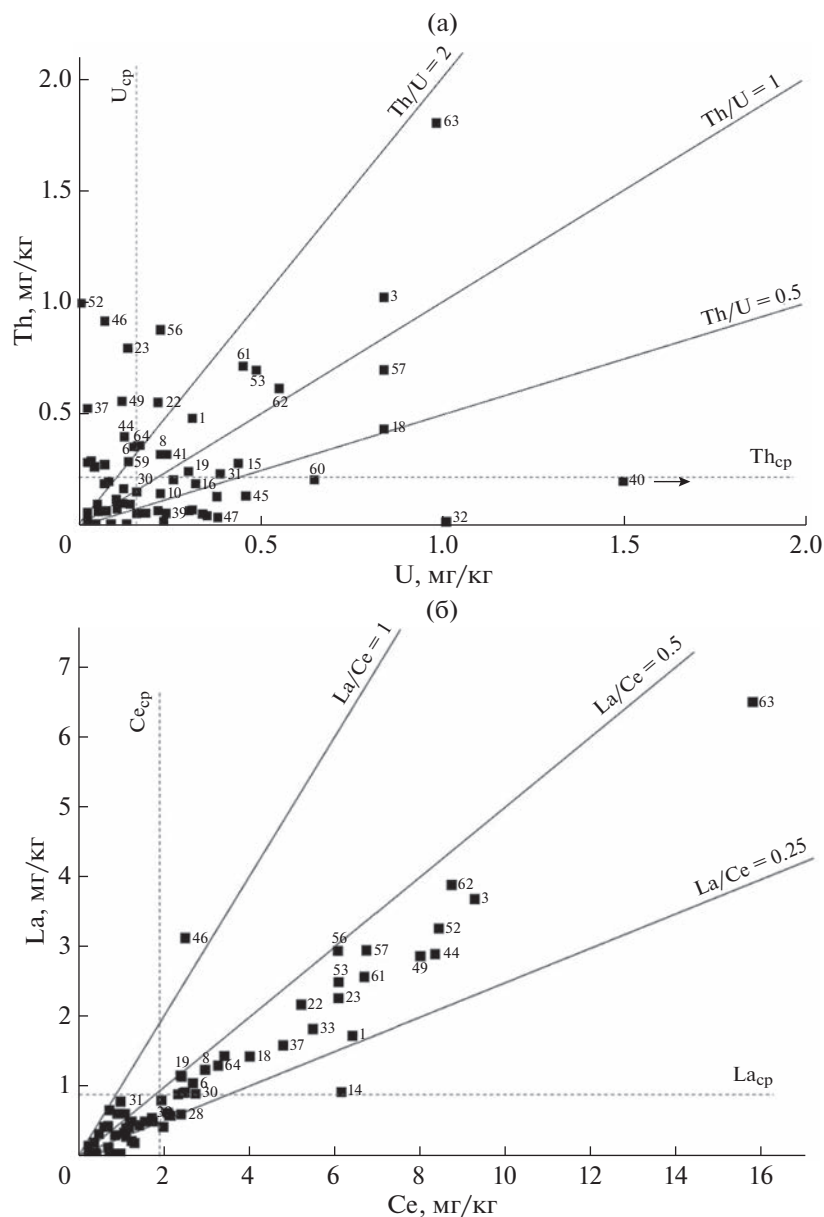


Рис. 6. (а) Соотношение Th/U в растениях семейства рясковые (сухое вещество) урбанизированных территорий России, (б) Соотношение La/Ce в растениях семейства рясковые (сухое вещество) урбанизированных территорий России: Условные обозначения представлены на рис. 1.

$= 0.8$ мг/кг; $K_k(U) = 6$), для которого схожая ситуация концентрирования радиоактивных элементов была обнаружена и для листьев тополя (Юсупов, 2019).

La/Ce отношение в исследуемых макрофитах варьирует в узких пределах от 0.3 до 0.5. Содержание Ce в рясковых исследуемых населенных пунктов всегда больше, чем La, за исключением рясковых из оз. Песчаное с. Тимирязево (Томская область), где La/Ce в растениях составляет 1.2. Преобладание лантана в растениях семейства

рясковых данного объекта наблюдается на фоне преобладания церия в воде озера. Воды оз. Песчаное относятся к пресным с малой минерализацией, гидрокарбонатным кальциевого состава. Полученные данные могут свидетельствовать о том, что элементный состав растений не зависит от типа вод, где они произрастали, несмотря на имеющуюся информацию многих авторов о том, что вода является основным источником поступления элементов в исследуемые растения через корневую систему (Landolt, Kandeler, 1987; Bocuk et al., 2013; Sasmaz et al., 2016). Можно предположить, что

полученные нами результаты не исключают высокую долю влияния терригенной составляющей, сорбцию пыли фитомассой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований впервые было определено среднее содержание 28 химических элементов в водных растениях семейства рясковые (*Lemnaceae*), произрастающих на урбанизированных территориях России.

Для выявления региональной и локальной специфики элементного состава рясковых, а также определения элементов-индикаторов авторами использованы следующие критерии оценки природной и антропогенной составляющих: сопоставление данных по концентрированию РЗЭ макрофитами, соотношениям Th/U и La/Ce, а также вычисление коэффициентов концентрирования элементов в рясковых относительно средних значений.

По результатам сопоставления данных по содержанию РЗЭ и пространственному распределению некоторых микроэлементов в исследованных макрофитах, выявлено, что широким спектром элементов, концентрации которых выше средних величин во всей выборке рясковых, характеризуются населенные пункты, отличающиеся высокой степенью урбанизации и техногенным пресингом (гг. Санкт-Петербург, Ставрополь, Хабаровск, Красноярск и Томск), в то время как природная геохимическая специализация территории отражается в водных растениях повышенными содержаниями элементов, поступающих преимущественно с акцессорными минералами (с. Газимурский Завод).

По величине соотношения радиоактивных элементов в растениях высоко урбанизированные города (Калининград, Санкт-Петербург, Волгоград, Барнаул, Красноярск, Хабаровск) характеризуется Th/U в рясковых меньше 3, что свидетельствует о преобладании техногенной составляющей, а также содержанием данных элементов выше средних значений.

La/Ce отношение в макрофите варьирует в узких пределах: от 0.3 до 0.5. Характерно концентрирование рясковыми Ce больше, чем La, а также изменение данного соотношения в зависимости от влияния терригенной составляющей.

Определено, что природно — техногенная геохимическая специализация районов отражается в локальном концентрировании редкоземельных элементов и сурьмы ассоциированными видами ряски *Lemna minor*, *L. turionifera* и *Spirodela polyrrhiza*, произрастающих в зоне контакта атмосферы с поверхностью водоемов.

Авторы благодарят и выражают особую признательность за рекомендации и незаменимые сове-

ты доктору геол.-минерал. наук, профессору Леониду Петровичу Рихванову и всем, кто бескорыстно помог в сборе материала: Надежде Стрюк (г. Воронеж), Дамиру Робертовичу Каримову (г. Бор), Александру Валерьевичу Тарасову (г. Коломна), Кристине Федосовой (г. Москва), Анастасии Андреевне Зориной (г. Кирово-Чепецк), Дарье Сергеевне Денисовой (г. Орел), Федору Марущак (г. Москва), Екатерине Алексеевне Монаховой (г. Омск), Николаю Владимировичу Торговкину (г. Якутск), Анастасии Олеговне Сороке и Олегу Витальевичу Сороке (г. Тайшет), Агате Андреевне Шилениной (г. Бийск), Никите Алексеевичу Шангину (г. Санкт-Петербург), Екатерине Евгеньевне Михайловой (г. Екатеринбург), Павлу Сергеевичу Шатицафу (г. Партизанск), Анне Кондратьевой (г. Псков), Евгению Анатольевичу Михантьеву (г. Новосибирск), Заурбеку Владимировичу Дзуцеву (г. Владикавказ), Анастасии Георгиевне Воробьевой (г. Владимир), Ольге Валентиновне Мартыновой и ее ученикам (г. Морсальск) и многим другим.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РНФ № 20-64-47021.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.А., Алексеев А.В. (2013) Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв сельтебных ландшафтов. Ростов н/Д.: Издательство Южного федерального университета, 380 с.
- Арбузов С.И., Машенькин В.С., Рыбалко В.И., Судыко А.Ф. (2014) Редкометалльный потенциал углей Северной Азии (Сибирь, российский Дальний Восток, Казахстан, Монголия). *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*. (3), 32-36.
- Бруновский Б.К., Кунашева К.Г. (1930) О содержании радия в некоторых растениях. *ДАН СССР*. (20), 537-540.
- Павленко Ю.В., Поляков О.А. (2010) Восточно-Забайкальская сурьмяная провинция. *Вестник Забайкальского государственного университета*. (9), 77-84.
- Вернадский В.И., Виноградов А.П. (1931) О химическом элементарном составе рясков как видовом признаке. *ДАН СССР*. (9), 473-476.
- Глазовский Н.Ф. (1982) *Техногенные потоки веществ в биосфере. Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем*. М.: Наука, 7-28.
- Гула К.Е., Крупская Л.Т., Дербенцева А.М., Волобуева Н.Г. (2012) Использование водных растений в процессе очистки сточных вод золотодобывающих предприятий. *Проблемы региональной экологии*. (5), 144-147.
- Дайнеко Н.М., Тимофеев С.Ф., Жадько С.В. (2016) Накопление тяжелых металлов прибрежно-водной растительностью водоемов вблизи г. Жлобина Гомельской области Республики Беларусь. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. (5), 124-132.
- Ермаков В.В., Петрунина Н.С., Тютиков С.Ф., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Дегтярев А.П., Кречетова Е.В. (2015) Концентрирование металлов растениями рода *Salix* и их значение при выявлении кадмиевых

- аномалий. *Геохимия*. (11), 978-978. Ermakov V.V., Petrunina N.S., Tyutikov S.F., Danilova V.N. Khushvakh-tova S.D., Degtyarev A.P., Krechetova E.V. (2015) Concen-tration of metals by plants of the genus *Salix* and their im-plica tion in detection of cadmium anomalies. *Geochem. Int.* **53**(11), 951-963.
- Ермаков В.В., Ковальский Ю.В. (2018) Живое веще-ство биосферы: масса и химический элементный со-став. *Геохимия*. (10), 931-944.
- Ermakov V.V., Kovalsky Y.V. (2018) Living Matter of the Biosphere: Mass and Chemical Elemental Composition. *Geochem. Int.* **56**(10), 969-981.
- Злобина А.Н., Рихванов Л.П., Барановская Н.В., Фар-хутдинов И.М., Нанпинг В. (2019) Радиоэкологическая опасность для населения в районах распространения высокорadioактивных гранитов. *Известия Томского пол-итехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. **330**(3), 111-125.
- Иванова А.И., Лазарева Г.А., Кузнецова Н.В. (2018) Оценка качества воды реки Волгуши по макрофитам. *Вестник Международного университета природы, обще-ства и человека "Дубна"*. **39**(2), 9-15.
- Капитонова О.А. (2019) Материалы к биологии и эко-логии рясковых (Lemnaceae) Сибири. *Проблемы бота-ники Южной Сибири и Монголии*. **1**(18), 127-131.
- Коковкин А.А. (2013) Новейшая структура Сихотэ-Алинского орогена, металлогения Сихотэ-Алинской рудной провинции. *Региональная геология и металлогения*. **53**, 105-113.
- Коломиец Н.Э., Туева И.А., Мальцева О.А., Дмитрук С.Е., Калинин Г.И. (2004) Оценка перспективности неко-рых видов лекарственного растительного сырья с точки зрения их экологической чистоты. *Химия расти-тельного сырья*. (4), 25-28.
- Колубаева Ю.В. (2015) Химический состав подзем-ных вод зоны активного водообмена территории се-верной части Колывань-Томской складчатой зоны. *Вестник Томского государственного университета*. (391), 202-208.
- Лапин П.С., Оленченко В.В. (2018) Проявление ин-трузивных тел в современном рельефе земной поверх-ности Колывань-Томской складчатой зоны. *Интер-экспо Гео-Сибирь*. **2**(3), 176-183.
- Моисеенко Т.И. (2017) Эволюция биогеохимических циклов в современных условиях антропогенных на-грузок: пределы воздействий. *Геохимия* (10), 841-862.
- Moiseenko T.I. (2017) Evolution of biogeochemical cycles under anthropogenic loads: Limits impacts. *Geochem. Int.* **55**(10), 841-860.
- Поляков Г.В., Изох А.Э., Кривенко А.П. (2006) Плати-ноносные ультрамафит-мафитовые формации подвиж-ных поясов Центральной и Юго-Восточной Азии. *Гео-логия и геофизика*. **47**(12), 1227-1241.
- Рихванов Л.П., Барановская Н.В., Волостнов А.В., Архангельская Т.А., Межибор А.М., Берчук В.В., Иванов А.Ю., Таловская А.В., Шатилова Е.Г., Язи-ков Е.Г. (2007) Радиоактивные элементы в окружаю-щей среде. *Известия Томского политехнического уни-верситета. Инжиниринг георесурсов*. **311**(1), 128-136.
- Рябова В.Н., Васильева В.А. (2009) Восстановление растительности рекультивированных прудов западной ветви водоподводящей системы г. Петергофа. *Вестник Санкт-Петербургского университета*. **3**(3), 146-157.
- Удодов П.А., Паршин П.Н., Левашева Б.М., Лукин А.А., Рассказов Н.М., Копылова Ю.Г., Коробейникова Е.С., Солодовникова Р.С., Фатеев А.Д., Шестаков Б.И. (1971) Гидрогеохимические исследования Колывань-Томской складчатой зоны. Томск: Издательство Том-ского университета, 284 с.
- Уфимцева М.Д. (2015) Закономерности накопления химических элементов высшими растениями и их ре-акции в аномальных биогеохимических провинциях. *Геохимия*. (5), 450-460.
- Шахова Т.С., Таловская А.В., Язиков Е.Г. (2018) Эко-лого-геохимические особенности снежного покрова (твердой фазы) в районах размещения нефтеперераба-тывающих заводов (г. Омск, Ачинск, Павлодар). *Во-просы естествознания*. **4**, 125-130.
- Юсупов Д.В., Рихванов Л.П., Судыко А.Ф., Баранов-ская Н.В., Дорохова Л.А. Радиоактивные элементы (торий, уран) в листьях тополя на урбанизированных территориях и их индикаторная роль. *Разведка и охра-на недр*. (2), 61-68.
- Янченко О.М., Ворошилов В.Г., Тимкин Т.В., Марты-ненко И.В., Мансур З. (2019) Морфология и состав зо-лота кор выветривания Томь-Яйского междуречья. *Известия Томского политехнического университета. Ин-жиниринг георесурсов*. **330**(3), 84-92.
- Basiglioni E., Pintore M., Forni C. (2018) Effects of treated industrial wastewaters and temperatures on growth and en-zymatic activities of duckweed (*Lemna minor* L.). *Ecotoxi-cology and environmental safety*. **153**, 54-59.
- Bocuk H., Yakar A., Turker O.C. (2013) Assessment of *Lemna gibba* L. (duckweed) as a potential ecological indi-cator for contaminated aquatic ecosystem by boron mine ef-fluent. *Ecological indicators*. **29**, 538-548.
- Borisjuk I. N., Peterson A.A., Lv J., Qu G., Luo Q., Shi L., Chen G., Kishchenko O., Zhou Y., Shi J. (2018). Structural and biochemical properties of duckweed surface cuticle. *Frontiers in chemistry*. **6**, 317-324.
- Ceschin S., Crescenzi M., Iannelli M.A. (2020) Phytore-mediation potential of the duckweeds *Lemna minuta* and *Lemna minor* to remove nutrients from treated waters. *En-vironmental Science and Pollution Research*. **27**, 1-9.
- Chytry M., Sumberova K., Hajkova P., Hajek M., Hroudova Z., Navratilova J. (2011). *Vegetace České republiky 3. Vod-ní a mokřadní vegetace*. Praha: Academia, 827 p.
- Ekperusi A.O., Sikoki F.D., Nwachukwu E.O. (2019) Ap-plication of common duckweed (*Lemna minor*) in phytore-mediation of chemicals in the environment: State and fu-ture perspective. *Chemosphere*. **223**, 285-309.
- Farias D.R., Hurd C.L., Eriksen R.S., Macleod C.K. (2018). Macrophytes as bioindicators of heavy metal pollu-tion in estuarine and coastal environments. *Marine Pollu-tion Bulletin*. **128**, 175-184.
- Landolt E., Kandeler R. (1987) Biosystematic investiga-tions in the family of duckweeds (Lemnaceae), Vol. 4: the family of Lemnaceae-a monographic study, Vol. 2 (phyto-chemistry, physiology, application, bibliography). *Veroeff-entlichungen des Geobotanischen Instituts der ETH, Stiftung Ruebel (Switzerland)*, 317 p.

- Mkandawire M., Teixeira J.A., Dudel E.G. (2014) The Lemna bioassay: contemporary issues as the most standardized plant bioassay for aquatic ecotoxicology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **44**(2), 154-197.
- Prasad M.N., Greger M., Aravind P. (2005) Biogeochemical cycling of trace elements by aquatic and wetland plants: relevance to phytoremediation. Trace elements in the environment, 469-500.
- Rofkar J.R., Dwyer D.F., Bobak D.M. (2014) Uptake and toxicity of arsenic, copper, and silicon in *Azolla caroliniana* and *Lemna minor*. *International J. phytoremediation*. **16**(2), 155-166.
- Oyedeki S., Fatoba P.O., Ogunkunle C.O., Akanbi G.M. (2013) Water hyacinth and duckweed as indicator of heavy metal pollution in River Asa. *J. Ind. Pollut. Control*. **29**(2), 155-162.
- Sasmaz M., Obek E., Sasmaz A. (2016) Bioaccumulation of uranium and thorium by *Lemna minor* and *Lemna gibba* in Pb–Zn–Ag tailing water. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. **97**(6), 832-837.
- Sasmaz M., Obek E., Sasmaz A. (2018) The accumulation of La, Ce and Y by *Lemna minor* and *Lemna gibba* in the Keban gallery water, Elazığ Turkey. *Water and Environment J.* **32**(1), 75-83.
- Teles C.C., Mohedano R.A., Tonon G., Belli Filho P., Costa R.H.R. (2017) Ecology of duckweed ponds used for wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* **75**(12), 2926-2934.
- Varga M., Horvatić J., Čelić A. (2013) Short term exposure of *Lemna minor* and *Lemna gibba* to mercury, cadmium and chromium. *Central European J. Biology*. **8**(11), 1083-1093.
- Wiegand G. (1978) Der soziologische konnex der 47 häufigsten makrophyten der gewässer mitteleuropas. *Vegetatio*. **38**(3), 165-174.