

Том 69, Номер 5

ISSN 0016-7525

Май 2024



# ГЕОХИМИЯ



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



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 69, номер 5, 2024

---

---

Геохимические маркеры интрузивов рудоносного (Ni-Cu-PGE) Норильского комплекса на примере Масловского месторождения <i>Ю. А. Костицын, Н. А. Криволицкая, А. В. Сомсикова, М. О. Аносова, И. В. Кубракова, Н. Д. Толстых, Б. И. Гонгальский, И. А. Кузьмин</i>	419
Источники расплавов и условия образования гранитоидов Хохольско-Репьёвского батолита Волго-Донского орогена Восточно-Европейского кратона <i>М. Е. Петракова, А. Б. Кузнецов, Ш. К. Балтыбаев, В. М. Саватенков, Р. А. Терентьев, К. А. Савко</i>	437
Структурное упорядочение полевых шпатов как индикатор температуры минералогенеза <i>А. Р. Котельников, Т. И. Щекина, Н. И. Сук, З. А. Котельникова, Т. В. Антоновская</i>	461
Геохимия донных отложений озера Пеюнгда (Тунгусский природный заповедник) и палеоклиматические реконструкции приарктических территорий Восточной Сибири <i>В. С. Новиков, А. В. Дарьин, В. В. Бабич, Ф. А. Дарьин, Д. Ю. Розозин</i>	468
Геохимическая модификация поверхностных вод Хибинского горного массива с начала деятельности нового горнодобывающего предприятия <i>В. А. Даувальтер, С. С. Сандимиров, Д. Б. Денисов, М. В. Даувальтер, З. И. Слуковский</i>	477

---

---

УДК 552.3:553.2:553.4:550.42

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ ИНТРУЗИВОВ РУДОНОСНОГО (Ni–Cu–PGE) НОРИЛЬСКОГО КОМПЛЕКСА НА ПРИМЕРЕ МАСЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2024 г. Ю. А. Костицын<sup>a, \*</sup>, Н. А. Криволицкая<sup>a</sup>, А. В. Сомскова<sup>a</sup>, М. О. Аносова<sup>a</sup>, И. В. Кубракова<sup>a</sup>, Н. Д. Толстых<sup>b</sup>, Б. И. Гонгальский<sup>c</sup>, И. А. Кузьмин<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Российской академии наук, пр. Ак. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>c</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Старомонетный пер., д. 35, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: kostitsyn@geokhi.ru

Поступила в редакцию 02.12.2023 г.

После доработки 18.12.2023 г.

Принята к публикации 18.12.2023 г.

Проблема выделения единичных интрузивов с PGE–Cu–Ni рудами среди огромного сообщества безрудных базитовых массивов на северо-западе Сибирской платформы стоит перед исследователями на протяжении нескольких десятков лет. Для ее решения обычно используется комплекс геолого-геофизических методов. Значительно реже применяются для этого геохимические исследования, базирующиеся на современных аналитических данных – элементных и изотопных. Мы использовали такой подход при исследовании массивов норильского комплекса, содержащих сульфидную минерализацию. На примере Масловского месторождения, расположенного в Норильской мульде, продемонстрированы характерные черты рудоносных пород, которые могут использоваться при поисках новых перспективных объектов. Для пород Масловского месторождения, представленных двумя разрезами по скважинам ОМ–4 и ОМ–24, получены геохимические параметры, укладывающиеся в диапазоны  $\epsilon_{Nd} = 1.0 \pm 1.0$  и  $(La/Lu)_n = 2.3 \pm 0.8$ , которые отличают массивы Норильского рудного района с уникальными сульфидными рудами от безрудных и слаборудоносных. Отношения  $^{87}Sr/^{86}Sr$  варьируют от 0.7056 до 0.7069 в вертикальных разрезах Масловского месторождения, представляющих весь спектр разновидностей слагающих его габброидов. По мере накопления в породах платиноидов отношение Pd/Pt увеличивается от ~1 при кларковых содержаниях до ~3 в богатых рудах. Признаков ассимиляции расплавами силикатных пород *in situ* не обнаружено.

**Ключевые слова:** Норильский рудный район, Масловское месторождение, изотопы, стронций, неодим, платиноиды, сульфиды

DOI: 10.31857/S0016752524050014, EDN: JBUNQD

### ВВЕДЕНИЕ

Сибирская крупная магматическая провинция включает как вулканогенные, так и интрузивные породы, характеризующиеся наибольшим разнообразием составов в северо-западной части Сибирской платформы (рис. 1). Именно здесь располагаются уникальные платино-медно-никелевые месторождения Норильского района, приуроченные к базитовым телам трапповой формации (Котульский, 1946; Дюжиков, 1988; Geology and ore deposits... 1994; Малич и др., 2018). Однако в этом же районе распространено огромное количество и безрудных массивов, а также мелких интрузивных тел, рудоносность которых до сих пор не установлена. Выделение потенциально богатых на медно-никелевые руды массивов

среди огромного сообщества близких по составу интрузивов играет не только важную роль при поисках новых месторождений, но и имеет фундаментальное значение для решения вопроса о роли исходных магм в генезисе PGE–Cu–Ni руд (Золотухин, 1971; Лихачев, 1978; Likhachev, 1994; Лихачев, 2006). Как правило, этот вопрос решается для конкретных месторождений мира (Бушвелд, Садбери и др.) путем изучения внутрикамерных процессов в пределах отдельных массивов (Naldrett, 2004), достоверность выводов при этом трудно проверить и каким-либо образом использовать для других тел в качестве критерия их рудоносности. И только в Норильском районе, представляющем собой крупную металлогеническую провинцию, образованную многочисленными интрузивными телами разной рудоносности (от

безрудных до содержащих уникальные сульфидные месторождения) возможно наиболее полное решение поставленных проблем за счет систематического разностороннего геохимического изучения пород и их сопоставления. Такой методический подход используется нами для решения проблем генезиса норильских руд (Kostitsyn et al., 2023).

На протяжении многих лет типизация ультрабазит-базитовых массивов Норильского района осуществлялась в процессе разномасштабных (1 : 50 000, 1 : 200 000, 1 : 1 000 000) геолого-съёмочных работ, начиная с 1960х годов. В результате было выделено множество интрузивных комплексов и типов интрузивов, количество которых в разных легендах варьировало от 7 до 11 (Геологическая карта... 1994; Государственная геологическая карта... 1996). Массивы были объединены в интрузивные комплексы (табл. 1) преимущественно на основании распределения петрогенных компонентов в породах и особенностей внутреннего строения массивов (Годлевский, 1959; Лихачев, 1965; Лурье, Масайтис, 1966; Золотухин и др., 1975; Лихачев, 1978; Дюжиков, 1988; Рябов и др., 2000; Ryabov et al., 2014).

Проведенные в последние три десятилетия геохимические исследования пород с применением современных методов позволили получить большой объем новых данных по распределению в интрузивах редких элементов и радиогенных изотопов (Нестеренко, Альмухамедов, 1973; Wooden et al., 1993; *Geology and ore deposits...* 1994; Hawkesworth et al., 1995; Malitch et al., 2010; Malitch et al., 2013; Малич и др., 2018; Petrov, 2019), однако они редко используются для типизации интрузивных комплексов и установления их потенциальной рудоносности. Обработка полученных ранее авторами и другими исследователями данных позволила очертить круг характерных особенностей рудоносных интрузивов в отношении главных элементов, элементов-примесей и изотопных отношений. Было установлено (Kostitsyn et al., 2023), что для рудоносных массивов характерны следующие параметры:  $MgO = 10-12 \text{ мас. \%}$ ,  $TiO_2 < 1 \%$ ,  $(La/Lu)_n = 2.3 \pm 0.8$ ,  $\epsilon_{Nd} = 1.0 \pm 1.0$ , а также гораздо более компактные распределения изотопных отношений стронция, свинца и серы в этих телах в сравнении с безрудными и с платформенными базальтами главных свит региона. Для них также типичны своеобразные отношения рудных элементов (в безрудных частях массивов), таких как Pt/Ni, Pt/Pd, отличающие их от массивов других интрузивных комплексов. Это было показано нами на примере двух интрузивов Микчангдинской площади, в то время как некоторые массивы Норильской мульды остались недостаточно охарактеризованы в отношении указанных геохимических параметров. В первую очередь, это касается Масловского месторождения, содержащего крупные запасы PGE—Cu—Ni руд и разведанного в последние годы ООО “Норильскгеология”. Мы

решили восполнить этот пробел и провели исследования слагающих его интрузивных пород. В статье приводятся первые данные по изотопному составу Sr, Nd в породах, геохимии пород и ряда минералов Масловского месторождения.

#### *Краткие сведения о геологическом строении Норильского района и Масловского месторождения*

Норильский рудный район расположен на стыке трех геоструктур: Сибирской платформы, Западно-Сибирской плиты и Енисей-Хатангского рифтогенного прогиба. Граница между двумя последними (рис. 1), в общих чертах совпадает с зоной Северо-Хараелахского разлома и долиной р. Енисей (Государственная геологическая карта... 1996). В пределах района выделяются четыре основные структуры первого порядка – Хантайско-Рыбнинский и Дудинский валы, Норильско-Хараелахский прогиб и Тунгусская синеклиза. Норильско-Хараелахский прогиб в свою очередь расчленяется Южно-Пясинской антиклинальной складкой на три структуры второго порядка – Вологодчанскую, Норильскую и Хараелахскую мульды и осложнен зонами глубинных разломов: Северо-Хараелахским, Боганидским, Фокинско-Тангаралахским, Норильско-Хараелахским и Имангдинско-Кыстыктахским, которые определяют современный структурно-тектонический план района (рис. 1). В строении района принимают участие карбонатно-терригенные морские отложения кембрия-девона и угленосные отложения тунгусской серии (C<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>). На отложениях тунгусской серии залегают породы трапповой формации верхней перми – нижнего триаса, которые снизу вверх по разрезу в районе Масловского месторождения подразделяются на несколько свит: ивакинскую (P<sub>3</sub> iv), сыверминскую (T<sub>1</sub> sv), гудчихинскую (T<sub>1</sub> gd), туклонскую (T<sub>1</sub> tk), надеждинскую (T<sub>1</sub> nd), моронговскую (T<sub>1</sub> mr) и мокулаевскую (T<sub>1</sub> mk) (рис. 2). Мощность туфо-лавовой толщи составляет около 1300 м.

Дифференцированные массивы объединены в норильский рудоносный комплекс, в составе которого, согласно легенде 1 : 200 000 карты (Геологическая карта... 1994) выделены типы – нижнеталнахский, круглогорский, зубовский. Однако по геохимическим особенностям (Криволицкая и др., 2014; Служеникин и др., 2020) они существенно отличаются от рудоносных массивов и должны иметь самостоятельное значение, что показано нами в табл. 1.

На перспективность расположенной к югу от Норильска 1 площади (рис. 2) указал в 1962 году Г.Д. Маслов, в честь которого в 2004 г. и было названо Масловское месторождение. Оно связано с интрузивными породами, которые в плане имеют форму протяженного лентовидного тела, близкого по конфигурации к латинской букве S (3 × 6 км, рис. 2), расположенного частично в тунгусской



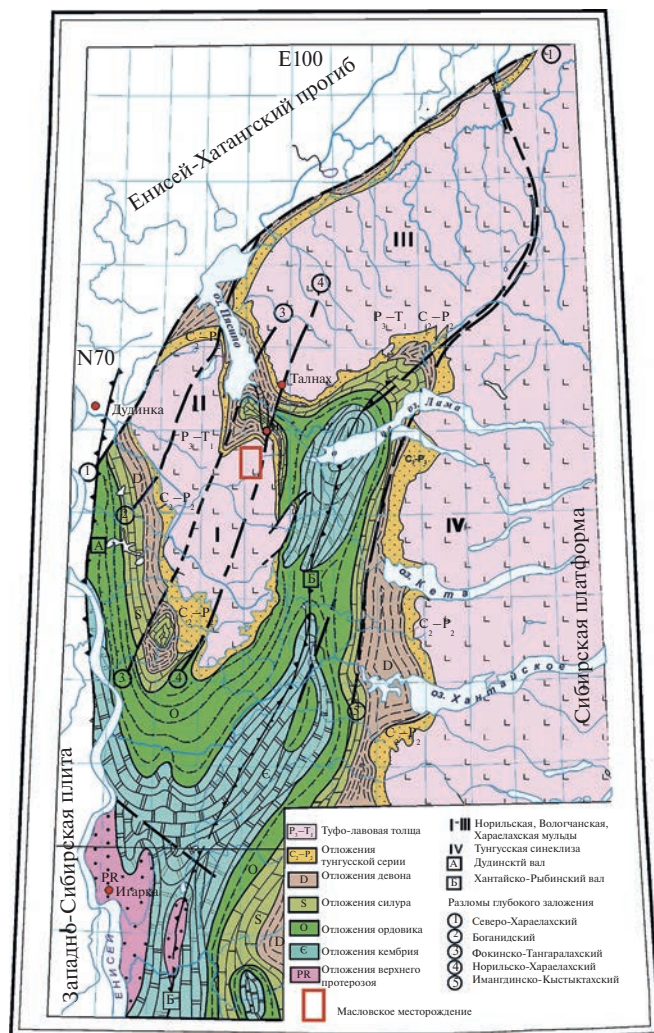


Рис. 1. Схематическая структурно-геологическая карта Норильского района (по данным ООО «Норильск-геология», с исправлениями).

серии, а частично – в породах туфо-лаваовой толщи. Мощность пород меняется очень значительно: наблюдаются трубообразные участки до 400 м, которые могут рассматриваться как подводящие каналы, на фоне маломощных (менее 100 м) тонких ветвей. Их морфология показана на серии профилей (рис. 3). Детально строение месторождения, в котором выделено было два интрузивных тела – Северо-Масловский и Южно-Масловский массивы, – было охарактеризовано нами ранее (Krivolutskaya et al., 2012).

На серии профилей (рис. 3) показано строение интрузивных тел, из которых следует, что в западной и центральных своих частях интрузивы имеют согласное с вмещающими породами, а в восточной – преимущественно секущее. В строении массивов Масловского месторождения принимают участие близкие по составу горизонты пород (контактовые, такситовые, пикритовые, оливинные и оливинсодержащие габбро-долериты), хотя они и

характеризуются присущими только им особенностями структуры и состава минералов, о чем будет сказано ниже. Руды месторождения – вкрапленные, реже – прожилково-вкрапленные; локализованы в нижней части интрузивных тел – в пикритовых и такситовых габбро-долеритах. В зоне экзоконтактов интрузивов выделены мелкие рудные тела прожилково-вкрапленных и так называемых «медистых» руд, т.е. существенно халькопиритовых.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Мы исследовали представительные коллекции образцов из опорных скважин ОМ-4 и ОМ-24, вскрывающих наиболее мощные части Северо-Масловского и Южно-Масловского интрузивов соответственно. Анализы породообразующих элементов и рудных минералов выполнены с помощью электронного микрозонда JEOL JXA 8200 в г. Новосибирске (ИГМ СО РАН) и в Институте Химии им. Макса Планка (г. Майнц, Германия) (табл. А1, А7 Приложений). В зернах пироксена анализировались Si, Fe, Mg, Ti, Ca, Al, Mn, Na, K, Sr, при токе зонда 50 nA и ускоряющем напряжении 20 kV. Время набора сигнала составляло 60 секунд на пике сигнала и 30 секунд на измерение фона. Нижняя граница определяемых концентраций для элементов от Mg до Zn составляет 0.02 вес. %, а для Na – 0.06 вес. %. Локальность метода 2 мкм. Для мониторинга стабильности измерений и дрейфа параметров прибора использовались внутренние стандарты, близкие по составу исследуемым образцам. Эти стандарты измерялись через каждые 30–40 измерений и затем, при необходимости, вводилась коррекция. Редкие и редкоземельные элементы в пироксене и оливине были проанализированы в институте Химии Макса-Планка, Майнц, Германия, методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме с лазерным пробоотбором вещества, ICP-MS-LA ELEMENT-2 (Thermo Finnigan) с лазером UP-193 (New Wave) (табл. А1 Приложений). В качестве внешних стандартов использовали NIST SRM-612 и KL2-G. Диаметр лазерного пучка для пробоотбора варьировал от 50 до 90 мкм в зависимости от размеров объекта исследований.

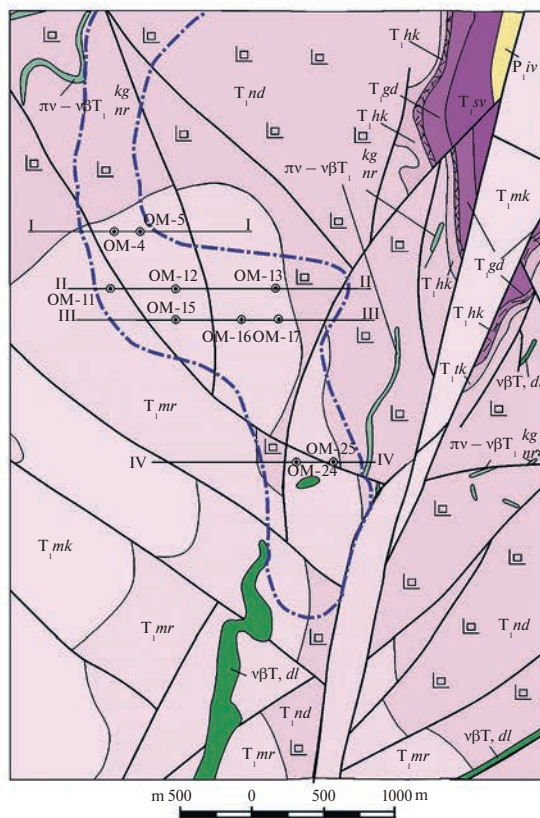
Для изучения составов рудных минералов использовался сканирующий электронный микроскоп MIRA 3 LMU (Tescan Ltd) с системой микроанализа INCA Energy 450 XMax 80 (Oxford Instruments Ltd – NanoAnalysis Ltd), оснащенный ЭД-спектрометром. Режимы работы: ускоряющее напряжение – 20 кВ; ток зонда – 1600 пА (1.6 нА); время замера спектра – 30 с. (Королюк и др., 2009). Локальность анализа определяется размером области генерации рентгеновского излучения, которая достигает величины 3–5 мкм. Предел обнаружения для большинства элементов составляет 0.2–0.3 %. Анализ проводился в центре многоэлементных и

изотопных исследований ИГМ СО РАН (аналитик М.В. Хлестов) (табл. А2–А5 Приложений).

ЭПГ и золото, а также рудные компоненты в породах Масловского месторождения (табл. А6) определяли в ГЕОХИ РАН (аналитики С.Н. Набиуллина, О.А.Тютюнник) (Тютюнник и др., 2020). Для определения рудных компонентов образцы массой 1 г разлагали в открытых сосудах смесью кислот ( $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ ) с последующим доплавлением остатка с  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Основные компоненты (Cr, Co, Cu, Mn, Fe, Ni, S, Sc, Sr, V, Y, Zn) определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) (Iris Intrepid II Duo XDL, Thermo Electron Corp, США) на длинах волн (нм): Co(230.7), Cr(357.8), Cu(324.7), Fe(259.9), Mn(257.6), Ni(231.6), S(182.0), Sc(361.3), Sr(407.7), V(292.4), Y(324.2), Zn(206.2). Градуировочные растворы готовили разбавлением многоэлементного стандартного раствора ICP-MS-68B-100 (High-Purity Standards, США). Золото и ЭПГ определяли после его ионообменного выделения из исходных растворов на катионите AG50W  $\times$  8 (BRL, США); для определения ЭПГ (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru) элюат дополнительно очищали от Zr и Hf на комплексообразующей смоле LN-Resin (TrisKem International, Франция). Градуировочные растворы готовили из смеси одноэлементных стандартных растворов ЭПГ и Au (Sigma-Aldrich, США). Измерения проводили на МС-ИСП спектрометре Element XR (Thermo Finnigan) по сигналам  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{191}\text{Ir}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{99}\text{Ru}$  в режимах низкого и среднего разрешения. Правильность определения контролировали по стандартному образцу состава TDB-1.

Содержания главных компонентов в породах (табл. А7 Приложений) определяли рентгенофлуоресцентным методом на XRF спектрометре со сканирующим каналом "AXIOS Advanced" фирмы PANalytical в ИГЕМ РАН (аналитик А.И. Якушев), согласно разработанной методике во Всесоюзном научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ФГУП "ВИМС") в соответствии с ГОСТ Р. 8.563-2009 и ОСТ 41.08-205-04. Элементы-примеси в породах измерялись с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой: ICP-MS атомно-эмиссионный анализ iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, USA); масс-спектральный анализ X-7 (Thermo Scientific, USA) в ИПТМ РАН (п. Черноголовка, аналитик В.К. Карандашев) (Карандашев и др., 2016).

Rb-Sr и Sm-Nd изотопные исследования (табл. 1) проводили в ГЕОХИ РАН. От 20 до 30 мг образца в состоянии пудры разлагали в закрытых PFA бюксах в 1 мл смеси плавиковой и азотной кислот в соотношении 5:1 под инфракрасной лампой при постоянном перемешивании на лабораторном шейкере в течение 3 суток. После выпаривания полученные соли трижды растворяли



Вулканические породы, свиты Интрузивные породы, комплексы

$T_{mk}$	Мокулаевская	$v\beta T, dl$	Далдыканский
$T_{mr}$	Моронговская	$пв-в\beta T, kg, nr$	Норильский, круглогорский тип
$T_{nd}$	Надеждинская	$\square$	Порфировые базальты
$T_{hk}$	Хаканчанская	$\square$	Линии разрезов, их номера и скважины
$T_{tk}$	Туклонская	$\square$	Граница Масловского месторождения
$T_{gd}$	Гудчихинская		
$T_{sv}$	Сыверминская		
$P_{iv}$	Ивакинская		

Рис. 2. Геологическая карта района Масловского месторождения.

и выпаривали в 1 мл 12 N соляной кислоты до суха для полного удаления ионов фтора и перевода образца в легкорастворимую хлоридную форму. Rb, Sr и фракция суммы редкоземельных элементов выделяли на хроматографической колонке (Savillex™ PFA), заполненной 5 см<sup>3</sup> ионно-обменной смолы Dowex W50  $\times$  8. Выделение проводили ступенчатым элюированием в 2.2 N HCl (для фракции Rb) и 4.0 N HCl (для Sr и суммы REE). Sm и Nd выделяли из полученной фракции REE на полиэтиленовых колонках, заполненных 1 см<sup>3</sup> ионно-обменной смолы Ln-спес (Eichrom) методом ступенчатого элюирования в кислотах 0.15 N HCl, 0.3 N HCl и 0.7 N HCl.



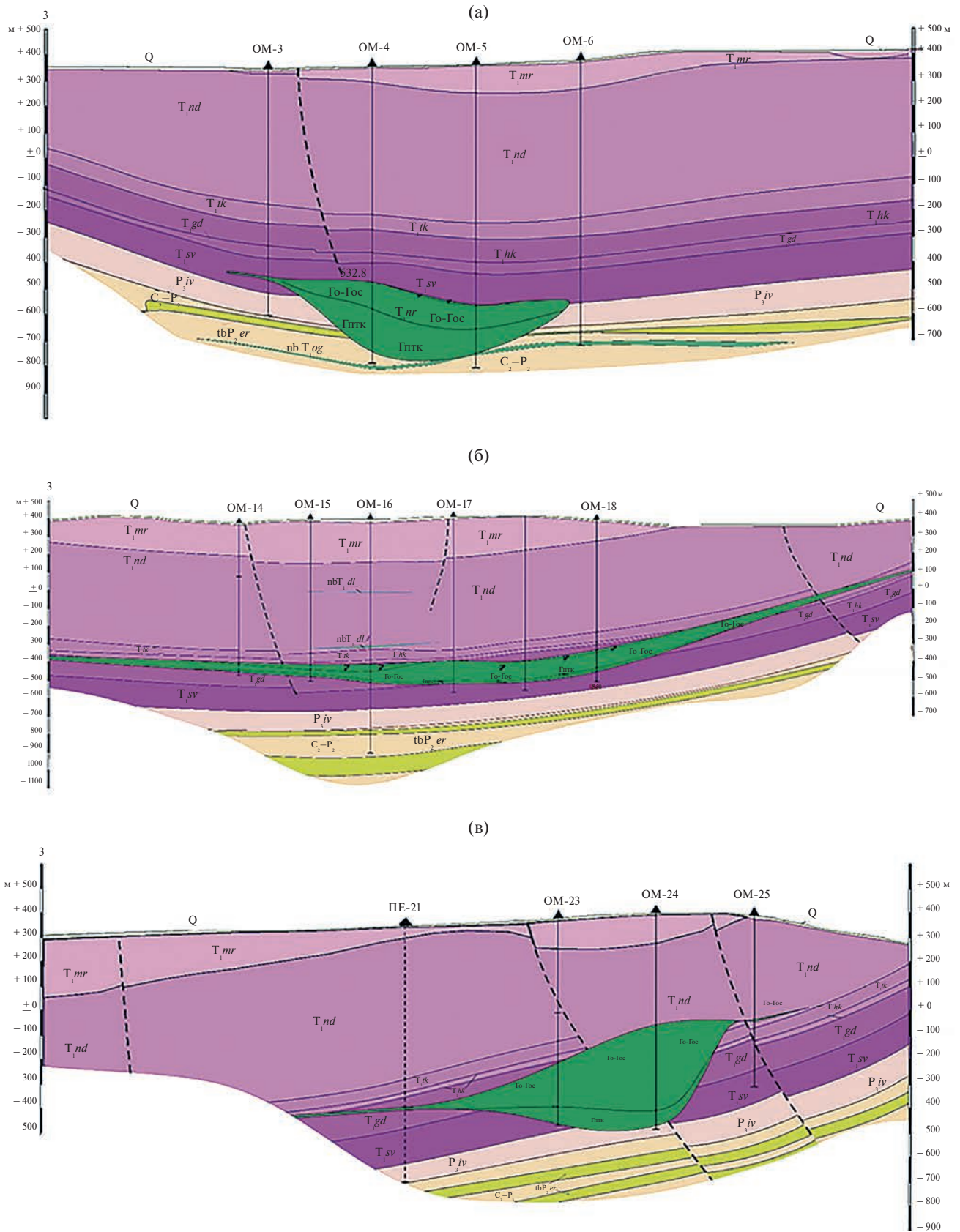


Рис. 3. Геологические разрезы Масловского месторождения по линиям (а – I–I, б – III–III, в – IV–IV), показанным на рис. 2.

Определение концентрации и изотопного состава элементов проводили методом изотопного разбавления, как описано в работах (Костицын, Журавлев, 1987; Ревяко и др., 2012) с использованием смешанных трасеров  $^{85}\text{Rb}+^{84}\text{Sr}$  и  $^{149}\text{Sm}+^{150}\text{Nd}$ . Изотопный анализ проводили на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI (Thermo-Finnigan) в статическом режиме. Изотопные отношения стронция нормировали по  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ , неодима – по  $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.241572$  в соответствии с экспоненциальным законом. Воспроизводимость и точность измерений изотопного состава стронция и неодима контролировали по международным стандартам SRM 987 и JNdi-1 соответственно. Результаты измерения этих стандартов в период проведения настоящих исследований составили  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710233 \pm 5 (2\sigma; N = 4)$ , и  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512104 \pm 5 (2\sigma; N = 4)$ . Погрешности измерения отношения Rb/Sr составляют в среднем 1 %, для отношения Sm/Nd около 0.1 %. Уровень общего холостого опыта составляет 0.09 нг для Rb, 0.3 нг для Sr, 0.03 нг для Sm и 0.07 нг для Nd.

Начальные изотопные отношения стронция рассчитывали с учетом новой рекомендованной константы распада  $\lambda_{87\text{Rb}} = 1.3972 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$  (Villa et al., 2015).

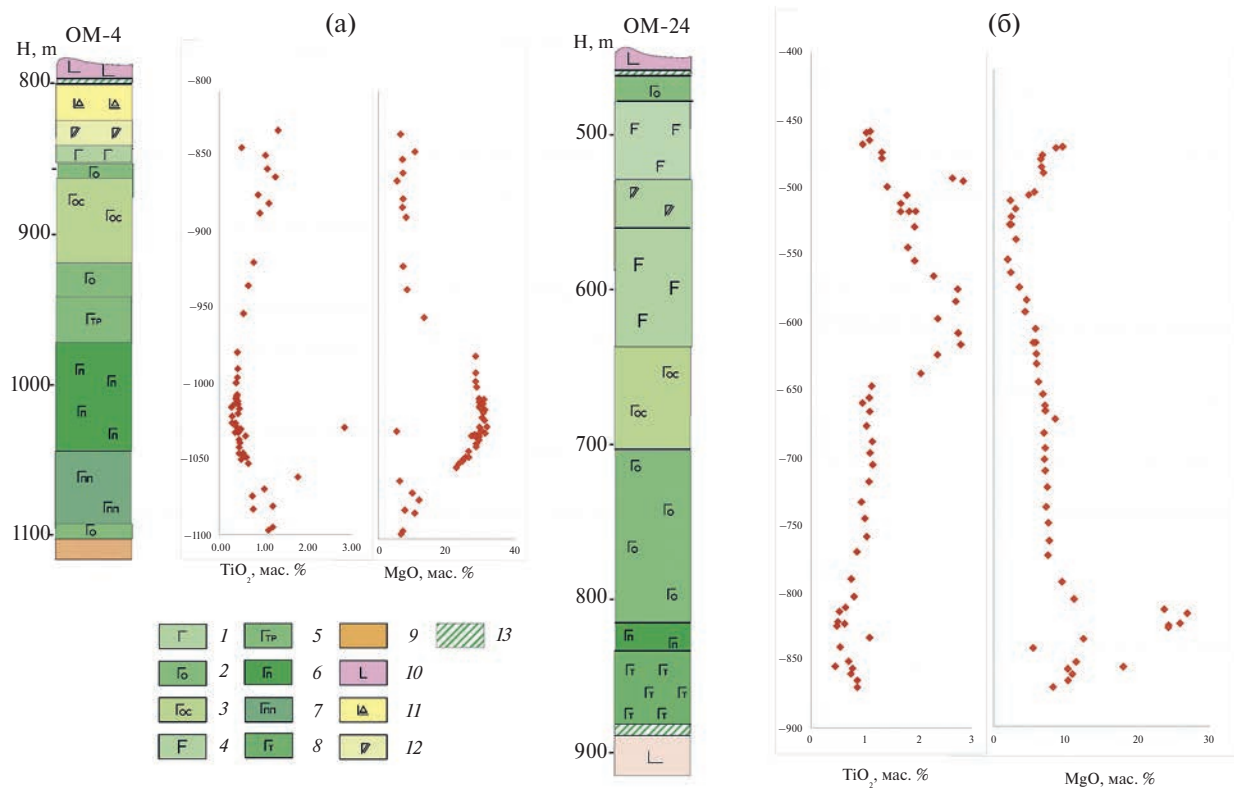
Рисунки 2 и 3 выполнены авторами с использованием графических материалов ООО “Норильскгеология”.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В пределах месторождения ранее выделены два массива (Krivolutskaya et al., 2011; Krivolutskaaya et al., 2012), из которых северный локализован в породах тунгусской серии – вулканитах ивакинской и сыверминской свит (рис. 3а, б), в то время как южный залегает в базальтах гудчихинской – надеждинской свит (рис. 3в). В пределах центральной части месторождения интрузивные породы характеризуются субгоризонтальным залеганием.

*Петрографическое описание пород*

В строении интрузивов выделяются горизонты габбро-долеритов, типичные для массивов норильского комплекса (снизу вверх, рис. 4): контактовые, оливиновые, такситовые пикритоподобные и пикритовые, троктолитовые, оливинсодержащие, оливиновые, безоливиновые, призматически-зернистые, а также феррогаббро, габбро-диориты, верхние контактовые габбро-долериты. Здесь и далее используется номенклатура пород,



**Рис. 4.** Строение Северо-Масловского (а) и Южно-Масловского (б) интрузивов по опорным скважинам и распределение в них  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MgO}$ . Данные в работе (Krivolutskaya et al., 2012). Условные обозначения: 1–3 габбро-долериты: 1 – безоливиновые, 2 – оливиновые, 3 – оливинсодержащие; 4 – феррогаббро, 5 – троктолиты, 6–8 – габбро-долериты: 6 – пикритовые, 7 – пикритоподобные, 8 – такситовые; 9 – породы тунгусской серии, 10 – базальты, 11 – габбро-диориты; 12–13 – габбро-долериты: 12 – призматически-зернистые, 13 – контактовые.



принятая в легенде к Геологической карте масштаба 1 : 200 000 (Геологическая карта... 1994). Однако по соотношению горизонтов перечисленных петрографических разновидностей и их мощности северный и южный массивы отличаются между собой. Для первого из них характерны повышенная мощность высокомагнезиальных пород (составляющих до 50 % разреза) – пикритовых габбро-долеритов и троктолитов, а также пикритоподобных пород (отличающихся от пикритов более низкими содержаниями оливина и присутствием скоплений плагиоклаза) и наличие в верхней части габбро-диоритов. Южно-Масловский интрузив характеризуется развитием необычных пород с идиоморфным пироксеном, содержащим большое количество расплавных включений, охарактеризованных в работе (Krivolutskaya et al., 2022).

Нижние эндоконтактные зоны массивов (1–3 м) сложены либо мелкокристаллическими массивными оливиновыми, либо оливинсодержащими габбро-долеритам (рис. 5а). Выше них по

разрезу в Южно-Масловском интрузиве залегают такситовые габбро-долериты, практически отсутствующие в Северо-Масловском. Они представляют собой породы с атакситовой текстурой, обусловленной сочетанием участков контрастного состава и строения: от крупнокристаллических габбро (рис. 5б) и лейкогаббро до мелкокристаллических оливинитов, размер которых варьирует от первых сантиметров до 10–20 см. В них установлены обособления сульфидов размером до 4 см. В этих породах сочетаются разнообразные структуры, такие как панидиоморфнозернистая, офитовая, пойкилоофитовая, пойкилитовая, грануляционная. Минеральный состав такситовых габбро-долеритов сильно варьирует (об. %): плагиоклаз – 40–60, оливин – 15–30, клинопироксен – 15–45, ортопироксен – 0–1, хромит – 0–10). Встречаются единичные зерна апатита, сфена, бадделеита, а также присутствуют вторичные минералы: серпентин, тальк, роговая обманка, биотит, хлорит, соссюрит, альбит, пренит, которые могут составлять до 30 % объема

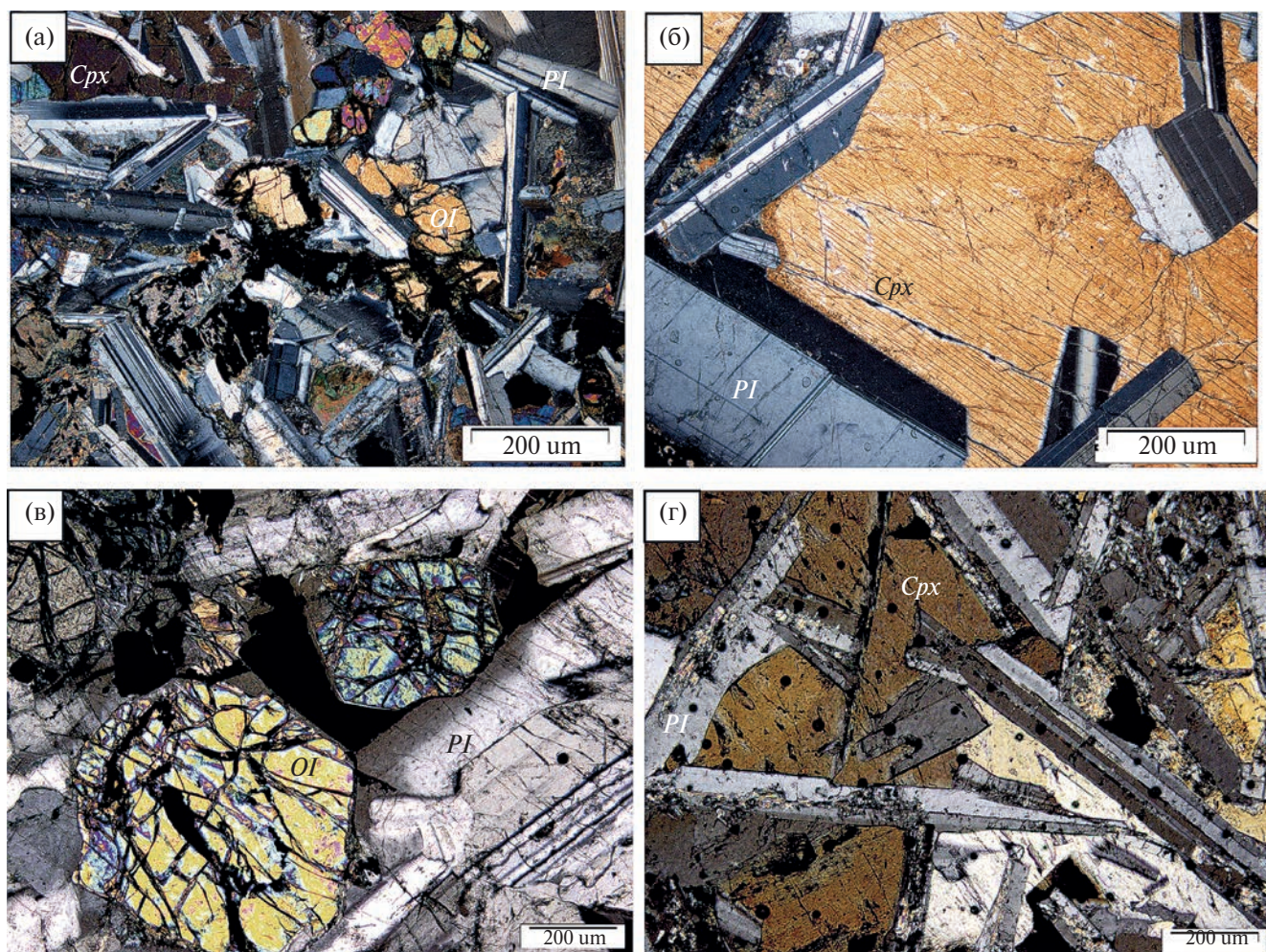


Рис. 5. Микрофотографии габбро-долеритов Масловского месторождения (николи скрещены): а – оливинсодержащие контактовые, б – такситовые, в – пикритовые, г – безоливиновые. *Cpx* – клинопироксен, *Ol* – оливин, *Pl* – плагиоклаз.



породы на отдельных участках. Рудные минералы занимают от 1 до 10 % объема (резко преобладают сульфиды).

Выше такситовых габбро-долеритов располагаются высокомагнезиальные породы, в которых в большом количестве присутствует оливин (рис. 5в). К ним относятся пикритовые габбро-долериты, а также выделяемые среди них троктолиты и плагиоверлиты. Макроскопически породы почти неотличимы, но последние обогащены плагиоклазом и характеризуются панидиоморфной структурой. Минеральный состав пород меняется в следующих пределах (об. %): оливин – 70–80, клинопироксен – 10–20, плагиоклаз – 8–15 ортопироксен – 5–10, хромит – 3–5; вторичные минералы – серпентин, тальк, роговая обманка, биотит (5–20 об. %). Пикритовые габбро-долериты являются рудовмещающим горизонтом. Они содержат промышленную сульфидную вкрапленность (до 7–12 об. %).

Безоливиновые, оливинсодержащие и оливинные габбро-долериты слагают центральные части интрузивов, наибольшую мощность они имеют в южном интрузивном теле. Они выдержанны по структурно-текстурным особенностям (рис. 5г) и представляют собой массивные мелко-среднекристаллические породы с пойкилоофитовой, реже – с идиоморфнозернистой структурой. В составе их преобладают клинопироксен (20–60) и плагиоклаз (40–50) (об. %), а также принимает участие оливин (до 30 % в оливиновых разновидностях); из аксессуарных минералов установлены апатит и сфен; а из вторичные – боулингит, тальк, роговая обманка, биотит, хлорит, альбит, кальцит, пренит, пумпеллиит.

Контактные габбро-долериты, редко габбро-диориты, образуют зоны закалки в кровле интрузива. Они представляют собой средне-мелкокристаллическими массивные породы серого цвета с долеритовой и пойкилоофитовой структурой, иногда миндалекаменные около самого контакта с вмещающими породами. Они состоят из (об. %) плагиоклаза (45–65 %), оливина (0–2), клинопироксена – 25–45, ортопироксена (0.5–5), кварца (1–10), измененного стекла (1–5), рудных минералов (1–5). В верхней части Северо-Масловского месторождения также в верхней эндоконтактной зоне нередко наблюдаются верхние такситовые и пикритовые габбро-долериты (по другим скважинам), отсутствующие в Южно-Масловском интрузиве.

Состав породобразующих минералов закономерно меняется по разрезу: наиболее магнезиальные оливин и пироксен встречаются в пикритовых габбро-долеритах, а наиболее железистые – в оливинсодержащих и безоливиновых (для пироксена) разновидностях пород. Таким образом, фиксируется зависимость состава минералов от состава пород (Krivolutskaya et al., 2012), обусловленная преимущественно фракционной кристаллизацией

расплава. Но в пределах отдельных горизонтов устанавливаются самостоятельные тренды изменения составов минералов.

Резюмируя петрографические наблюдения, мы заключаем, что основная часть изученных интрузивных тел, от 50 до 70 % разреза, представлена практически единым горизонтом габбро-долеритов, в котором постепенно от кровли к подошве возрастает количество оливина – до 25 об. % при его отсутствии в верхней части разреза так, что состав пород постепенно меняется от безоливиновых разновидностей через оливинсодержащие до оливинных габбро-долеритов. В Северо-Масловском интрузиве в верхней части разреза присутствуют габбро-диориты, при этом ниже высокомагнезиальные породы занимают до половины всего разреза. Таким образом, петрографические наблюдения указывают, что в процессе эволюции материнских расплавов и становления интрузивных тел имела место дифференциация за счет перемещения – возможно, гравитационного – ранних минеральных парагенезисов.

**Сульфидная минерализация.** Сульфидная вкрапленность встречается во всех разновидностях пород Масловского месторождения, но ее количество заметно варьирует в разрезе. Промышленное медно-никелевое оруденение локализуется преимущественно в нижних горизонтах Северо-Масловского и Южно-Масловского интрузивов, а именно в оливин-биотитовых, пикритовых, такситовых и нижних контактовых габбро-долеритах, где его максимальная мощность достигает 100 м. Оно не имеет четких контуров, поэтому границы рудных тел определяются по результатам опробования. Повышенные содержания сульфидов также отмечаются иногда в породах верхней эндоконтактной зоны. Сульфиды характеризуются неравномерным распределением; они присутствуют в рудах в виде вкрапленности и прожилков (0.5 – 35 об. %). В Северо-Масловском интрузиве наиболее высокие концентрации сульфидов наблюдаются в интервале глубин от 1043 до 1057 м (скв. ОМ-4), в то время как в Южно-Масловском они концентрируются на глубинах 853 – 870 м (скв. ОМ-24).

Руды представлены как мелкой (2–5 мм) интерстициальной вкрапленностью (рис. 6. а), так и более крупными гнездообразными (рис. 6б–и) или прожилкообразными выделениями (до 5–6 см) (Krivolutskaya et al., 2011). Они имеют пентландит-халькопирит-пирротинный (рис. 6а–к) состав. Соотношения главных рудных минералов варьируют, за счет чего образуются основные минеральные разновидности руд: пирротинная и пирротин-халькопиритовая, реже встречаются кубанитовая и борнит-миллерит-халькопиритовая. Как правило, в рудах преобладает пирротин, особенно в рудах Южно-Масловского массива. На его контактах с силикатными минералами развиваются зерна и

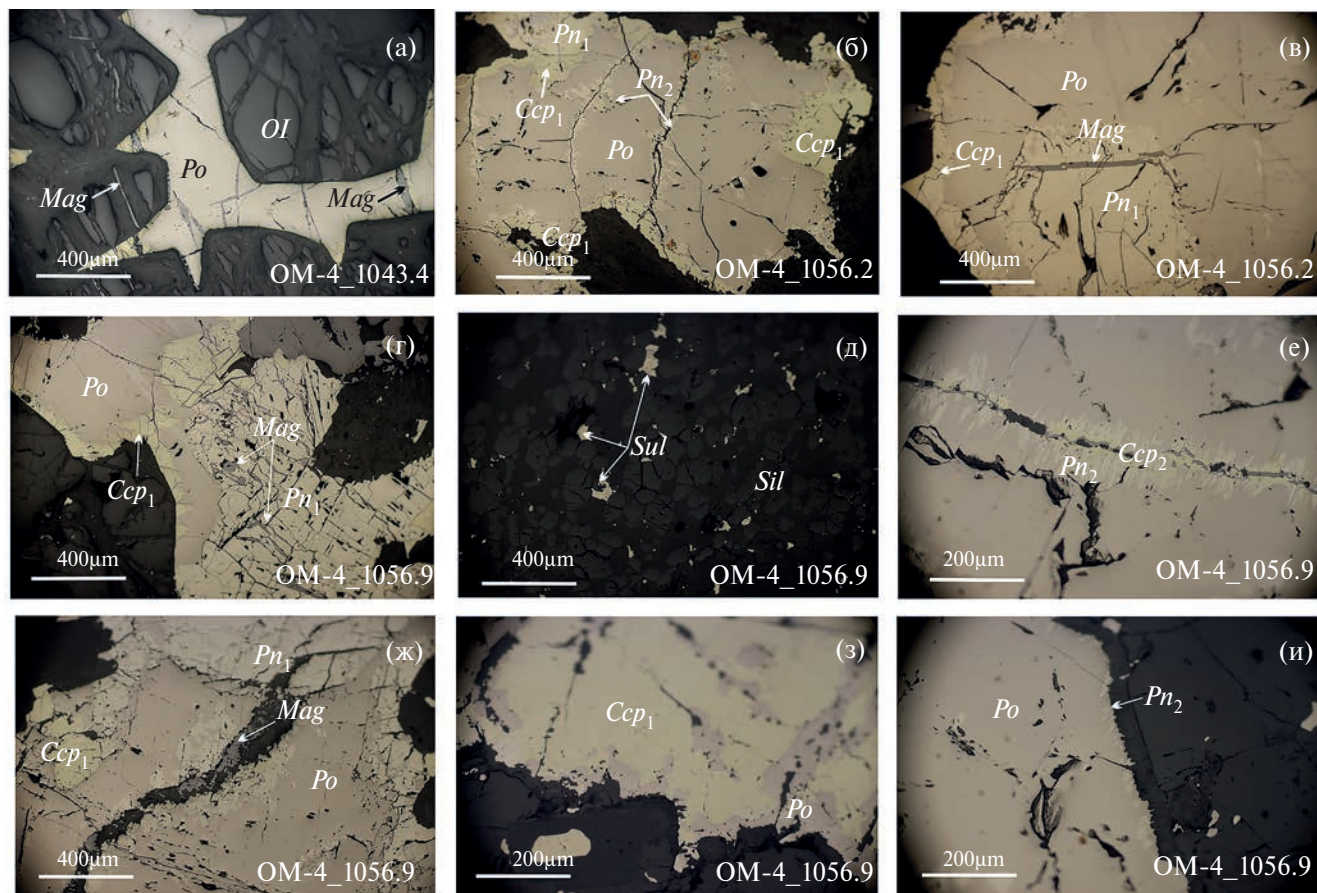


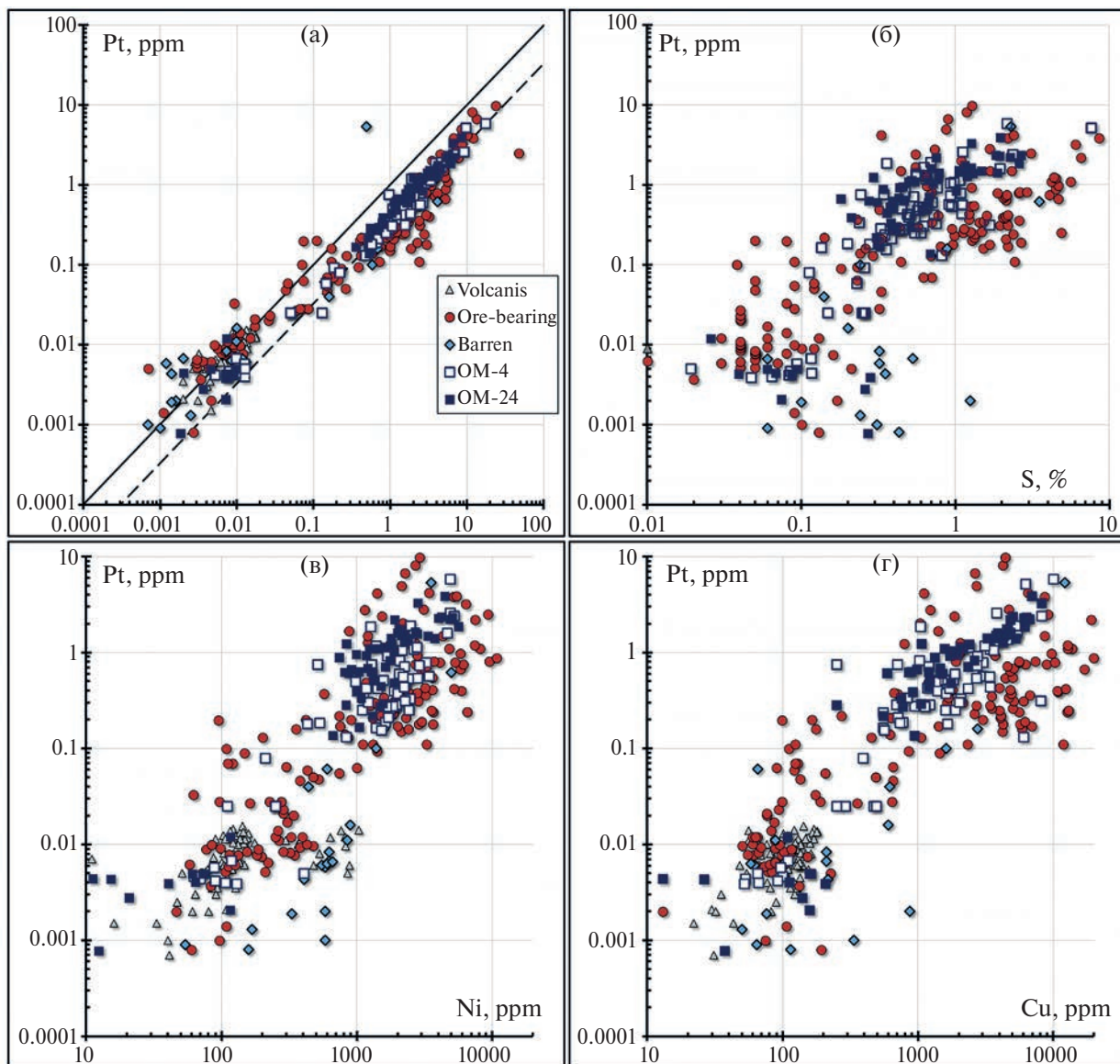
Рис. 6. Выделения сульфидов в пикритовых габбро-долеритах Северо-Масловского месторождения (скв. ОМ-4). *Pn* – пентландит, *Ccp* – халькопирит, *Po* – пирротин, *Mag* – магнетит, *Ol* – оливин, *Sil* – силикаты, *Sul* – сульфиды.

каймы халькопирита и пентландита первой генерации ( $Pn_1$  и  $Ccp_1$ ) (рис. 6б–г). Но иногда наблюдаются обратные взаимоотношения, когда халькопирит доминирует, а пирротин образует лентовидные выделения вдоль его зерен (рис. 6з). Пентландит первой генерации, образованный из остаточного сульфидного расплава, в виде зерен различного размера находится на контакте с пирротин (рис. 6в, г). Ламели пентландита второй генерации ( $Pn_2$ ), образованные в результате распада  $MSS$ , чаще всего располагаются вдоль трещин, заполненных магнетитом в ассоциации с халькопиритом второй генерации ( $Ccp_2$ ) или в краевой части зерен пирротина (рис. 6ж, з). Иногда пентландит первой генерации  $Pn_1$  занимает более значительные площади в срезе аншлифа, и даже слагает основную массу, в которой, наоборот, пирротин располагается в виде пятнообразных включений. Такие включения, вероятнее всего, представлены пирротинном второй генерации, образованном при распаде обогащенного железом  $ISS$  ( $Po_2$ ) (рис. 6е, ж). В халькопирите часто встречается эмульсионная вкрапленность сфалерита, реже – обособленные изометричные кристаллики пирита. С точки зрения вариаций химического состава главных рудообразующих минералов наибольший интерес представляет собой пентландит (составляющий от 15 до 30 об. %

сульфидов), состав которого меняется по разрезу, в отличие от халькопирита и пирротина, характеризующихся близкими к стехиометрическим составам (табл. А2 Приложений). Главным примесным элементом в нем является кобальт, концентрации которого несколько выше в Северо-Масловском интрузиве. Пентландиты этого массива также отличаются повышенными  $Fe/Ni$  отношениями по сравнению с пентландитами Южно-Масловского интрузива. Состав халькопирита (табл. А3 Приложений) отличается выдержанностью состава, соответствующего стехиометрии этого минерала. В пирротине практически постоянно присутствуют примеси кобальта и никеля, концентрации которых достигают первых процентов (табл. А4 Приложений). Часто в рудах присутствует пирит, в котором также отмечаются эти элементы, причем никель доминирует и более характерен для Северо-Масловского интрузива (табл. А5 Приложений). К второстепенным рудным минералам относятся миллерит, кубанит, борнит, халькозин.

В пикритовых габбро-долеритах наблюдаются повышенные содержания хромшпинелидов, поэтому хроммагнетит является составной частью рудной вкрапленности (рис. 6а), в частности, интервале 960 – 1043 м в скв. ОМ-4, имеющей





**Рис. 7.** Корреляции между содержанием платины и палладия (а), серы (б), никеля (в) и меди (г) в вулканических и интрузивных (безрудных и рудоносных) породах Норильского региона по данным из работ (Brugmann et al., 1993; Lightfoot et al., 1993; Wooden et al., 1993; Hawkesworth et al., 1995; Czamanske, 2002; Arndt et al., 2003; Малич и др., 2018), а также по данным ООО “Норильскгеология” и настоящей работы для Масловского месторождения (скважины ОМ-4 и ОМ-24). При более чем четырех порядках вариаций содержания платиноидов в породах очевидна сильная корреляционная связь между ними в логарифмических координатах, при этом с ростом содержаний элементов несколько возрастает отношение Pd/Pt, что объясняется несколько более высоким коэффициентом распределения Pd по сравнению с Pt в пользу сульфидной жидкости в равновесии с базальтовым расплавом (Fleet et al., 1996). С главными элементами сульфидов – серой, никелем и медью – корреляция платины гораздо слабее.

существенно пирротиновой состав, где сульфиды занимают до 30 % объема породы. Также широко распространен магнетит. Он представлен тремя генерациями зерен: крупными обособленными кристаллами в силикатной матрице или на границе с сульфидами ( $Mag_1$ ) (рис. 6а, ж); изометричными и лентовидными агрегатами в трещинах в пентландите ( $Mag_2$ ) (рис. 6б) и линейно ориентированными сегрегациями мелких кристаллов и ламелями, формирующимися при серпентинизации оливина

( $Mag_3$ ) (рис. 6а). Таким образом, магнетит играет существенную роль в формировании рудных парагенезисов.

В рудах Масловского месторождения обнаружены минералы благородных металлов, такие как сперриллит, мончеит, котульскит, паоловит, атокит, садбериит, маякит, железо-платиновые сплавы. В большом количестве встречается звягинцевит, состав которого (мас. %) варьирует: Pb – от 38.1 до 39.3, Pd – от 58.6 до 62.1, с обычной примесью Sb до 0.7.

Таким образом, в рудах доминируют минералы палладия над платиновыми минеральными видами, что отражается в геохимии руд.

#### Геохимия пород

**Главные и редкие элементы.** Отмеченные закономерности изменения минерального состава пород в вертикальных разрезах Северо-Масловского и Южно-Масловского интрузивов отражаются в изменении их химического состава, а именно в распределении главных породообразующих оксидов, особенно MgO, TiO<sub>2</sub> (рис. 4) и щелочей. Самыми высокими концентрациями MgO (до 31.8 мас. %, здесь и далее согласно (Krivolutskaya et al., 2012)) характеризуются пикритовые габбро-долериты, несколько меньшими (до 25.7 мас. %) – троктолиты, отличающиеся повышенным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 18.6 мас. %). Эти породы содержат повышенные концентрации Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – среднее 0.5 % (макс. 0.87–0.92 %; согласно данным ООО “Норильск-геология”). Такситовые габбро-долериты характеризуются широкими вариациями породообразующих оксидов, что подтверждает неоднородность их минерального состава (мас. %): SiO<sub>2</sub> – 38.1–47.4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12.8–20.5; MgO – 7.8–11.8; в них также установлены высокие содержания Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.39–2.17 %). Безоливиновые-оливиносодержащие габбро-долериты в среднем содержат (мас. %): SiO<sub>2</sub> – 47.9, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 15.7, MgO – 8.6.

По содержаниям главных петрогенных компонентов нижние контактовые габбро-долериты аналогичны горизонту верхних контактовых габбро-долеритов, хотя для последних характерны повышенные концентрации K<sub>2</sub>O (до 1.28 %) и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (до 0.33 %). По содержаниям MgO (7.6–12.3 мас. %) нижние оливиновые габбро-долериты аналогичны горизонту оливиновых габбро-долеритов центральной зоны. В Южно-Масловском интрузиве выделяется горизонт с высоким содержанием TiO<sub>2</sub> (до 2.79 %), породы которого на основании высоких концентраций в них титаномагнетита названы феррогаббро (рис. 4б); они же содержат высокие концентрации FeO – до 20.1 мас. %.

Спектры распределения редких элементов в породах обоих интрузивов близки между собой (Krivolutskaya et al., 2012) и хорошо сопоставимы со спектрами других массивов норильского комплекса. Они обладают отчетливо проявленными Ta-Nb отрицательной и Pb положительной аномалиями и характеризуются очень пологой правой частью спектра, в которой мало отличаются содержания тяжелых и легких редких земель.

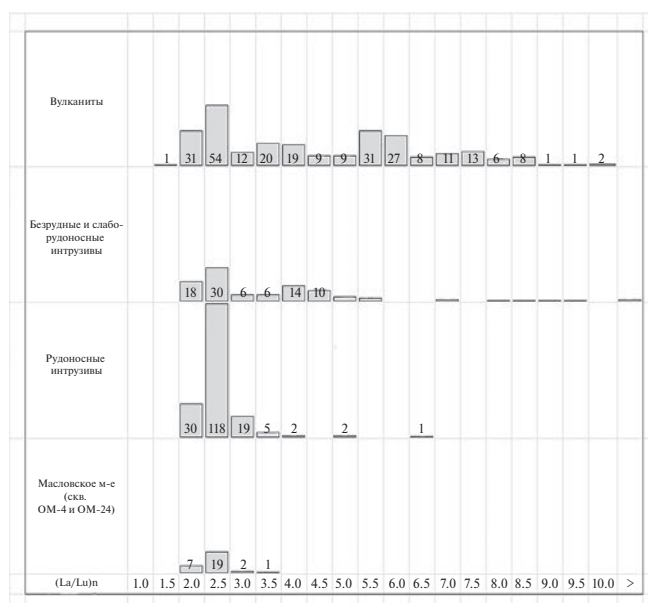
Повышенные концентрации рудных элементов в разрезах – Cu, Ni, PGE, Au – типичны для нижних горизонтов обоих интрузивных тел, характеризующихся наличием вкрапленных руд (Krivolutskaya et al., 2011). В них сумма платиноидов достигает 35 ppm, а Au обычно не превышает 0.2 ppm.

В данном исследовании мы определили концентрации благородных и цветных металлов (табл. А6 Приложений) в безрудных горизонтах Южно- и Северо-Масловского интрузивов. Концентрации Pt колеблются от 0.8 до 136 ppb, Pd от 2 до 148 ppb, Au от <0.5 до 3.8. Средние содержания Ru, Rh, Ir в породах равны 1.7, 2.3 и 1.1 ppb, соответственно при средних содержаниях Cu = 104 и Ni = 153 (ppm). В рудных горизонтах содержание платиноидов, никеля и меди на порядки выше (рис. 7) и при этом наблюдается корреляция между всеми этими элементами, а также содержанием серы в породах.

Рост отношения Pd/Pt при накоплении платиноидов (рис. 7а) в релейском процессе вполне объясним заметно более высоким коэффициентом распределения палладия между сульфидной жидкостью и базальтовым расплавом по сравнению с платиной (Fleet et al., 1996).

Вулканические породы имеют низкие, кларковые содержания платиноидов (рис. 7а), и в них самих корреляции между Pt и Pd или платины с серой, никелем или медью не наблюдаются. Однако их кластеры на (рис. 7) неизменно лежат в области корреляций между этими элементами в интрузивных породах, в нижней их части. Это может свидетельствовать о некотором сходстве состава источников всех магматических пород региона.

Рудоносные интрузивные породы Норильского региона отличаются от безрудных не только повышенными содержаниями собственно рудных



**Рис. 8.** Гистограммы нормированных  $(La/Lu)_n$  отношений в вулканических породах, безрудных и рудоносных интрузивных телах, включая промышленные гиганты Талнах, Норильск–1 и Хараелах в сравнении с результатами анализа образцов габбро Масловского месторождения по данным настоящей работы. Источники данных см. на (рис. 9).

**Таблица 1.** Результаты исследования Rb-Sr и Sm-Nd изотопных систем в габбро-долеритах Масловского месторождения

Образец	Rb, ppm	Sr, ppm	<sup>87</sup> Rb/ <sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr ± 2σ	( <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr) <sub>0</sub>	Sm, ppm	Nd, ppm	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd ± 2σ	ε <sub>Nd</sub> (T)
OM-4 833.6	24.4	328	0.216	0.706371 ± 12	0.70562	4.38	20.5	0.1294	0.512357 ± 14	-3.33
OM-4 845	12.43	227	0.1586	0.706379 ± 14	0.70582	1.408	5.13	0.1659	0.512620 ± 11	0.64
OM-4 850.1	11.33	245	0.1336	0.706314 ± 11	0.70585	2.63	9.58	0.1659	0.512600 ± 8	0.24
OM-4 859	22.0	292	0.218	0.707099 ± 12	0.70634	2.54	8.86	0.1734	0.512619 ± 8	0.37
OM-4 920.6	6.41	222	0.0836	0.705986 ± 11	0.70569	2.93	10.23	0.1731	0.512623 ± 10	0.46
OM-4 935.9	7.80	177.6	0.1270	0.706032 ± 9	0.70559	1.594	5.73	0.1682	0.512634 ± 10	0.84
OM-4 954.3	10.17	204	0.1443	0.706288 ± 11	0.70578	1.171	4.24	0.1671	0.512637 ± 11	0.93
OM-4 979.8	27.6	75.2	1.063	0.710630 ± 9	0.70691	0.860	3.10	0.1681	0.512583 ± 8	-0.16
OM-4 990.7	8.83	86.3	0.296	0.707284 ± 10	0.70625	0.811	2.91	0.1684	0.512645 ± 13	1.03
OM-4 1010.8	10.24	84.5	0.351	0.707135 ± 10	0.70591	0.863	3.12	0.1670	0.512635 ± 15	0.90
OM-4 1017	11.21	91.2	0.356	0.707403 ± 10	0.70616	0.881	3.23	0.1651	0.512630 ± 12	0.86
OM-4 1026.5	10.37	87.5	0.343	0.707898 ± 14	0.70670	0.798	2.89	0.1670	0.512638 ± 12	0.94
OM-4 1046.2	10.27	103.7	0.287	0.706759 ± 14	0.70576	1.187	4.23	0.1698	0.512647 ± 7	1.03
OM-4 1081.2	22.5	226	0.288	0.706607 ± 13	0.70560	2.86	10.96	0.1576	0.512641 ± 8	1.31
OM-4 1095	16.24	240	0.1960	0.706270 ± 17	0.70558	2.74	9.85	0.1678	0.512648 ± 7	1.11
OM-4 1097.2	15.92	204	0.226	0.706565 ± 11	0.70577	2.64	9.33	0.1711	0.512630 ± 6	0.67
OM-24 608	6.36	395	0.0466	0.706296 ± 8	0.70613	2.98	10.37	0.1739	0.512616 ± 7	0.29
OM-24 676.7	6.17	218	0.0817	0.705955 ± 7	0.70567	2.27	8.04	0.1709	0.512612 ± 9	0.31
OM-24 811	7.46	105.1	0.205	0.706380 ± 7	0.70566	1.271	4.57	0.1680	0.512608 ± 13	0.32
OM-24 833.3	12.66	331	0.1105	0.706566 ± 8	0.70618	1.030	3.74	0.1663	0.512623 ± 10	0.67
OM-24 840.3	13.16	336	0.1133	0.706206 ± 8	0.70581	1.365	4.98	0.1656	0.512622 ± 7	0.69
OM-24 854.5	6.61	86.4	0.221	0.706520 ± 10	0.70575	1.113	4.01	0.1680	0.512618 ± 7	0.53
OM-24 856.2	12.68	233	0.1574	0.706206 ± 9	0.70566	1.751	6.38	0.1659	0.512614 ± 9	0.52
OM-24 860.1	19.51	233	0.242	0.706536 ± 9	0.70569	1.867	6.81	0.1659	0.512628 ± 12	0.79
OM-24 865	15.53	291	0.1545	0.706678 ± 8	0.70614	1.860	6.67	0.1685	0.512637 ± 9	0.88
OM-24 870	49.4	192.6	0.742	0.708606 ± 8	0.70601	2.31	9.23	0.1515	0.512505 ± 8	-1.14
SRM-987 (N = 4)	—	—	—	0.710233 ± 5	—	—	—	—	—	—
JNd1 (N = 4)	—	—	—	—	—	—	—	—	0.512104 ± 5	—

Примечания. Погрешности изотопных отношений Sr и Nd в таблице относятся к последним цифрам приведенных значений. Погрешности Rb/Sr отношения составляют 1 % от величины отношения, для Sm/Nd отношения – 0.1 %. Начальные изотопные отношения стронция и ε<sub>Nd</sub>(T) рассчитаны на возраст 250 млн лет.

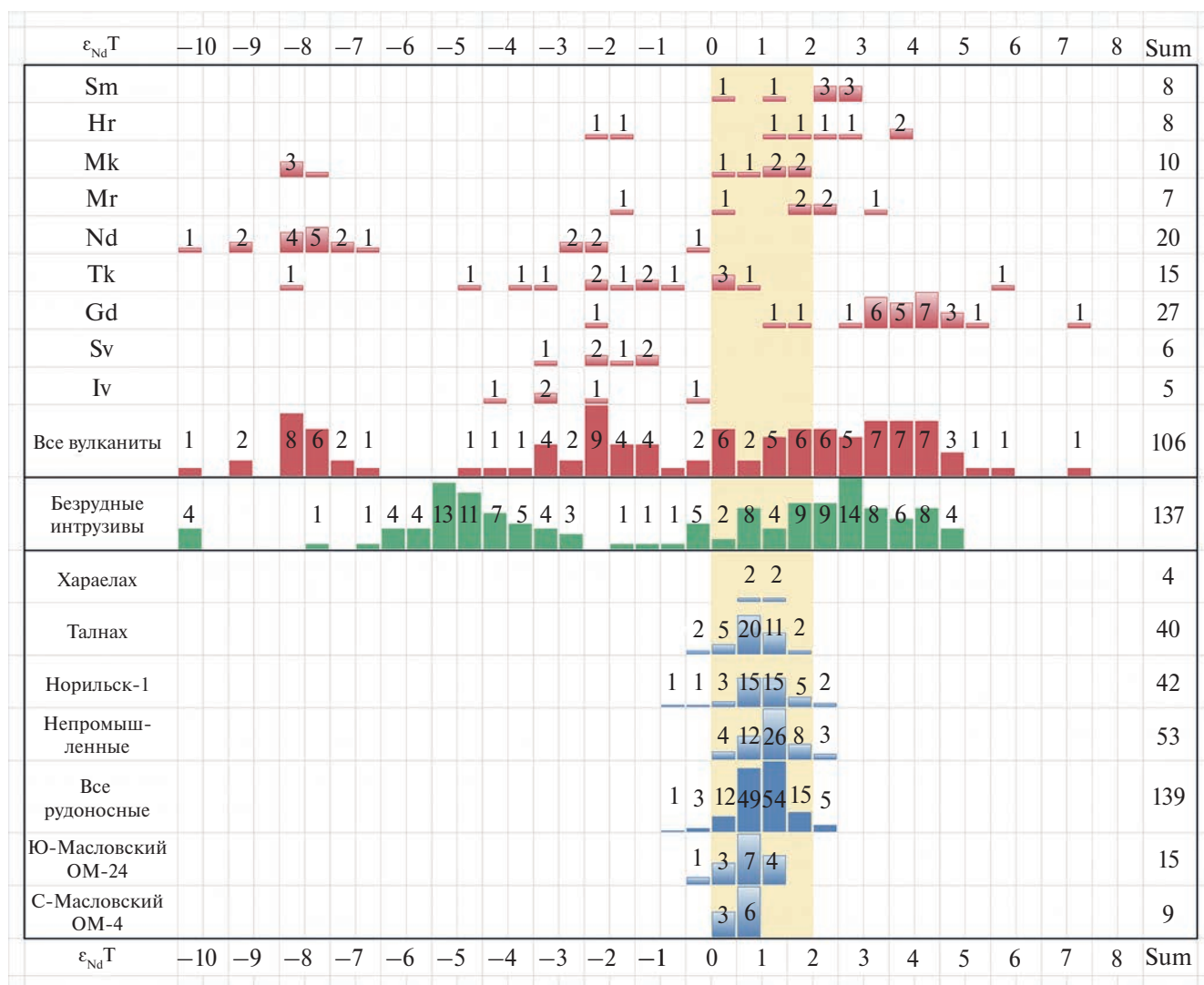
элементов, геохимически связанных с сульфидной фазой – никелем, медью, элементами платиновой группы – но и некоторыми особенностями состава в отношении литофильных элементов (Kostitsyn et al., 2023). В частности, в них наблюдаются гораздо более компактные пределы вариаций отношений редкоземельных элементов (La/Lu, Sm/Nd), чем в безрудных интрузивных телах и вулканических свитах. Рис. 8 наглядно демонстрирует, насколько компактнее вариации нормированного (La/Lu)<sub>n</sub> отношения в рудоносных телах в сравнении с нерудоносными и с вулканическими породами. Исследованные в настоящей работе образцы Масловского

месторождения демонстрируют ту же особенность, в них La/Lu отношение также варьирует в узких пределах, и форма распределения гистограммы даже в деталях повторяет особенности рудоносных пород.

**Изотопная геохимия Sr и Nd.** Результаты исследования Rb-Sr и Sm-Nd изотопных систем в породах Масловского месторождения приведены в табл. 1 вместе с анализами стандартов. Начальные изотопные отношения стронция и величины ε<sub>Nd</sub>(T) в табл. 1 рассчитаны для возраста 250 млн лет.

Начальные изотопные отношения неодима в обоих разрезах варьируют в узком диапазоне (менее 1.5 единиц ε<sub>Nd</sub>) за исключением двух образцов



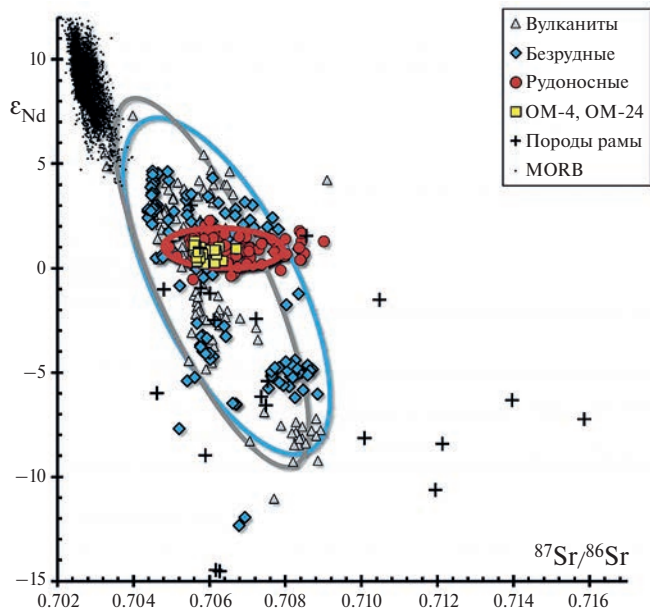


**Рис. 9.** Гистограммы распределения изотопных отношений неодиима ( $\epsilon_{Nd}T$ ) в магматических породах Норильского региона (Lightfoot et al., 1990; Lightfoot et al., 1993; Wooden et al., 1993; Hawkesworth et al., 1995; Czamanske et al., 2000; Arndt et al., 2003; Krivolutskaia, Rudakova, 2009; Sobolev et al., 2009; Krivolutskaia, 2011; Krivolutskaia et al., 2012; Малич и др., 2018; Служеникин и др., 2020). Наиболее компакты составы рудоносных интрузивных пород. Породы Масловского месторождения по изотопным отношениям неодиима (настоящая работа, табл. 1) полностью соответствуют рудоносным интрузивам. Обозначения вулканических свит: Sm – самоедская, Hr – хараелахская, Mk – мокулаевская, Mr – моронговская, Nd – надеждинская, Tk – туклонская, Gd – гудчихинская, Sv – сиверминская, Iv – ивакинская. К рудоносным непромышленным интрузивным телам отнесены Черногорский, Зубовский, Вологодчанский, Южноясиинский, Имангдинский.

из эндоконтактов: образец ОМ-4 833.6 из верхнего эндоконтакта, а ОМ-24 870 – из нижнего эндоконтакта габбро-долеритов соответствующих разрезов, которые заметно аномальны. Вполне вероятно, что именно положение этих образцов пород вблизи контакта с более древними вмещающими толщами ответственно за их изотопную аномальность относительно всей изученной совокупности габбро-долеритов, поэтому в дальнейшем анализе данных эти два образца мы не будем учитывать. В целом изотопные отношения неодиима в исследованных образцах Масловского месторождения укладываются в диапазон  $\epsilon_{Nd}(T) = 1.0 \pm 1.0 (2\sigma)$ , ранее

установленный для рудоносных интрузивных пород Норильского региона (Kostitsyn et al., 2023).

Незначительно выбивается из общей массы и изотопный состав образца ОМ-4 979.8, в котором  $\epsilon_{Nd}(T) = -0.15$  (см. табл. 1). В этом образце, однако, потери при прокаливании оказались максимальными (ппп = 6.3 %), тогда как в остальных габбро-долеритах эта величина несколько меньше – от 1 до 4 % (см. табл. А7 Приложений), что не исключает его повышенную степень вторичных изменений в сравнении с остальными образцами. Тем не менее мы не будем отбрасывать этот образец из всей совокупности, т.к. и потери при прокаливании этого образца,



**Рис. 10.** Начальные изотопные отношения неодима (в виде  $\epsilon_{Nd}(T)$ ) и стронция в магматических породах Норильской рудной провинции в сравнении с данными для вмещающих до-триасовых пород (Hawkesworth et al., 1995; Czamanske et al., 2000), а также для MORB – базальтов срединно-океанических хребтов (Kostitsyn, 2004, 2007). Источники остальных данных приведены под рис. 9. Показаны двухсигмовые эллипсы для вулканических пород (серая линия), безрудных (синяя линия) и рудоносных (красная линия) интрузивных пород. Эллипсы характеризуют усредненный разброс параметров для этих типов пород. Образцы Масловского месторождения в этих координатах полностью соответствуют промышленно-рудоносным породам.

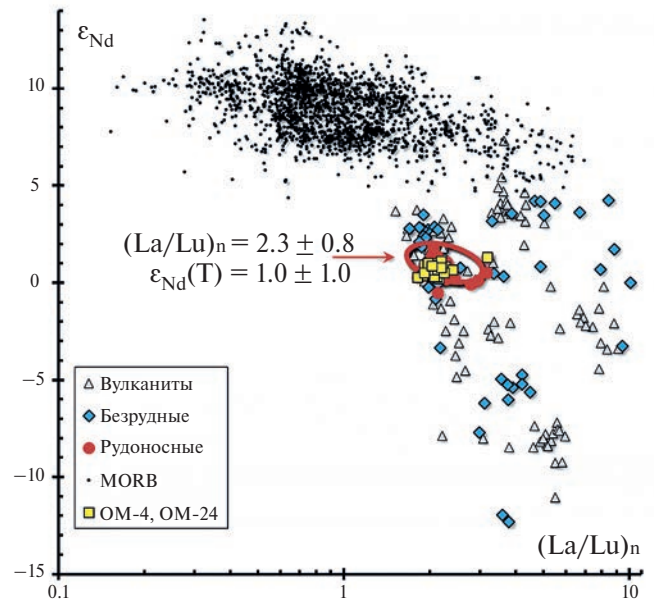
и изотопное отношение неодима не радикально отличаются от остальной совокупности данных.

Изотопные отношения стронция в исследуемых образцах Масловского месторождения варьирует в интервале от 0.70558 до 0.70670, что также отвечает диапазону изотопных отношений рудоносных пород (Kostitsyn et al., 2023).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проблеме поиска рудоносных интрузивов на северо-западе Сибирской платформы посвящено большое количество работ, рассматривающих как роль тектонических факторов в их образовании (Тарасов, 1966, 1968), так и минералого-геохимических, среди которых особая роль отводилась изучению метаморфических и метасоматических ореолов (Батуев и др., 1966; Юдина, 1973; Туровцев, 2002).

Относительную однородность изотопного состава неодима в рудоносных телах Норильского региона неоднократно отмечали и ранее (Arndt et al., 2003; Petrov et al., 2007; Малич, 2021). Наши исследования Sm-Nd и Rb-Sr изотопных систем



**Рис. 11.** Нормализованные по хондритам La/Lu отношения и вариации  $\epsilon_{Nd}(T)$  в магматических породах Норильской рудной провинции в сравнении с данными для базальтов срединно-океанических хребтов (MORB). Источники данных см. под рис. 9 и рис. 10. Эллипс показывает разброс данных для ранее изученных рудоносных пород на уровне двух сигм и, как видно, данные для пород Масловского месторождения полностью с ними совпадают. В целом данные для рудоносных пород гораздо более компактны, чем для вулканических и безрудных интрузивных пород.

магматических пород Норильского региона совместно с изучением геохимии элементов позволили установить комплексные устойчивые различия между рудоносными и безрудными породами. Как отмечалось в работе (Kostitsyn et al., 2023), рудоносные породы не так компактны по изотопному составу стронция (и свинца), как по  $\epsilon_{Nd}(T)$ . Это наглядно демонстрирует рис. 10, на котором представлены изотопные отношения неодима и стронция совместно. Характерную величину дисперсии данных на подобных графиках лучше представляют двухсигмовые эллипсы разброса, чем контуры, охватывающие индивидуальные точки. На этом графике мы видим, что рудоносные интрузивные породы Норильского региона образуют компактное поле прежде всего за счет малого разброса по  $\epsilon_{Nd}(T)$ , тогда как горизонтальный размер эллипса, отвечающего этим породам, лишь незначительно, всего в 1.7 раза, меньше горизонтальных размахов эллипсов безрудных интрузивных пород и вулкаников.

Примечательно хорошее совпадение эллипсов разброса изотопных данных вулканических и безрудных интрузивных пород на рис. 10. При всей возможной неравномерности опробования обеих групп пород такое совпадение подразумевает, что источники их материнских расплавов

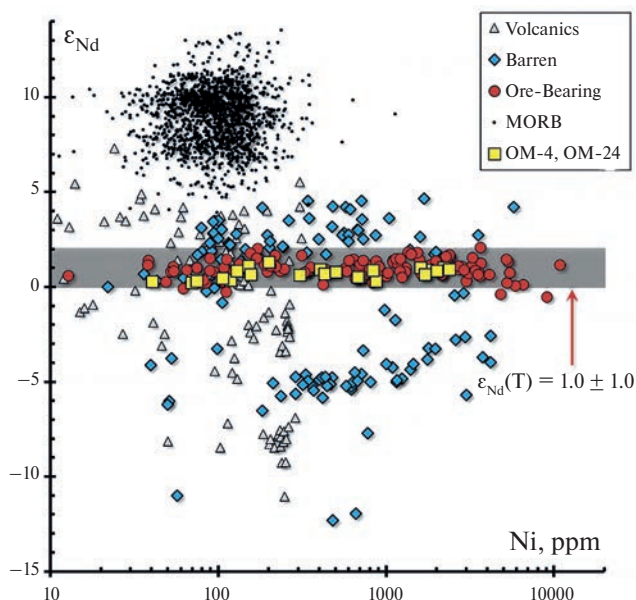


Рис. 12.  $\epsilon_{Nd}(T)$  и содержание никеля в вулканических, рудоносных и безрудных интрузивных породах Норильского региона. Корреляция между этими параметрами отсутствует, и это определенно указывает, что накопление рудных металлов не было связано с привнесением изотопно-аномального вещества и его ассимиляцией материнским расплавом. Образцы Масловского месторождения на этом графике находятся в полном согласии с другими рудоносными породами региона.

были одинаково гетерогенны в отношении изотопных составов стронция и неодима. Или, возможно, у них был единый изотопно-гетерогенный источник.

Наиболее контрастно различие по изотопно-геохимическим параметрам между рудоносными и безрудными породами проявляется при объединении изотопных данных по неодиму (рис. 9) и La/Lu отношения (рис. 8) на одном графике, как показано на рис. 11. Породы рудоносных интрузивных тел образуют в этих координатах наиболее компактный кластер и их разброс в целом представляет эллипс, размах которого по величине  $(La/Lu)_n = 2.3 \pm 0.8$ , а по  $\epsilon_{Nd}(T) = 1.0 \pm 1.0$ , как указано на графике. Данные для пород Масловского месторождения полностью укладываются в эти диапазоны, что подтверждает надежность их определения в работе (Kostitsyn et al., 2023). Эллипс, представленный на рис. 11, может быть использован как важный признак экономического потенциала вновь исследуемых интрузивных тел Норильского региона.

Обращает на себя внимание сильная корреляция между платиноидами в очень широком диапазоне содержаний — более четырех порядков (рис. 7а), которая отмечается практически во всех магматических породах региона (Kostitsyn et al., 2023). Подобные компактные зависимости

в логарифмических координатах между элементами-примесями в магматических породах являются несомненным признаком релейского процесса фракционного накопления элементов. Очевидно, в данном случае фазой, концентрировавшей платиноиды, были сульфиды. При этом, вариации содержания главных компонентов сульфидов — никеля, меди и серы — на порядок меньше, чем у платиноидов и степень корреляции платины с ними несколько хуже (рис. 7б–г). Такие соотношения подразумевают, что накопление платиноидов происходило в ходе “хроматографического” процесса, преимущественно внутрикамерного, причем “сорбентом” служила сульфидная фаза (твердая или жидкая), а “элюентом”, из которого происходила экстракция платиноидов, служил силикатный расплав. Если бы богатые платиноидами сульфиды были большей частью привнесены извне (например, из глубинного источника), то следовало бы ожидать столь же сильную корреляцию между серой, никелем и медью с одной стороны и платиноидами — с другой, столь же сильную, как и между платиной и палладием.

Рис. 12 показывает, что в рудоносных магматических породах при широких вариациях содержания рудного элемента никеля изотопный состав неодима остается гомогенным в пределах  $\epsilon_{Nd}(T) = 1.0 \pm 1.0$  и признаки какой-либо корреляции между этими параметрами отсутствуют. Это наблюдение определенно указывает, что в процессе накопления рудных компонентов не происходила контаминация расплава изотопно-аномальным (коровым?) веществом, изотопно-геохимические признаки ассимиляции отсутствуют. Этот же вывод можно распространить и на другие рудные компоненты месторождения Норильского комплекса, т.к. в этих породах имеет место сильная корреляция между никелем, медью и элементами платиновой группы (рис. 7).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для пород Масловского месторождения, представленных двумя разрезами по скважинам OM-4 и OM-24, получены изотопные отношения неодима и отношения La/Lu, укладывающиеся в диапазоны  $\epsilon_{Nd} = 1.0 \pm 1.0$  и  $(La/Lu)_n = 2.3 \pm 0.8$ , что отличает массивы Норильского рудного района с уникальными сульфидными рудами от безрудных и слаборудоносных (Kostitsyn et al., 2023). Отношения  $^{87}Sr/^{86}Sr$  варьируют от 0.7056 до 0.7069 в вертикальных разрезах Масловского месторождения, представляющих весь спектр разновидностей слагающих его габброидов. По мере накопления в породах платиноидов отношение Pd/Pt увеличивается от ~1 при кларковых концентрациях до ~3 в богатых рудах. Признаков ассимиляции расплавами силикатных пород in situ не обнаружено.



Таким образом, сочетание геохимических особенностей пород и породообразующих минералов позволяет более аргументированно решать проблемы рудоносности базитовых интрузивов, расположенных на северо-западе Сибирской платформы.

Таблицы А1—А7 опубликованы в электронных приложениях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России № 075-15-2020-802.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Батуев Б. Н., Кузнецов Ю. П., Кулаков Б. А. (1966) Некоторые типы околорудных метасо-матитов южной части Талнахского месторождения медно-никелевых руд. Материалы 2-й конф. по околорудному метасоматозу. Л. Наука. Р. С. 17—19.
- Геологическая карта Норильского рудного района масштаба 1 : 200 000. Объяснительная записка. (1994): М.: Геоинформмарк. 118 с.
- Годлевский М. Н. (1959) Траппы и рудоносные интрузии Норильского района: М.: Госгеолтехиздат.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1000000 (новая серия). Лист R(45)—47 — Норильск. Объяснительная записка. (1996): ВСЕГЕИ.
- Дюжиков О. А. (1988) Геология и рудоносность Норильского района: Наука. 279.
- Золотухин В. В. (1971) Трапповый магматизм и условия формирования рудоносных дифференцированных интрузий на Сибирской платформе. Траппы Сибирской платформы и их металлогения. Иркутск: ИЗК СО РАН. 53—59.
- Золотухин В. В., Рябов В. В., Васильев Ю. Р., Шатов В. А. (1975) Петрология Талнахской рудоносной дифференцированной трапповой интрузии. Новосибирск. Изд-во: Наука.
- Карандашев В. К., Хвостиков В. А., Носенко С. Ю., Бурмий Ж. П. (2016) Использование высокообогащенных стабильных изотопов в массовом анализе образцов горных пород, грунтов, почв и донных отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Заводская лаборатория. *Диагностика материалов*. **82** (7), 6—15.
- Корольюк В. Н., Усова Л. В., Нигматулина Е. Н. (2009) О точности определения состава основных породообразующих силикатов и оксидов на микроанализаторе JXA—8100. *Журнал аналитической химии*. **64** (10), 1070—1074.
- Костицын Ю. А., Журавлев А. З. (1987) Анализ погрешностей и оптимизация метода изотопного разбавления. *Геохимия*. (7), 1024—1036.
- Котульский В. (1946) К вопросу о происхождении магматических медно-никелевых месторождений. ДАН СССР. **51**. 435—438.
- Криволуцкая Н. А., Плечова А. А., Костицын Ю. А., Беляцкий Б. В., Рошина И. А., Свирская Н. М., Кононова Н. Н. (2014) Геохимические аспекты ассимиляции базальтовыми расплавами вмещающих пород при образовании Норильских медно-никелевых руд. *Петрология*. **22** (2), 147—147.
- Лихачев А. П. (1965) Роль лейкократового габбро в формировании Норильских дифференцированных интрузий. *Известия АН СССР. Серия геологическая* (10), 75—89.
- Лихачев А. П. (1978) Об условиях образования рудоносных и безрудных магм базит-гипербазитового состава. *ДАН СССР*. **338** (2), 447—450.
- Лихачев А. П. (2006) Платино-медно-никелевые месторождения: Эслан. 496.
- Лурье М. Л., Масайтис В. Л. (1966) Верхнепалеозойские нижнемезозойские долериты и базальты трапповой формации. Геология Сибирской платформы. Недр. Р. 247—283.
- Малич К. Н. (2021) Комплексные платинометалльные месторождения Полярной Сибири (состав, источники вещества и условия образования). ИГГ РАН. 262 С.
- Малич К. Н., Баданина И. Ю., Туганова Е. В. (2018) Рудоносные ультрамафит-мафитовые интрузивы Полярной Сибири: возраст, условия образования, критерии прогноза. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. 287 С.
- Нестеренко Г. В., Альмухамедов А. И. (1973) Геохимия дифференцированных траппов. М.: Наука. 199 С.
- Ревяко Н. М., Костицын Ю. А., Бычкова Я. В. (2012) Взаимодействие расплава основного состава с вмещающими породами при формировании расслоенного интрузива Кивакка, Северная Карелия. *Петрология*. **20** (2), 115—135.
- Рябов В. В., Шевко А. Я., Гора М. П. (2000) Магматические породы Норильского района: Новосибирск: Нонпарель. Т. 1, 2.
- Служеникин С. Ф., Малич К. Н., Туровцев Д. М., Григорьева А. В., Баданина И. Ю. (2020) Зубовский тип дифференцированных базит-гипербазитовых интрузивов Норильского района: петрогеохимические характеристики и рудоносность.
- Тарасов А. В. (1966) О механизме внедрения пластовых трапповых интрузий Норильского района. Бюллетень Московского общества испытателей природы Отдел геологический. 19662.
- Тарасов А. В. (1968) Структурный контроль медно-никелевого оруденения на месторождении Норильск—I. Геология и геофизика. (5), 39—50.
- Туровцев Д. М. (2002) Контактный метаморфизм Норильских интрузий: Научный Мир.
- Юдина В. В. (1973) Магнезиальные и известковые скарны и скарноиды Талнахского рудного узла. Вопросы минералогии, геохимии и генезиса никелевых и платиновых месторождений. Тр. ЦНИГРИ. **108** 58—85.
- Arndt N. T., Czamanske G. K., Walker R. J., Chauvel C., Fedorenko V. A. (2003) Geochemistry and origin of the intrusive hosts of the Noril'sk—Talnakh Cu—Ni—PGE sulfide deposits. *Economic Geology*. **98** (3), 495—515.
- Brugmann G. E., Naldrett A. J., Asif M., Lightfoot P. C., Gorbachev N. S., Fedorenko V. A. (1993) Siderophile and chalcophile metals as tracers of the evolution of the Siberian Trap in the Noril'sk region, Russia. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 57 2001—2018.
- Czamanske G. K. (2002) Petrographic and Geochemical Characterization of Ore-Bearing Intrusions of the Noril'sk type, Siberia; With Discussion of Their Origin, Including Additional Datasets and Core Logs. US Geological Survey.

- Czamanske G. K., Wooden J. L., Walker R. J., Fedorenko V. A., Simonov O. N., Budahn J. R., Siems D. F. (2000) Geochemical, Isotopic, and SHRIMP Age Data for Precambrian Basement Rocks, Permian Volcanic Rocks, and Sedimentary Host Rocks to the Ore-bearing Intrusions, Noril'sk-Talnakh District, Siberian Russia. *Int. Geol. Rev.* **42** (10), 895–927.
- Fleet M. E., Crocket J. H., Stone W. E. (1996) Partitioning of platinum-group elements (Os, Ir, Ru, Pt, Pd) and gold between sulfide liquid and basalt melt. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60** (13), 2397–2412.
- Geology and ore deposits of the Noril'sk region. Guidebook. (1994). VII Platinum International Symposium. Moscow–Noril'sk: Moskovsky Contact Press. 84.
- Hawkesworth C. J., Lightfoot P. C., Fedorenko V. A., Blake S., Naldrett A. J., Doherty W., Gorbachev N. S. (1995) Magma differentiation and mineralisation in the Siberian continental flood basalts. *Lithos.* **34** (1), 61–88.
- Hawkesworth C. J., Lightfoot P. C., Fedorenko V. A., Blake S., Naldrett A. J., Doherty W., Gorbachev N. S. (1995) Magma Differentiation and Mineralization in the Siberian Continental Flood Basalts. *Lithos.* **34** (1–3), 61–88.
- Kostitsyn Y. A. (2004) Terrestrial and Chondritic Sm–Nd and Lu–Hf Isotopic Systems: Are They Identical? *Petrology.* **12** (5), 397–411.
- Kostitsyn Y. A. (2007) Relationships between the Chemical and Isotopic (Sr, Nd, Hf, and Pb) Heterogeneity of the Mantle. *Geochem. Int.* **45** (12), 1173–1196.
- Kostitsyn Y. A., Krivolutskaya N. A., Somsikova A. V., Anosova M. O., Demidova S. I., Konyshov A. (2023) Geochemical Features of Potentially Ore-Bearing Mafic Intrusions at the Eastern Norilsk Region and Their Relationships with Lavas (NW Siberian Traps Province). *Minerals.* **13** (2), 213.
- Krivolutskaya N. A. (2011) Formation of PGM–Cu–Ni deposits in the process of evolution of flood–basalt magmatism in the Noril'sk region. *Geology of Ore Deposits.* **53** (4), 309.
- Krivolutskaya N. A., Gongalskiy B. I., Yushin A. A., Shlychkova T. B., Kononkova N. N., Petrus J. A., Tushentsova I. N. (2011) Mineralogical and geochemical characteristics of PGE–Cu–Ni ores of the Maslovsky deposit in the Noril'sk area, Russia. *The Canadian Mineralogist.* **49** (6), 1479–1504.
- Krivolutskaya N. A., Konyshov A. A., Kuzmin D. V., Nikogosian I. K., Krashenninikov S. P., Gongalskiy B. I., Demidova S. I., Mironov N. L., Svirskaya N. M., Fedulov V. S. (2022) Is the Permian–Triassic Mass Extinction Related to the Siberian Traps? *Geochem. Int.* **60** (13), 1323–1351.
- Krivolutskaya N. A., Rudakova A. V. (2009) Structure and geochemical characteristics of trap rocks from the Noril'sk Trough, Northwestern Siberian craton. *Geochem. Int.* **47** (7), 635–656.
- Krivolutskaya N. A., Sobolev A. V., Mikhailov V. N., Plechova A. A., Kostitsyn Y. A., Roschina I. A., Fekiacova Z. (2012) Parental melt of the Nadezhdinsky Formation: Geochemistry, petrology and connection with Cu–Ni deposits (Noril'sk area, Russia). *Chemical Geology.* 302–303, 87–105.
- Krivolutskaya N. A., Sobolev A. V., Snisar S. G. e., Gongalskiy B. I., Kuzmin D. V., Hauff F., Tushentsova I. N., Svirskaya N. M., Kononkova N. N., Schlychkova T. B. (2012) Mineralogy, geochemistry and stratigraphy of the Maslovsky Pt–Cu–Ni sulfide deposit, Noril'sk region, Russia: implications for relationship of ore-bearing intrusions and lavas. *Mineralium Deposita.* **47** 69–88.
- Lightfoot P. C., Hawkesworth C. J., Hergt J., Naldrett A. J., Gorbachev N. S., Fedorenko V. A., Doherty W. (1993) Remobilization of the Continental Lithosphere by a Mantle Plume—Major–Element, Trace–Element, and Sr–Isotope, Nd–Isotope, and Pb–Isotope Evidence from Picritic and Tholeiitic Lavas of the Norilsk District, Siberian Trap, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **114** (2), 171–188.
- Lightfoot P. C., Naldrett A. J., Gorbachev N. S., Doherty W., Fedorenko V. A. (1990) Geochemistry of the Siberian Trap of the Noril'sk area, USSR, with implications for the relative contributions of crust and mantle to flood basalt magmatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **104** (6), 631–644.
- Likhachev A. P. (1994) Ore-bearing intrusions of the Noril'sk region. Proc. Sudbury–Noril'sk Symp, Ontario. 185–202.
- Malitch K. N., Belousova E. A., Griffin W. L., Badanina I. Y. (2013) Hafnium–neodymium constraints on source heterogeneity of the economic ultramafic–mafic Noril'sk–1 intrusion (Russia). *Lithos.* **164** 36–46.
- Malitch K. N., Belousova E. A., Griffin W. L., Badanina I. Y., Pearson N. J., Presnyakov S. L., Tuganova E. V. (2010) Magmatic evolution of the ultramafic–mafic Kharaelakh intrusion (Siberian Craton, Russia): insights from trace–element, U–Pb and Hf–isotope data on zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.* **159** 753–768.
- Naldrett A. J. (2004) Magmatic sulfide deposits: Geology, geochemistry and exploration: Springer Science & Business Media. 727.
- Petrov O. V., Malitch K. N., Pushkarev Y. D., Bogomolov E. S. (2007) Isotope–geochemical criterion in search for the Noril'sk–type massive PGE–Cu–Ni sulphide ores: constraints from Pb, Nd and Sr isotope data. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71** (15S), A782.
- Petrov O. V. e. (2019) Isotope geology of the Norilsk deposits: Springer.
- Ryabov V. V., Shevko A. Y., Gora M. P. (2014) Trap magmatism and ore formation in the Siberian Noril'sk region. Vol. 1: Springer.
- Sobolev A. V., Krivolutskaya N. A., Kuzmin D. V. (2009) Petrology of the parental melts and mantle sources of Siberian trap magmatism. *Petrology.* **17** (3), 253.
- Villa I. M., De Bièvre P., Holden N., Renne P. (2015) IUPAC–IUGS recommendation on the half life of <sup>87</sup>Rb. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **164**, 382–385.
- Wooden J. L., Czamanske G. K., Fedorenko V. A., Arndt N. T., Chauvel C., Bouse R. M., King B. S. W., Knight R. J., Siems D. F. (1993) Isotopic and Trace–Element Constraints on Mantle and Crustal Contributions to Siberian Continental Flood Basalts, Norilsk Area, Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57** (15), 3677–3704.

## GEOCHEMICAL MARKERS OF THE NORILSK ORE-BEARING INTRUSIONS: CASE STUDY OF THE MASLOVSKY DEPOSIT

Yu. A. Kostitsyn<sup>a, \*</sup>, N. A. Krivolutskaya<sup>a</sup>, A. V. Somsikova<sup>a</sup>, M.O. Anosova<sup>a</sup>, I. V. Kubrakova<sup>a</sup>,  
N. D. Tolstykh<sup>b</sup>, B. I. Gongalsky<sup>c</sup>, I. A. Kuzmin<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Kosygin st., 19, Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup>*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Sciences,  
Pr. Ak. Koptuyuga, 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>c</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Staromonetny per., 35, Moscow, 119017 Russia*

\*e-mail: kostitsyn@geokhi.ru

The problem of identifying rare PGE-Cu-Ni ore-bearing intrusions among the huge array of ore-free mafic bodies in the northwest of the Siberian Platform has been faced by researchers for several decades. For its solution, a complex of geological and geophysical methods is usually used. Geochemical studies based on modern analytical data, such as elemental and isotopic data, are much less frequently used for this purpose. We used such an approach in the study of some Norilsk complex bodies containing sulfide mineralization. The example of the Maslovskoy deposit located in the Norilsk basin demonstrates the characteristic features of ore-bearing rocks that can be used in the search for new promising targets. For the rocks of the Maslovskoy deposit, represented by two sections from cores OM-4 and OM-24, geochemical parameters were obtained that fit into the ranges of  $\epsilon_{Nd} = 1.0 \pm 1.0$  and  $(La/Lu)_n = 2.3 \pm 0.8$ , which distinguish the magmatic bodies of the Norilsk ore region with unique sulfide ores from the barren ones. The  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratios in the representative gabbroic rock's samples of the vertical cross-sections of the Maslovskoy deposit vary from 0.7056 to 0.7069. As PGE accumulate in the rocks, the Pd/Pt ratio increases from  $\sim 1$  at clarke-level contents to  $\sim 3$  in rich ores. No evidence of assimilation by melts of silicate rocks in situ was found.

**Keywords:** Norilsk district, Maslovsky deposit, Sr-Nd isotopes, sulfides, PGE



УДК 552.321/550.42

## ИСТОЧНИКИ РАСПЛАВОВ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГРАНИТОИДОВ ХОХОЛЬСКО-РЕПЬЕВСКОГО БАТОЛИТА ВОЛГО-ДОНСКОГО ОРОГЕНА ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОГО КРАТОНА

© 2024 г. М. Е. Петракова<sup>a,\*</sup>, А. Б. Кузнецов<sup>a,b</sup>, Ш. К. Балтыбаев<sup>a,b</sup>, В. М. Саватенков<sup>a,b</sup>,  
Р. А. Терентьев<sup>c</sup>, К. А. Савко<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова д. 2., Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>b</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7–9, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>c</sup>НИИ Геологии Воронежского государственного университета,  
Университетская пл., 1, г. Воронеж, 394006 Россия

\*e-mail: maribya@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2023 г.

После доработки 23.01.2024 г.

Принята к публикации 24.01.2024 г.

В статье обсуждаются возможные источники расплавов и условия образования гранитоидов Хохольско-Репьевского батолита, которые слагают Донской террейн Волго-Донского орогена Восточно-Европейского кратона. В батолите выделены три типа гранитоидов — павловские (кварцевые монцодиорит–граниты, преимущественно беспироксеновые), потуданские (кварцевые монцогаббро–гранодиориты, содержащие пироксен) и гибридные (кварцевые монцодиориты, монцониты, кварцевые монцониты). Эти три группы пород пространственно совмещены, имеют близкий возраст 2050–2080 млн лет, сходные геохимические характеристики (высокие содержания Ва, Sr, сильно фракционированные спектры РЗЭ,  $Gd_N/Yb_N = 2–11$ ), однако, различаются по петрографическим и изотопно-геохимическим параметрам. Получены первичные изотопные характеристики источников для пород павловского типа —  $\epsilon_{Nd}(t) = +0.2...-3.7$ ,  $Sr_i = 0.70335$ , для потуданского —  $\epsilon_{Nd}(t) = -1.7...-3.8$ ,  $Sr_i = 0.70381–0.70910$ , для гибридного —  $\epsilon_{Nd}(t) = -8.8$ ,  $Sr_i = 0.70596$ . Помимо гранитоидов в батолите обнаружены два типа даек лейкогранитов. Первый тип характеризуется  $\epsilon_{Nd}(t) = -3.8$  и фракционированными спектрами тяжелых РЗЭ ( $Gd_N/Yb_N = 2.1–3.8$ ). Такие дайки могли сформироваться в результате глубокой дифференциации магмы павловского типа. Второй тип даек с  $\epsilon_{Nd}(t) = -7.8$  и менее фракционированными спектрами тяжелых РЗЭ ( $Gd_N/Yb_N = 1.1–1.6$ ) возник, предположительно, в результате плавления корового источника на небольших глубинах. Rb-Sr изотопно-геохимические характеристики пород павловского и потуданского типов свидетельствуют об образовании их из разных источников. В формировании гранитоидов Хохольско-Репьевского батолита принимали участие расплавы, образованные при частичном плавлении трех источников: 1) нижняя (или погребенная океаническая) кора, преимущественно мафитового состава, и/или обогащенная мантия, метасоматизированная в протерозое, метки которых отражаются в составе павловских гранитоидов; 2) обогащенный мантийный источник, вероятно представленный субконтинентальной литосферной мантией (SCLM), возможно, метасоматизированной в предшествующий этап геологического развития региона, характерный для монцонитоидов потуданского типа; 3) архейская кора, состоящая преимущественно из ТТГ-гнейсов и метаосадков, подвергшаяся плавлению и участвовавшая в образовании части лейкогранитных даек и пород гибридного типа. Результаты термодинамического моделирования подтверждают, что смешение двух контрастных по составу расплавов — базитового (потуданского типа) и средне-кислого (павловского типа) может привести к образованию только части составов гибридных пород. На образование остальных повлияла контаминация базитового расплава анатектическими выплавками из архейской коры Курского блока.

**Ключевые слова:** гранитоиды, габброиды, гибридизация магм, SCLM, термодинамическое моделирование, Донской террейн, палеопротерозой

DOI: 10.31857/S0016752524050024, EDN: JBSXQS

### ВВЕДЕНИЕ

Геодинамические процессы при аккреции кратонов приводили к утолщению коры в результате континентальной коллизии, образованию ювенильной коры за счет поступления новых порций мантийных магм, утонению литосферы

и астеносферному апвеллингу (Sylvester, 1989; Black, Liegéois, 1993; Bonin et al., 1998; Zhao et al., 2002; Condie, 2013). В процессе перехода от этапа сжатия (син-позднеколлизийного) к этапу растяжения (постколлизийного) происходило смешение расплавов из нескольких магматических источников

и их контаминация за счет плавления древних метаморфических и осадочных пород. В процессах субдукции и коллизии на периферии кратонов формировались орогенные пояса, включающие гранитоиды различного минералогического и геохимического состава в зависимости от пропорции расплавленного вещества из разных источников (Brown et al., 1984; Sylvester, 1989; Frost et al., 2001).

Образование Волго-Донского орогена (ВДО) произошло в результате аккреции палеопротерозойских энсиматических и энсиалических дуг (Воронцовского, Лосевского и Донского террейнов) к Курскому континентальному блоку Сарматии при надвигании Волго-Уральского протоконтинента 2.1–2.07 млрд лет назад (Щипанский и др., 2007; Бибикина и др., 2009; Terentiev, 2014; Shchipansky, Kheraskova, 2023) (рис. 1). В свою очередь, коллизия Сарматии и Волго-Уралии была одним из звеньев глобального события палеопротерозоя — объединения древнейших континентальных архейских блоков коры в суперконтинент Нуна-Коламбия (Meert, 2012; Chaves, 2021).

Одним из крупнейших батолитов западной части ВДО является Хохольско-Репьевский, основной объем которого слагают гранитоиды павловского комплекса. Недавние петрографо-минералогические, геохимические исследования, а также U-Pb (SIMS) датирование циркона пород батолита (Петракова, Терентьев, 2018; Terentiev et al., 2020; Петракова и др., 2022a) показали наличие трех групп пород — близких по возрасту, но имеющих разные петрохимические характеристики.

(1) Гранитоиды павловского типа ( $2076 \pm 10$  млн лет) имеют широкий диапазон составов (от кварцевых монцодиоритов, гранодиоритов до кварцевых монцитонитов и гранитов). Циркон в них имеет тонкую осцилляторную зональность, в некоторых зернах наблюдаются унаследованные ядра (Terentiev et al., 2020). Породы являются преимущественно магнезиальными и относятся к нормально-умеренно щелочной серии, имеют высокие концентрации литофильных элементов (особенно Ba и Sr), сильно фракционированные спектры тяжелых РЗЭ и широкий диапазон значений  $\epsilon_{Nd}(t) = +0.2 \dots -3.7$ . Предполагается, что их образование происходило при плавлении обогащенного базитового гранатсодержащего источника, контаминированного веществом палеопротерозойской и древней архейской коры, о чем свидетельствуют унаследованные ядра цирконов (Terentiev et al., 2020).

(2) Кварцевые монцогаббро-гранодиориты потуданского типа ( $2056 \pm 7$  млн лет) являются железистыми и демонстрируют высокие содержания щелочей, особенно калия в основных разновидностях, относятся к умереннощелочной серии, что отличает их от гранитоидов павловского типа. Они имеют сильно фракционированные спектры тяжелых РЗЭ, высокие концентрации литофильных элементов

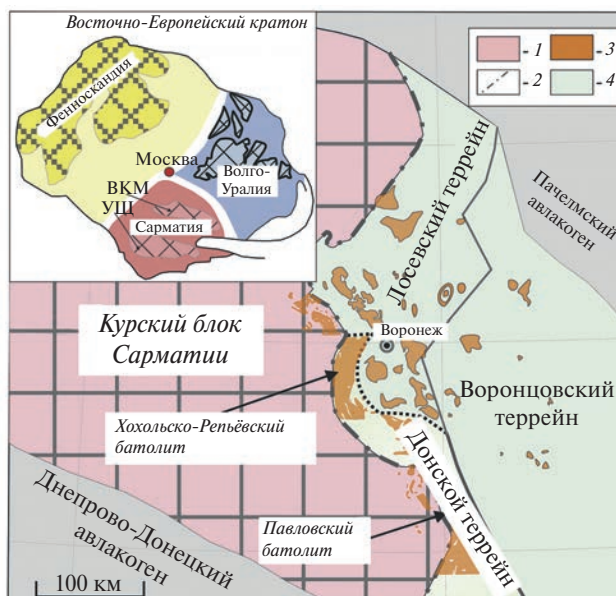


Рис. 1. Схематическая карта докембрийского фундамента Курского блока Сарматии и Волго-Донского орогена; условные обозначения: 1 — архейский фундамент, 2 — граница протерозойского Волго-Донского орогена, 3 — гранитоидные комплексы, 4 — метаморфизованные толщи; модифицировано по (Terentiev, 2014; Савко и др., 2017; Terentiev et al., 2020). На врезке — строение Восточно-Европейского кратона с указанием выступов кристаллического фундамента архейского блока Сарматии (ВКМ — Воронежский кристаллический массив, УЩ — Украинский шит) (Gorbatschev, Bogdanova, 1993; Бибикина и др., 2015; Федотова и др., 2019).

с сильным обогащением Ba, Sr. Циркон отличается грубой зональностью или полосчатостью (Петракова и др., 2022a), характерной для цирконов, кристаллизующихся из магматических габброидных расплавов (Corfu et al., 2003).

(3) Гибридные породы ( $2068 \pm 6$  млн лет) встречаются спорадически, сильно варьируют по составу от монцодиорита до монцогранита и гранита, относятся и к железистым, и к магнезиальным, по содержанию редких и рассеянных элементов занимают промежуточное положение между первой и второй группами. Циркон в них отличается присутствием грубозональных ядер, которые обрастают каймами с тонкой зональностью (Terentiev et al., 2020; Петракова и др., 2022a). Породы имеют признаки смешения магм основного и кислого составов, такие как прямая и обратная зональность плагиоклаза, ойкокристаллы кварца и/или калиевого полевого шпата, шпировые скопления темноцветных минералов (Петракова, Терентьев, 2018). В одном образце кварцевого монцитонита обнаружено низкое значение  $\epsilon_{Nd}(t) = -8.7$  (Terentiev et al., 2020).

Все три группы пород пространственно сближены, имеют близкий возраст, сходные оценки условий кристаллизации: давление 2.7–3.2 кбар, температуры ликвидуса 1100–980 °C и субликвидуса

800–700 °С (Петракова, Терентьев, 2018). Для них предполагается участие обогащенного гетерогенного источника с высокими содержаниями щелочей, крупноионных литофильных элементов и легких РЗЭ. Вклад мантийной компоненты подтверждается присутствием пород с низким  $\text{SiO}_2$ , повышенными содержаниями  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$ , высокими отношениями  $\text{Sr/Y}$ ,  $(\text{La/Yb})_N$ ,  $(\text{Dy/Yb})_N$ , указывающими на глубинное происхождение магм и высокими температурами кристаллизации (Петракова и др., 2022 а).

Кроме того, в пределах Хохольско-Репьевского батолита встречаются серые, розово-серые аплитовидные дайки лейкогранитов. Их происхождение, а также связь с породами батолита остается неясной.

Имеющиеся геохимические и Sm-Nd изотопные данные пока не дают однозначной интерпретации природы источников для гранитоидов Хохольско-Репьевского батолита. Поэтому мы провели изучение Rb-Sr изотопной систематики и использовали методы термодинамического моделирования магматического минералообразования с контролем величин изотопных отношений в магме: (а) при кристаллизации минералов в моделях смешения разных расплавов и (б) при контаминации/ассимиляции породами рамы. Основной целью данного исследования было подтверждение (или опровержение) моделей смешения и гибризма магм при образовании Хохольско-Репьевского батолита, установление возможных источников, а также определение природы лейкогранитов дайкового комплекса. Детальное изучение гранитоидов и лейкогранитов позволит расширить представление об особенностях эволюции палеопротерозойского корообразования, а также роли мантийных процессов в формировании геологических комплексов в этом регионе.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ВОЛГО-ДОНСКОГО ОРОГЕНА

Волго-Донской ороген (ВДО) связан с субдукционно-коллизийными процессами в период 2.2–2.1 млрд лет назад. Предполагается, что в гипотетическом палеопротерозойском океане существовали энсиматические и энсиалические дуги, аккреционно-коллизийное слияние которых при закрытии океана привело к образованию одноименного орогена (Шипанский и др., 2007; Бибикова и др., 2009; Bogdanova et al., 2005; Samsonov et al., 2016; Terentiev, Santosh, 2020). Произошедшее в результате закрытия океана объединение архейских блоков Сарматии и Волго-Уралии привело к складкообразованию и метаморфизму палеопротерозойских пород Курского блока, Лосевского, Донского и Воронцовского террейнов.

По данным бурения и геофизических исследований (Минц и др., 2017) в составе ВДО

выделяются Донской, Лосевский и Воронцовский террейны, разделенные крупными региональными разломами. Волго-Донской ороген прослежен на расстоянии более чем 700 км от Рязани до Волгограда. Все структуры ВДО перекрываются чехлом несогласно залегающих фанерозойских осадочных пород мощностью от 0.5 до 500 м. С запада ВДО граничит с архейским Курским блоком, а с юга — с погребенными структурами архейского Приазовского блока. На востоке ВДО граничит с палеопротерозойскими Терсинским поясом метаморфизованных вулканитов и южноволжским супракрустальным комплексом Волго-Уралии (Бибикова и др., 2009; Bogdanova et al., 2005). Северная граница ВДО достоверно не установлена, возможно, срезается мезопротерозойскими структурами Среднерусского пояса. На севере структуры ВДО перекрываются мезо-неопротерозойскими отложениями Пачелмского авлакогена, а на юге — отложениями Днепровско-Донецкого авлакогена и Прикаспийской впадины (рис. 1).

Донской террейн стал выделяться недавно (Savko et al., 2014; Терентьев, 2018; Terentiev et al., 2020). Вулканогенно-осадочные породы донской серии представлены мелкозернистыми биотитовыми гнейсами и амфиболитами, мраморами и кальцифирами. Метаморфизованные вулканиты (базальты, андезиты) относятся к известково-щелочной высококальциевой серии и разделяются на железистую и высоко-магнезиальную ветви. Вулканиты донской серии близки к известково-щелочным породам лосевской серии, однако отличаются более высоким содержанием калия и тория (Терентьев, 2018). Накопление протоосадков донской серии происходило в морском бассейне, что подтверждается прослоями мраморов и известково-силикатных пород (протолиты — известняки и мергели). Породы донской серии повсеместно прорваны крупнейшими батолитами палеопротерозойских гранитоидов с возрастом 2076–2056 млн лет (Savko и др., 2014; Терентьев, 2016; Terentiev et al., 2020; Петракова и др., 2022а). Данные о возрасте осадочных пород донской серии отсутствуют, однако схожесть ее строения с силикатно-метакarbonатными породами палеопротерозойской центральноприазовской серии Приазовского блока и тот факт, что эта серия прорывается гранитоидами с возрастом  $2052 \pm 5$  млн лет назад (Кузнецов и др., 2019) может допустить их удаленную корреляцию. В этом случае, палеопротерозойский Sr-хемостратиграфический возраст метакarbonатных пород (древнее 2230 млн лет) и Nd-модельный возраст (2310–2340 млн лет назад) темрюкской свиты, может быть использован как приблизительная оценка времени накопления протоосадков донской серии.

Лосевский террейн сложен бимодальными метавулканогенными породами с толеитами, комагматическими габброидами рождественского комплекса



и базальт-андезит-дацитовыми сериями с различными долями осадочного и вулканогенно-осадочного материала (~2.14 млрд лет, Terentiev et al., 2014, 2017). Метаморфизованные толщи лосевской серии прорываются интрузиями тоналит-трондьемит-гранодиоритового и трондьемит-гранодиорит-гранитного составов.

Воронцовский террейн сложен осадками турбидитового типа, представленными флишоидными песчано-сланцевыми отложениями (Савко и др., 2011; Terentiev, Santosh, 2016), которые в свою очередь прорываются многочисленными телами ультраосновного-основного состава и малыми интрузиями гранитов S- и A-типа (Savko et al., 2014). Все

интрузивные породы Воронцовского и Лосевского террейнов характеризуются положительными величинами  $\epsilon_{Nd(t)}$ .

Возраст НТ/LP (высоких температур и низких давлений) метаморфизма Курского блока и Воронцовского террейна оценен классическим методом TIMS по монациту и составляет  $2067 \pm 9$  млн лет (Savko et al., 2018), что соответствует наиболее вероятному интервалу (2050–2080 млн лет) внедрения большого объема базитовых и гранитоидных интрузий. Оценки температур и давлений получены в интервалах 430–750 °C и 3–5 кбар соответственно (Savko et al., 2015). Для пород Донского и Лосевского террейнов однозначных данных о *P–T*-условиях

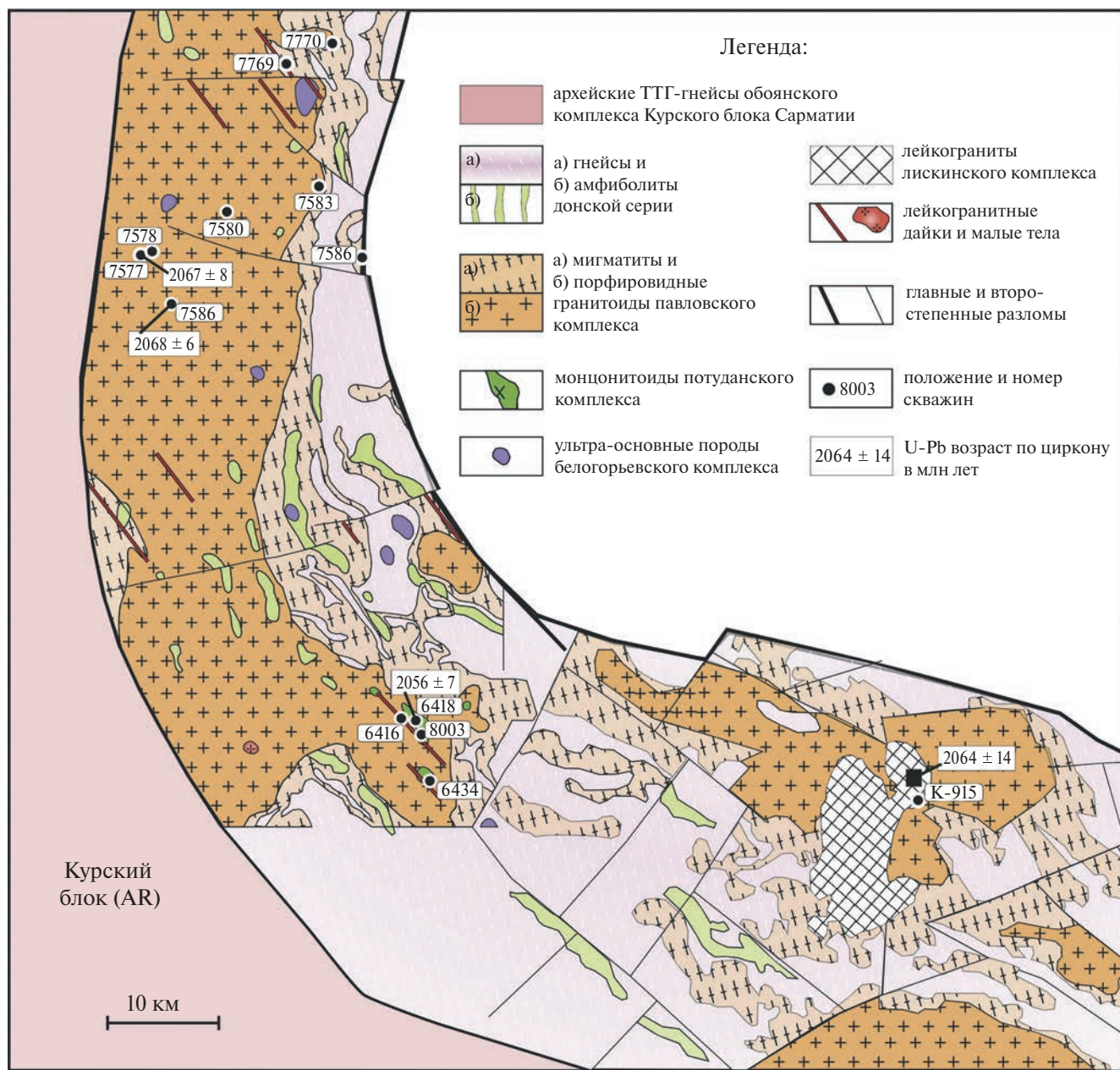


Рис. 2. Геологическая карта-схема Хохольско-Репьевского батолита и центральной части Донского террейна.

метаморфизма нет, так как отсутствуют подходящие для точных расчетов минералы. Пока можно только констатировать, что гнейсы и амфиболиты Донского террейна метаморфизованы в условиях амфиболитовой, а Лосевского террейна, главным образом, в условиях эпидот-амфиболитовой фации (Savko et al., 2015; Терентьев, 2018).

Хохольско-Репьевский батолит вместе с Павловским занимают площадь около 4000 км<sup>2</sup> (рис. 1). К павловскому комплексу также относят серию разобнесенных массивов в центральной части Донского террейна и Курском блоке (рис. 1). Породы комплекса дифференцированы от кварцевых монцодиоритов до лейкогранитов.

По структурной позиции и составу в Хохольско-Репьевском батолите выделяют (Петракова, Терентьев, 2018): (1) потуданский тип — преимущественно кварцевые монцогаббро—монцодиориты, гранодиориты, содержащие клинопироксен; (2) павловский тип — порфиоровидные кварцевые (монцогаббро)—монцодиориты, кварцевые монцониты, гранодиориты, граниты, преимущественно беспироксеновые; (3) гибридный тип — породы имеют признаки смешения магм и отличаются директивной текстурой.

В центральной части Донского террейна находится комплекс лискинских А-гранитов, который принадлежит к более позднему этапу палеопротерозойской магматической активности (2064 ± 14 млн лет) в регионе (Терентьев, 2016). Массивные лейкограниты Лискинского плутона прорывают гранитоиды павловского типа и имеют с ними секущее взаимоотношение.

К завершающей фазе магматической активности в пределах Хохольско-Репьевского батолита относятся дайки мелкозернистых розовых лейкогранитов мощностью от нескольких сантиметров до первых метров, имеющих секущие взаимоотношения со всеми остальными геологическими телами.

#### МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД ХОХОЛЬСКО-РЕПЬЕВСКОГО БАТОЛИТА

Потуданский тип пород представлен образцами из скважин плутона Потудань (скв. №№ 8003, 6418) (рис. 2, За) и массивов, находящихся к северу от плутона (скв. №№ 7577, 7578, 7569, 7580, 7583, 7586). Макроскопически эти породы представляют собой темно-серые, серые до розовато-серых массивные, мелко- и среднезернистые разновидности. Для них характерно наличие хорошо сохранившегося клинопироксена или его реликтов, замещенных амфиболом и/или биотитом (чаще наблюдается срастания амфибола и биотита). По модальному составу и среднему содержанию анортита в плагиоклазе из представительных образцов породы этой

группы классифицируются как кварцевые монцогаббро, кварцевые монцогаббродиориты, кварцевые монцодиориты и гранодиориты. Главные минералы представлены плагиоклазом — от An<sub>50</sub> до An<sub>30</sub> (32–54 %; здесь и далее — объемные %), калиевым полевым шпатом, преимущественно микроклином (6–22 %), биотитом (9–22 %), магнезиальной роговой обманкой (0.5–12 %), кварцем (5–12 %), клинопироксеном (диопсид) 5–10 %. Акцессорные минералы представлены магнетитом (до 6 %), ильменитом, апатитом, титанитом, титаномагнетитом, цирконом, в редких случаях, пирротинном, пиритом, халькопиритом.

Гранитоиды павловского типа подразделены на две фазы по (Египко, 1971; Терентьев, Савко, 2017). Породы первой фазы павловского типа наблюдаются в составе крупных неоднородных массивов и формируют основной объем батолитов. Представлены розовыми до серых мелко- или среднезернистыми, и розовыми до красных порфиоровидными, часто крупнозернистыми гранитоидами. Гранитоиды второй фазы прорывают гранитоиды первой фазы и супракристалльные породы, образуют малые тела и жилы лейкогранитов, аплитов и пегматитов. По модальному составу породы павловского типа относятся к кварцевым монцодиоритам, кварцевым монцонитам, монцогранитам и гранодиоритам, реже к монцодиоритам, монцонитам, кварцевым сиенитам и сиеногранитам. Главные минералы представлены плагиоклазом от An<sub>35</sub> до An<sub>25</sub> (41–50 %), калиевым полевым шпатом (22–35 %), амфиболом (магнезиальная роговая обманка и эденит) (3–10 %), кварцем (18–26 %), биотитом (3–10 %). Акцессорные минералы (3–5 %): магнетит, титанит, апатит, циркон, ильменит, эпидот (рис. 3б).

Гибридный тип пород сложен теми же породообразующими минералами, что и гранитоиды первых двух типов и объединяет в себе особенности как габбро-диоритов потуданского типа, так и гранитоидов павловского (рис. 3в, г). Минералогические и петрографические признаки гибридных пород выражаются в появлении ориентированных темноцветных минералов и порфиоровидных вкрапленников в мелкозернистых и часто разнозернистых структурах основной массы.

Дайки представлены в основном мелкозернистыми, среднезернистыми массивными лейкогранитами, иногда аплитовидными. Состоят преимущественно из кварца (25–45 %), плагиоклаза (30–40 %), калиевого полевого шпата (32–52 %), биотита (2–5 %), мусковита (+хлорит) (0.2–1.3 %), часто развиты мирмекиты (рис. 3д, е).

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Анализы химического состава проб** силикатных горных пород (приложение 1) выполнены на рентгенофлуоресцентном (XRF)



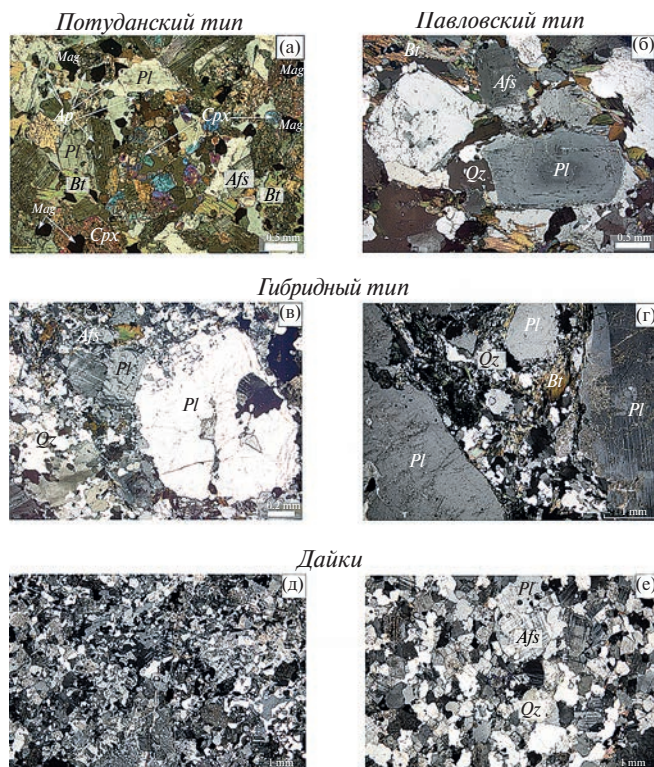


Рис. 3. Микрофотографии прозрачно-полированных шлифов гранитоидов Хохольско-Репьевского батолита: (а) — потуданский тип; (б) — павловский тип; (в) и (г) — гибридный тип; (д) и (е) — дайки. *Pl* — плагиооклаз, *Qz* — кварц, *Afs* — щелочной полевой шпат, *Sprx* — клинопироксен, *Bt* — биотит, *Mag* — магнетит, аббревиатуры минералов приведены по (Whitney, Evans, 2010).

спектрометре “S8 Tiger” (Bruker AXS GmbH, Германия) на базе ЦКПНО ВГУ (аналитик Е.Х. Кориш). Подготовка препаратов для анализа породообразующих элементов выполнена путем плавления 0.5 г порошка пробы, 2 г тетрабората лития и 2 г метабората лития в муфельной печи с последующим отливом стеклообразного диска. При калибровке спектрометра и для контроля качества измерений были использованы государственные стандартные образцы химического состава горных пород — ГСО № 8871–2007, ГСО № 3333–85, ГСО № 3191–85. Точность анализа составляла 1–2 % отн. % для элементов с концентрациями выше 1–5 мас. % и до 5 отн. % для элементов с концентрацией ниже 0.5 мас. %.

**Концентрации редких и редкоземельных элементов** (приложение 1) определялись методом индукционно-связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием анализа (ICP-MS) в лаборатории ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург, аналитики В.А. Шишлов и В.Л. Кудряшов). Разложение образцов осуществлялось по методике кислотного вскрытия как в открытой, так и в закрытой системах. В качестве стандартного образца использовался внутрилабораторный аттестованный образец

горной породы, разложенный по той же методике, что и реальные образцы. Пределы обнаружения элементов составили от 0.005–0.01 г/т для тяжелых и средних по массе элементов (U, Th, REE и др.) до 0.01–3 г/т для легких элементов (Ba, Rb и др.).

**Sm-Nd изотопный анализ** был выполнен с использованием термоионизационного многоколлекторного масс-спектрометра “TRITON TI” в статическом режиме в лаборатории ВСЕГЕИ. Сначала предварительно истертые в пудру навески проб массой 100–150 мг смешивались с  $^{149}\text{Sm}$ - $^{150}\text{Nd}$  индикатором. Затем образцы разлагались в смеси  $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$  при температуре 110 °С. Разделение Sm и Nd для изотопного анализа выполнялось в два этапа. Первой стадией являлась катионообменная хроматография со смолой AG1-X8 для отделения редкоземельных элементов от общей массы вещества пород и минералов. Второй этап предусматривает экстракционную хроматографию с использованием катионообменного растворителя HDEHP на тефлоновом слое. Коррекция изотопного фракционирования Nd выполнялась путем нормирования измеренных значений к отношению  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ . Поправка на приборную систематическую ошибку проводилась по отношению  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511860$  в Nd стандарте La Jolla. Уровень холостого опыта за время исследований обычно составляет 0.03–0.2 нг для Sm, 0.1–0.5 нг для Nd. Точность определения концентраций Sm и Nd составляет  $\pm 0.5\%$ , изотопных отношений  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} \pm 0.5\%$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \pm 0.005\%$  (2 сигмы).

Для расчета параметра  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  использовались изотопные отношения для однородного хондритового резервуара:  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512638$ ,  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1967$  по (Jacobsen, Wasserburg, 1984). Значения модельного возраста ( $t_{\text{DM}}$ ) рассчитывались с использованием следующих соотношений для обедненной мантии:  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.513151$ ,  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.2136$  (Goldstein, Jacobsen, 1988).

**Rb-Sr изотопный анализ** проведен для шести образцов (ИГГД РАН, Санкт-Петербург). Три образца представляют гранитоиды павловского типа, один — потуданского, один — гибридного, и один образец был отобран из дайки лейкогранитов. Образцы, истертые в пудру, разлагались в смеси концентрированных кислот  $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{HClO}_4$  в пропорции 5:1:1 в закрытой фторопластовой посуде Savillex® при 120 °С в течение 24 часов. Перед разложением к пробам добавлялись смешанные трассеры  $^{85}\text{Rb}$ - $^{84}\text{Sr}$  (Горохов и др., 2007, 2019). Затем после выпаривания пробы подвергались воздействию концентрированной смеси  $\text{HCl} : \text{HNO}_3$  в течение 24 часов с целью удаления фторидов. После этого пробы выпаривались и переводились в солянокислую форму. Выделение Rb, Sr и суммы РЗЭ проводилось на ионообменной смоле BioRad®. Последующее выделение Rb и Sr из суммы РЗЭ проводилось на



ионообменной смоле Ln-Resin (Eichrom®) согласно методике, описанной в работе (Горохов и др., 2007, 2019). Величина холостого опыта составляла: 0.05 нг для Rb, 0.2 нг для Sr, 0.05 нг для PЗЭ.

Определение изотопного состава Sr проводилось на многоколлекторном твердофазном масс-спектрометре Triton TI. Определение концентраций Rb, Sr, а также отношений  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  и  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  проводились методом изотопного разбавления. Воспроизводимость определения концентраций Rb, Sr, вычисленная на основании многократных анализов стандарта BCR-1, соответствует  $\pm 0.5\%$ . Результаты анализа стандартного образца BCR-1 (6 измерений):  $[\text{Sr}] = 336.7$  мкг/г,  $[\text{Rb}] = 47.46$  мкг/г,  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 0.4062$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.705036 \pm 0.000022$ . Воспроизводимость изотопных анализов контролировалась определением состава стандарта SRM-987 для Sr. За период измерений Sr, полученное значение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в стандарте SRM-987 соответствовало  $0.710274 \pm 0.000006$  ( $2\sigma$ ,  $n = 11$ ). Изотопный состав Sr нормализован по величине  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.37521$ .

**Термодинамическое моделирование магматического минералообразования** применялось для оценки условий образования изученных пород на основе метода минимизации энергии Гиббса. Изучались процессы фракционной кристаллизации (FC — fractional crystallization) и ассимиляции вмещающих пород (AFC — assimilation fractional crystallization), а также возможного взаимодействия двух магм (RFC — recharge fractional crystallization). Численные расчеты проводились в программном модуле MCS (Bohrson et al., 2014), являющийся оболочкой для программ семейства MELTS (Ghiorso, Sack, 1995; Asimow, Ghiorso, 1998).

Пакет MELTS использует модель двенадцати-компонентного силикатного расплава в системе  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ . Эта модель учитывает состояние термодинамических свойств твердых растворов магматических породообразующих минералов: (Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ , Ca) — оливины, (Na, Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ , Ca) $^{\text{M2}}$ (Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ , Ti,  $\text{Fe}^{3+}$ , Al) $^{\text{M1}}$ ( $\text{Fe}^{3+}$ , Al, Si) $^{\text{TE1}}$ O<sub>6</sub> — пироксены, (Na, Ca, K) — полевые шпаты, (Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ )( $\text{Fe}^{3+}$ , Al, Cr) $_{2}$ O<sub>4</sub> — (Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ )<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> шпинели и ( $\text{Fe}^{2+}$ , Mg, Mn<sup>2+</sup>)TiO<sub>3</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — ромбоэдрические оксиды.

Для калибровки расчетов авторы пакета MELTS использовали более 2500 экспериментально определенных составов силикатных расплавов, сосуществующих в заданных параметрах температуры, давления и фугитивности кислорода с минеральной ассоциацией: апатит ± полевой шпат ± лейцит ± оливин ± пироксен ± кварц ± ромбоэдрические оксиды ± шпинель ± витлокит ± вода. Модель применима к натуральным магматическим системам (как водным, так и безводным), от калиевых анкаратритов до риолитов, в диапазоне температур (T) 900–1700 °C и давлений (p) до 4 ГПа.

Коэффициенты распределения были подобраны из базы данных EarthRef (<https://kdd.earthref.org/KdD/>) и приведены в приложении 2.

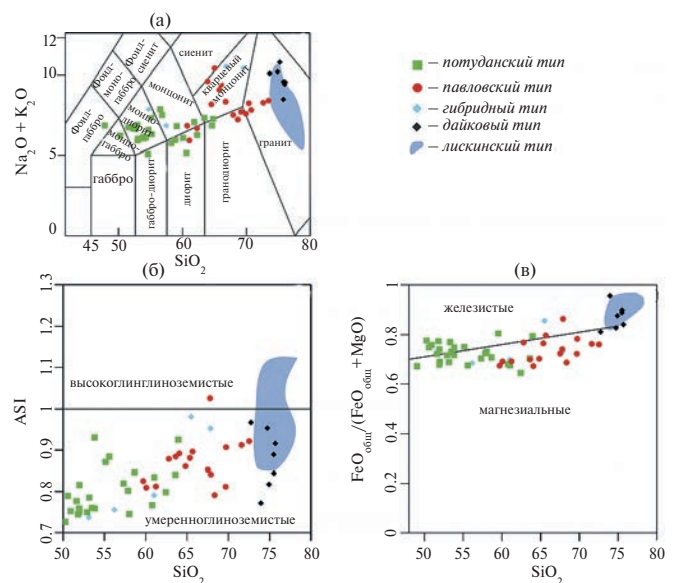
### ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД ХОХОЛЬСКО-РЕПЬЕВСКОГО БАТОЛИТА

#### Петро- и геохимия пород

Составы пород Хохольско-Репьевского батолита на TAS-диаграмме попадают в поля от монцогаббро до гранита (рис. 4). Представительные химические анализы пород приведены в приложении 1, а также для сравнения здесь показаны опубликованные петрохимические данные по гранитам лискинского комплекса, которые развиты в центральной части Донского террейна (Терентьев, 2016).

Стоит отметить, что наибольшим содержанием Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O отличаются основные породы потуданского типа и более кислые разновидности павловского, гибридного типов, относящиеся к кварцевым монцонитам и часть образцов дайкового и лискинского типов, попадающие в поле гранита (рис. 4а).

Большинство пород Хохольско-Репьевского батолита являются умеренно-глиноземистыми по индексу A/CNK ( $\text{Al}/\text{Ca}+\text{Na}+\text{K}$ ) < 1.1. Граниты



**Рис. 4.** Классификационные диаграммы для пород Хохольско-Репьевского батолита: (а) TAS-диаграмма (Middlemost, 1994), (б) SiO<sub>2</sub> — ASI (индекс насыщения глиноземом) и (в) SiO<sub>2</sub> — FeO<sub>общ</sub>/(FeO<sub>общ</sub>+MgO) по (Frost et al., 2001), поля составов гранитов лискинского типа даны по (Терентьев, 2016). На классификационные диаграммы вынесены составы главных элементов, пересчитанные на безводный остаток и приведенные к сумме 100 %.

лискинского типа относятся к умеренно- и высокоглиноземистым (рис. 4б). По индексу железистости (Frost et al., 2001) более основные разности потуданского типа, часть гранитов дайкового и граниты лискинского типа относятся к железистой серии, а гранитоиды павловского типа преимущественно к магнезиальной (рис. 4в).

Минералогические особенности монцонитоидов потуданского типа (обилие Fe-Ti оксидов, *Cpx*) соответствуют их химическому составу. Монцонитоиды характеризуются более высокими содержаниями  $TiO_2$  (0.5–2.3 здесь и далее вес. %),  $MgO$  (1.5–6.1 %),  $FeO_{общ}$  (6.1–13.9 %), и  $CaO$  (4–8.2 %), чем кварцевые моноциты, сиениты и граниты. В породах павловского типа концентрации  $TiO_2$  (0.3–1.4 %),  $MgO$  (0.5–3.5 %),  $FeO_{общ}$  (1.8–8.7 %) и  $CaO$  (2.2–5.9 %) чуть ниже, чем в потуданских, за счет сильной дифференциации составов. В лейкогранитах из даек содержания  $TiO_2$  (0.08–0.30 %),  $MgO$  (0.06–0.51 %),  $FeO_{общ}$  (1.4–2.4 %) и  $CaO$  (0.4–1.5 %) сопоставимы с таковыми в породах лискинского типа  $TiO_2$  (0.11–0.32 %),  $MgO$  (0.07–0.39 %),  $FeO_{общ}$  (1.3–2.8 %) и  $CaO$  (1.0–1.4 %). В гибридных породах также прослеживается разброс концентраций  $TiO_2$  (0.02–1.82 %),  $MgO$  (0.7–3.8 %),  $FeO_{общ}$  (2.3–10.7 %) и  $CaO$  (1.1–7.0 %).

Наблюдаются закономерные отрицательные корреляции для  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  и  $FeO_{общ}$  с  $SiO_2$ , обращает на себя внимание изменение содержания  $Na_2O$  и  $Al_2O_3$  в породах на уровне  $SiO_2 \sim 60\%$  (рис. 5).

Для пород павловского и потуданского типов характерно резко фракционированное распределение редкоземельных элементов (РЗЭ)  $(La/Yb)_N = 12.0–73.2$ ,  $(Gd/Yb)_N = 3.1–4.2$  (прил. 1) и слабая отрицательная европиевая аномалия  $(Eu/Eu^* = 0.67–0.76)$  (рис. 6). Спайдерграммы редких элементов, нормированных по примитивной мантии, характеризуются обогащением Rb, Ba, U, легкими РЗЭ и обеднены Nb, Zr, Ti и Th.

Хондрит-нормализованные спектры пород гибридного типа близки к таковым для более кислых разновидностей павловских гранитоидов  $(La/Yb)_N = 33–300$  и  $(Gd/Yb)_N = 4–11$ , европиевая аномалия отсутствует, в кислых дифференциатах положительная  $(Eu/Eu^* = 0.7–1.6)$  (прил. 1, рис. 6а). Спайдерграммы редких элементов, нормированных по примитивной мантии демонстрируют сильное обогащение Rb, Ba, Th, U и обеднение Nb, Zr и Ti (рис. 6б).

Для даек лейкогранитов характерно умеренное фракционирование РЗЭ с величинами отношений  $(La/Yb)_N = 6.5–15.2$ ,  $(Gd/Yb)_N = 1.1–1.6$ . Европиевая аномалия отрицательная  $Eu/Eu^* = 0.4–0.96$ . Этот тип пород сильно обогащен Rb, U, и имеет Nb-Zr-Ti-минимумы (рис. 6).

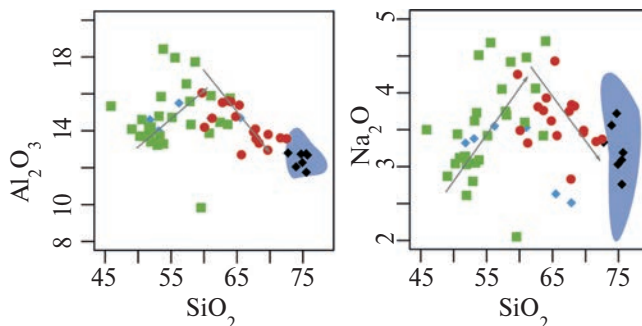


Рис. 5. Диаграммы  $Al_2O_3$  и  $Na_2O$  относительно  $SiO_2$ . Линиями показаны тренды изменения составов для пород разных типов. Условные обозначения как на рис. 4.

#### Характеристика Sm-Nd и Rb-Sr систем пород

**Монцонитоиды потуданского типа** непосредственно из плутона Потудань характеризуются величинами  $\epsilon_{Nd}(2.06)$  от  $-3.1$  до  $-3.7$  и модельным возрастом  $t_{Nd}(DM) = 2.7$  млрд лет. Для аналогичных пород из массива (скв. 7577), расположенного на севере Хохольско-Репьевского батолита (рис. 2) получены значения  $\epsilon_{Nd}(2.07) = -1.7$ , модельный возраст  $t_{Nd}(DM) = 2.6$  млрд лет. Первичные изотопные отношения  $^{87}Sr/^{86}Sr(i)$  для 3 образцов варьируют в диапазоне от 0.70381 до 0.70910 (табл. 1).

**Гранитоиды павловского типа** характеризуются  $\epsilon_{Nd}(2.08)$  от  $+0.2$  до  $-4.2$  и  $t_{Nd}(DM) = 2.4–2.7$  млрд лет (Terentiev et al., 2020). Проанализированный нами образец павловского гранодиорита (7578/155) характеризуется более высоким значением  $\epsilon_{Nd}(2.07) = -1.7$ , по сравнению с кварцевыми монцонаббро потуданского типа  $\epsilon_{Nd}(2.06) = -3.7$ . Первичные изотопные отношения  $^{87}Sr/^{86}Sr(i) = 0.70335$  (табл. 1), рассчитанные для этого образца близки к диапазону значений 0.70269–0.70309, приведенному для гранитоидов Павловского батолита в работе (Щипанский и др., 2007).

Для гибридного типа пород характерен низкорядиогенный изотопный состав Nd с  $\epsilon_{Nd}(2.07) = -8.7$ , и модельный возраст  $t_{Nd}(DM) = 2.8$  млрд лет, который свидетельствует о большем вкладе древней коры в источник. Первичные изотопные отношения  $^{87}Sr/^{86}Sr(i) = 0.70596$  (табл. 1).

**Лейкограниты из даек** характеризуются широкими вариациями величин изотопных отношений. Так, для обр. 188/д значения  $\epsilon_{Nd}(2.08) = -3.8$  и  $t_{Nd}(DM) = 2.7$  млрд лет близки к таковым в породах павловского типа, а для обр. 6435/77  $\epsilon_{Nd}(2.07) = -7.8$ ,  $t_{Nd}(DM) = 2.7$  млрд лет из дайки (6435/77) характеризуются наиболее высоким отношением  $^{87}Rb/^{86}Sr$  при наиболее низком значении первичного отношения  $^{87}Sr/^{86}Sr(i) = 0.70177$  (табл. 1). Низкие значения  $\epsilon_{Nd}(-7.8)$  и большое количество Rb может

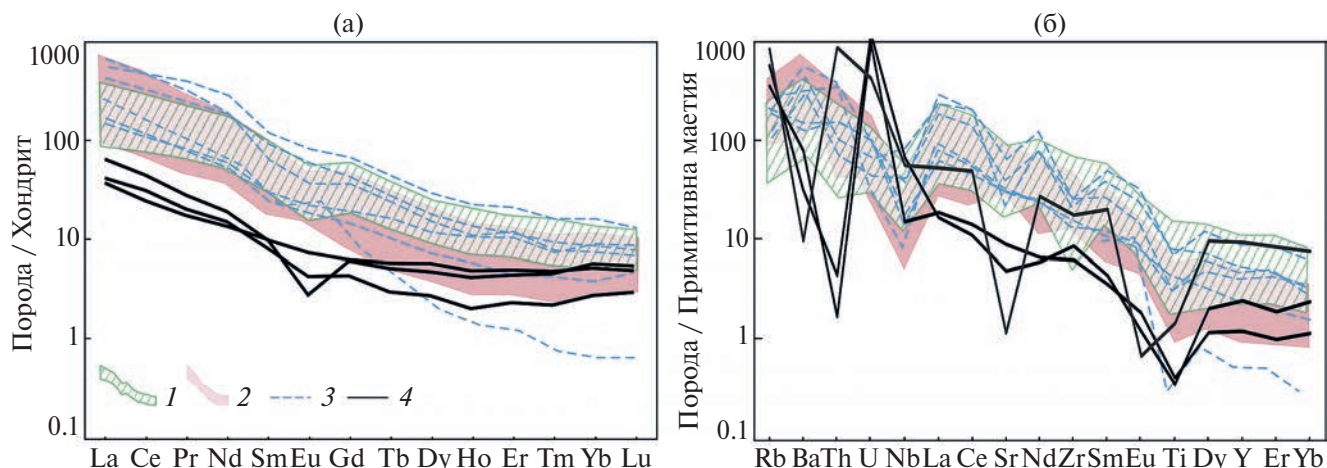


Рис. 6. Спектры распределения редких элементов в породах Хохольско-Репьевского батолита, нормированные к (а) хондриту и (б) примитивной маестии по (Sun, McDonough, 1989). 1 — поле составов пород потуданского типа, 2 — поле составов пород павловского типа, 3 — гибридный тип, 4 — дайки.

свидетельствовать о контаминации лейкогранитов коровым материалом. Возможно, это произошло на более позднем этапе геологической истории, что привело к некорректно низкому значению вычисленного первичного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Подобных образцов с такими Rb-Sr характеристиками в ВДО не наблюдается (или пока не найдено), поэтому этот образец далее не обсуждается.

На диаграмме в координатах “возраст —  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ ” (рис. 7) изученные породы располагаются в поле эволюции изотопного состава Nd палеопротерозойской коры Донского террейна, лишь составы пород

гибридного типа и некоторых даек попадают в поле между палеопротерозойской корой Донского террейна и архейской континентальной корой Курского блока.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, АССИМИЛЯЦИИ И СМЕШЕНИЯ МАГМ

Ранее авторами (Петракова и др., 2022б) было проведено термодинамическое моделирование фракционной кристаллизации (FC) путем изменения дополнительных критериев ( $P$ - $T$ -условий,

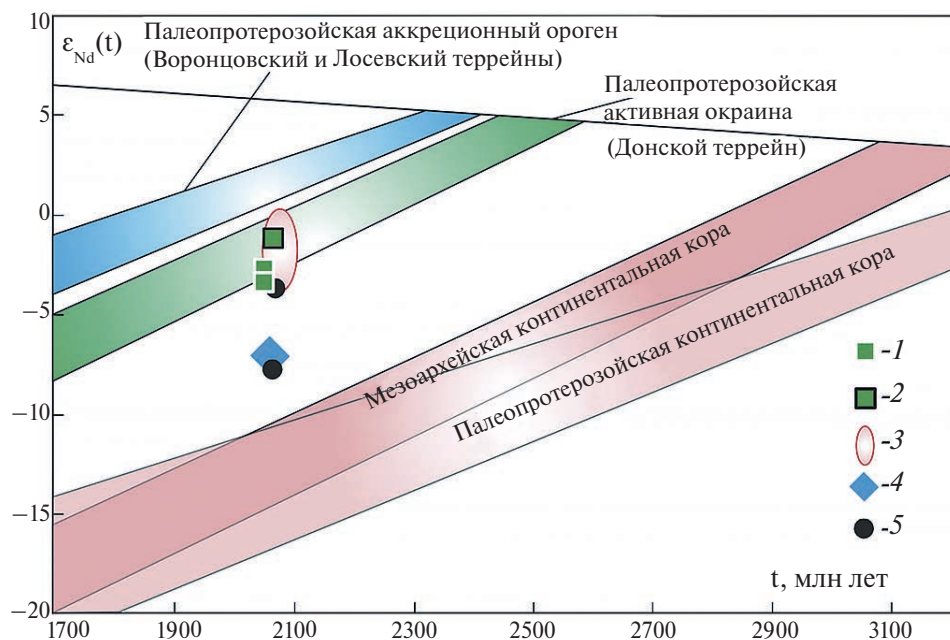


Рис. 7. Диаграмма  $t$  (млн лет) —  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  для пород Хохольско-Репьевского батолита: породы потуданского типа: 1 — северный массив (обр. 7577), 2 — плутон Потудань, 3 — павловского типа (Terentiev et al., 2020), 4 — гибридного типа, 5 — дайки. Поля эволюции изотопного состава Nd палеопротерозойской коры террейнов Волго-Донского орогена и архейской коры Курского блока по (Terentiev et al., 2017; Савко и др., 2018).



**Таблица 1.** Sm-Nd и Rb-Sr изотопные данные для палеопротерозойских пород Хохольско-Репьевского батолита

Тип	Образец	Порода	Sm мкг/г	Nd мкг/г	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	t*, млн лет	ε <sub>Nd</sub> (t)	t <sub>Nd(DM1)</sub> , млн лет	Rb мкг/г	Sr мкг/г	<sup>87</sup> Rb/ <sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr измер.	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr первич.
Потуданский	6418/66	Qtz MGb	15.67	94.75	0.1000	0.511136	2056	-3.8	2687	87.3	801	0.31541	0.71845	0.709102
	8003/365	Qtz MGD	9.053	53.07	0.1031	0.511212	2056	-3.1	2658	69.0	983	0.20294	0.70983	0.703813
	7577/170	Qtz MGD	10.93	56.25	0.1175	0.511472	2067	-1.7	2491	57	3144	0.05264	0.70759	0.706016
Павловский	7578/155	Gd	9.985	74.32	0.0812	0.510975	2073	-1.7	2491	96.5	711	0.39240	0.71507	0.703351
	K-85/105***	Qtz MDi	2.70	16.85	0.0969	0.511288	2077	0.3	2421	—	—	—	—	—
	K-50/236.8***	Mz	10.76	59.97	0.1085	0.511223	2066	-4.2	2778	—	—	—	—	—
	K-10/127**	Gd	2.75	15.45	0.1076	0.51136	2078	-1.2	2571	158.3	580.9	0.78839	0.72661	0.70300
	K-106/130**	Gd	2.10	13.05	0.0971	0.51126	2078	-0.3	2467	112.6	480.9	0.67751	0.72224	0.70195
	K-236/1**	Gd	4.60	28.84	0.0964	0.51121	2078	-1.1	2514	132.5	992.3	0.38637	0.71422	0.70264
Гибридный	7576/200	Gd	3.786	34.04	0.0672	0.510426	2068	-8.8	2819	141.0	695	0.58853	0.72352	0.705964
Дайки	6435/77	Gr	0.443	4.912	0.0545	0.510300	2073	-7.8	2715	152	145	3.04490	0.79274	0.701777
	188/д	Gr	1.853	11.37	0.0985	0.511103	2077	-3.8	2695	—	—	—	—	—

Примечания. Величины ε<sub>Nd</sub>(t) и первичные отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr вычислены, используя известный U-Pb изотопный возраст по циркону (\*) для каждого типа пород. Изотопные данные из работ: \*\* — (Щипанский и др., 2007); \*\*\* — (Terentiev et al., 2020).

содержания воды в магматической системе и фугтивности кислорода) с целью подтверждения модели дифференциации потуданских и павловских пород по разным эволюционным ветвям, что свидетельствует о том, что расплавы этих двух типов пород образовались из разных источников. С учетом полученных новых изотопных данных в настоящей работе приводится тестирование моделей контаминации (AFC) и смешения (Recharge) для объяснения происхождения более широкого спектра пород, слагающих Хохольско-Репьевский батолит.

При выборе внешних параметров для моделирования процесса FC, учитывались результаты минеральной геотермобарометрии. Давление в магматической камере по геобарометру “Al-in-Hbl” оценено в 3 кбар (Петракова, Терентьев, 2018). Моделирование проводилось до 850 °C, чтобы избежать неопределенностей, связанных с появлением водосодержащих минералов, для которых термодинамические свойства пока слабо изучены. Водонасыщенность магм оценена по составам амфиболов (Ridolfi, Renzulli, 2010): для магмы гранитоидов потуданского типа 3–4 вес. %, а павловского типа — 4.5–6 вес. %. Для анализа AFC-процесса температура вмещающих пород, с учетом геотермического градиента на уровне верхней-средней коры (3–4 кбар) (Короновский, Ясаманов, 2012), была принята 400 °C. Порогом перколяции расплава (процент анатектической выплавки) принималось значение 10 об. %. Для вмещающих пород в модели AFC использовали начальные содержания H<sub>2</sub>O 1 и 3 вес. %. Для проверки модели смешения магм

добавка новой порции магмы проводилась через каждые 100 °C от фракционирования исходной магмы с добавляемой порцией новой магмы другого состава от 10 г до 200 г.

Для моделей с контаминацией и смешением с кислым расплавом в качестве исходного брался состав наименее дифференцированного монцогаббро потуданского типа (обр. 8003/255). Учитывая то, что породы изученного батолита граничат с архейскими образованиями Курского блока, в качестве возможного контаминанта при AFC был взят ТТГ гнейс (обр. 7516, Щипанский и др., 2007) из этого блока. Для моделей смешения (Recharge) выбран средний состав гранита павловского типа, а также был взят средний состав экспериментально полученной выплавки из пород Курского блока (смесь метапелита и ТТГ, Савко и др., 2021). Используемые составы приведены в табл. 2.

**Модель FC.** На ранних стадиях кристаллизации расплава потуданского типа происходит фракционирование оливина и магнетита из расплава, и вследствие этого происходит накопление щелочей; для расплава павловского типа — ранняя кристаллизация *Cpx* и *Pl* (более подробно в работе Петракова и др., 2022б).

Такие содержания Fe-Mg и K-Na составляющих в расплавах при высоких температурах (~1200 °C) еще позволяют кристаллизоваться сухим минеральным парагенезисом (*Ol*, *Cpx*). Через 50–100 °C они исчезают, сменяясь наблюдаемыми парагенезисами *Pl+Cpx+Spl*. А при достижении температуры 900 °C и накопления воды в системе от 4.5 %

**Таблица 2.** Содержания главных и редких элементов (вес. % и г/т) в выбранных образцах

Образец	Потуданский тип (исходная магма)	Павловский тип (Recharge1)	ТТГ (AFC)	Плавление ТТГ в Perplex 3 кбар	Эксперим. плавление 4 кбар* (Recharge2)
Состав	обр. 8003/255	средний состав	обр. 7516	средний состав	средний состав
SiO <sub>2</sub>	49.05	74.68	70.62	80.79	72.39
TiO <sub>2</sub>	2.01	0.21	0.32	—	0.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.09	12.39	14.59	8.33	13.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	13.89	1.38	2.62	1.92	1.65
MnO	0.14	0.01	0.12	—	0.96
MgO	6.11	0.55	0.88	0.70	0.12
CaO	6.64	1.49	3.05	0.96	0.63
Na <sub>2</sub> O	2.87	3.20	4.64	4.85	2.59
K <sub>2</sub> O	3.27	5.18	3.03	2.45	5.86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.84	0.05	0.13	—	0.10
сумма	98.91	99.14	100.00	100.00	98.43
микроэлементы в г/т					
Rb	75.0	148.6	84.27	—	345.0
Sr	723.0	727.6	368	—	266.0
Y	24.1	15.8	4.57	—	21.8
Zr	56.3	166.4	199.3	—	42.4
Nb	27.0	15.5	4	—	36.2
Ba	1340	1787	1265	—	1300
La	67.50	56.57	54.67	—	62.70
Ce	135	111	99.95	—	98
Pr	16.30	12.68	10.33	—	9.80
Nd	60.7	45.8	34.26	—	36.0
Sm	10.40	7.26	4.63	—	7.70
Eu	2.36	1.68	0.58	—	4.27
Gd	8.01	5.05	2.55	—	6.61
Tb	0.99	0.64	0.26	—	0.98
Dy	5.09	3.21	1	—	5.31
Yb	1.65	1.32	0.28	—	2.12
Lu	0.26	0.19	0.05	—	0.39
Hf	2.29	5.93	5.09	—	1.10
Ta	1.38	0.94	0.17	—	1.38
Th	6.47	18.69	20.24	—	14.90
<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	0.51114	0.51098	0.51033	0.51033	0.51033

\* Средний состав экспериментальной выплавки из смеси ТТГ+ метapelит из Курского блока (Савко и др., 2021).

и выше, начинают кристаллизоваться водосодержащие минералы (*Bt*) и предполагается поздняя кристаллизация щелочного полевого шпата.

Частичное фракционирование *Ol+SpI* в расплаве потуданского типа происходит во всех моделях (табл. 3). Отсутствие пород, содержащих *Ol* в потуданском типе, может объясняться его ранним фракционированием из расплава. В этом случае *Ol*-содержащие породы могли формироваться в промежуточных камерах или на более глубоких горизонтах батолита, не вскрытых скважинами.

**Модель AFC.** При добавлении 10 % выплавки из ТТГ-гнейса к магме потуданского типа наблюдается увеличение кремнекислотности состава (рис. 8),

уменьшается основность плагиоклаза, увеличивается доля фракционирования щелочного полевого шпата (табл. 3).

Изотопные отношения Nd понижаются до 0.51109. Наблюдается резкий минимум по Ti.

**Модель Recharge-1 (с добавлением магмы павловского типа).** Тестировались модели с разными порциями добавляемого кислого расплава, чтобы получить необходимый диапазон составов гибридных пород. Оказалось, что однократного добавления было недостаточно, а наиболее подходящая модель — добавка двух порций кислого расплава с соотношением масс 1:2. Модельные и реальные составы приведены на рис. 8. Наблюдается переход

составов в нормально-щелочную область, и заметно увеличение содержания  $Al_2O_3$ , также, как и в модели AFC, что скорее обусловлено накоплением *Spl* на ранних этапах кристаллизации и поздним появлением *Pl* (основного-среднего состава) (табл. 3).

Изотопные отношения Nd понижаются до 0.51104. Спектры распределения РЗЭ отвечают части гибридных пород.

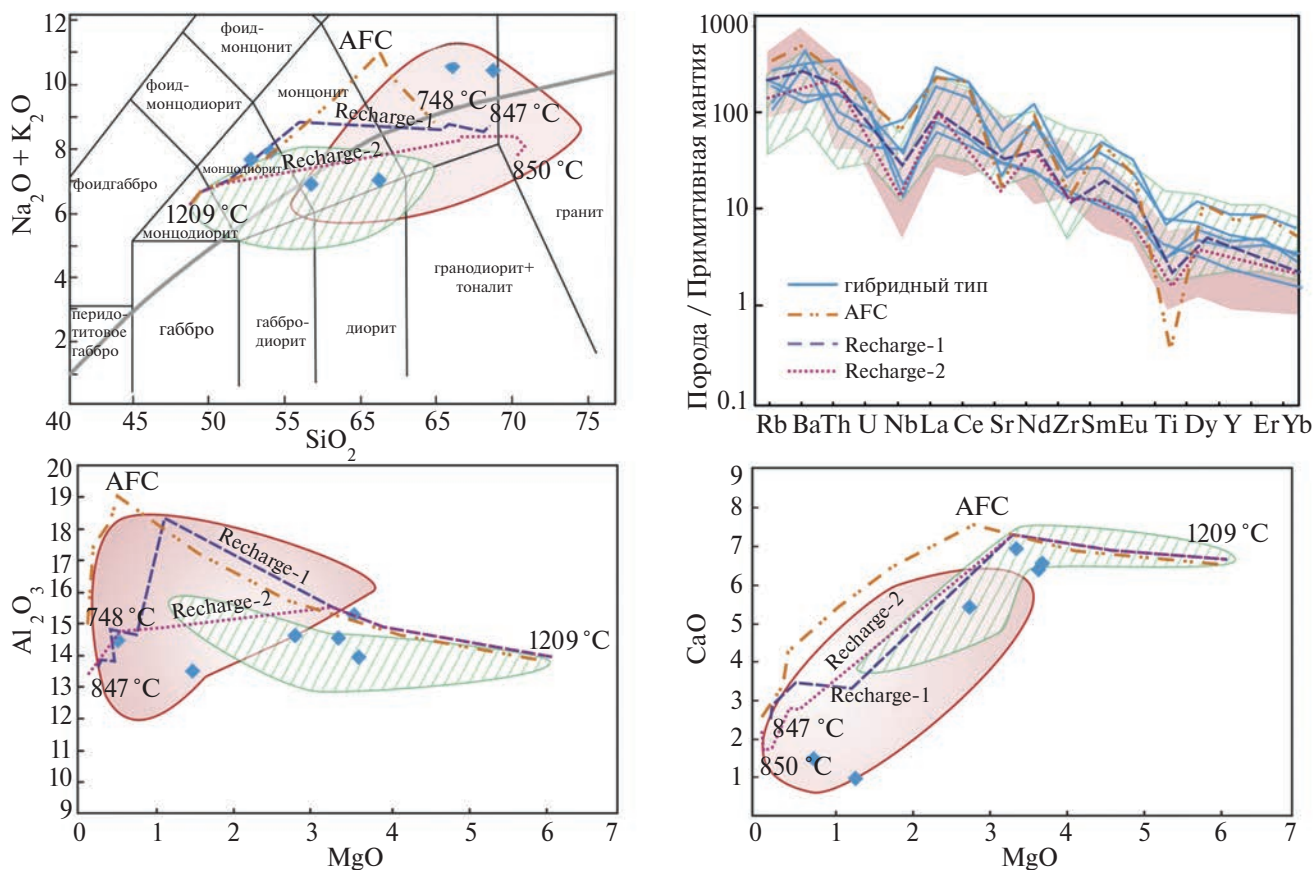
**Модель Recharge-2 (с добавлением выплавов архейских ТТГ-гнейсов).** Для этой модели был взят средний состав ТТГ из работы (Щипанский и др., 2007), для которого с помощью термодинамических расчетов в программе “Perplex” (Connolly, 1990) был рассчитан состав выплавляемого гранитного расплава (табл. 2). Кроме того, взят состав средней выплавки пород Курского блока (ТТГ+метапелит) из работы (Савко и др., 2021). Другие параметры были такие же, как в модели *Recharge-1*. Оба состава дают одинаковые модельные кривые, на рис. 8 приведена эволюция состава смеси расплава потуданского типа и среднего состава выплавки ТТГ+метапелит. В этой модели не наблюдается

резких подъемов содержания  $Al_2O_3$ , это объясняется ранним удалением *Spl* и ранним появлением кислого *Pl* и *Orx* (табл. 3).

Изотопные отношения Nd сильно понижаются до 0.51078. Спектры распределения РЗЭ отвечают части гибридных пород.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Детальные петрографо-минералогические наблюдения порядка кристаллизации минералов для пород павловского и потуданского типов были рассмотрены ранее в работах (Петракова, Терентьев, 2018; Петракова и др., 2022a). Отмечено, что с увеличением содержания кремнезема наблюдается отрицательная корреляция MgO, FeO, CaO, Cr и Ni, которая отражает удаление раннего пироксена и магнетита. Кроме того, отрицательные корреляции  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ , Zr с  $SiO_2$  указывают на то, что аксессуарные минералы, содержащие эти элементы (циркон, апатит, титанит) также были ранними кристаллизующимися фазами в магмах. Однако не



**Рис. 8.** Показаны составы пород, обозначения как на рис. 4, 6. Пунктирные линии: AFC — модельный состав при контаминации магмы потуданского типа ТТГ-гнейсами на уровне 3 кбар; Recharge 1 — модельный состав при смешении магмы потуданского типа и 2-х порций павловской; Recharge 2 — модельный состав при смешении магмы потуданского типа и 2-х порций кислого расплава из выплавки смеси пород ТТГ и метапелита из (Савко и др., 2021). Зеленое поле — составы пород потуданского типа, розовое поле — составы пород павловского типа и голубые ромбы — гибридные породы.



Таблица 3. Порядок фракционирования минералов при моделировании

FC (8003/255)	AFC 3 кбар (ТТГ)
1192 °C — <i>Ol</i> 4.4	
1127 °C — <i>Ol</i> 4.7 + <i>Spl</i> 0.39	
1057 °C — <i>Ol</i> 8.13 + <i>Spl</i> 4.97	
1052 °C — <i>Cpx</i> 1.1 + <i>Spl</i> 5.3	
1022 °C — <i>Cpx</i> 6.01 + <i>Spl</i> 6.98 + <i>Ap</i> 0.08	
902 °C — <i>Cpx</i> 15.08 + <i>Spl</i> 9.84 + <i>Ap</i> 0.78 + <i>Pl</i> 0.33 ( <i>An</i> 67)	
857 °C — <i>Spl</i> 10.06 + <i>Pl</i> 5.17 ( <i>An</i> 56) + <i>Bt</i> 0.03	
787 °C — <i>Spl</i> 11.35 + <i>Pl</i> 12.6 ( <i>An</i> 37) + <i>Bt</i> 0.54 + <i>Kfs</i> 0.82	
→	752 °C — <i>Spl</i> 11.8 + <i>Pl</i> 20.2 ( <i>An</i> 21) + <i>Bt</i> 0.66 + <i>Kfs</i> 15.3 + <i>Ap</i> 0.04
FC (8003/255)	Recharge 1 (+павловский тип)
1204 °C — <i>Ol</i> 0.39	
1129 °C — <i>Ol</i> 5.8 + <i>Spl</i> 0.13	
1099 °C — <i>Ol</i> 7.4 + <i>Spl</i> 2.6	
→	1031 °C — <i>Opx</i> 1.69
	936 °C — <i>Opx</i> 11.64
	931 °C — <i>Cpx</i> 0.88
	911 °C — <i>Cpx</i> 4.30 + <i>Rhm-oxide</i> 0.36
	896 °C — <i>Spl</i> 1.22 + <i>Cpx</i> 6.10
	846 °C — <i>Spl</i> 3.49 + <i>Cpx</i> 9.97 + <i>Pl</i> 13.14 ( <i>An</i> 33)
	871 °C — <i>Spl</i> 2.23 + <i>Cpx</i> 8.89 + <i>Pl</i> 1.73 ( <i>An</i> 37)
FC (8003/255)	Recharge 2 (+выплавка метапелит-ТТГ)
1204 °C — <i>Ol</i> 0.39	
1129 °C — <i>Ol</i> 5.8 + <i>Spl</i> 0.13	
1099 °C — <i>Ol</i> 7.4 + <i>Spl</i> 2.6	
→	992 °C — <i>Opx</i> 8.46
	936 °C — <i>Opx</i> 13.46 + <i>Pl</i> 27.1 ( <i>An</i> 19)
	913 °C — <i>Pl</i> 47.6 ( <i>An</i> 37) + <i>Opx</i> 16.1 + <i>Kfs</i> 0.3 + <i>Rhm-Oxide</i> 0.64
	893 °C — <i>Pl</i> 49 ( <i>An</i> 18) + <i>Opx</i> 18 + <i>Kfs</i> 30.3 + <i>Rhm-oxide</i> 2.04 + <i>Qz</i> 3.2
	888 °C — <i>Spl</i> 1.9 + <i>Pl</i> 51 ( <i>An</i> 19) + <i>Kfs</i> 39 + <i>Qz</i> 9.2
	863 °C — <i>Pl</i> 57 ( <i>An</i> 25) + <i>Kfs</i> 75 + <i>Qz</i> 29 + <i>Rhm-Oxide</i> 2.5

Примечания. Указаны аббревиатуры минералов, образовавшихся из расплава при фракционировании, цифрами даны их условные массы (в граммах). Номера плагиоклазов даны в скобках по анортитовому миналу.

было уделено внимания нехарактерному уменьшению концентрации LILE, а также K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O с ростом кремнезема в породах потуданского типа (рис. 4, 5). Обычно эти показатели должны увеличиваться с ростом уровня фракционирования. В павловских гранитоидах, учитывая, что серия пород изначально более дифференцирована, наблюдается уменьшение содержания оксидов с ростом SiO<sub>2</sub> от 60 до 74 %. Проведенное моделирование фракционной кристаллизации до уровня кристаллизации водонасыщенных минералов (850 °C) показывает, что это может обуславливаться накоплением алюмосиликатов (*Spl* и *Pl*), а затем уменьшением

роли кристаллизации *Spl* (магнетита) и ее последующим фракционированием из расплава, появлением клинопироксена, биотита, калиевого полевого шпата и соответственно уменьшением основности плагиоклаза.

Высокие содержания Ba и Sr в породах обычно считаются показателем накопления полевых шпатов в процессе дифференциации (White et al., 2009). Однако отсутствие положительных Eu-аномалий в монцодиоритах и монцонитах, наличие отрицательного Eu-минимума в более кислых дифференциатах, а также отрицательная корреляция Ba, Sr с ростом SiO<sub>2</sub> согласуются с интерпретацией того,

что кислые породы потуданского и павловского типов не являются кумулятами полевых шпатов. Более того, содержания Ba и Sr в монцонитоидах значительно выше, чем в континентальной коре. Например, архейские ТТГ-гнейсы Курского блока, граничащие с Донским террейном имеют содержания Ba = 573–1265 г/т и Sr = 360–440 г/т (Щипанский и др., 2007). Это означает, что контаминация/ассимиляция ТТГ могла привести к снижению концентраций Ba и Sr, но не к их росту.

Изотопный состав Nd для гранодиорита гибридного типа оказался более радиогенным, чем в потуданских и павловских. Это, вероятно, указывает на смешение базитовых магм потуданского типа с каким-то иным кислым расплавом или сильной контаминацией архейской корой.

При моделировании AFC-процесса потуданских монцогаббро архейскими ТТГ-гнейсами наблюдается переход составов в нормально-щелочную область и незначительное увеличение содержания кремнезема. Экспериментальные данные по дегидратационному плавлению высокоглиноземистого тоналита и гранодиорита при давлении  $P \leq 4$  кбар,  $T > 900$  °С и содержании  $H_2O \leq 4$  % (Patino Douce et al., 1997) показывают возможность выплавки кислых расплавов (пералюминиевых гранитов) в верхнекоровых условиях. Однако моделирование AFC-процесса показывает, что контаминация/ассимиляция горячих водонасыщенных магм потуданского типа на уровне 3 кбар будет происходить на поздних стадиях, когда исходный расплав уже достигнет гранодиоритового состава ( $SiO_2 = 60–63$  %). Заданные условия контаминации предполагают прогрев вмещающей породы до температуры плавления с образованием 10 % анатектических выплавок и добавления их в исходную магму с дальнейшим фракционированием вновь образованного расплава. Для выплавки 10 % расплава из вмещающих ТТГ гнейсов при 3 кбар понадобилось их прогреть до 710 °С, в это время температура исходной магмы потуданского типа уже близка к солидусной (750 °С) (рис. 8).

Расчеты с помощью “MCS” (модуль “Traces & Isotopes”) показали изменения изотопных отношений для модели AFC при добавлении к составу наименее дифференцированного образца (8003/255 со средним значением  $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.51114$ ) 10 вес. % коровых выплавок ТТГ-гнейсов с  $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.51033$  (обр. 7516, Щипанский и др., 2007), что привело к понижению  $^{143}Nd/^{144}Nd$  до значения 0.51109. Однако, этого недостаточно, чтобы получить значения  $^{143}Nd/^{144}Nd$  (0.51042), наблюдаемое в гранодиорите гибридного типа.

Смешение двух контрастных расплавов — базитового (потуданского типа,  $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.51114$ ) и кислого (павловского типа,  $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.51098$ ) показало неплохую сходимость модельного состава с некоторой частью составов гибридных

образцов, как по соотношению главных элементов, так и редких (рис. 8). Изотопное отношение Nd в конечном дифференциате в данной модели (Recharge-1)  $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.51104$ , это означает, что гипотетически, такое смешение можно рассматривать для части гибридных пород.

Результаты термодинамического плавления ТТГ в “Perplex” (табл. 2) и эксперименты по плавлению архейских тоналитов, показали, что в таких условиях невозможно получить высококалийевый расплав (Watkins et al., 2007). Часть гибридных пород и даек имеет содержания  $K_2O \geq 2$  %. На этом основании был сделан вывод, что переработки (рециклинга) древней коры, состоящей из ТТГ, недостаточно для появления калиевых расплавов. Для этого необходимо вовлечение в область магмогенерации более фертильных коровых пород и/или сильно обогащенных мантийных источников (Watkins et al., 2007). В недавних исследованиях (Савко и др., 2021) был проведен эксперимент по получению гранитного расплава А-типа, при 20 % дегидратационном плавлении смеси метапелит-ТТГ при давлении не более 4 кбар и  $T = 950$  °С. Средний состав из получившихся выплавок более высококалийевый и подходящий для тестирования модели “смешения порций магм” (табл. 3).

Как показывают результаты термодинамического моделирования с привлечением данных по экспериментальному плавлению, дополнительным кислым расплавом для образования части гибридных пород и даек могли стать выплавки из архейских пород Курского блока (метапелит-ТТГ).

Тесная пространственная и возрастная сопряженность изученных гранитоидов в составе Хохольско-Репьевского батолита указывает на их возможную генетическую взаимосвязь. На основании геохимических и изотопных данных можно выделить две группы лейкогранитов из даек. (1) с  $\epsilon_{Nd}(t)$  от  $-1.7$  до  $-4.6$  и фракционированными спектрами тяжелых РЗЭ ( $Gd_N/Yb_N = 2.1–3.8$ ). Породы могли быть сформированы в результате глубокой дифференциации магмы павловского типа, которая зарождалась в равновесии с гранатосодержащим реститом. Такие условия могли быть реализованы при образовании монцодиорит-гранодиоритового расплава при плавлении пород основного состава в нижней коре при давлении 10–15 кбар (Topuz et al., 2005; Qian, Hermann, 2013; Gao, 2016) (рис. 10). (2) с менее фракционированными спектрами тяжелых РЗЭ ( $Gd_N/Yb_N = 1.1–1.6$ ), что может рассматриваться как результат плавления кислых пород в средней коре с плаггиоклазом в рестите при давлении около 5 кбар (Gao, 2016).

Одной из причин плавления коры на разных уровнях рассматривается участие базальтовых магм (Huppert, Sparks, 1988; Annen et al., 2008; Gao, 2016). На возможный вклад основных расплавов в образование изученных гранитоидов указывает

присутствие среди пород потуданского типа монцогаббро. Под воздействием тепла горячих базитовых интрузий в центральной части Донского террейна, могли плавиться породы архейского фундамента Курского блока, который развит неравномерно и представлен здесь сильно переработанными ТТГ-гнейсами Россошанского блока (Savko et al., 2014; Минц и др., 2017). Здесь же, в центральной части Донского террейна, к югу от плутона Потудань находится лискинский гранит-лейкогранитный комплекс. Лискинские лейкограниты демонстрируют типичные признаки А-гранитов: высокие содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ , фтора и значения  $\text{FeO}^*/\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MgO}$ , низкие концентрации  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , высокие температуры ликвидуса ( $870 \pm 18^\circ\text{C}$ ) и характерный набор аксессуарных минералов, включающий ксенотим, тантало-ниобаты, флюорит (Терентьев, 2016). Возраст формирования лискинских лейкогранитов  $2064 \pm 14$  млн лет (Терентьев, 2016), что практически синхронно с потуданским комплексом 2056–2068 млн лет.

Лискинский тип магм мог служить дополнительным источником в образовании гибридных пород и части даек, что наглядно продемонстрировано на треугольной диаграмме источников (рис. 9).

При высокой магматической активности и одновременном существовании двух или более магм, возможно их смешение. Такое смешение вызывает закономерные сдвиги геохимических и изотопно-геохимических параметров магматических пород, что дополнительно подтверждается результатами термодинамического моделирования на основе их геохимического и изотопного состава. Изменения, например, в Nd изотопной системе, как

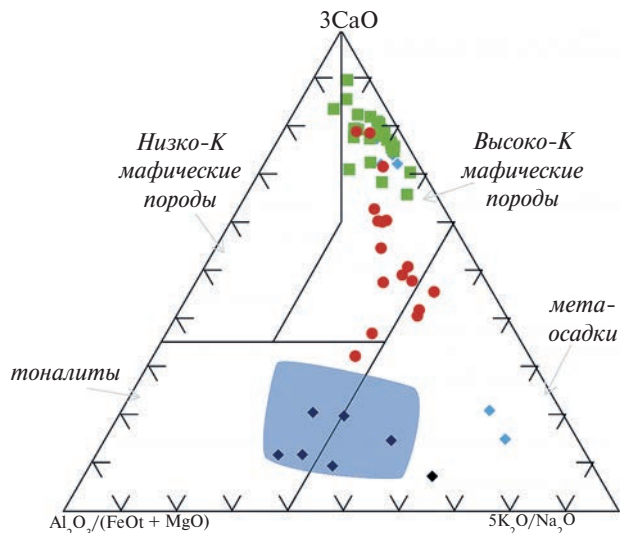


Рис. 9.  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{FeOt} + \text{MgO}) - 3\text{CaO} - 5\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  диаграмма, характеризующая источники по (Laurent et al., 2014), обозначения как на рис. 4.

более плавные (0.51114–0.51104 с добавлением порций магм павловского типа—Recharge-1), так и резкие (0.51114–0.51078, при добавлении выплавки архейских ТТГ— Recharge-2) говорят о том, что могли смешиваться как базитовые, так и кислые расплавы. Последние могут быть корового происхождения или продуктами эволюции магм мантийного уровня зарождения. Взаимодействие между двумя типами магм возможно при высоких температурах, нивелирующих разницу в их вязкости.

Согласно Nd-Sr изотопным данным (рис. 10) в формировании пород Хохольско-Репьевского

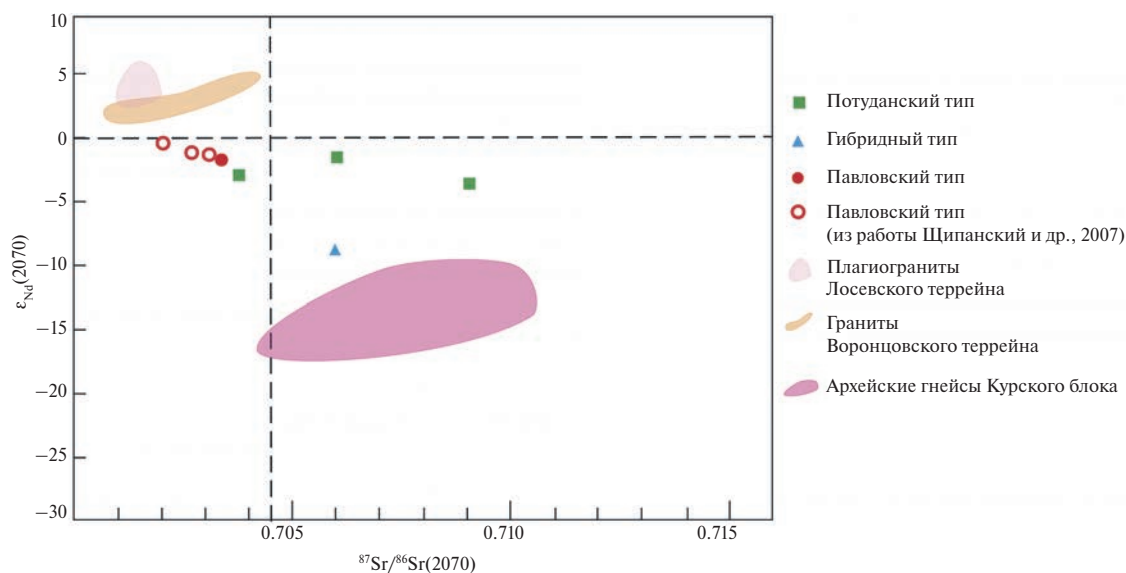


Рис. 10. Диаграмма  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(i) - \epsilon_{\text{Nd}}$  для пород Хохольско-Репьевского батолита и гранитоидных комплексов из смежных террейнов. Для сравнения показаны составы архейских ТТГ-гнейсов обоянского комплекса Курского блока, пересчитанные на возраст 2070 млн лет. Изотопные составы гранитов Лосевского, Воронцовского террейнов, а также для архейских пород приведены из работы (Щипанский и др., 2007).



батолита принимали участие как минимум три компонента: 1) нижняя кора, преимущественно мафитового состава и/или обогащенная мантия, метасоматизированная в протерозое, метки которых отражаются в составе павловских гранитоидов; 2) обогащенный мантийный источник, вероятно представленный субконтинентальной литосферной мантией, возможно, метасоматизированной в архее, характерный для монцониитоидов потуданского типа; 3) средняя архейская кора, состоящая преимущественно из ТТГ-гнейсов и метаосадков, подвергшаяся плавлению.

Сдвиг в изотопном составе Nd в более радиогенную область в диоритах потуданского типа северных массивов батолита (скв. 7577), а также их менее железистый состав, по сравнению с петротипичными породами плутона Потудань, может свидетельствовать о возможном участии магмы павловского типа с более радиогенным изотопным составом Nd. В образовании лейкогранитных даек и части гибридных пород участвовали выплавки из архейской коры Курского блока.

Отдельно нужно отметить обогащенный мантийный источник для потуданских пород, аналогов которых в регионе не обнаружено. Согласно изотопным данным, приведенным для гранитоидов смежных Лосевского и Воронцовского террейнов из работы (Щипанский и др., 2007) все составы гранитоидов и вмещающих пород находятся на линии мантийной последовательности. Возникновение обогащенных мантийных источников в результате предшествующих процессов субдукции и коллизии в палеопротерозое с вовлечением корового материала подтверждается высокими отношениями Th/Yb — Ta/Yb (приложение 1, иллюстрация в работе Петракова и др., 2022 а) для всех магматических комплексов ВДО во временном интервале 2080–2050 млн лет. Однако, есть примеры щелочных базальтов с низкими  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  и высокими  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ , образовавшиеся в результате плавления мантийных пород, обогащенных литофильными элементами миллиарды лет тому назад (Guo et al., 2006; Арискин и др., 2015).

Подобную связь с обогащенной литосферной мантией обнаруживают палеопротерозойские породы на юго-западе Сибирского кратона. На основании анализа экспериментальных данных по плавлению различных субстратов и расчетного моделирования предполагается, что монцониориты-гранодиориты Тойсукского и гранодиориты Нижнекитойского массивов Шарыжалгайского выступа образовались путем дифференциации/плавления мафического источника, по содержанию Ba и Sr сходного с внутриплитными континентальными базальтами. Изотопный состав Hf в цирконе и Nd в меланократовых гранитоидах Тойсукского ( $\epsilon_{\text{Hf}}$  от  $-6.0$  до  $-10.7$  и  $\epsilon_{\text{Nd}}$  от  $-5.3$  до  $-10.2$ ) и Нижнекитойского ( $\epsilon_{\text{Hf}}$  от  $-5.0$  до  $-8.1$  и  $\epsilon_{\text{Nd}}$   $-4.0$  и  $-5.1$ )

массивов свидетельствует в пользу генерации их мафических источников из обогащенной литосферной мантии, образованной в результате неархейских субдукционных процессов на рубеже 2.7 млрд лет назад (Turkina, Kapitonov, 2019).

Согласно имеющимся представлениям (Guo et al., 2006; Pilet et al., 2008, 2010; Ou et al., 2019) обогащенный источник щелочных и в том числе, высококалийевых расплавов в метасоматизированной литосферной мантии представляет собой серию амфибол- и флогопит-содержащих жил, сформировавшихся в результате метасоматического взаимодействия мантийных перидотитов и продуктов плавления терригенных осадков в надсубдукционной обстановке при участии флюидов. Геохимическим признаком участия такого источника в формировании расплавов является повышенное содержание таких флюидомобильных элементов, как K, Rb, Ba, Pb, Sr, относительно других несоместимых элементов, а также повышенное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в породах, образованных при участии такого источника. Наиболее очевидно отражают участие метасоматизированной литосферной мантии изотопно-геохимические особенности пород потуданского типа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования трех типов гранитоидов Хохольско-Репьевского батолита показали различие в изотопном составе Sr и Nd. Гранитоиды потуданского типа характеризуются низкими  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  ( $-1.7$  —  $(-3.8)$ ) и первичными отношениями  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (i), варьирующими от 0.70381 до 0.70910; гранитоиды павловского типа —  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  ( $+0.2$  —  $(-3.7)$ ),  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (i) = 0.70269–0.70309 и породы гибридного типа —  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  =  $-8.8$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (i) = 0.70596.

Высокие содержания Ba, Sr, K, низкие значения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  и высокие  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$  в породах потуданского типа свидетельствуют, что их источники находились в метасоматизированной литосферной мантии. На более радиогенный состав Nd пород потуданского типа северных массивов батолита повлияло смешение с магмами павловского типа.

По данным элементной и изотопной геохимии в Хохольско-Репьевском батолите выделено две группы даек лейкогранитов: (1) с  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  =  $-3.8$  и фракционированными спектрами тяжелых РЗЭ ( $\text{Gd}_N/\text{Yb}_N = 2.1$ – $3.8$ ), которые могли быть образованы в результате глубокой дифференциации магмы павловского типа; (2) с  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  =  $-7.8$  и менее фракционированными спектрами тяжелых РЗЭ ( $\text{Gd}_N/\text{Yb}_N = 1.1$ – $1.6$ ), возникшие в результате плавления архейской коры Курского блока на небольших глубинах.

Термодинамическое моделирование процессов контаминации магм павловского и потуданского типов архейскими гнейсами подтверждает невозможность использования модели контаминации для объяснения низких значений  $\epsilon_{Nd}(t)$  для некоторых зон лейкогранитов из даек. Только в случае смешения магм контрастных составов (добавление к базитовому расплаву высокой доли анатектических выделок из архейской коры Курского блока) возможно резкое изменение изотопного состава пород.

В формировании гранитоидов Хохольско-Репьевского батолита принимали участие расплавы,

образованные при частичном плавлении трех источников: 1) нижняя (или погребенная океаническая) кора, преимущественно мафитового состава и/или обогащенная мантия, метасоматизированная в протерозое, метки которых отражаются в составе павловских гранитоидов; 2) обогащенный мантийный источник, вероятно представленный субконтинентальной литосферной мантией, возможно, метасоматизированной в предшествующий этап геологического развития региона, характерный для монзонитоидов потуданского типа; 3) архейская кора, состоящая преимущественно из ТТГ-гнейсов и метаосадков, подвергшаяся плавлению.

## Приложение 1. Представительные химические анализы пород Хохольско-Репьевского батолита.

Потуданский тип													
Скважина/ глубина	7577/ 185	6418/ 66	7763/ 207.5	7586/ 280	7577/ 170	7769/ 201	7769/ 186	8003/ 365	7583/ 240	7578/ 150	7580/ 239.5	7577/ 145	8003/ 190
SiO <sub>2</sub>	46.95	50.82	53.62	53.86	53.98	54.31	56.05	58.47	61.51	61.23	62.91	64.07	64.34
TiO <sub>2</sub>	1.87	2.30	1.04	1.39	0.93	0.91	0.84	1.27	0.79	0.80	0.94	0.80	0.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.69	13.86	14.91	15.96	13.90	18.60	18.11	14.45	14.04	15.96	14.57	14.46	15.86
FeO <sub>общ</sub>	13.34	13.65	12.08	10.93	12.35	8.64	7.20	8.78	7.75	6.17	5.78	6.06	6.28
MnO	0.14	0.13	0.16	0.14	0.16	0.12	0.10	0.08	0.09	0.09	0.09	0.07	0.09
MgO	5.14	3.53	4.92	3.62	3.32	3.07	3.11	2.91	3.28	2.67	2.87	2.30	1.46
CaO	7.77	7.44	6.45	8.17	8.13	6.05	6.16	6.40	5.59	5.49	5.01	4.88	4.00
Na <sub>2</sub> O	3.58	3.07	3.65	3.76	3.08	4.55	4.72	3.72	3.64	4.50	4.09	3.45	4.73
K <sub>2</sub> O	3.22	3.64	2.44	1.30	3.48	2.78	2.74	3.05	2.57	2.55	3.21	3.39	2.53
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.84	1.44	0.57	0.61	0.49	0.64	0.60	0.70	0.27	0.42	0.45	0.43	0.26
Сумма	99.55	99.88	99.85	99.74	99.81	99.67	99.62	99.84	99.52	99.88	99.93	99.90	100.00
P	7869	6197	2485	2638	2114	2769	2616	3048	1162	1830	1961	1852	1114
Ti	10952	13641	6192	8257	5491	5401	4988	7563	4665	4778	5599	4749	2713
V	219	176	102	220	190	148	143	108	134	81	97	110	67
Cr	88.1	57	177	65.9	77.4	38.2	23.3	44.0	70.9	34.0	26.7	31.4	55.0
Co	11.0	2.84	14.0	26.7	13.0	20.6	8.00	6.00	10.00	6.00	4.00	4.00	0.00
Ni	31.2	22.9	34.0	21.9	18.9	10.8	9.54	27.0	24.8	18.0	12.0	6.89	15.8
Cu	48.7	21.4	12.0	44.4	35.6	22.8	41.4	20.0	51.4	4.00	9.22	6.39	4.17
Zn	157	81	69.0	103	119	104	95.9	76.0	78.1	47.0	79.1	64.6	85.0
Ga	28.4	24.0	16.0	26.4	24.9	31.5	24.9	17.0	21.0	18.0	22.3	22.3	22.0
Rb	80.3	82.6	123	34.5	35.9	95.3	66.2	53.0	83.9	69.0	84.6	63.1	66.2
Sr	1770	890	436	1030	1390	2020	1500	755	710	582	1120	1070	380
Y	21.3	33.2	14.0	21.9	22	11.2	11.7	16.0	18.3	11.0	13.6	11.7	21.8
Zr	66.0	530	133	76.0	136	212	201	93.0	89.0	100	107	109	208
Nb	20.7	27.3	18.0	10.9	14.6	10.7	8.42	14.0	13	9.00	9.72	9.02	10.2
Mo	1.21	2.29	—	1.06	—	0.85	3.52	—	0.61	—	—	0.75	1.71
Sn	3.00	—	5.00	1.3	—	1.34	1.00	3.00	—	3.00	2.00	—	—
Cs	9.00	14.172	5.00	1.49	6.00	1.01	6.00	11.0	6.00	5.00	6.00	5.00	3.159
Ba	2150	1510	1115	678	2040	3060	2190	1920	693	854	1390	1730	505
La	87.9	98.8	—	33.5	35.1	83.1	62.3	62.1	27.8	—	45.4	82.1	39.1
Ce	201	203	15.0	73.7	92.2	150	119	119	61.5	94.0	86.6	139	76.6
Pr	26.0	24.7	—	9.49	13.6	17.1	14	14.5	8.00	—	10.4	13.8	9.18
Nd	102	96.1	—	39.1	57.0	58.7	52.2	55.3	33.2	—	40.3	45.9	33.8
Sm	16.2	16.4	—	6.89	11.6	9.02	7.68	9.39	6.81	—	7.47	6.45	6.53
Eu	3.55	3.59	—	2.21	2.7	3.39	2.46	2.97	1.46	—	1.68	1.84	1.28
Gd	10.1	12.0	—	6.34	8.06	5.62	5.07	7.08	5.21	—	5.00	4.4	5.44
Tb	1.15	1.57	—	0.84	1.03	0.65	0.57	0.89	0.73	—	0.59	0.51	0.79
Dy	5.00	7.14	—	4.26	4.90	2.62	2.66	4.49	3.67	—	2.88	2.38	4.36
Ho	0.77	1.23	—	0.79	0.81	0.43	0.47	0.78	0.68	—	0.49	0.42	0.73
Er	1.98	3.35	—	2.41	2.04	1.24	1.2	1.98	1.87	—	1.34	1.16	2.09
Tm	0.23	0.4	—	0.31	0.27	0.13	0.15	0.26	0.26	—	0.18	0.17	0.27
Yb	1.35	2.57	—	1.57	1.47	0.86	1.00	1.56	1.64	—	1.08	1.06	1.38
Lu	0.16	0.37	—	0.23	0.22	0.11	0.14	0.21	0.24	—	0.16	0.16	0.22
Hf	3.32	10.4	—	3.5	6.38	7.4	7.94	3.51	4.14	—	4.89	11.2	5.57
Ta	1.16	1.51	—	0.62	0.95	0.39	0.64	1.09	0.85	—	0.35	0.74	0.37
Th	7.56	7.20	6.00	2.66	5.93	5.24	5.14	8.74	5.63	9.00	3.44	13.9	3.53
U	2.05	1.40	8.00	0.72	2.36	0.73	1.55	1.95	2.09	9.00	0.76	2.87	0.92
Th/Yb	5.6	2.80	—	—	—	—	—	5.60	—	—	—	—	2.56
Ta/Yb	0.9	0.59	—	—	—	—	—	0.70	—	—	—	—	0.27
Eu/Eu*	0.79	0.75	—	1.01	0.81	1.36	1.1	1.1	0.72	—	0.79	1.00	0.64
(La/Sm)N	3.41	3.79	—	3.06	1.90	5.80	5.1	4.2	2.57	—	3.82	8.01	3.77
(La/Yb)N	43.9	25.9	—	14.4	16.1	65.1	42.0	26.8	11.4	—	28.3	52.2	19.1
(Gd/Yb)N	6.04	3.77	—	3.26	4.42	5.27	4.1	3.7	2.56	—	3.74	3.35	3.18



Скважина/ глубина	Павловский тип					Гибридный тип						
	7763/ 200.5	7580/ 225	6432/ 86.7	7583/ 245	7770/ 210	7576/ 183	7576/ 190	6434/ 102	8003/ 295	6424/ 67	7576/ 200	7576/ 186
SiO <sub>2</sub>	60.14	65.55	68.24	72.04	73.09	52.51	53.94	56.80	61.41	66.39	69.03	72.30
TiO <sub>2</sub>	0.70	0.54	0.34	0.28	0.20	1.82	1.58	0.74	0.93	0.71	0.07	0.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.17	14.94	13.63	13.70	13.68	14.79	14.27	15.68	14.80	14.88	13.80	14.09
FeO <sub>общ</sub>	6.75	4.26	5.74	2.26	1.81	10.70	10.46	9.05	7.16	4.86	3.97	2.30
MnO	0.09	0.05	0.07	0.00	0.02	0.14	0.12	0.13	0.10	0.04	0.10	0.02
MgO	2.94	1.63	0.81	0.63	0.52	3.42	3.72	3.75	2.78	0.73	1.31	0.88
CaO	5.88	3.25	3.72	2.44	2.19	7.02	6.49	6.62	5.49	1.60	1.10	2.84
Na <sub>2</sub> O	4.28	3.66	3.86	3.36	3.39	3.37	3.44	3.59	3.55	2.67	2.55	4.82
K <sub>2</sub> O	2.53	5.71	3.34	4.87	4.99	4.19	4.38	3.22	3.39	7.85	7.83	2.23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.36	0.32	0.22	0.09	0.06	1.41	1.20	0.29	0.33	0.25	0.07	0.14
Сумма	99.85	99.92	99.98	99.67	99.94	99.38	99.60	99.86	99.95	99.96	99.82	99.87
P	974	891	1729	576	240	6061	5175	1249	1441	1057	301	616
Ti	2006	2467	4114	2383	1174	10760	9323	4377	5527	4198	395	1413
V	191	49.7	115	58.0	22.0	142	163	173	118	66.1	15.0	25.0
Cr	64.9	39.1	64.3	51.6	17.0	83.5	103	130	108	70.3	40.1	34.0
Co	—	1.00	11	—	—	8.00	27.9	25.4	11.0	6.62	2.00	1.00
Ni	8.00	11.0	31.0	10.0	11.0	34.5	32.3	21.7	34.0	7.68	20.1	15
Cu	1.00	1.00	14.0	3.00	2.00	63.9	43.3	27.5	10.0	12.6	36.1	7.00
Zn	59.0	26.0	68.0	44.0	12.0	124	136	78.5	73.0	45.2	45.2	19.0
Ga	23.2	18.1	18.1	14.7	12.0	29.9	29.3	24.8	18.5	22.7	17.0	13.0
Rb	87.0	82.8	102	80.5	70.0	71.5	77.6	135	118	177	127	37.0
Sr	912	650	780	658	501	883	1370	693	597	483	729	465
Y	32.8	16.1	33	2.95	1.00	26.1	42.5	19.9	10.6	22.6	2.44	1.00
Zr	151	74.0	99.0	60.0	55.0	249	307	162	186	296	—	88
Nb	30.2	18.0	23.6	4.33	4.00	30.7	62.1	13.5	9.15	27.9	6.05	4.00
Mo	2.50	1.56	—	—	—	1.03	1.76	2.41	2.02	3.85	1.51	—
Sn	4.00	—	5.00	—	—	3.00	3.46	1.44	—	1.34	—	3.00
Cs	3.00	3.00	6.00	2.00	1.00	12.0	0.40	4.72	7.00	1.15	—	2.00
Ba	1370	659	1010	572	406	2180	3100	1100	845	2270	3930	339
La	94.3	106	49.2	23.9	—	130	165	45.4	53.5	204	66.7	—
Ce	190	201	111	38.5	193	258	377	85.6	93.5	370	110	81
Pr	24.1	21.0	14.8	3.85	—	30.3	47.9	9.93	9.38	38.3	10.9	—
Nd	91.9	68.6	58.3	13.0	—	109	172	35.5	31.3	112	33.8	—
Sm	15.9	9.23	11.2	1.87	—	17.7	23.1	5.81	4.68	12.3	4.29	—
Eu	3.22	1.80	2.05	1.15	—	4.30	5.98	1.61	1.34	2.66	1.79	—
Gd	11.5	5.64	9.13	1.11	—	10.9	17.3	4.96	3.87	9.29	2.09	—
Tb	1.51	0.66	1.16	0.14	—	1.29	2.07	0.77	0.50	1.12	0.19	—
Dy	6.97	3.43	5.90	0.57	—	5.68	9.34	3.76	2.36	4.82	0.63	—
Ho	1.13	0.58	1.14	0.10	—	0.97	1.61	0.76	0.43	0.78	0.098	—
Er	3.23	1.56	3.12	0.25	—	2.40	4.41	2.18	0.96	2.54	0.25	—
Tm	0.43	0.22	0.43	0.04	—	0.30	0.52	0.24	0.14	0.25	0.026	—
Yb	2.50	1.32	2.76	0.22	—	1.79	3.36	1.88	0.80	1.55	0.15	—
Lu	0.34	0.2	0.4	0.03	—	0.25	0.42	0.28	0.15	0.22	0.023	—
Hf	7.97	4.17	3.71	2.47	—	9.19	13.5	4.98	5.35	11.6	0.28	—
Ta	1.51	1.54	2.11	0.20	—	1.02	3.51	0.68	0.33	1.36	0.20	—
Th	7.08	30.9	20.8	3.52	6.00	6.28	8.95	13.1	12.4	31.1	33.1	6.00
U	1.46	2.10	4.89	0.53	9.00	0.96	1.40	2.21	2.01	1.89	0.71	8.00
Th/Yb	2.83	—	—	—	—	3.51	2.66	—	15.5	20.1	221	—
Ta/Yb	0.60	—	—	—	—	0.57	1.04	—	0.41	0.88	1.33	—
Eu/Eu*	0.70	0.71	0.60	2.26	—	0.88	0.88	—	0.94	0.73	1.62	—
(La/Sm)N	3.73	7.22	2.76	8.04	—	4.62	4.49	4.92	7.19	10.43	9.78	—
(La/Yb)N	25.4	54.1	12.0	73.2	—	49.0	33.1	—	45.1	88.7	300	—
(Gd/Yb)N	3.71	3.45	2.67	4.07	—	4.91	4.15	—	3.90	4.84	11.24	—

## Приложение 1. Представительные химические анализы пород Хохольско-Репьевского батолита.

Потуданский тип	Дайковый тип				Лискинский тип лейкогранитов						
	Скважина/ глубина	8003/ 160	6416/ 60.8	7769/ 209.3	6435/ 77	К-22/ 97.7	К-925-1/ 94.4	К-35/ 7.1	К-911-1/ 215	К-915-2/ 380.5	К-908/ 85.2
SiO <sub>2</sub>	73.29	74.51	75.44	75.75	74.79	75.73	75.56	74.64	78.28	77.47	76.55
TiO <sub>2</sub>	0.30	0.06	0.14	0.08	0.32	0.18	0.18	0.20	0.11	0.12	0.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.90	12.14	12.86	11.79	11.85	12.69	13.06	13.19	12.48	11.92	12.26
FeO <sub>общ</sub>	2.40	1.43	1.46	1.47	2.84	2.53	1.70	2.24	1.47	1.33	1.84
MnO	0.02	0.01	0.02	0.01	0.041	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
MgO	0.51	0.06	0.27	0.15	0.39	0.17	0.19	0.23	0.07	0.09	0.20
CaO	0.41	1.52	1.26	1.18	1.14	1.72	1.34	1.21	1.95	1.00	1.37
Na <sub>2</sub> O	3.35	3.59	3.76	2.77	4.27	2.28	2.54	2.71	2.88	3.79	2.92
K <sub>2</sub> O	6.72	6.59	4.70	6.77	4.31	4.63	5.37	5.52	2.71	4.24	4.57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	0.00	0.03	0.03	0.041	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
Сумма	99.98	99.91	99.95	99.98	100	100	100	100	100	100	100
P	—	131	349	109	—	—	—	—	—	—	—
Ti	353	850	1790	503	—	—	—	—	—	—	—
V	14.0	17.0	21.0	29.6	—	—	—	—	—	—	—
Cr	44.0	21.0	23.0	57.1	—	—	—	—	—	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	4.00	3.00	8.00	8.068	—	—	—	—	—	—	—
Cu	5.00	—	—	4.154	—	—	—	—	—	—	—
Zn	7.00	15.0	16.0	17.186	—	—	—	—	—	—	—
Ga	12.0	13.0	10.0	18.6	—	—	—	—	—	—	—
Rb	190	210	180	140	—	—	—	—	—	—	—
Sr	33	121	73	132	—	—	—	—	—	—	—
Y	7.00	3.00	9.00	0.59	—	—	—	—	—	—	—
Zr	39	76	157	48.068	—	—	—	—	—	—	—
Nb	22.0	11.0	12.0	1.58	—	—	—	—	—	—	—
Mo	—	—	—	1.51	—	—	—	—	—	—	—
Sn	2.00	1.00	2.00	4.00	—	—	—	—	—	—	—
Cs	—	49	29	0.36	—	—	—	—	—	—	—
Ba	86	230	387	406	—	—	—	—	—	—	—
La	—	—	—	14.1	—	—	—	—	—	—	—
Ce	54	71	280	20.00	—	—	—	—	—	—	—
Pr	—	—	—	1.81	—	—	—	—	—	—	—
Nd	—	—	—	4.31	—	—	—	—	—	—	—
Sm	—	—	—	0.28	—	—	—	—	—	—	—
Eu	—	—	—	0.29	—	—	—	—	—	—	—
Gd	—	—	—	0.27	—	—	—	—	—	—	—
Tb	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—
Dy	—	—	—	0.09	—	—	—	—	—	—	—
Ho	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—
Er	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—
Tm	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—
Yb	—	—	—	0.06	—	—	—	—	—	—	—
Lu	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—
Hf	—	—	—	1.71	—	—	—	—	—	—	—
Ta	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Th	15.0	—	—	18.8	—	—	—	—	—	—	—
U	5.00	—	—	2.91	—	—	—	—	—	—	—
Th/Yb	—	—	—	330	—	—	—	—	—	—	—
Ta/Yb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Eu/Eu*	—	—	—	3.18	—	—	—	—	—	—	—
(La/Sm)N	—	—	—	31.68	—	—	—	—	—	—	—
(La/Yb)N	—	—	—	166.77	—	—	—	—	—	—	—
(Gd/Yb)N	—	—	—	3.82	—	—	—	—	—	—	—

**Приложение 2.** Коэффициенты распределения химических элементов в системах “минерал-расплав”, использованные в работе.

порода элемент/ минерал	Коэффициенты распределения для минералов					базальты**
	андезит*					
	<i>Cpx</i>	<i>OI</i>	<i>Pl</i>	<i>Ilm</i>	<i>Mag</i>	<i>Opx</i>
Ba	0.07	0.02	—	—	0.26	—
Dy	1.16	0.06	0.11	—	0.51	—
Eu	0.82	0.03	0.57	—	0.32	—
Gd	0.72	—	0.04	—	—	—
Hf	0.37	0.02	0.02	0.38	0.46	0.05
La	0.25	0.01	0.18	—	0.34	—
Nd	0.97	0.02	0.11	—	0.40	0.02
Sm	0.92	0.01	0.09	—	0.42	—
Ni	6.80	26.33	0.30	—	14.30	—
Rb	0.04	0.04	0.17	—	0.15	—
Sr	0.45	0.03	3.42	—	0.11	—
Ta	0.43	—	0.03	6.60	—	—
Y	2.40	—	—	—	0.64	0.38
Th	0.10	0.02	0.03	—	0.24	0.00
Nb	2.10	—	—	4.60	—	0.00
Yb	1.18	0.03	0.05	—	0.36	0.16
Zr	0.30	—	0.18	0.2	0.38	0.01

Примечания. *Cpx* – клинопироксен, *OI* – оливин, *Pl* – плагиоклаз, *Ilm* – ильменит, *Mag* – магнетит, *Opx* – ортопироксен.

\* среднее Кд для минералов из андезитов из работ:

- 1) Green T.H., Pearson, N.J. (1985). Rare Earth element partitioning between clinopyroxene and silicate liquid at moderate to high pressure. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. (91), 24-36.
- 2) Anderson, A.T., Greenland, L.P. (1969). Phosphorous fractionation diagrams as a quantitative indicator of crystallization differentiation of basaltic liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (33), 493-505. doi: 10.1016/0016-7037(69)90129-X.
- 3) Luhr J.F., Carmichael I.S.E. (1980). The Colima volcanic complex, Mexico. I: post-caldera andesites from Volcan Colima. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. (71), 343-372.
- 4) Ewart A., Griffin W.L. (1994). Application of Proton-Microprobe Data to Trace-Element Partitioning in Volcanic-Rocks. *Chemical Geology*. 117 (1-4), 251-284. doi: 10.1016/0009-2541(94)90131-7.
- 5) Bacon C.R., Druitt T.H. (1988). Compositional Evolution of the Zoned Calcalkaline Magma Chamber of Mount-Mazama, Crater Lake, Oregon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 98 (2), 224-256.

\*\* среднее Кд для ортопироксена базальтов из работ:

- 1) Bindeman I., Davis A. (2000). Trace element partitioning between plagioclase and melt: Investigation of dopant influence on partition behavior. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (64), 2863-2878. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00389-6.
- 2) Schwandt C.S., McKay G.A. (1998) Rare earth element partition coefficients from enstatite/melt synthesis experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(16). 2845-2848. doi: 10.1016/S0016-7037(98)00233-6.

Авторы выражают искреннюю благодарность М.В. Лучицкой и анонимному рецензенту за внимательное ознакомление с рукописью и ценные замечания, которые способствовали улучшению статьи, а также научному редактору журнала О.А. Луканину.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГГД РАН № FMUW-2022–0002.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

Арискин А.А., Данюшевский Л.В., Конников Э.Г., Маас Р., Костицын Ю.А., Мак-Нил Э., Меффре С., Николаев Г.С., Кислов Е.В. (2015). Довыренский интрузивный комплекс (Северное Прибайкалье, Россия): изотопно-геохимические маркеры контаминации исходных магм и экстремальной обогащенности источника. *Геология и геофизика*. 56 (3), 528–556.

Бибикова Е.В., Богданова С.В., Постников А.В., Попова Л.П., Кирнозова Т.И., Фугзан М.М., Глушенко, В.В.

(2009). Зона сочленения Сарматии и Волго-Уралии: изотопно-геохронологическая характеристика супра-крупных пород и гранитоидов. *Стратиграфия. Геол. корреляция*. 17 (6), 3–16.

Бибикова Е.В., Богданова С.В., Постников А.В., Федотова А.А., Клаэссон С., Кирнозова Т.И., Фугзан М.М., Попова Л.П. (2015). Ранняя кора Волго-Уральского сегмента Восточно-Европейского кратона: изотопно-геохронологическое изучение терригенного циркона из метаосадочных пород Большечеремшанской серии и их Sm-Nd модельный возраст. *Стратиграфия. Геол. корреляция*. 23 (1), 3–26.

Горохов И.М., Мельников Н.Н., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В., Турченко Т.Л. (2007). Sm-Nd систематика тонкозернистых фракций нижнекембрийских “синих глин” Северной Эстонии. *Литология и полезные ископаемые*. (5), 536–551.

Горохов И.М., Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Аракелянц М.М., Ковач В.П., Константинова Г.В., Турченко Т.Л., Васильева И.М. (2019).



- Изотопная систематика и возраст аутигенных минералов в аржиллитах инзерской свиты Южного Урала. *Стратиграфия. Геол. корреляция*. **27** (2), 3–30.
- Египко О.И. (1971) Некоторые минералого-петрографические и геохимические особенности докембрийских гранитоидов юго-восточной части Воронежского кристаллического массива. Дисс. ... канд. геол.-минерал. Наук. Воронеж: 367 с.
- Короновский Н.В., Ясаманов Н.А. (2012) Планета Земля. Физико-химический состав и агрегатное состояние вещества Земли. Геология: учебник для студ. учреждений высш. проф. образования. 8-е, испр. и доп. М.: Издательский центр "Академия", 448 с.
- Кузнецов А.Б., Лобач-Жученко С.Б., Каулина Т.В., Константинова Г.В. (2019) Палеопротерозойский возраст карбонатных пород и трондьемитов центральноприазовской серии: Sr-изотопная хемотратиграфия и U-Pb геохронология. *ДАН*. **484** (6), 71–74.
- Минц М.В., Глазнев В.Н., Муравина О.М. (2017) Глубинное строение коры юго-востока Воронежского кристаллического массива по геофизическим данным: геодинамическая эволюция в палеопротерозое и современное состояние коры. *Вестник ВГУ. Серия: Геология*. (4), 5–23.
- Петракова М.Е., Терентьев Р.А. (2018) Петрографические и минералогические признаки взаимодействия гранитоидных и габброидных магм плутона Потудань, Воронежский кристаллический массив. *Вестник ВГУ. Серия: Геология*. (1), 32–45.  
<https://doi.org/10.17308/geology.2018.1/1422>.
- Петракова М.Е., Терентьев Р.А., Юрченко А.В., Савко К.А. (2022а) Геохимия и геохронология палеопротерозойских кварцевых монцогаббро-монцодиорит-гранодиоритов плутона Потудань, Волго-Донской ороген. *Вестник СПбГУ: Науки о Земле*. **67** (1), 74–96.  
doi: 10.21638/spbu07.2022.105
- Петракова М.Е., Анисимов Р.Л., Балтыбаев Ш.К. (2022б) Условия образования магматических пород Хохольско-Репьевского батолита Волго-Донского орогена: проверка моделей фракционной кристаллизации и ассимиляции. *Труды Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. (19), 284–289.  
doi: 10.31241/FNS.2022.19.052
- Савко К.А., Самсонов А.В., Ларионов А.Н., Ларионова Ю.О., Базиков Н.С. (2014) Палеопротерозойские граниты А- и S-типов востока Воронежского кристаллического массива: геохронология, петрогенезис и тектоническая обстановка формирования. *Петрология*. **22** (3), 235–264.
- Савко К.А., Самсонов А.В., Базиков Н.С. (2011) Метатерригенные породы воронцовской серии Воронежского кристаллического массива: геохимия, особенности формирования и источники сноса *Вестник ВГУ. Серия: Геология*. (1), 70–94.
- Савко К.А., Самсонов А.В., Сальникова Е.Б., Котов А.В., Базиков Н.С. (2015) НТ/LP метаморфическая зональность восточной части Воронежского кристаллического массива: возраст, условия и геодинамическая обстановка формирования. *Петрология*. **23** (6), 607–623.
- Савко, К.А. Самсонов А.В., Ларионов А.Н., Кориш Е.Х., Базиков Н.С. (2018) Архейская тоналит-трондьемит-гранодиоритовая ассоциация Курского блока, Воронежский кристаллический массив: состав, возраст и корреляция с комплексами Украинского щита. *ДАН*. **478** (3), 335–341.
- Савко К.А., Самсонов А.В., Голунова М.А., Вонг К.-Л., Базиков Н.С., Холина Н.В., Полякова Т.Н. (2021) Палеоархейские ТТГ и метапелиты — протолиты неоархейских риолитов А-типа Курского блока Сарматии: результаты экспериментов по дегидратационному плавлению. *Вестник ВГУ. Серия: Геология*. (2), 29–40.  
DOI: <https://doi.org/10.17308/geology.2021.2/3486>
- Терентьев Р. А (2016) Петрография и геохронология гранитов лискинского плутона Воронежского кристаллического массива. *Вестник ВГУ. Серия: Геология*. (3), 43–52.
- Терентьев Р.А. (2018) Геология донской серии докембрия Воронежского кристаллического массива. *Вестник ВГУ. Серия: Геология*. (2), 5–19.
- Терентьев Р.А., Савко К.А. (2017) Минеральная термобарометрия и геохимия палеопротерозойских магнезиально-калиевых гранитоидов Павловского плутона, Восточно-Европейский кратон. *Вестник ВГУ. Серия: Геология*. (3), 34–45.
- Федотова А.А., Богданова С.В., Клаэссон С., Аносова М.О., Постников А.В., Фугзан М.М., Кирнозова Т.И. (2019) Новые данные о палеопротерозойском возрасте метаморфизма Елабужского зоны деформаций Волго-Уралии, Восточно-Европейский кратон. *ДАН*. **488** (3), 307–312.
- Щипанский А.А., Самсонов А.В., Петрова А.Ю., Ларионова Ю.О. (2007) Геодинамика восточной окраины Сарматии в палеопротерозое. *Геотектоника*. (1), 43–70.
- Annen C., Blundy J.D., Sparks R.S. J. (2008) The sources of granitic melt in Deep Hot Zones. *Trans. R. Soc. Edinburgh: Earth Sci.* (97), 297–309.
- Asimow P.D., Ghiorso M.S. (1998) Algorithmic modifications extending MELTS to calculate subsolidus phase relations. *Am. Mineralogist*. (83), 1127–1131.
- Black R., Liegeois J.P. (1993). Cratons, mobile belts, alkaline rocks and continental lithospheric mantle; the Pan-African testimony. *J. Geol. Soc. Lond.* (150), 89–98.
- Bogdanova S.V., Gorbatshev R., Garetsky R.G. (2005) East European Craton. *Encyclopedia of Geology* (Eds. R. Selley, R. Cocks, I. Plimer). Amsterdam: Elsevier. (2), 34–49.
- Bohrson W.A., Spera F.J., Ghiorso M.S., Brown G.A., Creamer J.B., Mayfield A. (2014) Thermodynamic model for energy-constrained open-system evolution of crustal magma bodies undergoing simultaneous recharge, assimilation and crystallization: the magma chamber simulator. *J. Petrol.* (55), 1685–1717.  
<https://doi.org/10.1093/petrology/egu036>.
- Bonin B., Azzouni-Sekkal, A., Bussy, F., Ferrag, S., (1998) Alkali-calcic and alkaline postorogenic (PO) granite magmatism: petrologic constraints and geodynamic settings. *Lithos* (45), 45–70.
- Brown G., Thorpe R.S., Webb P.C. (1984). The geochemical characteristics of granitoids in contrasting arcs and comments on magma sources. *J. Geol. Soc.* **141** (3), 413–426.
- Chaves A.O. (2021) Columbia (Nuna) supercontinent with external subduction girdle and concentric accretionary, collisional and intracontinental orogens permeated by large igneous provinces and rifts. *Precambrian Research* (352) 106017
- Condie K.C. (2013). Preservation and recycling of crust during accretionary and collisional phases of proterozoic

- orogens: a bumpy road from Nuna to Rodinia. *Geosciences*. (3), 240–261.
- Connolly J.A. (1990) Multivariable phase–diagrams — an algorithm based on generalized thermodynamics. *Amer. J. Sci.* (290), 666–718.
- Corfu F., Hancher J., Hoskin P.W.O., Kinny P. (2003) Atlas of zircon textures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. (53), 59.
- Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.J., Ellis D.J., Frost C.D. (2001) A geochemical classification for granitic rocks. *J. Petrol.* **42** (11), 2033–2048.
- Guo Z., Wilson M., Liu J., Mao Q. (2006) Post-collisional, potassic and ultrapotassic Magmatism of the Northern Tibetan Plateau: constraints on characteristics of the mantle source, geodynamic setting and uplift mechanisms. *J. Petrol.* **47** (6), 1177–1220. doi:10.1093/ptology/egl007
- Ghiorso M.S., Sack R.O. (1995) Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid–solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* (119), 197–212. <https://doi.org/10.1007/bf00307281>.
- Goldstein, S.J., Jacobsen S.B. (1988) Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* (87), 249–265.
- Huppert H.E., Sparks R.S.J. (1988) The generation of granitic magmas by intrusion of basalt into continental crust. *J. Petrol.* (29), 599–624.
- Jacobsen S.B., G.J. Wasserburg. (1984) Sm–Nd evolution of chondrites and achondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* (67), 137–150.
- Meert J.G. (2012) What’s in a name? The Columbia (Paleopangaea/Nuna) supercontinent. *Gondwana Research*. **21** (4), 987–993.
- Middlemost E.A.K. (1994) Naming materials in the magma/igneous rock system. *Earth Science Reviews*. (37), 215–224.
- Laurent O., Martin H., Moyen J.F., Doucelance R. (2014) The diversity and evolution of late-Archean granitoids: evidence for the onset of ‘modern-style’ plate tectonics between 3.0 and 2.5 Ga. *Lithos* (205), 208–235. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.06.012>
- O’Connor J.T. (1965) A classification of quartz-rich igneous rocks based on feldspar ratios. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* **525-B**, 79–84.
- Ou Q., Wang Q., Wyman D.A., Zhang C., Hao L–L., Dan W., Jiang Z–Q., Wu F–Y., Yang J–H., Zhang H–X., Xia X–P., Ma L., Long X–P., Li J. (2019) Postcollisional delamination and partial melting of enriched lithospheric mantle: Evidence from Oligocene (ca. 30 Ma) potassium-rich lavas in the Gemuchaka area of the central Qiangtang Block, Tibet. *Geol. Soc. of Am. Bull.* **131** (7/8), 1385–1408. <https://doi.org/10.1130/B31911.1>
- Patino-Douce A.E., Beard J.S. (1995) Dehydration melting of biotite gneiss and quartz amphibolite from 3 to 15 kbars. *J. Petrol.* (36), 707–738.
- Pillet S., Baker M.B., Stolper E.M. (2008) Metasomatized Lithosphere and the Origin of Alkaline Lavas. *Science*. (320), 1–10. DOI: 10.1126/science.1156563
- Pilet S., Ulmer P., & Villiger S. (2010). Liquid line of descent of a basanitic liquid at 1.5 Gpa: Constraints on the formation of metasomatic veins. *Contrib. Mineral. Petrol.* **159** (5), 621–643. <https://doi.org/10.1007/s00410-009-0445-y>
- Qian Q., Hermann J. (2013) Partial melting of lower crust at 10–15 kbar: Constraints on adakite and TTG formation. *Contrib. Mineral. Petrol.* (165), 1195–1224.
- Ridolfi F., Renzulli A., Puerini M. (2010) Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes. *Contrib. Mineral. Petrol.* (160), 45–66.
- Samsonov A.V., Spiridonov V.A., Larionova Yo.O., Larionov A.N., Bibikova E.V., Gerasimov V.Y. (2016) Pleoproterozoic history of assemblage of the East European Craton: Evidence from basement of the Russian platform. In book: *Moscow International School of Earth Sciences. Abstracts of International conference* (Eds. L.N. Kogarko). M.: Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS Vernadsky State Geological Museum RAS Lomonosov Moscow State University, 21–22.
- Savko K.A., Samsonov A.V., Salnikova E.B., Kotov A.B., Bazikov N.S. (2015) HT/LP metamorphic zoning in the eastern Voronezh Crystalline Massif: Age and parameters of metamorphism and its geodynamic environment. *Petrology*. **23** (6), 559–575.
- Savko K.A., Samsonov A.V., Kotov A.B., Sal’nikova E.B., Korish E.H., Larionov A.N., Anisimova I.V., Bazikov N.S., (2018). The Early Precambrian Metamorphic Events in Eastern Sarmatia. *Precamb. Res.* (311), 1–23.
- Shchipansky A.A., Kheraskova T.N. (2023) The Volga-Don Collisional Orogen in the East European Craton as a Paleoproterozoic Analog of the Himalayan-Tibetan Orogen. *Geodynamics & Tectonophysics*. **14** (2), 1–21. doi:10.5800/GT-2023-14-2-0692
- Sun S.S., McDonough W.F. (1989) Chemical and Isotopic Systematic of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. *Geological Society London Special Publications*. (42), 313–345.
- Sylvester, P.J. (1989). Post-collisional alkaline granites. *J. Geol.* (97), 261–280.
- Terentiev R.A. (2014) Paleoproterozoic Sequences and Magmatic Complexes of the Losevo Suture Zone of the Voronezh Crystalline Massif: Geological Position, Material Composition, Geochemistry, and Paleogeodynamics. *Stratigraphy and Geological Correlation*. **22** (2), 123–146.
- Terentiev R.A., Santosh M. (2016) Detrital zircon geochronology and geochemistry of metasediments from the Vorontsovka terrane: implications for microcontinent tectonics. *Int. Geol. Rev.* (58), 1108–1126.
- Terentiev R.A., K.A. Savko, M. Santosh. (2017) Paleoproterozoic Evolution of the Arc-back-arc System in the East Sarmatian Orogen (East European Craton): Zircon SHRIMP Geochronology and Geochemistry of the Losevo Volcanic Suite. *Am. J. Science*. (317), 707–753.
- Terentiev R.A., Savko K.A., Petrakova M.E., Santosh. M., Korish, E. H. (2020). Paleoproterozoic granitoids of the Don terrane, East-Sarmatian Orogen: age, magma source and tectonic implications. *Precambrian Research*. (346), 1–24. <http://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105790>.
- Topuz G., Altherr R., Schwarz W.H., Siebel W., Satir M., Dokuz A. (2005) Postcollisional plutonism with adakite-like

- signatures: the Eocene Saraycik granodiorite (Eastern Pontides, Turkey). *Contrib. Mineral. Petrol.* (150), 441–455.
- Turkina, O.M., Kapitonov I.N. (2019). The source of Paleoproterozoic collision granitoids (Sharyzhalgai Uplift, South-western Siberian Craton): from lithospheric mantle to upper crust. *Russian Geology and Geophysics.* (60), 414–434.
- Watkins J.M., Clemens J.D., Treloar P.J. (2007) Archean TTGs as sources of younger granitic magmas: melting of sodic metatonalites at  $0.6 \pm 1.2$  Gpa. *Contrib. Mineral. Petrol.* (154), 91–110. DOI: 10.1007/s00410-007-0181-0
- White J.C., Parker D.F., Ren M. (2009) The origin of trachyte and pantellerite from Pantelleria, Italy: insights from major element, trace element and thermodynamic modelling. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* (179), 33–55.
- Whitney, D.L., Evans B.W. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Am. Mineralogist.* (95), 185–187.
- Zhao G., Cawood P.A., Wilde S.A., Sun M. (2002). Review of global 2.1–1.8 Ga orogens: implications for a pre-Rodinia supercontinent. *Earth Sci. Rev.* (59), 125–162.

## SOURCES OF MELTS AND GENESIS CONDITIONS OF THE KHOKHOL-REPYEVKA BATHOLITH GRANITOIDS IN THE VOLGA-DON OROGEN, EASTERN EUROPEAN CRATON

**M. E. Petrakova<sup>a, \*</sup>, A. B. Kuznetsov<sup>a, b</sup>, Sh. K. Baltybaev<sup>a, b</sup>,  
V. M. Savatenkov<sup>a, b</sup>, R. A. Terentiev<sup>c</sup>, K. A. Savko<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>*Institute of Precambrian Geology and Geochronology Russian Academy of Sciences,  
emb., Makarova 2, Saint-Petersburg, 199034 Russian Federation*

<sup>b</sup>*St. Petersburg State University, Universitetskaya emb., 7–9, Saint-Petersburg, 199034 Russian Federation*

<sup>c</sup>*Research Institute of Geology of the Voronezh State University, University square 1, Voronezh, 394006 Russia*

\*e-mail: maribya@mail.ru

The paper discusses the possible conditions and involvement of sources in genesis of the Khokhol-Repyevka batholith granitoids, that build up the Don terrane in the Volga-Don orogen of the East European Craton. In the batholith, three types of granitoids are distinguished – pavlovsk (quartz monzodiorite–granites, mainly pyroxene-free), potudan (quartz monzogabbro–granodiorites containing pyroxene) and hybrid (quartz monzodiorites, monzonites, quartz monzonites). These three types of rocks are spacially co-located and have a similar age of formation 2050–2080 Ma, similar geochemical characteristics (high contents of Ba, Sr, highly fractionated REE patterns ( $Gd_N/Yb_N = 2–11$ )), however, they differ in petrographic and isotopic geochemical parameters. Primary isotope characteristics of sources for rocks of the pavlovsk type  $\epsilon_{Nd}(t) = +0.2...-3.7$ ,  $Sr_i = 0.70335$ , for potudan  $\epsilon_{Nd}(t) = -1.7...-3.8$ ,  $Sr_i = 0.70381–0.70910$ , for hybrid  $\epsilon_{Nd}(t) = -8.8$ ,  $Sr_i = 0.70596$ . Apart from granitoids, two types of leucogranite dikes were found in the batholith. The first type is characterized by  $\epsilon_{Nd}(t) = -3.8$  and fractionated HREE patterns ( $Gd_N/Yb_N = 2.1–3.8$ ) and could have formed as a result of deep differentiation of pavlovsk-type magma. The second type is with  $\epsilon_{Nd}(t) = -7.8$  and less fractionated HREE patterns ( $Gd_N/Yb_N = 1.1–1.6$ ), which presumably appeared as a result of melting of a crustal source at shallow depths. Rb-Sr isotope-geochemical characteristics of rocks of the pavlovsk and potudan types indicate their formation from different sources. In total, at least three sources took part in the formation of the Khokhol-Repyevka batholith: 1) lower (or buried oceanic) crust, predominantly of mafic composition and/or enriched mantle, metasomatized in the Proterozoic, the participation of which is reflected in the composition of the Pavlovsk granitoids; 2) an enriched mantle source, probably represented by subcontinental lithospheric mantle (SCLM), possibly metasomatized during the previous stage of geological development of the region, specific for Potudan-type monzonitoids; 3) Archean crust, consisting mainly of TTG gneisses and metasediments, which underwent melting and participated in the formation of part of the leucogranite dikes and hybrid rocks. The results of thermodynamic modeling indicate that the mixing of two melts contrasting in composition – mafic (potudan-type) and intermediate-felsic (pavlovsk-type) can lead to the formation of only part of the composition of hybrid rocks. The formation of the rest was influenced by the contamination of mafic melt by anatectic melts from the Archean crust of the Kursk block.

**Keywords:** granitoids, gabbroids, magma hybridization, SCLM, thermodynamic modeling, Don terrane, Paleoproterozoic



УДК 552.08:550.89

## СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ КАК ИНДИКАТОР ТЕМПЕРАТУРЫ МИНЕРАЛОГЕНЕЗА

© 2024 г. А. Р. Котельников<sup>а, \*</sup>, Т. И. Шекина<sup>б</sup>, Н. И. Сук<sup>а, \*\*</sup>,  
З. А. Котельникова<sup>с</sup>, Т. В. Антоновская<sup>д</sup>

<sup>а</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН)

ул. акад. Осипьяна, 4, г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Геологический факультет

Ленинские горы, 1, г. Москва, 119991 Россия

<sup>с</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН)

Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

<sup>д</sup>Институт геологии им. Н.П. Юшкина РАН (ИГ Коми НЦ УрО РАН)

ул. Первомайская, 54, г. Сыктывкар, Республика Коми, 167982 Россия

\*e-mail: kotelnik1950@yandex.ru; \*\*e-mail: sukni@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 03.08.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 24.12.2023 г.

Экспериментально изучены процессы упорядочения альбитов в области невысоких температур 500–150 °С при давлении 0.5–1 кбар в щелочных растворах гидроксида натрия при избытке кремнезема. На основании данных наших опытов и литературных данных по упорядочению альбитов и кислых плагиоклазов выведены зависимости, позволяющие оценивать температуру по степени их структурного упорядочения. Определены температуры для плагиоклаз-содержащих парагенезисов различных природных комплексов зеленосланцевой фации метаморфизма.

**Ключевые слова:** полевые шпаты, экспериментальное исследование, структурное упорядочение, минеральные термометры

**DOI:** 10.31857/S0016752524050038, **EDN:** JBRFAQ

### ВВЕДЕНИЕ

Процессы упорядочения в полевых шпатах — перераспределения алюминия между неэквивалентными позициями кристаллической структуры могут служить индикатором температуры образования. Для альбитов и твердых растворов плагиоклазов структурного типа  $S(-1)$  было предложено использовать межугловое расстояние отражений 131 и 1–31 как индикатор степени структурного упорядочения. Этот параметр принято обозначать как  $\Delta 131$  (Cu-K $\alpha 1$ ). Принято использовать межугловое расстояние для длины волны  $\lambda = 1.5406$  (Cu-K $\alpha 1$ ). Для полностью упорядоченного, так называемого “низкого” альбита (low-Ab), весь алюминий сосредоточен в позиции T<sub>10</sub> и значение  $\Delta 131$  (Cu-K $\alpha 1$ ) равно ~1.0. Такие альбиты образуются при относительно низких температурах. При высокой температуре алюминий равномерно распределяется по всем тетраэдрам каркаса (Al, Si)O<sub>4</sub>. Такие разупорядоченные альбиты называются “высокими” (high-Ab), величина  $\Delta 131$  (Cu-K $\alpha 1$ ) для них равна ~2.0. Измеряя межугловое расстояние  $\Delta 131$  можно оценить структурное

состояние альбита. А выполнив синтезы альбита при различных температурах, можно оценить зависимость величины  $\Delta 131$  от температуры. Впервые количественные данные о связи структурных параметров и степени упорядочения для плагиоклазов из природных комплексов были получены в работе (Vambauer et al., 1967). В данной работе впервые приведена диаграмма степени упорядочения (параметр  $\Delta 131$ ) от состава твердого раствора плагиоклаза. Экспериментальные данные по упорядочению плагиоклазов впервые были получены в работе (Eberhard, 1967). Также был выполнен ряд экспериментальных исследований по упорядочению альбитов и твердых растворов плагиоклазов (Eberhard, 1967; Martin, 1969; Сендеров и др., 1971; Mason, 1979; Kroll, Muller, 1980; Бычков, Котельников, 1982; Dujon, Lagache, 1984; Шведенкова и др., 1989; Котельников, 1995). Данные исследований по упорядочению альбита представлены в табл. 1 и на рис. 1а. Однако в области невысоких температур (менее 400 °С) данных недостаточно. Поэтому целью нашей работы было экспериментальное изучение упорядочения альбита при температуре 500–150 °С ( $P = 0.2 \div 1$  кбар). В работах

(Smith, 1984) и (Carpenter, 1993) представлены фазовые диаграммы плагиоклазов, построенные для умеренных давлений (менее 3–4 кбар). Из этих диаграмм следует, что область структурного типа С(-1) существует при составах от чистого альбита до примерно  $An_{50}$  и при температуре от 400 до 1000 °С. Поэтому можно, на основе опытных данных, уточнить диаграмму (Vambauer et al., 1967) и оценить возможность использования этой диаграммы для целей минеральной термометрии.

### МЕТОДИКА ОПЫТОВ

Все опыты по изучению процессов упорядочения альбитов проводились в гидротермальных условиях по ампульной методике.

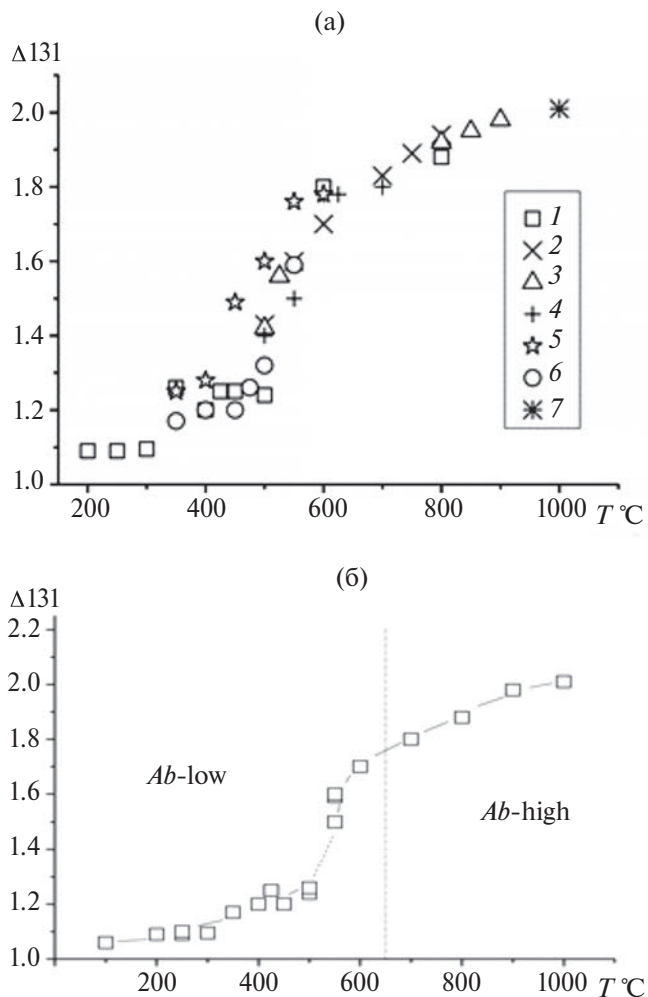
**Стартовые материалы.** В качестве исходных материалов применяли стекла и гели альбитового состава. Стекла были изготовлены плавлением природных альбитов и смесей оксидов альбитового состава в печи КО-14 при температуре 1300 °С в течении 12 часов.

**Аппаратура.** опыты при температуре 400 ÷ 500 °С проводили на гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором (конструкции ИЭМ РАН). На установках использовали эксцентриковый затвор с водяным охлаждением. Точность регулировки и контроля температуры была не более  $\pm 2$  °С, давления  $\pm 50$  бар. опыты при 150 ÷ 300 °С ставили в автоклавах с термоуплотняющимся затвором, конструкции ИЭМ РАН.

**Таблица 1.** Экспериментальные данные по структурному упорядочению альбитов при различных температурах

$T$ , °С	$\Delta 131$ (Cu-K $\alpha$ )	Ссылка	$T$ , °С	$\Delta 131$ (Cu-K $\alpha$ 1)	Ссылка
1000	2.01	1	550	1.76	6
900	1.98	2	550	1.59	7
850	1.95	2	500	1.43	3
800	1.92	2	500	1.42	2
800	1.94	3	500	1.40	5
800	1.88	4	500	1.60	6
750	1.89	3	500	1.32	7
700	1.83	3	500	1.24	4
700	1.87	4	475	1.26	7
625	1.78	5	450	1.49	6
600	1.78	5	450	1.20	7
600	1.78	6	400	1.28	6
600	1.80	4	400	1.20	7
550	1.60	3	350	1.25	6
550	1.50	5	350	1.17	7

Примечания. 1 – Kroll, Muller, 1980; 2 – McKenzie, 1957; 3 – Eberhard, 1967; 4 – Котельников, 1995; 5 – Mason, 1979; 6 – Martin, 1969; 7 – Сендеров и др., 1971.



**Рис. 1.** Упорядочение альбита в зависимости от температуры, по данным различных работ (номера точек соответствуют номерам в табл. 1) (а); структурный переход высокий-низкий альбит по данным работы (Сендеров, Щекина, 1976) (б).

**Методика опытов.** опыты проводили в платиновых и золотых ампулах диаметром 5 мм, объемом 500–600 мкл. В ампулы загружали смесь порошков стекол альбита и кварца, заливали необходимое количество растворов NaOH и дистиллированной воды. Затем ампулы заваривали электродуговой сваркой и проверяли на герметичность, взвешивали и помещали в реакторы установок высокого давления (автоклавы). Ввод в режим занимал около 1–1.5 часов. Выдержка в режиме опытов составляла от 22 до 45 суток. Время закалки опытов (от температуры 500 до 50 °С) не превышало 3 минут. Герметичность ампул после опытов контролировали весовым методом. Условия проведения и результаты опытов представлены в табл. 2. Следует отметить, что щелочная среда в присутствии кварца, активизирует процессы рекристаллизации альбита. Этот метод был использован ранее для изучения процессов упорядочения альбита в работах (Martin, 1969; Сендеров и др., 1971).

*Методика анализов продуктов опытов.* Состав синтезированных твердых продуктов опытов определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+. Точность определения состава составляет 0.2 мас. % элемента при использовании энергодисперсионного спектрометра. Рентгеновское изучение синтезированных альбитов проводили на дифрактометрах HZG-4 и "Bruker" в режиме постоянного сканирования. В качестве внутреннего стандарта применяли кремний спектральной чистоты ( $a = 5.4307$  [Å]). Использовали полигональный метод коррекции рентгеновских отражений (Kroll et al., 1995; Котельников, 1995). Полученные результаты позволили рассчитать параметры элементарных ячеек твердых растворов. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили по 45–103 отражениям в интервале углов 6.5–44.5°(Θ). Расчет параметров выполняли с использованием программ LCC, PUDI, MINCRYST (Burnham, 1991; Chichagov, 1994).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Условия и результаты опытов представлены в табл. 2. Видно, что в температурном интервале от 150 до 500°C происходил устойчивый синтез альбита, часто в ассоциации с кварцем (табл. 2). Микрондовый анализ показал, что составы синтезированных альбитов отвечают формуле альбита ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). Примеси таких элементов как калий, кальций, железо практически отсутствуют. Параметры элементарных ячеек синтезированных альбитов представлены в табл. 3. Зависимость параметра упорядочения  $\Delta 131$  (Cu-K $\alpha$ 1) от температуры (в интервале от 150 до 500°C) описывается следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta 131(\text{Cu} - \text{K}\alpha 1) = & 1.091 - 0.078 \times \\ & \times (T/100) + 0.04964 \times (T/100)^2 - \\ & - 0.005295 \times (T/100)^3 \\ & (n = 16; S_x = 0.023). \end{aligned} \quad (1)$$

В свою очередь, наблюдается линейная зависимость углов элементарной ячейки  $\alpha$  и  $\gamma$  от величины  $\Delta 131$  (Cu-K $\alpha$ 1):

$$\begin{aligned} \alpha, [^\circ] = & 95.168 - 0.8188 \times \\ & \times \{\Delta 131 (\text{Cu} - \text{K}\alpha 1)\}; \\ & (n = 16; r_x = 0.96; S_x = 0.02). \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \gamma, [^\circ] = & 84.613 + 2.796 \times \{\Delta 131 (\text{Cu} - \text{K}\alpha 1)\}; \\ & (n = 16; r_x = 0.99; S_x = 0.02). \end{aligned} \quad (3)$$

В работе (Carpenter, 1993) показано, что для твердых растворов плагиоклазов можно использовать диаграмму состав — параметр  $\gamma, [^\circ]$ , такая диаграмма практически эквивалентна диаграмме состав-параметр  $\Delta 131$  (Cu-K $\alpha$ 1), предложенной в работе (Vambauer et al., 1967).

На основании наших опытных данных и результатов работ (McKenzie, 1957; Eberhard, 1967; Martin, 1969; Сендеров и др., 1971; Сендеров, Щекина, 1976; Mason, 1979; Kroll, Muller, 1980; Котельников, 1995) было выведено уравнение для расчета температуры по параметру  $\Delta 131$  (Cu-K $\alpha$ 1) для альбитов:

$$\begin{aligned} T^\circ\text{C}/1000 = & -11.794 + 24.0798 \times \\ & \times (d131) - 15.7357 \times \\ & \times (d131)^2 + 3.44235 \times (d131)^3 (\pm 20^\circ\text{C}), \end{aligned} \quad (4)$$

где d131 — параметр  $\Delta 131$  (Cu-K $\alpha$ 1).

При выводе и уточнении параметров вышеприведенного уравнения использовали данные, проходящие по статистическим критериям (отклонение выпадающих результатов при уровне доверительной вероятности 95 %).

На рис. 2 приведена диаграмма состав плагиоклазов — параметр  $\Delta 131$  (Cu-K $\alpha$ 1) для оценки температуры по степени упорядочения полевых шпатов. Для оценки температуры по величине  $\Delta 131$  (Cu-K $\alpha$ 1) были использованы уравнения вида:

1) в интервале составов  $An_5$ – $An_{35}$ :

$$\begin{aligned} T^\circ\text{C}/1000 = & a_0 + a_1 \times d131 + a_2 \times \\ & \times (d131)^2 + a_3 \times (d131)^3 + 0.007, \end{aligned} \quad (5)$$

где d131 — параметр  $\Delta 131$  (Cu-K $\alpha$ 1); в свою очередь, параметры  $a_0 \dots a_3$  рассчитываются по следующим уравнениям в зависимости от состава плагиоклаза:

$$\begin{aligned} a_0 = & -8.859 + 9.225 \times X - 2553.6 \times \\ & \times X^2 + 3076.5 \times X^3, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} a_1 = & 18.026 - 12.504 \times X + 4590.625 \times \\ & \times X^2 - 6570.04 \times X^3, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} a_2 = & -11.658 + 2.93708 \times X - 2721.97 \times \\ & \times X^2 + 4401.79 \times X^3, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} a_3 = & 2.545 + 0.72129 \times X + 532.577 \times \\ & \times X^2 - 944.20 \times X^3, \end{aligned} \quad (9)$$

где X — мольная доля кальция в плагиоклазе.

2) в интервале составов  $An_{36}$ – $An_{50}$ :

$$\begin{aligned} T^\circ\text{C}/1000 = & b_0 + b_1 \times d131 + b_2 \times \\ & \times (d131)^2 - 0.044, \end{aligned} \quad (10)$$



**Таблица 2.** Условия опытов по синтезу упорядоченного альбита при 150 ÷ 500°C и давлении 0.2 ÷ 1 кбар

№ опыта	T, °C	P, кбар	Навеска	Раствор	k**	Длит. сутки	Фазовый состав продуктов
6309	150	~0.2	110 мг смеси Ab* + 20 мг Qz	90 мкл 5 % NaOH	1.38	65	Ab
6311	200	0.5	105 мг смеси Ab + 25 мг Qz	130 мкл 2 % NaOH	0.98	50	Ab + Qz
6312	200	0.5	105 мг смеси Ab + 25 мг Qz	130 мкл 5 % NaOH	0.95	50	Ab + Qz
6313	200	0.5	87 мг смеси Ab + 21 мг Qz	110 мкл 8 % NaOH	0.91	50	Ab
6337	250	0.5	100 мг смеси Ab + 20 мг Qz	80 мкл 2 % NaOH	1.47	45	Ab + Qz
6338	250	0.5	100 мг смеси Ab + 20 мг Qz	80 мкл 5 % NaOH	1.43	45	Ab + Qz
6339	250	0.5	100 мг смеси Ab + 20 мг Qz	80 мкл 8 % NaOH	1.39	45	Ab + Qz
6340	250	0.5	90 мг смеси Ab + 10 мг Qz	113 мг Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> × 9H <sub>2</sub> O + 10 мг H <sub>2</sub> O	0.81	45	Ab
5818	300	0.75	80 мг смеси Ab + 21 мг Qz	150 мкл 5 % NaOH	0.64	54	Ab
5921	300	0.75	95 мг смеси Ab + 24 мг Qz	145 мкл 5 % NaOH	0.76	54	Ab+Qz
5703	400	1	100 мг смеси Ab + 20 мг Qz	110 мкл 5 % NaOH	1.04	40	Ab + Qz
5704	400	1	100 мг смеси Ab + 20 мг Qz	100 мкл 8 % NaOH	1.11	40	Ab + Qz
5344a	425	1	90 мг смеси Ab + 10 мг Qz	70 мкл 5 % NaOH	1.36	44	Ab
5345	425	1	95 мг смеси Ab + 10 мг Qz	80 мкл 8 % NaOH	1.22	44	Ab
322a	450	1	120 мг смеси Ab + 25 мг Qz	110 мкл 5 % NaOH	1.25	30	Ab + Qz
323	450	1	120 мг смеси Ab + 30 мг Qz	110 мкл 5 % NaOH	1.30	30	Ab + Qz
5850	500	1	170 мг смеси Ab + 40 мг Qz	230 мкл 14 % NaOH	0.80	30	Ab

\* Смеси Ab — смесь геля альбита и низкого альбита в соотношении 20:1.

\*\* k — соотношение навеска/флюид в опытах. Ab — альбит, Qz — кварц.

**Таблица 3.** Параметры элементарных ячеек альбитов, синтезированных в гидротермальных условиях (T = 150 ÷ 500°C; P = 0.2–1.0 кбар) в присутствии растворов гидроксида натрия и силиката натрия

№ оп.	T, °C	P <sup>1)</sup>	a, [Å] <sup>2)</sup>	b, [Å]	c, [Å]	α, [°]	β, [°]	γ, [°]	V, [Å] <sup>3</sup>	Δ131 <sup>3)</sup>
6309	150	0.2	8.135	12.781	7.161	94.30	116.61	87.57	663.7	1.070
6311	200	0.5	8.136	12.786	7.159	94.26	116.59	87.69	664.1	1.101
6312	200	0.5	8.137	12.788	7.159	94.25	116.60	87.71	664.2	1.087
6313	200	0.5	8.137	12.787	7.159	94.26	116.60	87.69	664.2	1.102
6337	250	0.5	8.137	12.787	7.159	94.27	116.60	87.70	664.2	1.107
6388	250	0.5	8.139	12.786	7.159	94.26	116.61	87.70	664.2	1.092
6339	250	0.5	8.136	12.783	7.160	94.29	116.59	87.65	664.0	1.091
5818	300	0.75	8.138	12.790	7.155	94.19	116.59	87.94	664.2	1.190
5921	300	0.75	8.140	12.796	7.157	94.20	116.63	88.00	664.6	1.218
5703	400	1	8.141	12.795	7.154	94.21	116.60	87.96	664.6	1.211
5704	400	1	8.140	12.793	7.154	94.20	116.60	87.97	664.4	1.210
5343	425	1	8.140	12.795	7.152	94.16	116.58	88.08	664.4	1.242
5344	425	1	8.140	12.791	7.151	94.12	116.57	88.11	664.3	1.244
322a	450	1	8.141	12.802	7.148	94.11	116.57	88.20	664.5	1.278
323	450	1	8.141	12.802	7.146	94.09	116.55	88.23	664.5	1.283
5850	500	1	8.141	12.801	7.150	94.13	116.55	88.16	664.8	1.275

Примечания. 1) давление (кбар); 2) значения параметров элементарных ячеек приведены в ангстремах, углов — в градусах; 3) Δ131 — межугловое расстояние в градусах между отражениями 131 и 1–31 для (Cu-Kα1).

где d131 — параметр Δ131 (Cu-Kα1); в свою очередь, параметры b<sub>0</sub> ... b<sub>2</sub> рассчитываются по следующим уравнениям в зависимости от состава плагиоклаза:

$$b_0 = 4441.35 - 35604 \times X + 95925.8 \times X^2 - 87400 \times X^3, \quad (11)$$

$$b_1 = -4488 + 36002.84 \times X - 97121.8 \times X^2 + 88628 \times X^3, \quad (12)$$

$$b_2 = 1132.17 - 9087.24 \times X + 24547.7 \times X^2 - 22439.5 \times X^3, \quad (13)$$

где X — мольная доля кальция в плагиоклазе.

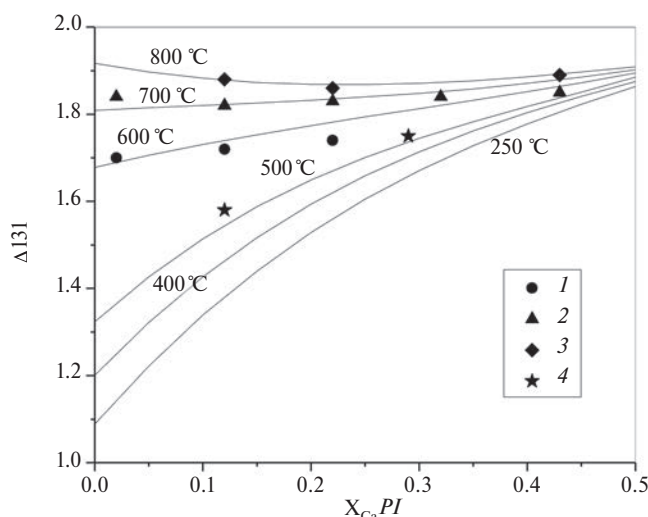


Рис. 2. Зависимость составов плагиоклазов от параметра  $\Delta 131$  (Cu-Kα1). (Eberhard E., 1967): 1 – 600°C, 2 – 700°C, 3 – 800°C; (Котельников, 1995): 4 – 500°C.

Разработана компьютерная программа для расчета температуры с погрешностью  $\pm 25^\circ\text{C}$ . Данную программу можно применять в интервале составов плагиоклазов ( $X_{\text{Ca}}^{\text{Pl}}$ ) от 0.05 до 0.5 ( $An_5$ – $An_{50}$ ). При меньших значениях кальциевости плагиоклазов лучше работает уравнение (4).

Таким образом показана возможность определения температуры минералогенеза по степени упорядочения альбитов и твердых растворов плагиоклазов структурной группы C(–1).

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Нами проведено изучение палеовулканитов доюрского основания Рогожниковско-Ляминской зоны (Западная Сибирь). Породы представлены метаморфизованными (фашия зеленых сланцев) дацитами и риолит-дацитами. Ведущий парагенезис изученных пород  $Fsp + Chl + Qz + Cb$ . Нами проведено исследование минералов для оценки температур образования изученных парагенезисов. Термометрия пород основывалась

на применении двуполевошпатового термометра (Nekvasil, 1993) и хлоритового термометра (Cathelineau, Neiva, 1985). Кроме того, выполняли изучение флюидных включений в кварце. На основании полученных данных оценены температуры средне- и низкотемпературного этапов метаморфизма: 270 и 200°C при давлении 0.5–1 кбар. Проведено уточнение параметров элементарных ячеек альбитов из палеовулканитов (обр.757–207). В этом образце встречены  $Ksp + Ab + Chl + Qz$ . Интервал температур для данного образца (по двуполевошпатовому термометру) составил от 530 до 250°C. Данные расчетов ПЭЯ приведены в табл. 4. Полученные значения температур (рассчитаны по уравнению (4)) (465; 415 и 396°C) близки к определенным по двуполевошпатовому термометру.

2. Исследованы полевые шпаты из гранитов рапакиви Салминского плутона (район г. Питкяранта, Карелия). Были изучены олигоклазовые оторочки овоидов ( $Pl$ -slm) и альбиты ( $Ab$ -slm) и калиевые полевые шпаты пертитов ( $Ksp$ -slm). Рассчитанные значения ПЭЯ полевых шпатов представлены в табл. 4. Плагиоклаз представлен олигоклазом  $An_{16}$ . Альбит практически чистый, содержание анортита – 2.6 мол. %; ортоклаза – 1.0 мол. %. Калиевый полевой шпат содержит ортоклазовую молекулы 83.5 мол. %; альбитовой 16.1 мол. %. По диаграмме “b-c” (Blasi A., Blasi C., 1993) данный полевой шпат относится к упорядоченным микроклинам. Расчет по двуполевошпатовому термометру для пертитов распада дает среднюю температуру  $400 \pm 45^\circ\text{C}$ . Оценка температуры для альбита по степени упорядочения по уравнению (1) –  $370^\circ\text{C}$ . Расчет температуры по степени упорядочения олигоклаза оторочки показывает температуру  $340^\circ\text{C}$ . Скорее всего, образование олигоклазовой оторочки овоидов проходило при температуре ниже  $400^\circ\text{C}$  под воздействием кальций-содержащих гидротермальных растворов по реакции  $2(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaCl}_2(\text{aq}) = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 4\text{SiO}_2 + 2(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}(\text{aq})$ . Наличие кристалликов кварца в олигоклазе оторочки свидетельствует в пользу приведенной реакции. Полученные значения температуры относятся

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек полевых шпатов из природных комплексов и оценки температур по степени упорядочения ( $\Delta 131$  CuKα1)

№ обр.	a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	α, [°]	β, [°]	γ, [°]	V, [Å <sup>3</sup> ]	Δ131	T, °C
757–207 <sub>1</sub>	8.140	12.802	7.148	94.13	116.57	88.18	664.5	1.279	465
757–207 <sub>2</sub>	8.139	12.795	7.153	94.17	116.59	88.03	664.3	1.223	415
757–207 <sub>3</sub>	8.138	12.793	7.154	94.20	116.60	87.96	664.2	1.204	395
Pl-slm	8.144	12.826	7.138	93.96	116.51	88.77	665.6	1.486	340
Ab-slm	8.138	12.784	7.157	94.25	116.68	87.86	663.7	1.183	370
Ksp-slm	8.567	12.948	7.194	91.00	116.03	87.55	716.4	-	-
Pl-fl-1	8.158	12.824	7.134	93.84	116.47	88.98	666.5	1.533	360
Pl-fl2	8.152	12.823	7.136	93.93	116.46	88.76	666.2	1.464	320

к процессам гидротермальной переработки пород на постмагматической стадии.

3. Изучены метаморфические породы формации Финьяльва, о. Сенья, (Заполярная Норвегия). Образец для исследования (2fl) отобран из гнейсогранита, входящего в состав формации Финьяльва, являющейся частью фундамента позднеархейского возраста. Главные породообразующие минералы: кварц, калиевый полевой шпат и биотит. Присутствуют также плагиоклаз, пирит, гранат, хлорит и титанит; аксессуарные — циркон, алланит, апатит. Хлорит заполняет трещины в зернах гранатов. Оценки температур по хлоритовому термометру дают значения от 244 до 274 °С. Для расчета температуры по двуполевошпатовому термометру определили средний состав плагиоклаза (Pl-fl): анортит 18.0 мол. %; альбит 79.8 мол. %; ортоклаз 2.2 мол. %. Состав калиевого полевого шпата (Ksp-fl): ортоклаз 93.5 мол. %; альбит 5.4 мол. %, анортит 1.1 мол. %. Расчет по двуполевошпатовому термометру дает температуру 420±45 °С. Результаты расчета параметров элементарных ячеек полевых шпатов формации Финьяльва представлены в табл. 4. По степени упорядочения плагиоклазов мы получаем температуры 320–360 ± 30 °С. Данные температуры относятся к завершающим, низкотемпературным стадиям процессов метаморфизма комплекса Финьяльва.

### ВЫВОДЫ

1. Экспериментально изучены процессы упорядочения альбитов при температуре 150–500 °С и давлении 0.2–1 кбар в гидротермальных условиях.

2. На основании полученных данных и работ предыдущих исследователей выведены зависимости для расчета температур по степени упорядочения альбита и твердых растворов плагиоклазов структурного типа C(–1).

3. Изучены полевые шпаты из различных природных комплексов. На основе расчета степени упорядочения изученных полевых шпатов определены температуры минералогенеза на низкотемпературной стадии постмагматического процесса (Салминский плутон). Также определены параметры низкотемпературных процессов метаморфизма пород Рогожниковско-Ляминской зоны и комплекса Финьяльва. Показано хорошее соответствие полученных значений температуры с данными термометрии по другим минеральным термометрам.

Авторы благодарны научному редактору А.В. Боброву и рецензентам за конструктивные замечания.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бычков А.М., Котельников А.Р. (1982) О структурных превращениях плагиоклазов в гидротермальных условиях. *Геохимия*. (7), 1051–1053.
- Котельников А.Р. Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах. (1995). Дисс. ... докт. геол.-мин. наук. Москва: МГУ, 528 с.
- Сендеров Э.Э., Шекина Т.И., Тобелко К.И. (1971) Изучение кристаллизации низкого альбита. *Геохимия*. (8), 963–973.
- Сендеров Э.Э., Шекина Т.И. (1976) О стабильности структурных форм альбита и условиях образования их в природе. *Геохимия*, (2), 159–175.
- Шведенкова С.В., Шведенков Г.Ю., Стрелетов А.Н. (1989) Фазовые субсолидусные равновесия в системе альбит-анортит-H<sub>2</sub>O при давлении 100 МПа. *Геология и геофизика*. (1), 69–75.
- Bambauer H.U., Eberhard E., Viswanathan K. (1967) The lattice constants and related parameters of plagioclases (low). *Schw. Miner. Petrogr. Mitt. Bd.* 47 (1), 351–364.
- Blasi A., Blasi C. (1994) Aspects of alkali feldspar characterization: prospects and relevance to problems outstanding. *Feldspars and their reactions. NATO ASI series. I. Parsons* (ed.), 421, 51–101.
- Burnham C.W. (1991) Least-squares refinement 421 of crystallographic lattice parameters for IBM PC/XT/AT and compatibles. Harvard University, Cambridge MA02138, (program description, 24 p.)
- Eberhard E. (1967) Zur synthese der plagioclase. *Schw. Miner. Petrogr. Mitt. Bd.* 47 (1), 385–398.
- Carpenter M.A. (1993) Subsolidus phase relations of the plagioclase feldspar solid solution. *Feldspars and their reactions. NATO ASI series. I. Parsons* (ed.). 421, 221–269.
- Cathelineau M., Neiva D. (1985) A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.* 91, 235–244.
- Chichagov A.V. (1994) Information-calculating system on crystal structure data of minerals (MYNCRYST). Materials Science Forum, vols 166–169. *Trans. Tech. Publications. Switzerland*. 187–192.
- Dujon S.-C., Lagache M. (1984) Echanges entre plagioclases et solutions aqueuses de chlorures sodiques a differentes pression et temperatures (400 a 800 C, 1 a 3 kilobars) *Bull. miner.*, 107 (3–4), 553–569.
- Kroll H., Muller W.F. (1980) X-ray and electron-optical investigations of synthetic high-temperature plagioclases. *Phys. Chem. Minerals*. 5, 255–277.
- Kroll H., Kotelnikov A.R., Goettlischer J., Valyashko T.V. (1995) (K, Sr)- feldspar solid solutions: the volume behavior of heterovalent feldspars. *Eur. J. Mineral.*, 7, 489–499,
- Martin R.F. The hydrothermal synthesis of low albite. (1969) *Contrib. Mineral. Petrol.* 23, 323–339.



Mason R.A. (1979) The ordering behavior of albite in aqueous solutions at 1 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.* **68**, 269–273.

McKenzie W.S. (1957) The crystalline modification of  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . *Amer. J. Sci.* **255** (7), 481–516.

Nekvasil H. (1993) Ternary feldspar/melt equilibria: a review. *Feldspars and their reactions*. NATO ASI series. I. Parsons (ed.). **421**, 195–220.

Smith J.V. Phase relations of plagioclase feldspars. (1984) *Feldspars and Feldspathoids* (NATO ASI Series C137).

Brown W.L. (ed). *Reidel, Dordrecht*, 55–94.

Условные обозначения

a, b, c — параметры (длины сторон) элементарной ячейки, [Å]

$\alpha, \beta, \gamma$  — параметры (углы) элементарной ячейки, [°]

C(-1) — пространственная группа (структурный тип) альбита

$\Delta 131$  — межугловое расстояние рентгеновских отражений 131 и 1–31

Cu-K $\alpha 1$  — рентгеновское излучение трубки с медным анодом

$\lambda$  — длина волны [Å]

P — давление, кбар

T — температура, °C

Индексы минералов

Ab — альбит, Cb — карбонат, Chl — хлорит, Fsp — полевой шпат, Ksp — калиевый полевой шпат, Qz — кварц

## STRUCTURAL ORDERING OF FELDSPARS AS AN INDIKATOR OF THE TEMPERATURE OF MINERALOGENESIS

A. R. Kotelnikov<sup>a, \*</sup>, T. I. Shchekina<sup>b</sup>, N. I. Suk<sup>a, \*\*</sup>, Z. A. Kotelnikova<sup>c</sup>, T. V. Antonovskaya<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Acad. Osipyan street, 4, Chernogolovka, Moscow district, 142432 Russia

<sup>b</sup>Moscow State University (MSU), Geol. faculty, Leninskie gory, 1, Moscow, 119991 Russia

<sup>c</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS (IGEM RAS), Staromonetny st., 35, Moscow, 119017 Russia

<sup>d</sup>Yushkin Institute of Geology RAS (IG Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences), Pervomaiskaya st., 54, Syktyvkar, Republic of Komi, 167982 Russia

\*e-mail: kotelnik1950@yandex.ru; \*\*e-mail: sukni@iem.ac.ru

The processes of albite ordering in the range of low temperatures 500–150°C at a pressure of 0.5–1 kbar in alkaline solutions of sodium hydroxide with an excess of silica have been experimentally studied. Based on the data of our experiments and literature data on the ordering of albites and felsic plagioclases, dependences have been derived that make it possible to estimate the temperature from the degree of their structural ordering. The temperatures for plagioclase-bearing parageneses of various natural complexes of the greenschist facies of metamorphism have been determined.

**Keywords:** feldspars, experimental study, structural ordering, mineral thermometers

## ГЕОХИМИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА ПЕЮНГДА (ТУНГУССКИЙ ПРИРОДНЫЙ ЗАПОВЕДНИК) И ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИЕ РЕКОНСТРУКЦИИ ПРИАРКТИЧЕСКИХ ТЕРРИТОРИЙ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

© 2024 г. В. С. Новиков<sup>а, \*</sup>, А. В. Дарьин<sup>а</sup>, В. В. Бабич<sup>а</sup>, Ф. А. Дарьин<sup>б</sup>, Д. Ю. Rogozin<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
пр. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>б</sup>Центр коллективного пользования “Сибирский кольцевой источник фотонов” Института катализа СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>с</sup>Институт биофизики Сибирского отделения Российской академии наук,  
ул. Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

\*e-mail: novikovvs@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 19.12.2023 г.

Принята к публикации 24.01.2024 г.

Озеро Пеюнга содержит ежегодно слоистые донные осадки (варвы), позволяющие строить надежную возрастную модель на всю глубину керна. Уточнение возрастной модели на интервале последнего столетия сделано по наличию слоя аномальной мощности, связанного с падением Тунгусского космического тела в июне 1908 г. Результаты сканирующего  $\mu$ РФА-СИ (элементный анализ по глубине керна) использованы для сопоставления с региональными среднегодовыми данными метеонаблюдений на временном интервале 1895–2000 гг. для создания трансферной функции: среднегодовая температура как функция от элементного состава датированного слоя донного осадка. Экстраполяция полученной функции на глубину опробования керна позволила построить реконструкцию изменения региональной температуры на временном интервале последнего тысячелетия с годовым временным разрешением. Сравнение полученной реконструкции с литературными реконструкциями для материковой части Арктического региона за последние 1000 лет показывает наличие общих трендов и экстремумов, что подтверждает достоверность полученных результатов.

**Ключевые слова:** Эвенкия, Тунгусское космическое тело, озеро Пеюнга, донные осадки, геохимия, микро-РФА, синхротронное излучение, температурные реконструкции

DOI: 10.31857/S0016752524050045, EDN: JBOXGE

### ВВЕДЕНИЕ

Достаточно хорошо исследованная динамика температуры северного полушария за последние 2000 лет, складывается из набора локальных реконструкций, при этом пространственные закономерности остаются недостаточно определенными (Shi, 2012) и могут значительно меняться в разных регионах (Jones et al., 2009). Реконструкции температур в Арктике показывают, что среднегодовые температуры на протяжении последних тысячелетий были сопоставимы или даже выше, чем в 20-м веке (Hanhijärvi et al., 2013; PAGES2kConsortium, 2013; Klimenko et al., 2014; Semenov, 2021). На сегодняшний день, Арктика является регионом с самым быстрым повышением среднегодовой температуры поверхности. Скорость увеличения в два раза выше, чем в среднем по миру. Данный феномен также известен, как “полярное усиление” (Screen, Simmonds, 2010; Serreze, Barry, 2011).

Данные об изменении климата арктических и приарктических территорий материковой части Восточной Сибири практически отсутствуют. Наиболее подробные сведения о климатических вариациях в голоцене, характерных для Восточной Сибири, представлены для более южных территорий района оз. Байкал (Takahara et al., 2000; Bezrukova et al., 2010; Shichi et al., 2009).

Следует отметить, что создание климатических реконструкций с высоким временным разрешением ограничивается как сглаженными природными реакциями климатических систем на внешние изменения, так и трудностями отбора образцов и аналитическими затратами на исследование большого количества материала (Gunten et al., 2012). В то же время именно данные высокого временного разрешения с количественной калибровкой по современным инструментальным метеонаблюдениям являются наиболее объективными для понимания

динамики региональных природных климатических изменений.

Донные озерные осадки представляют собой архив палеоклиматической информации, накапливающейся непрерывно на протяжении длительного времени. Особенности процесса осадкообразования в озерах региона обусловлены тем, что они на протяжении 9 месяцев в году покрыты льдом. Обломочный и органический материал, поступающий в озера в результате весенне-летнего стока (аллохтонный материал) и образующийся в самом озере (автохтонный материал), осаждаются на дно в осенне-зимний период, разделяясь по размеру частиц и плотности. Такой режим осадконакопления приводит к формированию донных отложений в виде ленточных глин (Sturm, 1979).

В настоящем исследовании представлена климатическая реконструкция с высоким временным разрешением для района, расположенного в арктической части Восточной Сибири, т.е. между 60° и 90° северной широты (Zi-Chen et al., 2023). Реконструкция построена на основе литолого-геохимического исследования керн донных осадков оз. Пеюнга (Тунгусский природный заповедник). Представленный результат основан на следующих основных положениях.

1. Имеется визуально выделяемая годовая слоистость, что позволяет строить возрастную модель на всю глубину исследуемого керн. Детальный подсчет годовых слоев дает возможность оценить линейную скорость осадконакопления (динамику изменения толщины слоев) и построить надежную возрастную модель: глубина керн — возраст слоя осадка (Lamoignon, 2001; Brauer, 2004; Francus, 2004).

2. Наличие в верхних слоях осадка маркирующего слоя, связанного с взрывом Тунгусского космического тела в 1908 г., дает возможность более точного построения возрастной модели на интервале последнего столетия (Darin et al., 2020). Точность возрастной модели на этом временном интервале имеет важное значение при создании трансферной функции (сопоставление данных инструментальных метеонаблюдений и химического состава датированных слоев донных осадков).

3. Использование разработанных авторами методик исследования образцов донных осадков с высоким пространственным (следовательно — временным) разрешением и получением надежных аналитических результатов — синхротронного излучения для рентгенофлуоресцентного анализа ( $\mu$ РФА-СИ) (Darin et al., 2019; Darin et al., 2013), позволяет получать набор данных об изменении элементного состава датированных слоев осадка и проводить сравнения с одновозрастными данными региональных инструментальных метеонаблюдений. Установленные зависимости можно использовать при построении трансферных

функций, количественно связывающих изменение региональных метеопараметров с составом донных осадков.

4. Имеется достаточно длинный ряд региональных метеоданных (более ста лет), что повышает надежность выделения геохимических климатических маркеров и точность построения трансферной функции. Метеоданные, используемые для количественной калибровки трансферной функции взятые с сайта <https://www.knmi.nl/home>, охватывают интервал с 1895 г. по наши дни и хорошо коррелируют (коэффициент корреляции  $\sim 0.9$ ) с имеющимися инструментальными метеоданными станции Ванавара для интервалов 1933–1989 и 2005–2018 гг. (meteo.ru), расположенной на расстоянии 30 км от оз. Пеюнга.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРОБООТБОР

Озеро Пеюнга находится в пределах государственного природного заповедника “Тунгусский” в Эвенкийском автономном округе, на расстоянии 30 км от предполагаемого эпицентра взрыва Тунгусского космического тела. Пеюнга представляет собой пресноводное озеро округлой формы диаметром более 800 м и максимальной глубиной 30 м. Площадь составляет 0.5 км<sup>2</sup> (рис. 1).

В сентябре 2022 года из оз. Пеюнга был отобран керн длиной 1187 мм. Отбор осуществлялся с помощью гравитационного пробоотборника UWITEC (Австрия) в центральной части озера. При отборе и последующей транспортировке особое внимание уделялось сохранности верхушки керн, имеющей важное значение при датировке интервала последних десятилетий.

Донные отложения оз. Пеюнга представляют собой тонкодисперсные темно-коричневые и черные илы с большим содержанием органического материала и слабо выраженной слоистой структурой, в отложениях глубже 1 м характер осадка меняется на более плотный, с более выраженной слоистостью. На глубине 78–80 мм наблюдается наличие визуально выделяемого светлого слоя мощностью до нескольких мм.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Пробоподготовка*

Вскрытие и разделка керн проводились в полевых условиях. Керн донных осадков разделялся вдоль оси отбора на две части. Первая половина керн была разрезана на дискретные образцы с шагом 10 мм для последующих физико-химических исследований. Вторая половина использовалась при изготовлении твердых препаратов, пропитанных эпоксидной смолой.



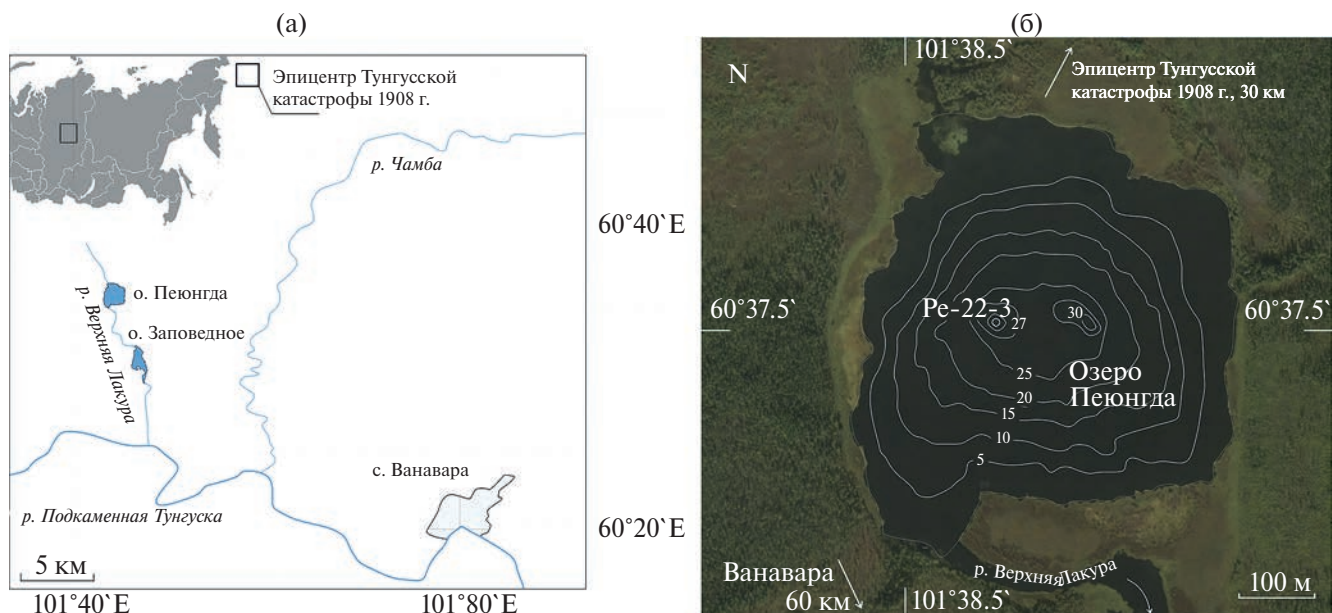


Рис. 1. а) Географическое положение оз. Пеюнга; б) Данные батиметрии и место отбора керн (Rogozin et al., 2023).

Твердые препараты донных осадков готовились по методике, предложенной в работе (Voes, Fagel, 2008) и адаптированной для микро-РФА исследований. В полевых условиях алюминиевые контейнеры длиной 170 мм, шириной 25 мм и глубиной 10 мм в шахматном порядке погружались в поверхность влажного керн вдоль оси отбора с взаимным перекрытием в 10 мм, после чего извлекались с попавшим внутрь осадком без его перемешивания. Извлеченные алюминиевые контейнеры с влажным осадком (т.н. “плашки” slab) были аккуратно завернуты в несколько слоев пищевой стретч-пленки ПВХ и упаковывались в герметичные транспортные контейнеры для доставки в лабораторию. Всего из керн длиной 1187 мм было приготовлено девять “плашек”, полностью перекрывающих весь разрез. Во время транспортировки и последующего хранения не было зафиксированного повреждения исходной текстуры и потерь вещества донных осадков.

В лабораторных условиях ИГМ СО РАН “плашки” подвергались шоковой заморозке в жидком азоте. При этом не происходило образования крупных кристаллов льда, которые могли бы повлиять на исходную структуру осадка. Затем из образцов методом сублимационной сушки при температуре жидкого азота и давлении 3–10 мбар полностью удалялась влага. После чего образец, сохранивший исходную структуру, пропитывался смесью эпокси-дной смолы, отвердителя и ацетона. Полимеризация происходила в сушильном шкафу при 60 °С в течение 3–4 суток. Из твердого препарата готовились пластинки (plate) для микро-РФА-сканирования толщиной 2 мм с плоскопараллельными

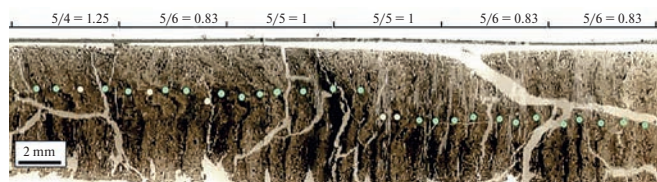
полированными поверхностями и оптические шлифы для визуального подсчета годовых слоев.

#### Сканирующий микроанализ образцов донных осадков

Сканирующий мРФА на пучках синхротронного излучения проводился в ЦКП “Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения” по методике (Darin et al., 2013). Использование мРФА-СИ при изучении донных осадков позволяет значительно снизить предел обнаружения и определять одновременно до 30 пороодообразующих и следовых элементов. Сканирование образцов проводилось последовательно от верха керн в глубину разреза.

Размер пучка возбуждающего синхротронного излучения с энергией 21 кэВ на образце составлял 1 мм вдоль оси сканирования и 2.5 мм поперек. Шаг сканирования составлял 1 мм, время измерения в точке — 30 сек. В каждой точке одновременно определялись следующие пороодообразующие и следовые элементы: К, Са, Тi, Мn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo. Также контролировалось содержание элементов ниже пределов обнаружения в данных условиях V, Cr, Co, Ge, Se, Pb, Th и U. Расчет содержаний определяемых элементов проводился методом внешнего стандарта по аттестованной методике (Darin, Rakshun, 2013).

Дополнительно регистрировался параметр — отношение упруго-неупруго рассеянного на образце излучения (Co/Inc — рентгеновская плотность) — важный для литолого-геохимической характеристики материала донных осадков.



**Рис. 2.** Изображение участка шлифа донных осадков оз. Пеюнгда, полученное на оптическом сканере. Зелеными точками показаны уверенно выделяемые слои (минимум), желтыми — предполагаемые. Сверху показаны линейные скорости осадконакопления для каждого интервала глубин.

Пространственная (по глубине керна) привязка литолого-геохимических данных проводилась по первоначальным размерам каждого образца (“плашки”), с учетом их исходного положения в вскрытом влажном керна.

#### *Варвохронология*

Фотографии оптических шлифов получены на сканере CanoScan 5600F. Изображения с разрешением 2400 dpi, на которых видно чередование темных и светлых слоев, обрабатывались в графическом редакторе (рис. 2). Подсчет проводился по визуально выделяемым парам слоев. Перерывов в слоистости не наблюдалось, однако не во всех случаях слои выделяются однозначно. Это может быть связано как с условиями осадконакопления, так и с разрушениями структуры осадка в процессе изготовления оптического шлифа. Подсчет проводился по максимальному и минимальному количеству визуально выделенных слоев для каждого интервала глубин в 5 мм. Пример подсчета для одного из шлифов представлен на рис. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Построение возрастной модели для интервала 0–100 мм*

Для построения возрастной модели использовались данные подсчета визуально выделяемых слоев в оптических шлифах. Выбирались участки фотографий, на которых можно было выделить слои на интервале 5 мм и более. Полученные данные использовались для оценки линейной скорости осадконакопления (мм/год) для каждого интервала длиной в 5 мм. Скорость осадконакопления для “слепых” участков керна (без визуальных слоев) оценивалась экстраполяцией данных для соседних выше и ниже расположенных интервалов. Минимальные и максимальные оценки скорости осадконакопления использовались для пересчета линейных размеров глубины керна во временные ряды.

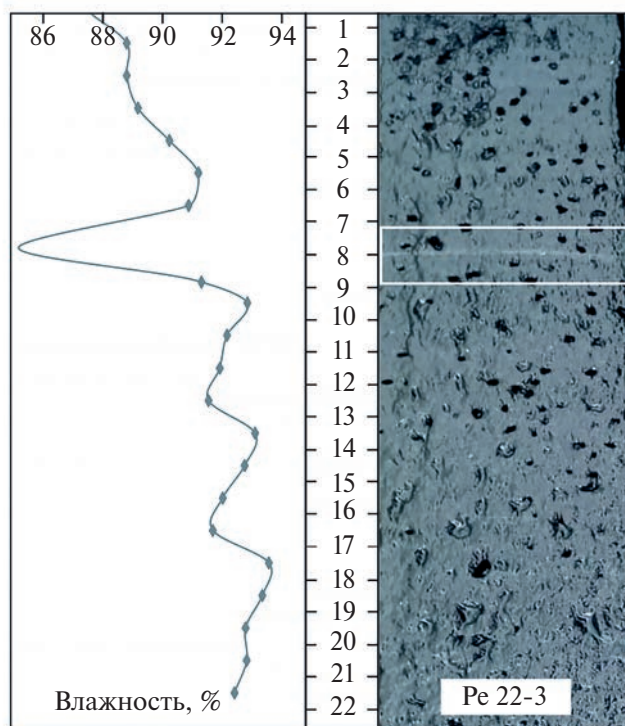
Поскольку отбор керна происходил в сентябре 2022 г., изначально предполагалось, что верх керна может датироваться сформировавшимся

слоем 2021 г. Однако, принимая во внимание высокую влажность керна (~ 90 %), возможны потери и деформация верхних слабо консолидированных слоев как в процессе отбора, так и последующей транспортировки. Нами была сделана попытка оценить возможные потери и датировать верхний слой полученного твердого образца для правильного построения возрастной модели.

На рис. 3 представлен внешний вид (фотография) и график изменения влажности верхних 220 мм исходного керна.

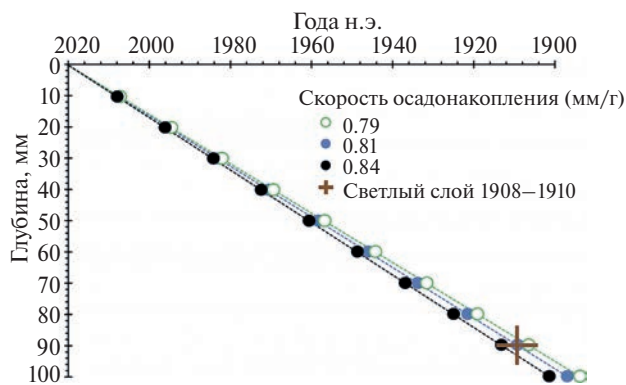
На глубине 78–80 мм наблюдается наличие визуально выделяемого светлого слоя мощностью до нескольких мм. По данным сканирующего мРФА-СИ для данного слоя отмечаются повышенные содержания элементов (Rb, K, Ti, Sr, Y, Zr), характеризующих терригенный материал, поступающий в озеро с территории водосбора. Значительное повышение содержаний этих элементов в белом слое может свидетельствовать об усиленном терригенном сносе. Резкое понижение влажности в интервале 70–80 мм также свидетельствует об изменении состава осадка.

Вероятно, что это след события, связанного со взрывом Тунгусского космического тела в июне 1908 г. Причиной возникновения аномального слоя является нарушение задренованности территории в результате вывала леса и усиление сноса



**Рис. 3.** Фотография исходного (влажного) керна. Выделен интервал, содержащий аномальный слой 1908–10 гг. Слева — изменение влажности на интервале 0–220 мм. Резко выделяется интервал 70–80 мм.





**Рис. 4.** Возрастная модель для верхних 100 мм керна. Линейная модель построена для трех вариантов средней скорости осадконакопления с учетом положения датированного слоя 1908–10 гг. и добавки возможных потерь верхних 10 мм керна.

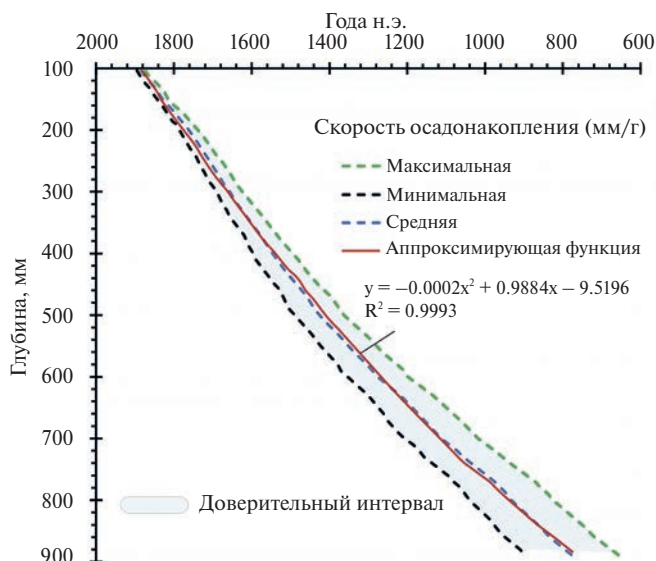
терригенного материала. Повышение содержания терригенного материала в донных осадках привело к относительному уменьшению доли органической компоненты, что выразилось в уменьшении содержания таких элементов, как Br, Mo, U и других.

В 2015 г. в оз. Заповедное в 5 км от оз. Пеюнга (рис. 1) был отобран керн, в котором наблюдался светлый слой толщиной до 8 мм. Для оценки скорости осадконакопления проводились измерения распределения активности изотопов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{210}\text{Pb}$ . Полученная возрастная модель датирует этот слой 1908–1910 гг., что позволяет связать его образование со взрывом ТКТ (Darin et al., 2020). Светлый слой, в донном осадке оз. Пеюнга, вероятно, имеет то же происхождение и датируется 1908–10 гг.

Для более точного построения возрастной модели на интервале последнего столетия (~100 мм от верха керна) кроме данных о линейной скорости осадконакопления использовалось положение маркирующего слоя 1908–10 гг. (78–80 мм). В результате для верхних 100 мм была построена линейная возрастная модель с тремя скоростями осадконакопления — 0.79, 0.81 и 0.84 мм/год (рис. 4). При этом была получена оценка потерь верхних слабо консолидированных слоев в размере 10 мм или 12–13 лет. Таким образом, для корректного построения возрастной модели к глубине керна было добавлено сверху 10 мм.

#### Построение возрастной модели для интервала 100–900 мм

Оценка максимальной, минимальной и средней линейной скорости осадконакопления на глубине керна 100–900 мм проводилась также как и для верхнего интервала 0–100 мм. Полученные оценки скорости были использованы для построения возрастной модели на всю глубину опробования (рис. 5). Возрастная модель для средней скорости



**Рис. 5.** Возрастная модель на глубину опробования 100–900 мм. Макс — подсчет только надежно выделяемых слоев, мин — надежных и предполагаемых. Серым показан интервал погрешности.

использована для расчета аппроксимирующей квадратичной функции (представлена на рис. 5), использованной для пересчета линейной (в мм) шкалы глубины керна во временную (лет назад).

#### Построение временных рядов геохимических данных

Используя линейную возрастную модель, полученную для верхних 100 мм керна, был проведен пересчет миллиметровой шкалы глубин в годовую. Интервал осадочного разреза, соответствующий аномальному слою 1908–10 гг. был убран из временного ряда, поскольку его элементный состав отличается от остальных участков керна и не связан с климатическими параметрами того времени.

Для интервала 100–900 мм для пересчета глубины во временной ряд была использована квадратичная функция. При пересчете глубин керна были получены дробные значения возраста, которые затем переведены в целочисленные. Таким образом данные об элементном составе керна были переведены во временные ряды. После этого полученные аналитические данные об элементном распределении на всю глубину опробования керна были усреднены с шагом в 3 года. Необходимость усреднения аналитических данных связана с тем, что размеры пучка возбуждающего излучения больше, чем расчетная толщина годового слоя. Поэтому при проведении измерений одновременно фиксировался рефлекс от двух или трех соседних слоев.



*Выделение климатических индикаторов.**Построение трансферной функции*

Для поиска взаимосвязи между литолого-геохимическими параметрами осадка и погодно-климатическими данными необходим достаточно длинный ряд региональных инструментальных метеонаблюдений. Ближайшая метеостанция находится в пос. Ванавара, расположенном в 30 км от оз. Пеюнга. Для метеостанции Ванавара имеется непрерывный ряд наблюдений с 1932 по 1989 гг. и с 2005 по 2020 гг. (<https://climexp.knmi.nl/gettemp.cgi?WMO=24908>). С сайта Climate Explorer (<https://climexp.knmi.nl>) была получена расчетная информация для координат оз. Пеюнга о среднегодовых температурах для временного интервала 1895–2020 гг. Сравнение расчетных и фактических метеоданных показало их хорошую сходимость (коэффициент корреляции  $\sim 0.9$ ), что позволило в дальнейшем для сравнения использовать расчетный метеоряд длиной более 100 лет (1895–2000 гг.).

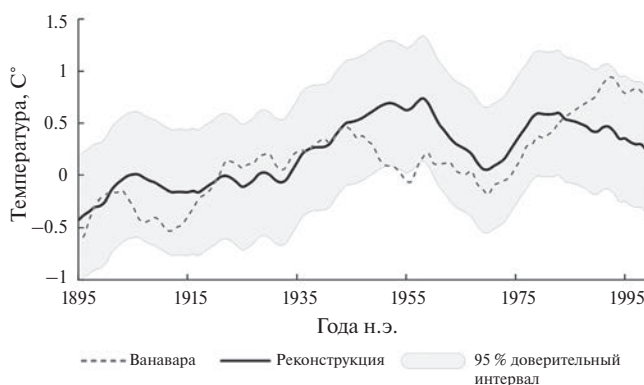
Для расчета трансферной функции данные о среднегодовой температуре воздуха на интервале 1895–2000 гг. были пересчитаны в средние 3-х годовые и сопоставлены с временным рядом литолого-геохимических данных для ядра Пе-22–3 на этом же интервале. Используя метод множественной регрессии, с применением методических приемов, подробно описанным в работе (Babich et al., 2015), была построена трансферная функция, связывающие климатические параметры (среднегодовую температуру) с литолого-геохимическими данными.

Функция, отображающая зависимость среднегодовой температуры от элементного состава осадка, после редуцирования элементов, имеющих незначительное влияние (в сумме менее 3 %), выглядит следующим образом:

$$T = 5.389 \cdot Co/Inc + 3.887 \cdot Br + 1.443 \cdot Rb - 5.657,$$

где  $Co/Inc$  — отношение упруго/неупруго рассеянного на образце возбуждающего излучения, символ элемента обозначает концентрацию этого элемента в ppm.

По входящим в уравнение параметрам следует отметить, что содержание брома может рассматриваться как мера органической компоненты донного осадка как аллохтонного, так и автохтонного происхождения, а содержание рубидия рассматривается как мера вещества терригенного сноса. Отношение  $Co/Inc$  определяется рентгеновской плотностью вещества в точке измерения и в ряде случаев коррелирует с климатическими параметрами (Darin et al., 2003). Таким образом, в уравнении отражено изменение отношения двух видов материала (терригенного и органогенного происхождения), формирующего донные отложения в оз. Пеюнга в зависимости от среднегодовой температуры.



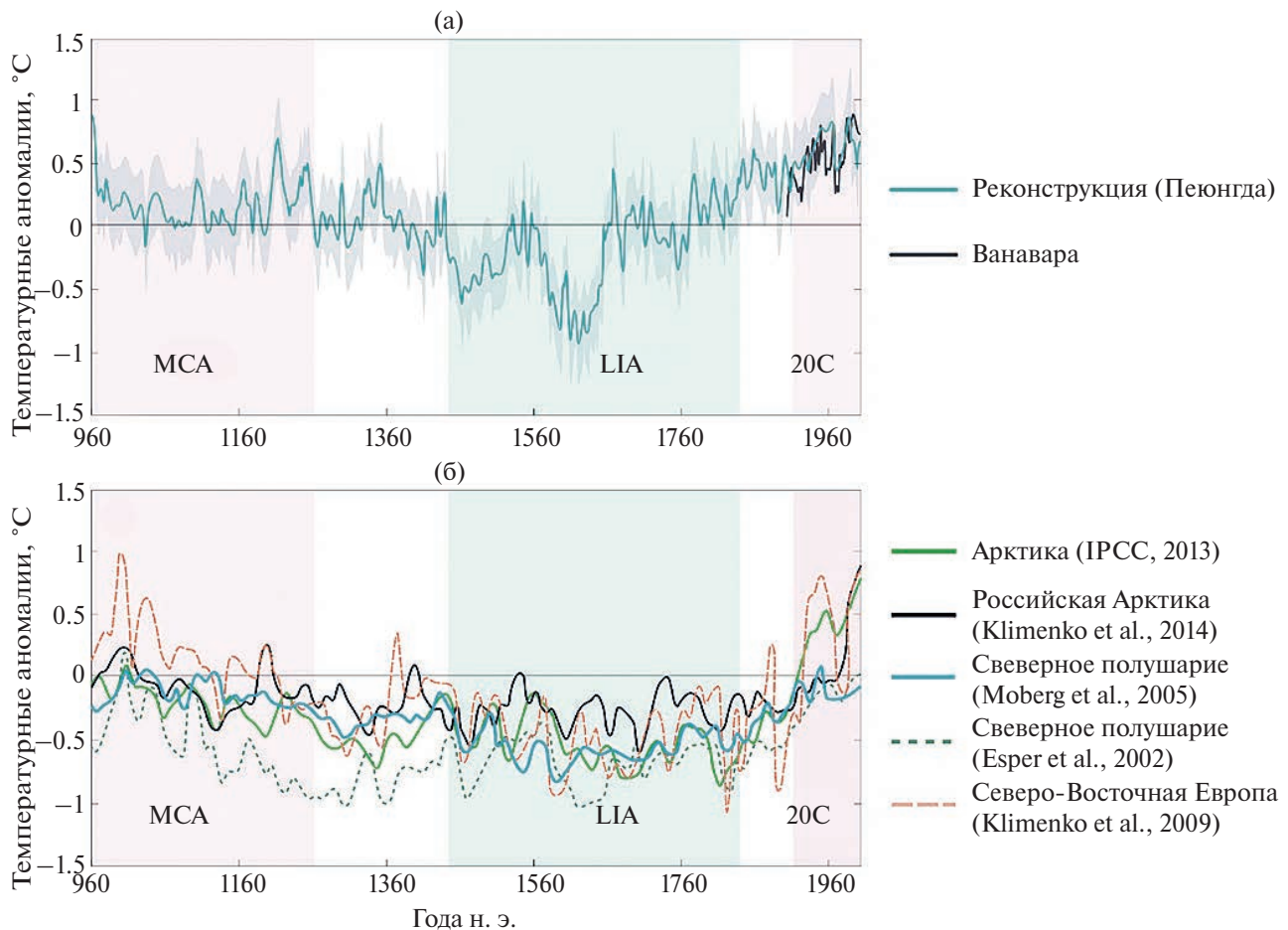
**Рис. 6.** Сглаженные 10-летние температуры на интервале 1895–2003 гг. (<https://climexp.knmi.nl>) и реконструкция по геохимическим данным, 95 % интервал погрешности реконструкции.

Для полученной функции коэффициент корреляции между исходными метеоданными и расчетными величинами составляет +0.58. Для 105 точек (1895–2000 гг.) эти коэффициенты являются значимыми ( $p = 0.99$ ) и свидетельствуют о наличии устойчивой линейной связи между изменением среднегодовых температур и элементным составом осадка, накапливающимся под влиянием внешних климатических условий. На рис. 6 представлена реконструкция температуры и 95 % интервал погрешности, а также сглаженный 10-летний метеоряд на интервале расчета трансферной функции (1895–2003 гг.), для которого имеется набор инструментально замеренных метеоданных.

*Построение температурной палеореконструкции*

Временной ряд литолого-геохимических данных на интервале опробования ядра 100–900 мм был детально рассмотрен для обнаружения возможных аномальных участков, отличающихся по элементному составу от интервала расчета трансферной функции (0–100 мм). Не было обнаружено ни одного участка ядра, элементный состав которого (для каждого элемента) отличался бы более чем на 30 % от среднего для интервала 0–100 мм. Это свидетельствует о принципиальном постоянстве условий осадконакопления на этом интервале времени и дает возможность использовать трансферную функцию (1) для расчета температурной реконструкции на всю глубину опробования.

На рис. 7а представлена полученная региональная реконструкция средних 3-х годовых температур воздуха приарктической территории Восточной Сибири, построенная с годовым временным разрешением, количественно калиброванная по данным региональных метеонаблюдений. Сравнение полученной реконструкции с литературными данными (рис. 7б) показывает хорошее совпадение основных климатических показателей и трендов.



**Рис. 7.** а — инструментальные метеоданные п. Ванавара, доступные с 1895 по 2000 гг. (<https://climexp.knmi.nl>; <http://meteo.ru/data/156-temperature>) и реконструированные изменения температуры в районе оз. Пеюнгда, серым показан интервал неопределенности; б — литературные данные: Арктика — IPCC, 2013; Русская Арктика — Klimenko et al., 2014; Северное полушарие — Moberg et al., 2005 и Esper et al., 2002; Северо-восточная Европа — Klimenko et al., 2009. МСА — Средневековый климатический оптимум (X–XIII вв.), LIA — Малый ледниковый период (XIV–XIX вв.), 20C — современность.

Выделяется средневековое потепление (X–XIII вв.). Также, несмотря на имеющиеся небольшие отличия, отчетливо проявлен малый ледниковый период (XIV–XIX вв.), а также значительное повышение температуры, с начала XX в. Реконструированные температурные тренды имеют схожие периоды. Для большинства временных интервалов структура температурных вариаций совпадает.

В целом, представленные реконструкции совпадают достаточно хорошо, что позволяет говорить о правильности использованного методического подхода и полученных результатов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Донные отложения оз. Пеюнгда представляют собой тонкослоистый осадок, содержащий ритмично-переслаивающиеся отдельные годовые слои (варвы). Подсчет отдельных пар-слоев позволяет строить возрастную модель глубина керна—возраст

слоя осадка с высокой точностью. Подсчет слоев возможен по снимкам шлифов, полученных на сканере с высоким разрешением. Так же необходимо проводить дополнительный контроль результатов подсчета сканирующим РФА-СИ с субмикронным пространственным разрешением. В оз. Пеюнгда и ряде других озер региона визуально и по геохимическим аномалиям выделяется слой, связанный с взрывом ТКТ в 1908 г., что позволяет верифицировать возрастные модели на интервале последнего столетия.

2. Использование современного аналитического метода микро-РФА на пучках синхротронного излучения дает возможность построения временных рядов литолого-геохимических данных о составе отдельных слоев донных отложений с высоким пространственным (0.1–1 мм), а следовательно — временным разрешением.

3. Значимая корреляция элементного состава датированных слоев донного осадка с региональными

инструментальными метеоданными позволяет строить трансферные функции и получать климатические палеорекострукции на интервале последних тысячелетий.

4. Полученная нами на основе исследования донных осадков оз. Пеюнга температурная реконструкция, в пределах оцененных погрешностей, совпадает с литературными реконструкциями среднегодовых температур Арктики, что подтверждает ее надежность и правильность.

5. Представленная реконструкция региональных среднегодовых температур откалибрована по данным региональных метеонаблюдений, имеет количественную оценку погрешности и может использоваться для получения информации о природной периодичности климатических циклов.

*Авторы выражают благодарность рецензентам и научному редактору М.И. Дину.*

*Подготовка твердых препаратов (В.С. Новиков), микро-РФА-СИ (Ф.А. Дарьин) образцов донных отложений, варвохронология, построение возрастной модели (А.В. Дарьин, В.С. Новиков), построение трансферной функции и реконструкции (В.В. Бабич) осуществлялись в рамках государственного задания Института геологии и минералогии им. Соболева СО РАН № 122041400214-9. Отбор проб донных отложений и анализ данных выполнены Рогозиным Д.Ю. за счет гранта Российского научного фонда (РНФ) № 22-17-00185.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дарьин А.В., Бабич В.В., Калугин И.А., Маркович Т.И., Рогозин Д.Ю., Мейдус А.В., Дарьин Ф.А., Ракшун Я.В., Сороколетов Д.С. (2019) Исследование геохимических особенностей годовых слоев в донных осадках пресноводных озер методом рентгенофлуоресцентного микроанализа с возбуждением синхротронным излучением // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. **83** (11), 1572–1575.
- Дарьин А.В., Гольдберг Е.Л., Калугин И.А., Федорин М.А., Золотарев К.В., Максимова Н.В. (2003) Отношение интенсивностей упруго- и неупругорассеянного на образце синхротронного излучения — климатически коррелированный палеосигнал в историческом слое (1860–1996 гг.) донных осадков оз. Телецкое. Поверхность. *Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. **12**, 53–55.
- Дарьин А.В., Калугин И.А., Бабич В.В., Маркович Т.И., Грачев А.М., Дарьин Ф.А., Ракшун Я.В., Сороколетов Д.С. (2019) Поиск годично стратифицированных донных осадков в озерах Горного Алтая методом рентгенофлуоресцентного микроанализа с использованием синхротронного излучения. *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. **83**, 243–246. <https://doi.org/10.1134/S0367676519020108>.
- Дарьин А.В., Рогозин Д.Ю., Мейдус А.В., Бабич В.В., Калугин И.А., Маркович Т.И., Ракшун Я.В., Дарьин Ф.А., Сороколетов Д.С., Гогин А.А., Сенин Р.А., Дегерменджи А.Г. (2020) Следы Тунгусского события 1908 г. в донных осадках озера Заповедное по данным сканирующего РФА-СИ. *ДАН. Науки о Земле*. **492** (2), 61–65.
- Климченко В.В. (2009) Климат: непрочитанная глава истории. Москва: Издательский дом МЭИ.
- Babich V.V., Rudaya N.A., Kalugin I.A., Darin A.V. (2015) Complex use of the geochemical features of bottom deposits and pollen records for paleoclimate reconstructions (with lake Teletskoe, Altai Republic, as an example). *Contemporary Problems of Ecology*. **8**, 405–413. <https://doi.org/10.1134/S1995425515040022>
- Bezrukova E.V., Abzaeva A.A., Letunova P.P., Kostrova S.S., Tarasov P.E., Kulagina N.V. (2011) Palynological study of Lake Kotokel' bottom sediments (Lake Baikal Region). *Russian Geology and Geophysics*. **52** (4), 458–465. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2011.03.008>
- Boës X., Fagel N. (2009) Relationships between southern Chilean varved lake sediments, precipitation and ENSO for the last 600 years. *Journal of Paleolimnology*. **39**, 237–252. <https://doi.org/10.1007/s10933-007-9119-9>
- Brauer A. (2004) Annually Laminated Lake Sediments and Their Palaeoclimatic Relevance, In: Fischer, H., et al. *The Climate in Historical Times*. GKSS School of Environmental Research. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-10313-5\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-662-10313-5_7)
- Darin A.V., Kalugin I.A., Rakshun Y.V. (2013) Scanning X-ray microanalysis of bottom sediments using synchrotron radiation from the BINP VEPP-3 storage ring. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. **77**, 182–184. <https://doi.org/10.3103/S106287381302010X>
- Darin A.V., Rakshun Y.V. (2013) Methodology for performing measurements in determining the elemental composition of rock samples by the method of X-RAY fluorescence analysis using synchrotron radiation from the VEPP-3 accessory. *Data Analysis and Processing Systems*. **2** (51), 112–118.
- Gunten L., D'Andrea W.J., Bradley R.S., Huang Y. (2012) Proxy-to-proxy calibration: Increasing the temporal resolution of quantitative climate reconstructions. *Sci. Rep.*, **2**, 609. <https://doi.org/10.1038/srep00609>
- Hanhijärvi S., Tingley M.P., Korhola A. (2013) Pairwise comparisons to reconstruct mean temperature in the Arctic Atlantic Region over the last 2,000 years. *Climate Dynamics*. **41** (7–8), 2039–2060.
- Jones P.D., Briffa K.R., Osborn T.J., Lough J.M., Van Ommen T.D., et al. (2009) High-resolution palaeoclimatology of the last millennium: A review of current status and future prospects. *Holocene*. **19**, 3–49.
- Klimenko V., Matskovsky V., Dahlmann D. (2014) Multi-archive temperature reconstruction of the Russian Arctic for the past two millennia. *Geography, environment, sustainability*. **7** (1), 16–29. <https://doi.org/10.24057/2071-9388-2014-7-1-16-29>
- Lamoureux S.F. (2001) Varve chronology techniques. *Developments in Paleoenvironmental Research (DPER)*. **2**, 247–260.
- P. Francus, *Image Analysis, Sediments and Paleoenvironments*. (2004) <https://doi.org/10.1007/1-4020-2122-4>
- PAGES2k Consortium. (2013) Continental-scale temperature variability during the last two millennia. *Nature Geoscience*. **6**, 339–346.
- Rogozin D.Y., Krylov P.S., Dautov A.N. et al. (2023) Morphology of Lakes of the Central Tunguska Plateau (Krasnoyarsk



- Krai, Evenkiya): New Data on the Problem of the Tunguska Event of 1908. *Dokl. Earth Sc.* **510**, 307–311. <https://doi.org/10.1134/S1028334X23600044>
- Screen J., Simmonds I. (2010) The central role of diminishing sea ice in recent Arctic temperature amplification. *Nature*. **464**, 1334–1337. <https://doi.org/10.1038/nature09051>
- Semenov V.A. (2021) Modern Arctic Climate Research: Progress, Change of Concepts, and Urgent Problems. *Izv. Atmos. Ocean. Phys.* **57**, 18–28. <https://doi.org/10.1134/S0001433821010114>
- Serreze M.C., Barry R.G. (2011) Processes and impacts of Arctic amplification: A research synthesis. *Global and Planetary Change*. **77** (1–2), 85–96. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2011.03.004>
- Shi F. (2012) Multiproxy surface air temperature field reconstruction for the Arctic covering the past millennium. *Quaternary International*. **54** (279–280), 446. <https://doi.org/10.3354/cr01112>
- Shichi K., Takahara H., Krivonogov S., Bezrukova E., Kashiwaya K., Takehara A., Nakamura T. (2009) Late Pleistocene and Holocene vegetation and climate records from Lake Kotokel, central Baikal region. *Quaternary International*. **205**, 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2009.02.005>
- Sturm M. (1979) Origin and composition of clastic varves. *Moraines and Varves. Rotterdam: A.A. Balkema*, 281–285.
- Takahara H., Shinya S., Harrison S., Miyoshi N., Morita Y., Uchiyama T. (2000) Pollen-based reconstructions of Japanese biomes at 0,6000 and 18,000 14C yr BP. *Journal of Biogeography*. **27**, 665–683. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2699.2000.00432.x>
- Zi-Chen L. I., Wen-Bin S. U. N., LIANG C. X., Xu-Huang X. I. N. G., Qing-Xiang L. I. (2023) Arctic warming trends and their uncertainties based on surface temperature reconstruction under different sea ice extent scenarios. *Advances in Climate Change Research*. **14** (3), 335–346. <https://doi.org/10.1016/j.accre.2023.06.003>

## GEOCHEMISTRY OF BOTTOM SEDIMENTS OF LAKE PEYUNGDA (TUNGUSKA NATURE RESERVE) AND PALEOCLIMATIC RECONSTRUCTIONS OF THE ARCTIC TERRITORIES OF EASTERN SIBERIA

V. S. Novikov<sup>a, \*</sup>, A. V. Darin<sup>a</sup>, V. V. Babich<sup>a</sup>, F. A. Darin<sup>b</sup>, D. Yu. Rogozin<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Geology And Mineralogy V. S. Sobolev SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>b</sup>*The Center for the Collective Complex “Siberian Ring Photon Source” of the Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>c</sup>*Institute of Biophysics, SB RAS, Krasnoyarsk, 630090 Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: novikovvs@igm.nsc.ru*

Lake Peyungda annually contains layered bottom sediments (varves), which make it possible to build a reliable age model for the entire depth of the core. The age model was refined over the last century based on the presence of a layer of anomalous thickness associated with the fall of the Tunguska cosmic body (TCB) in June 1908. The results of scanning  $\mu$ XRF-SI (elemental analysis along core depth) were used for comparison with regional average annual weather observation data over time interval 1895–2000. to create a transfer function: average annual temperature as a function of the elemental composition of the dated layer of bottom sediment. Approximation of the obtained function to the depth of core sampling made it possible to reconstruct changes in regional temperature over the time interval of the last millennium with an annual time resolution. A comparison of the obtained reconstruction with literary reconstructions for the Arctic region over the past 1000 years shows the presence of general trends and extremes, which confirms the reliability of the results obtained.

**Keywords:** Evenkia, Tunguska Cosmic Body, Lake Peyungda, bottom sediments, geochemistry, micro-XRF, synchrotron radiation, temperature reconstructions

УДК 550.42

## ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ХИБИНСКОГО ГОРНОГО МАССИВА С НАЧАЛА ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НОВОГО ГОРНОДОБЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ

© 2024 г. В. А. Даувальтер<sup>a, \*</sup>, С. С. Сандимиров<sup>a</sup>, Д. Б. Денисов<sup>a</sup>,  
М. В. Даувальтер<sup>b</sup>, З. И. Слуковский<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН,  
Академгородок, 14а, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия

<sup>b</sup>Геологический институт Кольского научного центра РАН,  
ул. Ферсмана, 14, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия

\*e-mail: v.dauvalter@ksc.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 23.12.2023 г.

Принята к публикации 28.12.2023 г.

В статье дается оценка преобразования химического состава поверхностных вод юго-восточной части Хибинского горного массива после начала разработки месторождения апатит-нефелиновых руд Олений Ручей в 2012 г. Влияние деятельности горно-обогатительного комбината сказалось в увеличении минерализации воды (на порядок) и изменении соотношения между главными ионами в водных объектах, принимающих стоки рудников, отвалов горных пород и хвостохранилища, по сравнению с водотоками, незатронутыми деятельностью горнорудного предприятия. Гидрокарбонатно-натриевая вода природного состава с минерализацией 10 мг/л преобразовалась в нитратно-натриевую или сульфатно-кальциевую. В воде оз. Комариное, в которое поступают воды из хвостохранилища, за десятилетнюю историю ГОК содержание соединений азотной группы увеличилось на два порядка, и нитрат-ион входит в состав главных ионов. Концентрации других основных ионов в этом озере и минерализация возросли на порядок, также как и содержание микроэлементов (Sr, F, Mo), входящих в состав главных породообразующих минералов апатито-нефелиновых месторождений. Повышенная минерализация (до 260 мг/л), величина рН (до 10) и модифицированный химический состав по сравнению с фоновыми объектами отмечены в сточных водах рудников. Они характеризуются гидрокарбонатно-натриевым составом с большой долей нитратов и сульфатов. В сточных водах рудников отмечены повышенные содержания соединений биогенных элементов, органического вещества и ряда микроэлементов (Al, Fe, Sr, Cu, Mn, Zn и Cr). Установлено, что геохимические модификации качества поверхностных вод имеют локальный характер и типичны для водных объектов, принимающих сточные воды горнорудного предприятия, в отличие от горно-металлургических комбинатов, атмосферные выбросы которых оказывают загрязняющий эффект на десятки и сотни км.

**Ключевые слова:** Арктика, Хибины, апатит-нефелиновые месторождения, качество вод, поверхностные воды

**DOI:** 10.31857/S0016752524050057, **EDN:** JBKADT

### ВВЕДЕНИЕ

Негативное влияние добычи полезных ископаемых на окружающую среду известно со времен железного века и Римской империи (Delile et al., 2014; Renberg et al., 1994, 2001). Свидетельства антропогенного загрязнения металлами, связанного с горнодобывающей и металлургической деятельностью, датируются как минимум 5000 лет назад (Carvalho, Schulte, 2021; Killick, Fenn, 2012; Martínez Cortizas et al., 2016). Уровень загрязнения повысился во времена Древней Греции и Рима (McConnell et al., 2018) в результате развития горнодобывающей, плавильной и торговой деятельности (Durali-Mueller et al., 2007; Edmondson, 1989). Технологии добычи руд и производства металлов в этот период

были простыми и сильно загрязняющими звенья окружающей среды, в результате чего высокие концентрации элементов, в том числе металлов, поступали в атмосферу, гидросферу, осадки и почвы (Martínez Cortizas et al., 2013; Preunkert et al., 2019; Shotyk, Krachler, 2004). В XX веке во многих европейских странах наблюдался пик загрязнения металлами из-за производства тяжелых металлов после Второй мировой войны, восстановления и развития городов и промышленности, а также максимального потребления этилированного бензина в 1970–1980-х годах (Weiss et al., 1999).

Мурманская область, как в целом Арктическая зона Российской Федерации, обладает огромными запасами природных ресурсов, в том числе

минеральных, водных, лесных. В области найдены и разрабатываются крупнейшие в стране и мире месторождения полезных ископаемых, наиболее ценными из которых являются медно-никелевые, нефелин-апатитовые, железные, алюминиевые руды, а также сырье для получения циркония, редкоземельных металлов, вермикулита, кобальта, платины, строительных материалов и многих других ценных для промышленности компонентов. В результате разработки месторождений полезных ископаемых на прилегающих территориях ухудшается состояние окружающей среды, в том числе и качество природных вод.

Проблема ухудшения состояния природных вод в результате техногенного воздействия горнодобывающих предприятий на протяжении последних десятилетий является одной из актуальных в области охраны окружающей среды (Мироненко и др., 1988, 1989; Даувальтер, Кашулин, 2015; Кашулин и др., 2019; Jung, 2001; Lee et al., 2001, Jung, Thornton, 1996, 1997; Merrington, Alloway, 1994; Даувальтер, Даувальтер, 2019; Kashulin et al., 2008). Изменения химического состава поверхностных вод происходят вследствие поступления загрязняющих веществ из поверхностных техногенных накопителей (хвостохранилищ, прудов-отстойников, массивов отвальных вскрышных и некондиционных пород и т.п.), загрязненных почв, нарушения гидродинамического и гидрохимического режима поверхностных и подземных вод (Легостаева и др., 2023; Плюснин и др., 2023; Семячков и др., 2023; Кашулин и др., 2008; Moiseenko et al., 1995). Загрязнение поверхностных вод в результате аварий на горнодобывающих предприятиях, например, прорыв дамб хвостохранилищ, может в течение длительного времени оказывать негативное влияние на водные экосистемы (Islam, Murakami, 2021; Pacheco et al., 2023). В отработанных горных пространствах происходят процессы, увеличивающие минерализацию и изменяющие химический состав шахтных вод. Рудничные стоки выносятся на поверхность соединения, являющиеся источниками загрязнения природных вод. Например, поверхностные и подземные воды в районе Cu–Au–Mo месторождения Казино, Канада, аномальны по содержанию Cd (до 5.4 мкг/л), Co (до 64 мкг/л), Cu (до 1657 мкг/л), Mo (до 25 мкг/л), As (до 17 мкг/л), Re (до 0.7 мкг/л) и Zn (до 354 мкг/л) (Kidder et al., 2022). В поверхностных водах, принимающих инфильтрационные стоки хвостохранилища АО “Карабашмедь”, Южный Урал, зафиксировано чрезвычайно высокое содержание Cu и Zn (421 и 133 мкг/л соответственно), а по величине Н (1.58) эти воды относятся к сильноокислым (Пашкевич и др., 2023).

Данная статья продолжает представление результатов исследований химического состава природных вод в зоне влияния деятельности

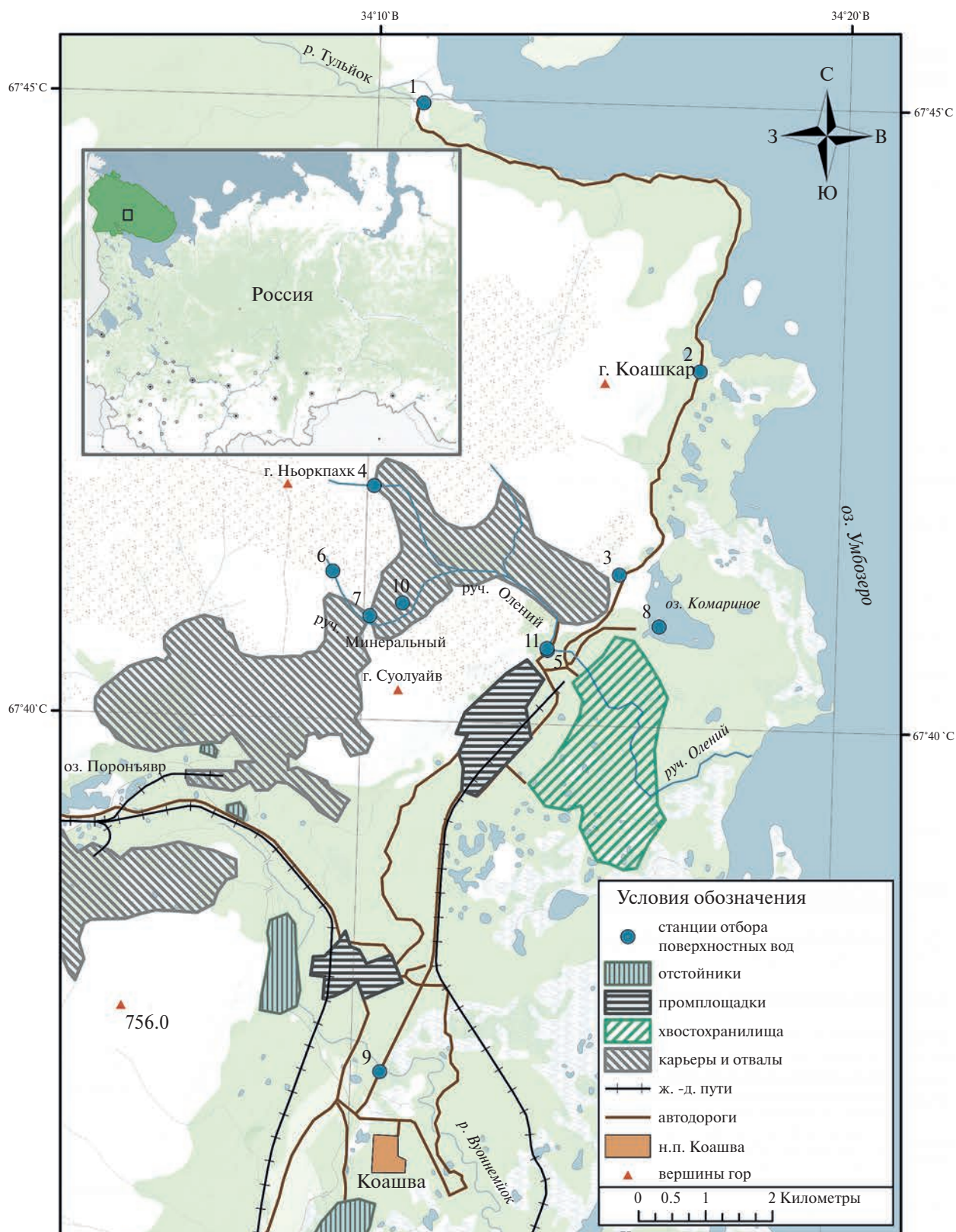
горнорудных предприятий, разрабатывающих крупнейшие в мире апатит-нефелиновые месторождения Хибинского щелочного массива, открытых в начале 20-х годов прошлого столетия академиком А.Е. Ферсманом (Кашулин и др., 2008; Dauvalter et al., 2020; Даувальтер, Даувальтер, 2020; Даувальтер и др., 2021, 2022б, 2023). Апатит-нефелиновые месторождения юго-западной части Хибин разрабатываются трестом “Апатит” с конца 1920-х годов. С 1978 г АО “Апатит” разрабатывает месторождения юго-восточной части Хибинского массива. Подробное описание геологического строения и истории освоения апатит-нефелиновых месторождений Хибинского щелочного массива приводится в ранее опубликованных работах (Ферсман, 1968; Яковенчук и др., 1999; Барабанов и др., 1999; Даувальтер и др., 2022в; 2023; Dauvalter et al., 2022). В статье впервые приводятся результаты проведенных в течение 2021 г. исследований химического состава ручьев и рек, в разной степени подверженных влиянию деятельности ГОК “Олений Ручей” АО “Северо-Западная Фосфорная Компания”, разрабатывающего одноименное апатит-нефелиновое месторождение с 2012 г. Проведенные исследования зафиксировали современные геохимические модификации природных вод в результате десятилетней деятельности нового горнорудного предприятия. Под геохимической модификацией в этой статье понимается преобразование химического состава поверхностных вод в зоне влияния деятельности горнорудного предприятия (атмосферных выбросов и стоков рудников, обогатительной фабрики и хвостохранилища) в результате растворения и выщелачивания горных пород и рудных минералов, извлекаемых на поверхность горного массива. Целью данных исследований является оценка степени воздействия нового горнорудного предприятия на поверхностные воды и сопоставление его воздействия на окружающую среду с предприятиями, имеющими почти вековую историю.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы поверхностных вод из водных объектов отбирались сотрудниками ИППЭС КНЦ РАН в течение 2021 г. Местоположение станций отбора поверхностных вод представлено на рис. 1, а их координаты и высоты отображены в табл. 1.

Всего на 11 станциях в разные сезоны была отобрана 31 проба воды. Пробы воды в ручьях Нагорный, Минеральный и Олений (в верховьях) были отобраны только в мае и июне в период половодья и интенсивного снеготаяния, а позднее летом и осенью руч. Нагорный полностью исчезал, а ручьи Олений и Минеральный в верхнем течении превращались в незначительные водотоки, поэтому отбор проб из них был уже нерационален. Сточные воды из карьера и подземного рудника были отобраны





**Рис. 1.** Карта-схема расположения промплощадки ГОК “Олений Ручей” и станций отбора проб поверхностных вод: 1 – р. Тульйок; 2 – руч. Теплый, 3 – руч. Нагорный, 4 – руч. Олений (верховье), 5 – руч. Олений (нижнее течение), 6 – руч. Минеральный (верховье); 7 – руч. Минеральный (сброс в карьер); 8 – оз. Комариное, 9 – р. Вуоннемйок; 10 – сточные воды карьера; 11 – сточные воды подземного рудника. Номера станций соответствуют номерам, указанным в табл. 1–4 и на рис. 2–4.

**Таблица 1.** Станции отбора проб поверхностных вод в районе деятельности ГОК “Олений Ручей”

№ станции	Водный объект	Долгота	Широта	Высота, м
1	р. Тульйок	67°44'58.3"	34°10'57.6"	151
2	руч. Теплый	67°42'52.4"	34°16'58.5"	154
3	руч. Нагорный	67°41'13.3"	34°15'23.0"	209
4	руч. Олений ручей (верховье)	67°41'53.1"	34°10'08.9"	503
5	руч. Олений ручей (низовье)	67°40'36.0"	34°13'54.4"	221
6	руч. Минеральный (исток)	67°41'11.3"	34°09'19.5"	522
7	руч. Минеральный (сброс в карьер)	67°40'50.3"	34°10'08.1"	449
8	оз. Комариное	67°40'48.8"	34°16'15.4"	176
9	р. Вуоннемйок	67°37'10.6"	34°10'37.7"	178
10	вода из карьера ГОК “Олений Ручей”	67°40'56.9"	34°10'49.2"	396
11	ст. воды подз. р-ка ГОК “Олений Ручей”	67°40'36.9"	34°13'54.0"	230

Примечания. Номера станций соответствуют номерам, указанным в табл. 2–3 и рис. 1–4.

один раз в июне. В остальных водных объектах (реках Тульйок и Вуоннемйок, ручьях Теплый и Олений (в низовьях) и оз. Комариное) пробы воды были отобраны 4 раза в различные сезоны 2021 г.: во время весеннего половодья, летом, осенью, в начале холодного периода. Также химический состав воды оз. Комариное исследовался в течение последних 12 лет с 2011 по 2022 гг. Пробы озерных вод отбирались сотрудниками АО “СЗФК” 4 раза в год — в конце зимы, в половодье, в летнюю межень, в начале зимнего периода. Химический состав воды определяли в центре коллективного пользования ИППЭС КНЦ РАН по единым методикам (Моисеенко и др., 2002; Standard method..., 1999). Для лучшего представления полученного материала результаты химического анализа воды из каждого водного объекта усреднялись и представлены в таблицах и рисунках. Описание сезонных изменений химического состава воды исследуемых водных объектов приводится в разделе “Результаты и обсуждение”.

Для классификации исследованных станций по химическому составу вод, а также для выявления связей между показателями был использован иерархический кластерный анализ (Romesburg, 1984), традиционно применяемый для интерпретации результатов геохимических исследований (Banda et al., 2023; Даувальтер и др., 2023). Кластеризация была произведена методом Варда (Ward, 1963) после выполнения стандартизации данных ( $\bar{x} = 0$ ;  $\sigma = 0$ ); мерой сходства послужило манхэттенское расстояние (Krause, 1973). Для анализа были использованы все полученные данные о химическом составе вод (30 показателей в 31 пробе воды) с учетом сезонных изменений. Верификация выделенных кластеров была осуществлена посредством итеративной процедуры к-средних Маккуина, локализирующей сгущения в многомерном пространстве из анализируемых признаков (MacQueen, 1965). Значимость различий между полученными кластерами определяли с помощью однофакторного дисперсионного

анализа (ANOVA), при этом для каждого кластера были вычислены основные описательные статистики (Lloyd, 1982).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Качество вод Хибинских олиготрофных малых горных озер соответствует естественно-природным водоемам Мурманской области, с низкими концентрациями биогенных элементов и общей минерализации, высоким содержанием кислорода; эти воды относятся к гидрокарбонатному классу и натриевой группе (табл. 2) (Кашулин и др., 2008; Даувальтер и др., 2022a). Водные объекты исследуемой территории были разделены на две группы: 1) напрямую не затронутые деятельностью ГОК “Олений Ручей”, 2) загрязняемые стоками промышленных объектов ГОК “Олений Ручей” (рудничными сточными водами, водами из хвостохранилища или отвалов горных пород).

Среди водных объектов первой группы выделяются три, имеющие самые низкие значения минерализации (немногим более 10 мг/л) и pH (значения на границе между слабо кислыми и нейтральными по классификации О.А. Алекина, 1970) — руч. Нагорный и верховья ручьев Олений и Минеральный (табл. 2, рис. 2 и 3). Эти три водных объекта имеют снеговое питание, поэтому содержание главных ионов в них немногим отличается от снеговой воды, но в них значительно увеличивается содержание  $\text{Na}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$  по сравнению со снегом (рис. 2 и 3), и воды этих объектов относятся к гидрокарбонатному классу, как и практически всех поверхностных вод Мурманской области, в то время как в снеге исследуемой территории превалирует анион  $\text{Cl}^-$  и средняя величина pH равна 5.72 (Даувальтер и др., 2023).

Другие два водных объекта, не подверженные прямым воздействиям стоков ГОК “Олений Ручей” — р. Тульйок и руч. Теплый. Река Тульйок

берет начало на склонах горного массива Куки-свумчорр, впадает в оз. Умбозеро. Длина реки составляет 26 км, площадь водосборного бассейна — 222 км<sup>2</sup>. Река Тульйок в низовьях течет по лесной территории, а руч. Теплый, который значительно меньше по гидрологическим показателям, но представляет собой небольшую озерно-речную систему, вытекает из озера и в нижнем течении протекает по лесной и заболоченной территории. Поэтому величина рН, содержание главных ионов и минерализация в этих двух водотоках больше, чем в трех описанных выше ручьях, а также больше, чем в водах Хибинских малых горных озер и озерах восточной части Мурманской области (табл. 2, рис. 2 и 3).

Река Тульйок и руч. Теплый сохраняют гидрокарбонатный класс и натриевую группу и относительно незначительную величину минерализации в пределах соответственно от 21 до 37 мг/л и от 34 до 47 мг/л с минимальными значениями в период половодья (вследствие поступления большого количества низкоминерализованных снеговых вод) и максимальными в конце зимней межени, что характерно для поверхностных вод Мурманской области, а также для других горных регионов страны и мира (Анищенко и др., 2015; Бородина, Бородина, 2019; Моисеенко и др., 1997, 2000, 2012; Nauwerck, 1994; Camarero et al., 2009; Mosello et al., 2002; Tornimbeni, Rogora, 2012; Santolaria et al., 2015). Но в отличие от Хибинского массива, пресноводные горные системы других регионов Европы и Азии (Пиренеи, Альпы, Саяны, Алтай) характеризуются, как правило,

кальциевой группой, вследствие преобладания карбонатных пород, главным образом известняков и доломитов, на территории водосборов. В водах водотоков, в которые прямые стоки ГОК “Олений Ручей” не поступают (р. Тульйок, ручьи Теплый и Нагорный, верховья ручьев Олений и Минеральный), гидрокарбонат-ион значительно преобладает над другими анионами, и отношение эквивалентных концентраций  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  в среднем равно 7.6, 5.3, 3.8, 3.2 и 3.4 соответственно, в то время как в озерах Мурманской области оно в среднем составляет 2.6 (Базова, 2017), в Хибинских малых высокогорных озерах — 3.1 (Даувальтер и др., 2022а), в озерах восточной части Мурманской области — 2.2 (Кашулин и др., 2010).

Соотношение сумм ионов щелочноземельных и щелочных металлов в воде Хибинских озер, расположенных на абсолютных отметках более 400 м, находится в пределах от 0.09 до 0.21 (Даувальтер и др., 2022а). Подобные значения отмечаются в водах водотоков, не загрязненных прямыми стоками ГОКа, соотношение  $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{Na}^++\text{K}^+]$  в среднем равно 0.14, 0.45, 0.28, 0.18 и 0.23 соответственно для р. Тульйок, ручьев Теплый и Нагорный, верховьев ручьев Олений и Минеральный, что говорит о значительном преобладании катиона  $\text{Na}^+$  в составе природных незагрязненных вод Хибинского щелочного массива (рис. 2 и 3). В озерах восточной части Мурманской области это соотношение равно 1.09 (Кашулин и др., 2010).

**Таблица 2.** Средние значения рН, электропроводности ( $\chi$ , мкСм/см), содержания основных ионов и суммы растворенных веществ ( $\Sigma_{\text{ион}}$ , мг/л) в воде исследованных водных объектов (мг/л) за различные сезоны 2021 г. и Хибинских озер (ХО) и озер из восточной части Мурманской области (МО), и сточных водах Расвумчоррского (РР), Юкспорского (ЮР) и Кировского (КР) рудников АО “Апатит”, оз. Большой Вудъявр (БВ)

№	рН	$\chi$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\Sigma_{\text{ион}}$
1	6.90	32	0.72	0.08	6.32	1.31	16.95	1.74	0.83	28.0
2	7.03	50	2.74	0.36	7.91	1.16	24.39	3.63	0.84	41.3
3	6.48	14	0.55	0.05	2.28	0.52	5.83	1.21	0.65	11.1
4	6.50	15	0.40	0.05	2.61	0.59	6.13	1.50	0.50	11.8
5	7.38	247	21.4	1.2	26.8	13.6	41.0	27.1	2.9	150.4
6	6.40	13	0.44	0.03	2.10	0.61	5.37	1.23	0.74	10.6
7	6.75	86	7.92	0.29	6.61	3.64	15.01	23.74	2.06	60.4
8	7.44	219	17.8	1.6	23.3	8.4	53.6	35.6	3.9	152.9
9	7.45	219	8.59	0.72	33.0	10.3	49.3	46.6	5.2	158.6
10	7.60	172	9.74	0.61	14.2	10.77	36.43	21.00	2.26	103.2
11	10.14	383	11.5	0.29	61.0	16.7	105.6	44.9	7.03	261.1
ХО <sup>1</sup>	6.86	16	0.4	0.04	2.8	0.6	6.3	1.6	0.6	11.9
МО <sup>2</sup>	6.42	28	1.4	0.71	2.5	0.33	4.8	1.7	2.3	17.0
РР <sup>3</sup>	8.8	1248	17.9	1.3	224	66.2	208	285	7.3	841
ЮР <sup>3</sup>	8.7	1006	8.2	0.5	195	64.8	294	159	6.3	752
КР <sup>3</sup>	7.6	216	5.6	0.3	36	12.7	54.3	29.5	6.7	150
БВ <sup>4</sup>	8.19	188	8.3	0.33	30.6	9.5	64.2	25.7	4.0	143

Примечания. Источники: <sup>1</sup> — Даувальтер и др., 2022а; <sup>2</sup> — Кашулин и др., 2010; <sup>3</sup> — Кашулин и др., 2008, <sup>4</sup> — Даувальтер и др., 2022в.



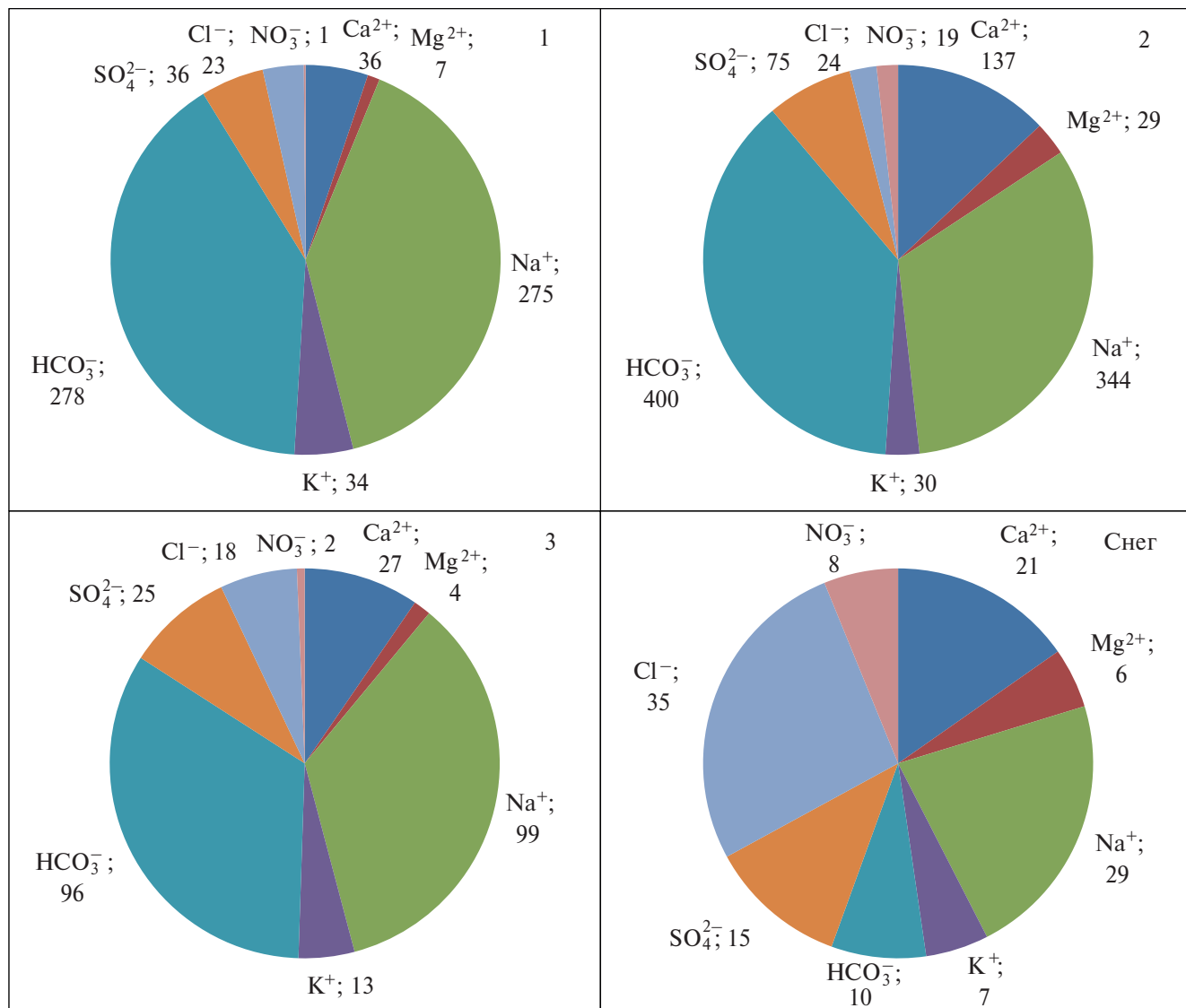


Рис. 2. Эквивалентные концентрации (мкг-экв/л) главных ионов в воде р. Тульйок (1), ручьев Теплый (2) и Нагорный (3) и среднее содержание в снеге (Снег) по всей исследуемой территории (Даувальтер и др., 2023).

Несмотря на то, что расстояние по руслу руч. Минеральный от истока до места впадения его в карьер составляет только 1 км, происходят значительные изменения качества воды ручья. Вода ручья увеличивает свою минерализацию в 6 раз (табл. 2) и изменяет качество с гидрокарбонатного класса на сульфатный и с натриевой группы на кальциевую (рис. 3). Значительное загрязнение и изменение химического состава воды руч. Минеральный происходит вследствие того, что его русло проходит по техногенно нарушенной территории, где лежат отвалы горных пород (содержащие минералы с большим содержанием кальция и сульфидные минералы), проложены дороги, верхние слои горных пород нарушены деятельностью ГОК.

Рудничные сточные воды и загрязненные воды из хвостохранилища поступают в нижнее течение руч. Олений и в оз. Комариное, что

сказывается в повышении содержания основных ионов (рис. 3 и 4), минерализации (табл. 2), величины рН (на 1 единицу рН по сравнению с верхним течением ручья Олений), содержания соединений азотной группы (табл. 3). Минерализация в этих водных объектах изменяется в пределах от 107 до 220 мг/л и от 89 до 184 мг/л соответственно, с минимальными значениями в период половодья с увеличением в зимний период. Примерно равное соотношение главных анионов [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] и [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] в воде нижнего течения Оленьего ручья и оз. Комариное (в среднем 1.3 и 1.2 соответственно) свидетельствует о поступлении сернистых соединений в водные объекты со стоками комбината, которые образуются в результате выветривания сульфидов (например, молибденит, пирит, халькопирит, сфалерит), присутствующих в составе горных пород Хибинского щелочного массива

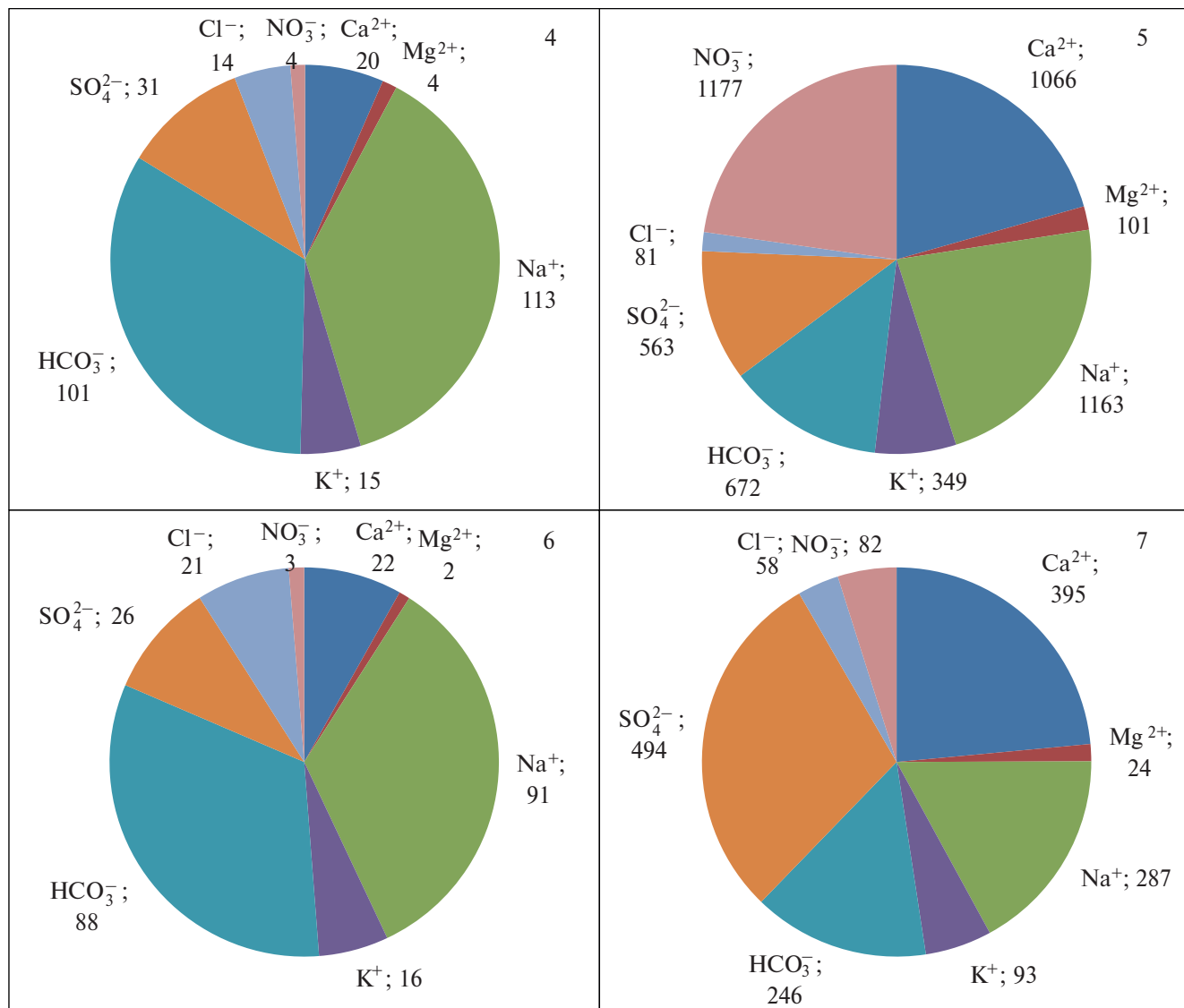


Рис. 3. Эквивалентные концентрации (мкг-экв/л) главных ионов в воде ручьев Олений (верховье — 4, низовье — 5) и Минеральный (исток — 6, сброс в карьер — 7).

(Яковенчук и др., 1999) в процессе добычи и переработки апатит-нефелиновой руды. Соотношение  $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]/[Na^{+}+K^{+}]$  в воде нижнего течения Оленьего ручья и оз. Комариное повышенное (в среднем соответственно 0.77 и 0.83) по сравнению с незагрязненными водотоками. Вода оз. Комариное гидрокарбонатно-натриевая, т.е. сохраняется природное соотношение главных ионов, но  $Ca^{2+}$  практически вплотную приблизился к  $Na^{+}$ , а  $SO_4^{2-}$  к  $HCO_3^{-}$  (рис. 4), что говорит об обогащении воды озера продуктами растворения и выщелачивания минералов, входящих в состав горных пород разрабатываемого месторождения.

Азотсодержащие взрывчатые вещества, используемые при добыче апатит-нефелиновых руд на ГОК “Олений Ручей”, значительно увеличивают содержание азотных соединений в воде нижнего течения ручья Олений и оз. Комариное. В результате

исследований в 2021 г. установлено, что содержание  $NO_3^{-}$  увеличивается с 11.5 до 24 мг/л и с 5.5 до 10.8 мг/л соответственно с половодья до зимнего периода. В незагрязненных водотоках содержание нитрат-иона и других соединений азота сотые и десятые доли мг/л (табл. 3). Содержание нитрат-иона в воде нижнего течения Оленьего ручья столь высокое, что  $NO_3^{-}$  превышает  $HCO_3^{-}$  и становится главным анионом, а катион  $Ca^{2+}$  практически вплотную приблизился к  $Na^{+}$  (рис. 3).

Река Вуоннемйок берет начало в Хибиных на перевале Юкспоррлак на высоте свыше 500 м над уровнем моря. Длина реки составляет 30 км, площадь бассейна — 110 км<sup>2</sup>. Река протекает по лесной, местами болотистой местности. Впадает в оз. Китчапах на высоте 156.4 м над уровнем моря. Река получает недостаточно очищенные сточные воды Восточного рудника АО “Апатит”, прошедшие

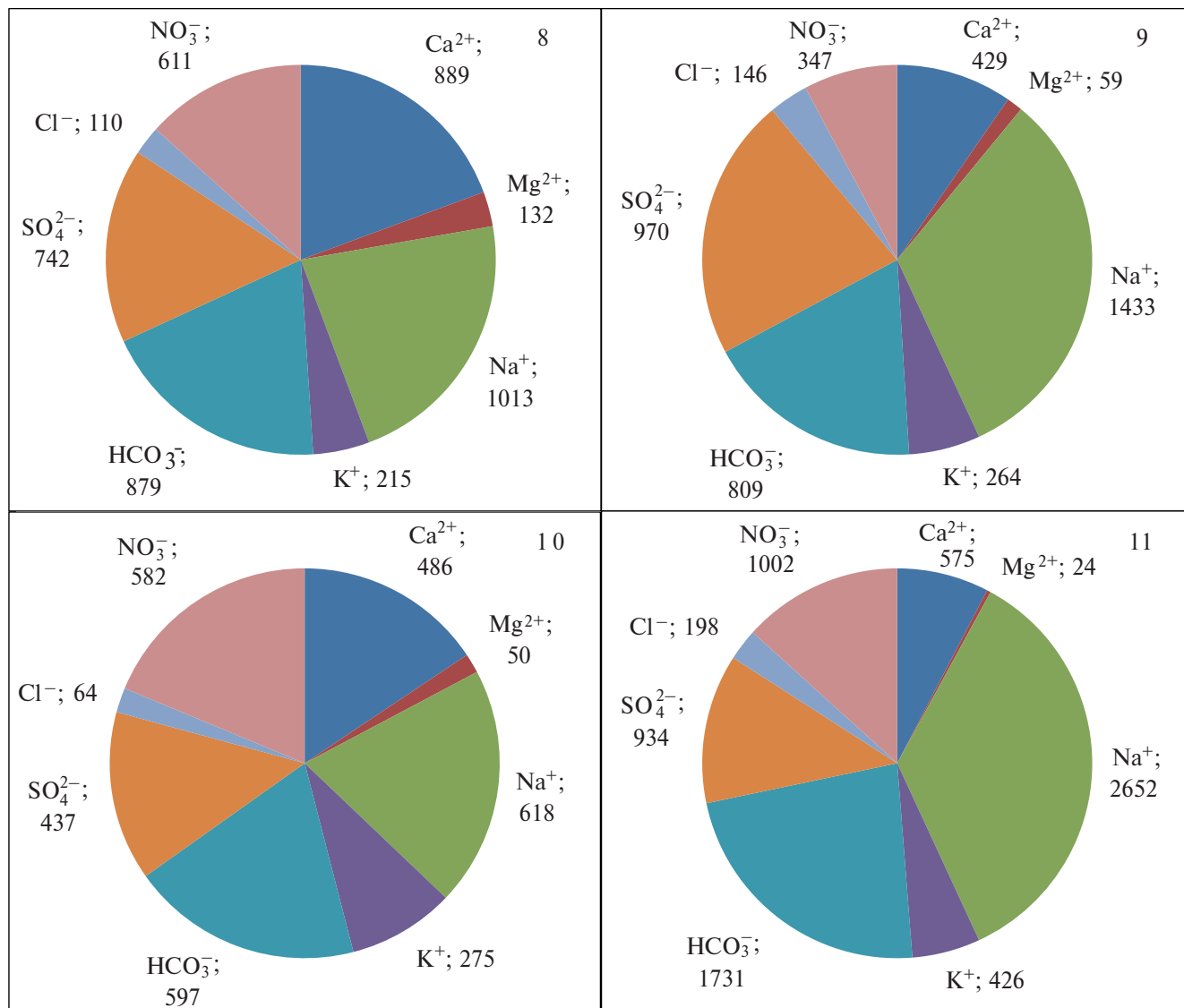


Рис. 4. Эквивалентные концентрации (мкг-экв/л) главных ионов в воде оз. Комариное (8), р. Вуоннемйок (9), сточных вод из карьера (10) и подземного рудника (11) ГОК "Олений Ручей".

предварительную очистку в двух последовательных отстойниках. Воды реки имеют повышенную минерализацию по сравнению с фоновыми водоемами (например, р. Тульйок), изменяющуюся от 77 до 232 мг/л с наименьшими значениями в половодье и увеличением в летнюю межень, характеризуется преобладанием сульфат-иона в анионном составе (рис. 4) и довольно значительным содержанием нитрат-иона в пределах от 2.2 до 7.6 мг/л с минимумом в период половодья и максимумом при переходе к зимнему периоду.

Стоки из карьера ГОК "Олений Ручей" были отобраны из зумпфа, т.е. из самой нижней части карьера, отстойника для сбора поверхностных и подземных вод, поступающих в карьер, а из подземного рудника — из дополнительной горной выработки, выводящей сточные воды рудника на поверхность земли. В подземный рудник поступают

подземные воды, время соприкосновения которых с горными породами и продуктами деятельности рудника (разрушенной горной массой, взрывчатыми веществами) дольше, чем в открытом карьере, куда поступают и поверхностные воды, в том числе талые снеговые и дождевые. Вследствие этого, минерализация сточных вод подземного рудника в 2.5 раза больше, чем сточных вод из карьера, а величина pH почти на 3 единицы pH больше, и сточные воды подземного рудника классифицируются как сильнощелочные (табл. 2). Сточные воды подземного рудника и карьера имеют гидрокарбонатно-натриевый состав, с большой долей нитрат-иона, который стоит на втором месте среди анионов, а в сточных водах карьера содержания HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> практически равны, а содержание сульфат-иона тоже довольно высокое (рис. 4).



Содержания  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{P}_{\text{tot}}$  и Si в воде стоков карьера и подземного рудника и нижнего течения Оленьего ручья значительно больше, чем в воде водоемов фоновой зоны (табл. 3), что объясняется поступлением соединений фосфора и кремния при выщелачивании апатита и силикатов (алюмосиликатов) соответственно. В воде стоков подземного рудника показатели содержания органического вещества ( $\text{ХПК}_{\text{Mn}}$  и  $\text{C}_{\text{орг}}$ ) в 1.5–2 раза выше, чем в воде других водоемов, за исключением р. Тульйок, где они немного меньше (табл. 3). Высокое содержание органического вещества в воде стоков подземного рудника может быть связано с поступлением органических веществ-реагентов, используемых при получении апатитового концентрата и состоящих в основном из органических веществ (гидролизованное и дистиллированное талловое масло, алкилбензолсульфокислоты и эфиры фосфорной кислоты) (Шаповалов и др., 2015).

Расвумчоррский рудник АО “Апатит”, функционирующий с середины 1950-х годов, сбрасывает минерализованные сточные воды (минерализация приближается к солоноватым водам, табл. 2) в р. Юкспоррьок водосбора оз. Большой Вудъявр и характеризуется сульфатно-натриевым составом с высоким содержанием ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{K}^+$ , которые находятся на втором месте среди анионов и катионов соответственно (табл. 2). Минерализация сточных вод Юкспоррского рудника также высокая, но преобладающим анионом в них является  $\text{HCO}_3^-$ .

В сточных водах этих рудников на третьем месте находятся  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , нитрат-ион входит в список главных анионов, т.е. их минерализация и химический состав резко отличаются от природных поверхностных вод Хибинского щелочного массива (табл. 2).

За весь 12-летний период гидрохимического мониторинга оз. Комариное отмечена достоверная тенденция увеличения минерализации, содержания главных ионов и величины pH (рис. 5), что связано с добычей апатит-нефелиновых руд, выветриванием щелочных пород и поступлением его продуктов в озеро. В последние 5 лет отмечается некоторая стабилизация значений минерализации и величины pH (хотя разброс значений довольно значительный), что возможно говорит, о том, что содержание главных ионов пришло в некоторое равновесие в последние годы, и при сохранении уровня добычи апатит-нефелиновых руд эти гидрохимические показатели, вероятно, не будут повышаться.

Содержание нитрат-иона  $\text{NO}_3^-$  в воде оз. Комариное за период деятельности ГОК “Олений Ручей” выросло в степенной прогрессии, как и главных ионов, достигая иногда величины предельно допустимой концентрации для воды рыбохозяйственных водоемов  $\text{ПДК}_{\text{рбх}} = 40$  мг/л (рис. 5). За последние 3–4 года содержание  $\text{NO}_3^-$  в воде озера несколько стабилизировалось и находится в пределах 25–45 мг/л, что, возможно, говорит о том,

**Таблица 3.** Среднее содержание соединений азота и фосфора (мкг/л), цветность (Цветн., °Pt), химическое потребление кислорода ( $\text{ХПК}_{\text{Mn}}$ , мгО/л), общий органический углерод  $\text{C}_{\text{орг}}$  (мгС/л) и Si (мг/л) в воде исследуемых водных объектов за различные сезоны 2021 г. и Хибинских озер (ХО) и озер из восточной части Мурманской области (МО), и сточных водах Расвумчоррского (РР), Юкспоррского (ЮР) и Кировского (КР) рудников АО “Апатит”, оз. Большой Вудъявр (БВ)

№	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{N}_{\text{tot}}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{P}_{\text{tot}}$	Цветн.	$\text{ХПК}_{\text{Mn}}$	$\text{C}_{\text{орг}}$	Si
1	2	14	64	1	4	8	2.21	3.24	3.28
2	3	263	306	1	3	3	1.15	2.42	3.29
3	9	25.5	93	1	94	4	1.58	2.76	2.12
4	0	51	64.5	1	5	1	1.01	2.32	2.11
5	763	16480	17663	2	250	4	1.15	2.43	4.06
6	0	48	74	0	0	1	1.28	2.53	1.99
7	1	1150	1162	1	9	1	1.32	2.56	2.99
8	430	8565	9435	2	19	3	1.31	2.55	2.95
9	15	4866	4996	30	117	6	1.80	2.93	3.28
10	2508	8156	10900	3	374	3	1.34	2.57	3.19
11	4380	14030	19050	28	72	4	2.48	3.44	5.33
ХО <sup>1</sup>	10	87	175	1	4	5	0.55	1.97	1.45
МО <sup>2</sup>	12	46	248	1	8	64	8.47	8.02	1.49
РР <sup>3</sup>	128	30900	—	7.2	—	—	—	—	—
ЮР <sup>3</sup>	18.7	24100	—	9.7	—	—	—	—	—
КР <sup>3</sup>	10	5100	—	0.5	—	—	—	—	—
БВ <sup>4</sup>	49	2793	3581	270	345	10	2.27	3.28	3.73

Примечания. Источники: <sup>1</sup> — Даувальтер и др., 2022а; <sup>2</sup> — Кашулин и др., 2010; <sup>3</sup> — Кашулин и др., 2008, <sup>4</sup> — Даувальтер и др., 2022в.

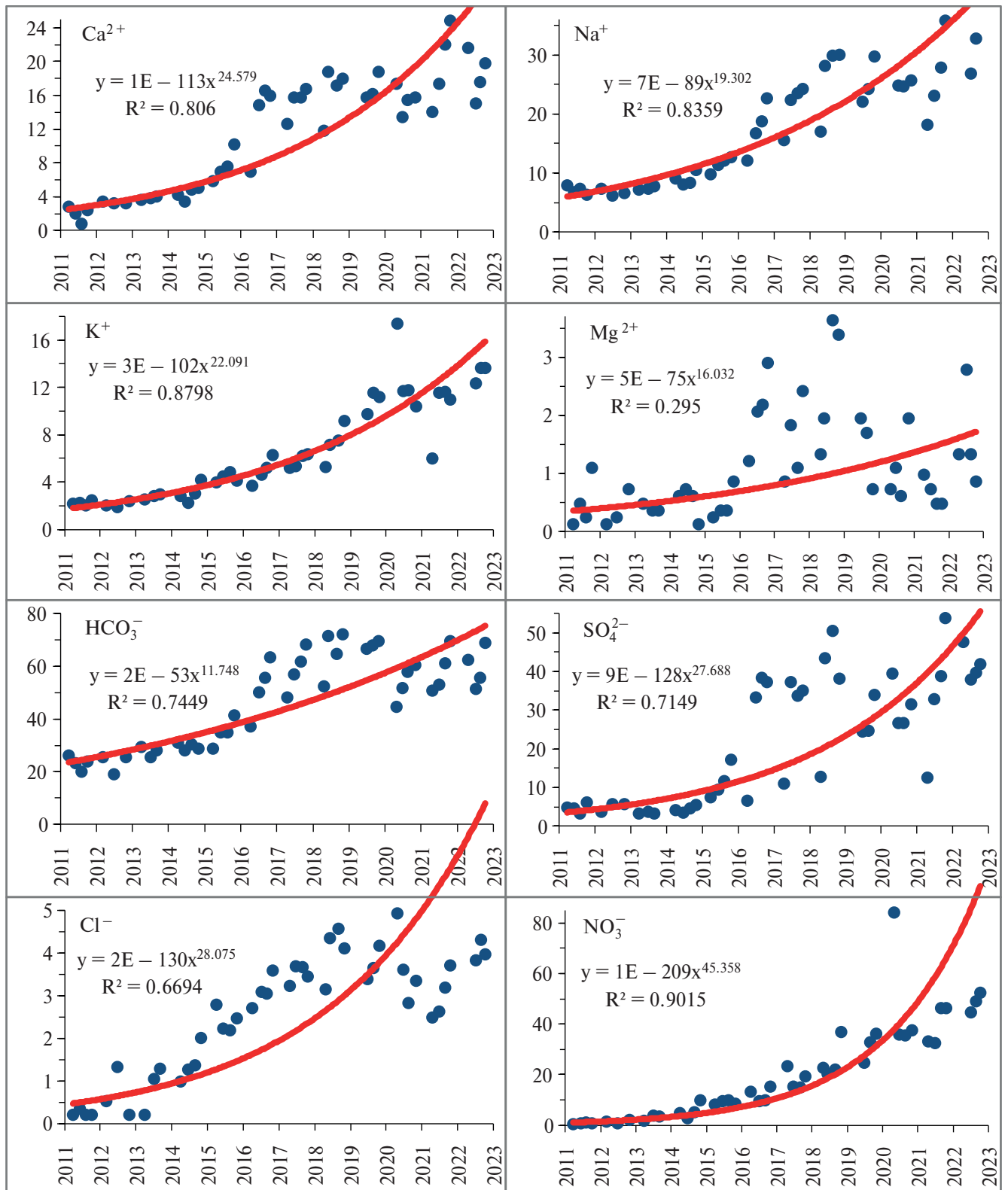


Рис. 5. Динамика величины рН, минерализации ( $\Sigma_{\text{ион}}$ ) и содержания главных ионов (мг/л) в воде оз. Комариное за период 2011–2022 гг.

что содержание соединений азотной группы пришло в некоторое равновесие в последние годы, как и величина рН и минерализация воды.

В составе нефелиновых сиенитов Хибинского горного массива обнаружено много минералов, содержащих Sr, например, лопарит, нордит. Sr также содержится в апатите, встречается разновидность фторапатита — стронциоапатит  $Sr_3Ca_2[PO_4]_3F$ , в котором содержание оксида стронция около 50 % (Яковенчук и др., 1999). Увеличение содержания Sr, превышающее величину ПДК<sub>рбхз</sub> (0.4 мг/л), зафиксировано в воде оз. Комариное в последние годы, также как и в воде Оленьего ручья (рис. 6). В сезонном распределении Sr в воде оз. Комариное отмечается снижение содержания в половодье и увеличение в летнюю межень с 0.13 до 0.64 мг/л, в воде Оленьего ручья содержание Sr немного выше и находится в диапазоне 0.35–0.85 мг/л (рис. 6). Концентрации Sr закономерно высокие в воде р. Вуоннемйок и в сточных водах карьера и подземного рудника (рис. 6, табл. 4). Расвумчоррский рудник АО “Апатит” характеризуется высоким содержанием Sr, более 1.5 мг/л, что больше, чем содержание главного катиона,  $Mg^{2+}$  (табл. 2 и 4). В воде малых Хибинских озер зафиксировано повышенное содержание Sr (Даувальтер и др., 2022а) по сравнению с водой озер восточной части Мурманской области (Кашулин и др., 2010) вследствие геохимических особенностей Хибинского щелочного массива.

При выветривании и выщелачивании главного рудного минерала месторождения Оленьего Ручья фторапатита ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ) в природные воды поступает F в повышенных концентрациях. В воде оз. Комариное содержание F в последние годы превышает величину ПДК<sub>рбхз</sub> 0.75 мг/л (рис. 6). В период 2016–2018 гг. происходило некоторое снижение содержания F в воде оз. Комариное, а затем в 2019–2022 гг. значительное увеличение F (рис. 6). Такие флуктуации концентраций F в воде озера происходят, вероятно, вследствие добычи апатит-нефелиновых руд из различных рудных горизонтов с разным содержанием F, например, из подземного рудника, начало деятельности которого совпадает со снижением содержания F. В пользу этого предположения говорит возрастание содержания ионов  $Cl^-$  в воде оз. Комариное в период 2016–2018 гг. (рис. 5). Скорее всего, в этот период возросла добыча апатит-нефелиновых руд с повышенным содержанием хлорапатита, а в период 2019–2021 гг. относительное содержание фторапатита в составе руд увеличилось, а хлорапатита уменьшилось.

Минералы Mo молибденит  $MoS_2$ , молибдит  $MoO_3$ , вульфенит  $PbMoO_4$  присутствуют в рудообразующих породах апатит-нефелиновых месторождений (пегматитах и мельтейгит-уртитях) Хибинского горного массива и распространены в Хибинском щелочном горном массиве достаточно широко (Яковенчук и др., 1999). Известно, что в природных водах, приуроченных к району

**Таблица 4.** Среднее содержание микроэлементов (мкг/л) в воде исследованных водных объектов за различные сезоны 2021 г. и Хибинских озер (ХО) и озер из восточной части Мурманской области (МО), и сточных водах Расвумчоррского (РР), Юкспорского (ЮР) и Кировского (КР) рудников АО “Апатит”, оз. Большой Вудъявр (БВ)

№	Al	Fe	Cu	Ni	Co	Zn	Mn	Sr	Pb	Cr	Cd
1	94	33	1.49	2.07	0.16	4.54	2.2	34	0.04	0.07	0.011
2	32	7	0.26	0.18	0.08	0.80	0.6	167	0.03	0.14	0.009
3	5500	1087	4.04	1.81	0.86	6.25	35.0	48	0.67	3.99	0.028
4	33	11	0.08	0.58	0.14	0.66	1.2	12	0.03	0.27	0.009
5	2286	795	3.39	1.01	0.90	7.61	57.5	610	0.54	0.92	0.020
6	11	6	0.19	0.01	0.13	0.67	0.3	35	0.00	0.15	0.013
7	125	65	0.86	0.23	0.25	1.37	4.9	191	0.01	0.09	0.008
8	137	68	1.21	0.45	0.13	1.13	4.9	464	0.03	0.28	0.017
9	1915	718	2.50	1.22	0.57	3.26	20.6	265	0.19	1.76	0.014
10	3760	1677	6.35	2.07	1.35	12.00	70.0	375	1.15	0.79	0.025
11	1070	145	1.55	0.14	0.25	1.95	7.6	216	0.13	8.09	0.013
ХО <sup>1</sup>	41	8.9	0.6	0.51	0.17	1.88	1.1	43	0.20	0.28	0.05
МО <sup>2</sup>	62	105	0.7	0.6	0.2	1.7	6.4	14	0.34	0.2	0.05
РР <sup>3</sup>	2212	1046	29.1	7.8	—	12.2	64.6	1514	—	1.5	—
ЮР <sup>3</sup>	1460	817	20.5	13.4	—	7.3	34	467	—	2.0	—
КР <sup>3</sup>	612	302	3.92	2.3	—	3.1	14.6	249	—	0.5	—
БВ <sup>4</sup>	176	45	5.92	1.23	0.16	4.33	2.6	258	—	1.18	0.005

Примечания. Источники: <sup>1</sup> — Даувальтер и др., 2022а; <sup>2</sup> — Кашулин и др., 2010; <sup>3</sup> — Кашулин и др., 2008; <sup>4</sup> — Даувальтер и др., 2022в.



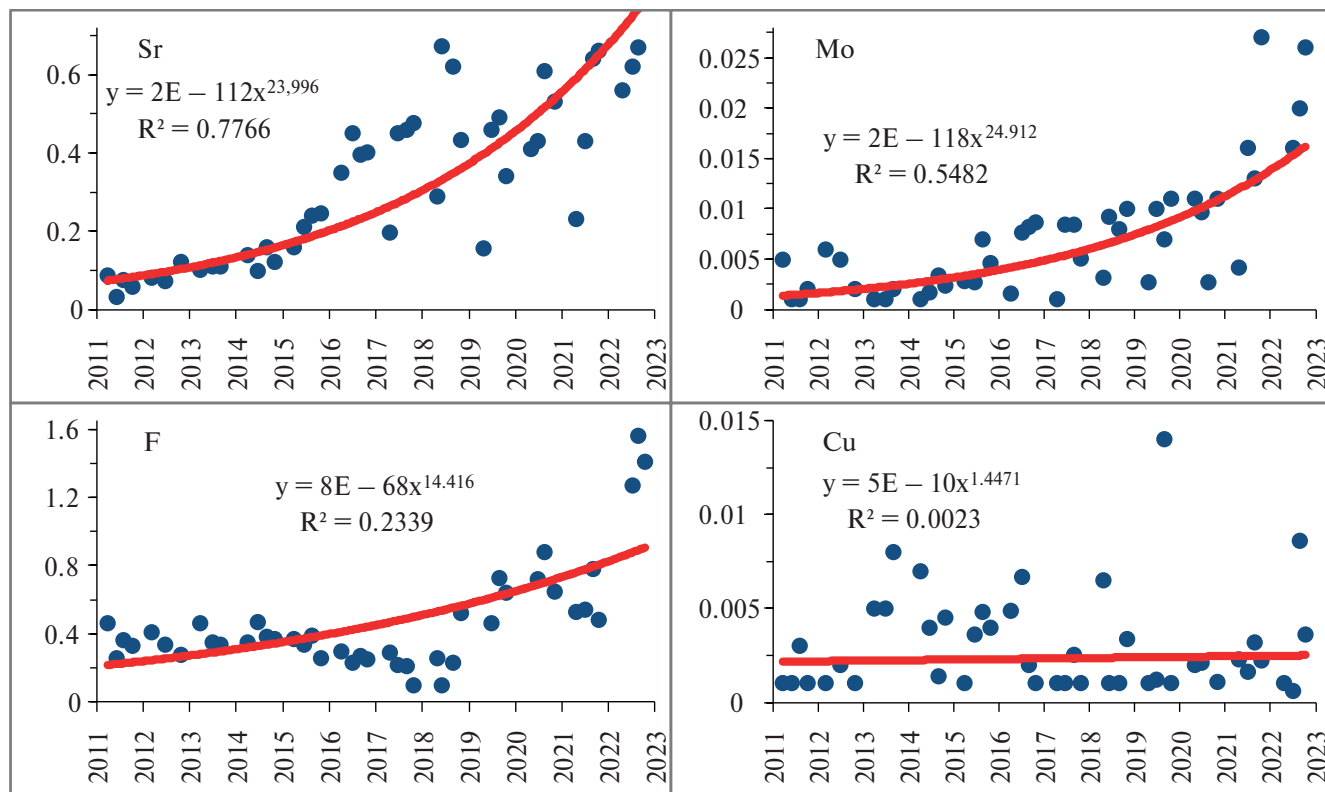


Рис. 6. Динамика содержания микроэлементов (мг/л) в воде оз. Комариное за период 2011–2022 гг.

разработки месторождения апатит-нефелиновых руд в районе Хибинского горного массива, обнаружено присутствие молибдена в количествах, значительно превышающих значения ПДК<sub>рбхз</sub> (Сулименко и др., 2017). Большая часть этих вод поступает в оз. Большой Вудъявр, где концентрации Мо в 25 раз превышают нормативные показатели (Чукаева, Матвеева, 2018). Несмотря на значительный разброс значений концентраций Мо в воде оз. Комариное за период 2011–2022 гг., выявлено достоверное увеличение содержания этого токсичного тяжелого металла, особенно в последние два года наблюдений (рис. 6). Содержание Мо в воде озера в основном больше величины ПДК<sub>рбхз</sub> (0.0012 мг/л).

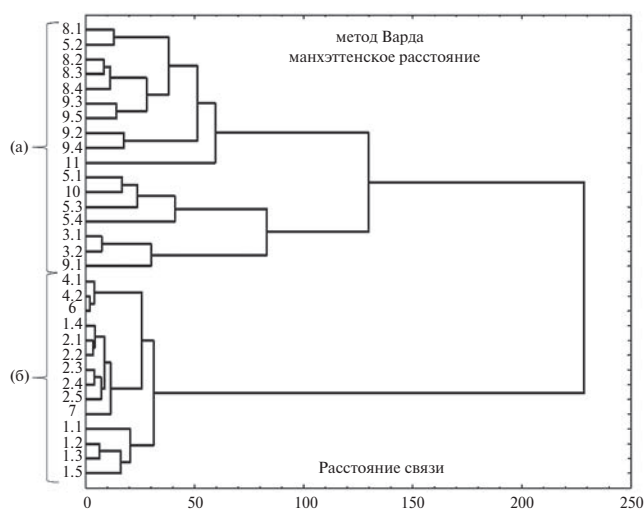
В воде Оленьего ручья и р. Вуоннемйок отмечаются превышения значения ПДК<sub>рбхз</sub> Fe (0.1 мг/л) до 108 и 138 раз соответственно, а также Al (0.04 мг/л) до 15 и 20 раз соответственно (табл. 4). В оз. Комариное зафиксировано превышение ПДК<sub>рбхз</sub> Al до 5 раз. Повышенное поступление Fe и Al в природные воды, подверженных влиянию стоков ГОК “Олений Ручей”, происходит вследствие выщелачивания многочисленных минералов, содержащих эти самые распространенные металлы в земной коре, в первую очередь главных рудных минералов: нефелин (Na, K)AlSiO<sub>4</sub>, эгирин NaFe<sup>3+</sup>(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), титаномагнетит Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> и многие другие. Высокое содержание Al и Fe отмечено в воде руч. Нагорный — до 7.2 и 1.2 мг/л соответственно. Этот ручей имеет очень низкую минерализацию и напрямую не

затронут деятельностью ГОК “Олений Ручей”, он является временным водотоком, и вода в нем была отобрана только в период интенсивного снеготаяния и половодья, а позднее летом и осенью руч. Нагорный полностью исчезает. Ручей течет из-под отвалов горных пород и талой снеговой водой вымывает большое количество пыли и раздробленного мелкодисперсного материала, образовавшегося при проведении буровзрывных и погрузочно-разгрузочных работ при добыче руды и извлечении горных пород, а также в результате поступления продуктов выветривания, выщелачивания и растворения горных пород. Как было сказано выше, максимальные водопитоки в горные выработки наблюдаются в период весеннего снеготаяния и ливневых дождей. Максимальное содержание Fe и Al в воде Оленьего ручья и р. Вуоннемйок отмечается в период таяния снега и половодья, а также интенсивного выпадения дождей осенью, что подтверждает наше предположение о поступлении большого количества соединений Fe и Al в водные объекты именно в этот период с высокой турбулентностью потока в водотоках, а также то, что снег за длинную зиму накапливает большое количество пылевого материала с высоким содержанием этих металлов (Даувальтер и др., 2023). В летнюю межень происходит резкое снижение содержания Fe и Al, что связано со снижением расходов и турбулентности потоков и, соответственно, значительным уменьшением поступления пылевого и взвешенного материала с высоким

содержанием этих металлов. Высокое содержание Al отмечено в сточных водах карьера и подземного рудника — 3.8 и 1.1 мг/л соответственно, в карьере также зафиксировано высокое содержание Fe — 1.7 мг/л (табл. 4). Концентрации Al и Fe в сточных водах Расвумчоррского и Юкспоррского рудников АО “Апатит” и в сточных водах рудников ГОК “Олений Ручей” сопоставимы (табл. 4).

В воде руч. Нагорный зафиксировано высокое содержание тяжелых металлов — Cu, Ni, Co, Zn, Mn и Pb, а наибольшее содержание тяжелых металлов (кроме Cr) выявлено в сточных водах карьера (табл. 4). Наибольшее содержание Cr обнаружено в сточных водах подземного рудника. Это подтверждает ранее сделанный вывод о том, что сточные воды карьера и подземного рудника являются наиболее загрязненными, и они являются основным источником поступления загрязняющих веществ в Олений ручей и оз. Комариное, и далее в оз. Умбозеро. Содержание Ni и Cu в сточных водах Расвумчоррского и Юкспоррского рудников АО “Апатит” выше, чем в сточных водах рудника “Олений Ручей” (табл. 4). Содержание тяжелых металлов, превышающих ПДК<sub>рбхз</sub>, зафиксированы в р. Тульйок по Cu (ПДК<sub>рбхз</sub> = 1 мкг/л), руч. Нагорный по Cu и Mn (ПДК<sub>рбхз</sub> = 10 мкг/л), нижнем течении Оленьего ручья по Cu и Mn, оз. Комариное по Cu, р. Вуоннемйок по Cu и Mn, стоках карьера по Cu, Mn и Zn (ПДК<sub>рбхз</sub> = 10 мкг/л), подземного рудника по Cu и Mn.

Результаты иерархического кластерного анализа иллюстрируют различия в геохимических условиях



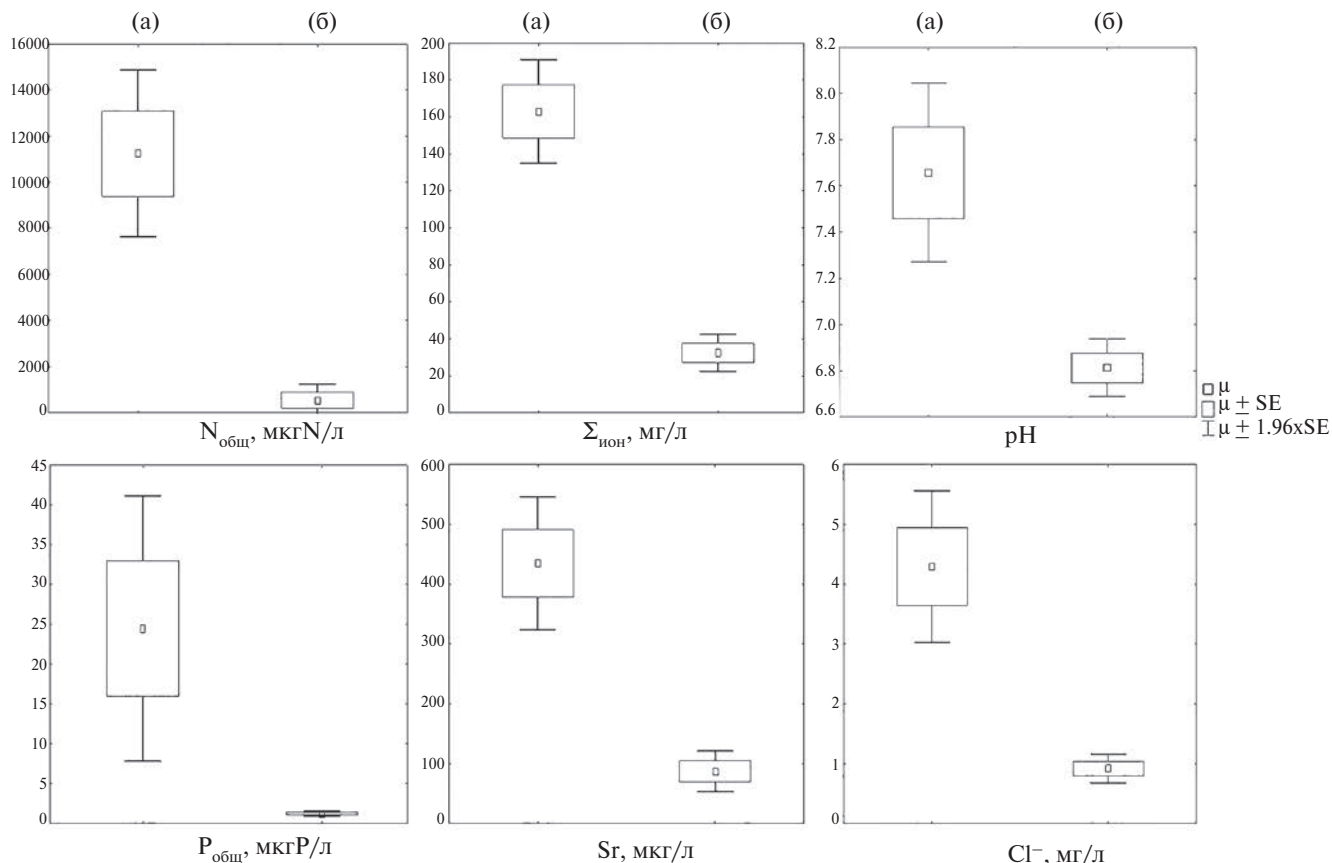
**Рис. 7.** Результаты иерархического кластерного анализа на основе химического состава всех отобранных проб вод исследованных станций в разные сезоны 2021 г. Номера станций (первая цифра в шифре пробы) приведены в соответствии с табл. 1. Две выявленные группы станций: (а) — кластер I, станции, подверженные загрязнению; (б) — кластер II, условно фоновые водные объекты.

формирования вод для исследованных водоемов и водотоков, расположенных в зоне влияния промышленной площадки ГОК “Олений Ручей” по сравнению с условно фоновыми. Для кластерного анализа использовались все 31 пробы воды, отобранные на 11 станциях в разные сезоны 2021 г. В шифре пробы, указанной на рис. 7, первая цифра означает номер станции, указанный в табл. 1, вторая цифра — номер пробы в разные сезоны от начала весны до поздней осени. Были выделены 2 группы станций: в первую вошли станции, непосредственно подверженные загрязнению (рис. 7а), во вторую — условно фоновые водные объекты (рис. 7б). Достоверность выделенных кластеров подтверждается методом к-средних.

Кластер I (станции, подверженные загрязнению) объединяет водные объекты, принимающие стоки рудников (низовье Оленьего ручья, р. Вуоннемйок), отвалов горных пород (руч. Нагорный) и хвостохранилища (оз. Комариное), а также стоки открытого и подземного рудников. Ручей Нагорный, несмотря на низкую минерализацию воды, включен в кластер I вследствие высоких концентраций тяжелых металлов, поступающих после их выщелачивания из отвалов горных пород. Условно фоновые водные объекты (р. Тульйок, верховье Оленьего ручья, ручьи Теплый и Минеральный) объединены в кластер II благодаря низкой минерализации, содержанию биогенных элементов и микроэлементов. Низовья руч. Минерального, несмотря на значительное увеличение минерализации и содержания биогенных элементов по сравнению с верховьями ручья, входит также в кластер II благодаря относительно низким (по сравнению с объектами кластера I) содержаниям микроэлементов. Эти два исключения из общей картины формирования химического состава воды исследуемых водоемов (руч. Нагорный в кластере I и низовья руч. Минерального в кластере II) говорят об определяющей роли содержания микроэлементов во включении в тот или иной кластер.

Вычисленные для каждого кластера средние по каждому показателю достоверно отличаются ( $p < 0.05$ ) для большинства контролируемых показателей, в первую очередь связанных с воздействием стоков апатитовой промышленности — соединения фосфора (общий и фосфаты), соединения азота (общий, аммонийный, нитраты), стронция, суммы ионов, а также величины pH (рис. 8). По результатам дисперсионного анализа достоверные отличия между кластерами ( $p > 0.05$ ) были характерны только для органического вещества и цветности, а также некоторых металлов (Ni, Zn, Al и Cr).

Дендрограмма сходства химического состава воды исследуемых водных объектов территории позволила выделить три группы с однородными значениями показателей (рис. 9). В первую большую группу вошли компоненты в большом количестве



**Рис. 8.** Различия в химическом составе вод исследованных станций по некоторым основным показателям: (а) — кластер I; (б) — кластер II.  $\mu$  — среднее арифметическое;  $\mu \pm SE$  — стандартная ошибка;  $\mu \pm 1.96 \times SE$  — доверительный интервал.

поступающие со стоками ГОК “Олений Ручей” — главные ионы (а также определяемые ими минерализация и электропроводность) и соединения биогенных элементов (т.е. азотной и фосфорной группы и кремний). В этой большой группе можно выделить три подгруппы. Первая подгруппа объединяет аммоний-ион и фосфорные соединения, к ним примыкают Si и Sr, т.е. компоненты, которые при повышенных величинах pH приобретают повышенную миграционную способность. Во вторую подгруппу входят все главные анионы и катион натрия (и соответственно определяемые ими минерализация и электропроводность). Все эти ионы образуются при выветривании главных породообразующих минералов апатит-нефелиновой руды. Третья подгруппа объединяет главные катионы, также входящие в состав главных породообразующих минералов, и соединения азотной группы, поступающие в сточные воды рудников после проведения буровзрывных работ. Вторая большая группа объединила все показатели содержания органических соединений (цветность,  $C_{орг}$  и ХПК<sub>Мп</sub>), которые, как уже было сказано, поступают в большом количестве в виде органических веществ-реагентов, используемых при получении

апатитового концентрата. В третью группу входят практически все микроэлементы, которые присутствуют в составе апатит-нефелиновой руды в виде широко распространенных сульфидов (тяжелые металлы), а также силикатов и алюмосиликатов (Al и Fe). Вторая и третья группы теснее связаны между собой, чем с первой группой (рис. 9), что объясняется способностью металлов к комплексообразованию (Дину, Баранов, 2022).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значительное ухудшение качества природных вод в результате разработки месторождений полезных ископаемых остается актуальной проблемой для горнодобывающих регионов России и мира на протяжении нескольких последних десятилетий. Геохимические модификации природных вод происходят вследствие поступления загрязняющих веществ из поверхностных техногенных накопителей отходов горнорудных предприятий, загрязненных почв и снега, а также в результате нарушения гидродинамического и гидрохимического режима поверхностных и подземных вод.



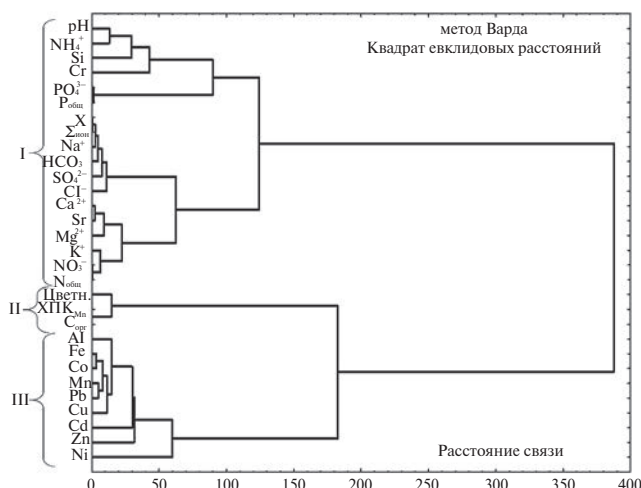


Рис. 9. Дендрограмма сходства между показателями химического состава воды исследуемых водных объектов.  $\chi$  — электропроводность (мкСм/см);  $\Sigma_{\text{ион}}$  — минерализация (мг/л); Цветн. — цветность ( $^{\circ}\text{Pt}$ ).

Иерархическим кластерным анализом четко выделены две группы водных объектов в зоне деятельности ГОК «Олений Ручей», различающиеся по геохимическим условиям формирования химического состава вод: фоновые и импактные. Среди фоновых водных объектов выделяются верховья ручьев гидрокарбонатно-натриевого состава, имеющие явно снеговое питание, с низкой минерализацией (10–12 мг/л) и значениями pH на границе между слабокислыми и нейтральными. Воды более крупных водотоков фоновой территории сохраняют соотношение преобладающих ионов, но в них значительно увеличивается минерализация (до 30–40 мг/л) и величина pH становится нейтральной (6.9–7.0), что является следствием увеличения площади водосбора и, соответственно, поверхностного и подземного стока и времени контакта вод с горными породами. В фоновых водных объектах на втором месте среди главных ионов находятся  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

Воды ручьев по мере продвижения к устьям значительно меняют свой химический состав вследствие того, что их русла проходят по техногенно нарушенным территориям, где лежат отвалы горных пород (содержащие кальций и сульфидные минералы), они загрязняются стоками рудников (с большим содержанием соединений азота в результате проведения буровзрывных работ). Вода ручьев увеличивает свою минерализацию на порядок, величину pH и изменяет качество с гидрокарбонатного класса на сульфатный или нитратный и с натриевой группы на кальциевую.

Сточные воды подземного рудника характеризуются повышенной минерализацией (до 260 мг/л) и величиной pH (до 10) и измененным химическим составом по сравнению с фоновыми объектами.

Сточные воды подземного рудника и карьера имеют гидрокарбонатно-натриевый состав, с большой долей нитрат-иона, который стоит на втором месте среди анионов, а в сточных водах карьера содержания  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{NO}_3^-$  практически равны, содержание сульфат-иона высокое. В сточных водах рудников отмечены повышенные содержания соединений биогенных элементов, органического вещества и микроэлементов (Al, Fe, Sr, Cu, Mn, Zn и Cr).

Содержание многих компонентов в воде оз. Комариное, принимающего осветленные воды из хвостохранилища, за десятилетнюю историю деятельности ГОК «Олений Ручей» выросло многократно, например концентрации нитрат-иона  $\text{NO}_3^-$  увеличились на два порядка, и этот анион становится главным, содержание других главных ионов, а соответственно минерализация увеличивается на порядок, также как и содержание ряда микроэлементов (Sr, F, Mo).

Иерархический кластерный анализ позволил выделить три группы показателей с однородными значениями. Первая группа включает показатели, в основном формирующие химический состав вод в зоне влияния апатитового производства — соединения фосфора и азота, величину pH, минерализацию и концентрацию главных ионов, а также Sr и Si. Во вторую группу вошли органические соединения и зависящая от их присутствия цветность воды. Третья группа представлена металлами, поступающими в водные объекты после выщелачивания силикатов, алюмосиликатов и сульфидов, входящих в состав апатит-нефелиновой руды и контактирующих с ними горных пород.

Значительные геохимические модификации качества в основном характерны для водных объектов, куда поступают сточные воды рудников и хвостохранилищ, в отличие от горно-металлургических предприятий, влияние загрязнения которых в результате атмосферных выбросов может распространяться на десятки и сотни км.

Авторы благодарят сотрудников ИППЭС КНЦ РАН за выполнение полевых работ и химических анализов, а также научного редактора Е.А. Солдатову и двух анонимных рецензентов за полезные и конструктивные замечания.

Работа выполнена в рамках тем НИР ИППЭС КНЦ РАН №№ FMEZ-2024-0014, FMEZ-2022-0008 и FMEZ-2024-0004.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. (1970) Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 444 с.
- Анищенко О.В., Глушенко Л.А., Дубовская О.П., Зуев И.В., Агеев А.В., Иванова Е.А. (2015) Морфометрические характеристики и содержание металлов в воде и донных отложениях горных озер природного

- парка “Ергаки” (Западный Саян). *Водные ресурсы* **42** (5), 522–535.
- Базова М.М. (2017) Особенности формирования элементного состава вод Кольского Севера в условиях функционирования горнорудных производств. *Геохимия* (1), 92–106.
- Vazova M.M. (2017) Specifics of the elemental composition of waters in environments with operating mining and ore-processing plants in the Kola North. *Geochem. Int.* **55** (1), 131–143.
- Барабанов А.В., Калинина Т.А., Киселев А.А., Краснобаев А.И. (1999) Гигант в Хибинах. М.: Руда и металлы, 288 с.
- Бородина Е.В., Бородина У.О. (2019) Формирование химического состава озерных вод особо охраняемых территорий Горного Алтая на примере бассейна р. Мульты. *Водные ресурсы* **46** (4), 405–416.
- Даувальтер В.А., Даувальтер М.В. (2019) Экологическое состояние подземных вод Восточного рудника АО “Апатит”. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН* **16**, 131–135.
- Даувальтер В.А., Даувальтер М.В. (2020) Гидрохимический режим озера Комариное, Хибинский щелочной массив, Мурманская область. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН* **17**, 158–162.
- Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. (2015) Влияние деятельности горно-металлургических предприятий на химический состав донных отложений озера Имандра, Мурманская область. *Биосфера* **7** (3), 295–314.
- Даувальтер М.В., Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Слуковский З.И. (2021) Загрязнение горного озера стоками апатит-нефелинового производства. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН* **18**, 150–154.
- Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Дину М.И., Слуковский З.И. (2022a) Биогеохимические особенности функционирования малых арктических озер Хибинского горного массива в условиях изменения климата и окружающей среды. *Геохимия* **67** (6), 559–575.
- Dauvalter V.A., Denisov D.B., Dinu M.I., Slukovskii Z.I. (2022a) Biogeochemical Features of Functioning of Small Arctic Lakes of the Khibiny Mountains under Climatic and Environmental Changes. *Geochem. Int.* **60** (6), 560–574.
- Даувальтер М.В., Даувальтер В.А., Сандимиров С.С., Денисов Д.Б., Слуковский З.И. (2022b) Гидрохимический мониторинг поверхностных вод в зоне влияния деятельности ГОК “Олений Ручей”. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН* **19**, 80–85.
- Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Слуковский З.И. (2022b) Влияние стоков апатит-нефелинового производства на биогеохимические процессы в арктическом горном озере. *Геохимия* **67** (10), 1013–1028.
- Dauvalter V.A., Denisov D.B., Slukovskii Z.I. (2022c) Impact of Wastewaters from Apatite–Nepheline Production on the Biogeochemical Processes in an Arctic Mountain Lake. *Geochem. Int.* **60** (10), 1014–1028.
- Даувальтер В.А., Сандимиров С.С., Денисов Д.Б., Даувальтер М.В., Слуковский З.И. (2023) Эколого-геохимическая оценка снежного покрова в районе воздействия апатит-нефелинового производства Кольского полуострова. *Геохимия* **68** (12), 1312–1328.
- Dauvalter V.A., Sandimirov S.S., Denisov D.B., Dauvalter M.V., Slukovskii Z.I. (2023) Ecological and Geochemical Assessment of Snow Cover in the Area Affected by the Apatite–Nepheline Production of the Kola Peninsula. *Geochem. Int.* **61** (12), 1308–1322.
- Дину М.И., Баранов Д.Ю. (2022) Роль органических веществ гумусовой природы в формировании равновесных форм элементов в водах озер Кольского полуострова: экспериментальные исследования и расчетные результаты. *Геохимия*. **67** (1), 57–68.
- Dinu M.I., Baranov D.Y. (2022) Role of humic organic compounds in controlling equilibrium speciation of elements in lakes in the Kola Peninsula: experimental and computation results. *Geochem. Int.* **60** (1), 67–77.
- Кашулин Н.А., Денисов Д.Б., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кашулина Т.Г., Малиновский Д.Н., Вандыш О.И., Ильяшук Б.П., Кудрявцева Л.П. (2008) Антропогенные изменения водных систем Хибинского горного массива (Мурманская область). Апатиты: Кольский научный центр РАН. Т. 1 250 с. Т. 2 282 с.
- Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Валькова С.А. (2010) Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области (Восточная часть. Бассейн Баренцева моря). В 2 ч. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, Ч. 1 249 с. Ч. 2 128 с.
- Кашулин Н.А., Беккелунд А., Даувальтер В.А., Петрова О.В. (2019) Апатитовое горно-обогатительное производство и эвтрофирование Арктического озера Имандра. *Арктика: экология и экономика* **35** (3), 16–34.
- Легостаева Я.Б., Гололобова А.Г., Попов В.Ф., Макаров В.С. (2023) Геохимические свойства и трансформация микроэлементного состава почв при разработке коренных месторождений алмазов в Якутии. *Записки Горного института* **260**, 212–225.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Каган Л.Я. (1997) Горные озера как индикаторы загрязнения воздуха. *Водные ресурсы* **24** (5), 600–608.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Ильяшук Б.П., Каган Л.Я., Ильяшук Е.А. (2000) Палеоэкологическая реконструкция антропогенной нагрузки. *ДАН* **370** (1), 115–118.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Е.А., Сандимиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шаров А.Н., Шарова Ю.Н., Королева И.М. (2002) Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. М: Наука, 487 с.
- Моисеенко Т.И., Разумовский Л.В., Гашкина Н.А., Шевченко А.В., Разумовский В.Л., Машуков А.С., Хорошавин В.Ю. (2012) Палеоэкологические исследования горных озер. *Водные ресурсы* **39** (5), 543–557.
- Мироненко В.А., Мольский Е.В., Румынин В.Г. (1988) Изучение загрязнения подземных вод в горнодобывающих районах. Л.: Недра, 279 с.
- Мироненко В.А., Мольский Е.В., Румынин В.Г. (1989) Горнопромышленная гидрогеология. М.: Недра, 287 с.
- Пашкевич М.А., Алексеенко А.В., Нуреев Р.Р. (2023) Формирование экологического ущерба при складировании сульфидсодержащих отходов обогащения полезных ископаемых. *Записки Горного института* **260**, 155–167.
- Плюснин А.М., Воронина Ю.С., Украинцев А.В., Чернявский М.К., Перязева Е.Г., Чебыкин Е.П. (2023) Загрязнение атмосферы от хранилищ отходов добычи

- и переработки вольфрам-молибденовых руд. *Геохимия* **68** (12), 1295–1311.
- Plyusnin A.M., Voronina Yu.S., Ukraintsev A.V., Chernyavskii M.K., Peryazeva E.G., Chebykin E.P. (2023) Atmospheric Pollution from a Storage of Tungsten–Molybdenum Ore Mining and Processing Wastes. *Geochem. Int.* **61** (12), 1293–1307.
- Семячков А.И., Почечун В.А., Семячков К.А. (2023) Гидрогеоэкологические условия техногенных подземных вод в объектах размещения отходов. *Записки Горного института* **260**, 168–179.
- Сулименко Л.П., Кошкина Л.Б., Мингалева Т.А., Светлов А.В., Некипелов Д.А., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. (2017) Молибден в зоне гипергенеза Хибинского горного массива. Мурманск: Изд-во МГТУ, 148 с.
- Ферсман А.Е. (1968) Наш апатит. М.: Наука, 136 с.
- Чукарева М.А., Матвеева В.А. (2018) Современное гидрохимическое состояние гидроэкосистем, находящихся под техногенным влиянием АО «Апатит». *Водные ресурсы* **45** (6), 685–690.
- Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А., Городов А.И., Крайний А.А., Винцовская И.Л., Рядинский М.М. (2015) Отечественные фосфорсодержащие пав-активные собиратели комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд. *Фундаментальные исследования*. (2–8), 1689–1693.
- Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. (1999) Минералы Хибинского массива. М.: Земля, 326 с.
- Banda K., Mulema M., Chomba I., Chomba M., Levy J., Nyambe I. (2023) Investigating groundwater and surface water interactions using remote sensing, hydrochemistry, and stable isotopes in the Barotse Floodplain, Zambia. *Geology, Ecology, and Landscapes*. <https://doi.org/10.1080/24749508.2023.2202450>.
- Camarero L., Rogora M., Mosello R., Anderson N.J. (2009) Regionalization of chemical variability in European mountain lakes. *Freshwater Biol.* **54** (12), 2452–2469.
- Carvalho F., Schulte L. (2021) Reconstruction of mining activities in the Western Alps during the past 2500 years from natural archives. *Sci. Total Environ.* **750**, 141208.
- Dauvalter V.A., Dauvalter M.V., Slukovskii Z.I. (2020) The dynamics of the chemical composition of surface water in the zone of influence of North-West Phosphorous Company JSC. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* **539**, 012026.
- Dauvalter V., Slukovskii Z., Denisov D., Guzeva A. (2022) A Paleolimnological Perspective on Arctic Mountain Lake Pollution. *Water* **14** (24), 4044.
- Delile H., Blichert-Toft J., Goiran J.-P., Keay S., Albarède F. (2014) Lead in ancient Rome's city waters. *Proceed. NAS USA* **111**, 6594–6599.
- Durali-Mueller S., Brey G.P., Wigg-Wolf D., Lahaye Y. (2007) Roman lead mining in Germany: its origin and development through time deduced from lead isotope provenance studies. *J. Archaeol. Sci.* **34**, 1555–1567.
- Edmondson J.C. (1989) Mining in the later Roman Empire and beyond: continuity or disruption? *J. Roman Stud.* **79**, 84–102.
- Islam K., Murakami S. (2021) Global-scale impact analysis of mine tailings dam failures: 1915–2020. *Global Environ. Change* **70**, 102361.
- Jung M.C. (2001) Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au–Ag mine, Korea. *App. Geochem.* **16** (11–12), 1369–1375.
- Jung M.C., Thornton I. (1996) Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. *App. Geochem.* **11** (1–2), 53–59.
- Jung M.C., Thornton I. (1997) Environmental contamination and seasonal variation of metals in soils, plants and waters in the paddy fields around a Pb–Zn mine in Korea. *Sci. Tot. Environ.* **198** (2), 105–121.
- Kashulin N.A., Dauvalter V.A., Sandimirov S.S., Terentjev P.M., Koroleva I.M. (2008) Catalogue of lakes in the Russian, Finnish and Norwegian Border Area. Jyväskylä, Finland: Kopijyva Oy, 313 p.
- Kidder J.A., McClenaghan M.B., Leybourne M.I., McCurdy M.W., Pelchat P., Layton-Matthews D., Voinot A. (2022) Hydrogeochemistry of porphyry-related solutes in ground and surface waters; an example from the Casino Cu–Au–Mo deposit, Yukon, Canada. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* **22** (2), geochem2021–058.
- Killick D., Fenn T. (2012) Archaeometallurgy: the study of preindustrial mining and metallurgy. *Annu. Rev. Anthropol.* **41**, 559–575.
- Krause, E.F. (1973) Taxicab geometry. *The Mathematics Teacher*, **66** (8), 695–706.
- Lee C.G., Chon H.-T., Jung M.C. (2001) Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au–Ag–Pb–Zn mine in Korea. *App. Geochem.* **16** (11–12), 1377–1386.
- Lloyd S.P. (1982) Least squares quantization in PCM. *IEEE Transactions on Information Theory*, **28** (2), 129–137.
- MacQueen J. (1965) Some methods for classification and analysis of multivariate observations. In *Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability* (Eds. Le Cam L.M., Neyman J.). Berkeley: University of California, 281–297.
- Martínez Cortizas A., López-Merino L., Bindler R., Mighall T., Kylander M. (2013) Atmospheric Pb pollution in N Iberia during the late Iron Age/Roman times reconstructed using the high-resolution record of La Molina mire (Asturias, Spain). *J. Paleolimnol.* **50**, 71–86.
- Martínez Cortizas A., López-Merino L., Bindler R., Mighall T., Kylander M. (2016) Early atmospheric metal pollution provides evidence for Chalcolithic/Bronze Age mining and metallurgy in Southwestern Europe. *Sci. Total Environ.* **545–546**, 398–406.
- McConnell J.R., Wilson A.I., Stohl A., Arienzo M.M., Chellman N.J., Eckhardt S., Thompson E.M., Pollard A.M., Steffensen J.P. (2018) Lead pollution recorded in Greenland ice indicates European emissions tracked plagues, wars, and imperial expansion during antiquity. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115**, 5726–5731.
- Merrington G., Alloway B. (1994). The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the UK. *App. Geochem.* **9**(6), 677–687.
- Moiseenko T.I., Kudryavtseva L.P., Rodyushkin I.V., Dauvalter V.A., Lukin A.A., Kashulin N.A. (1995) Airborne contaminants by heavy metals and aluminium in the freshwater ecosystems of the Kola subarctic region (Russia). *Sci. Tot. Environ.* **160/161**, 715–727.
- Mosello R., Lami A., Marchetto A. et al. (2002) Trends in the chemical composition of high altitude lakes selected for the MOLAR project. *Water Air Soil Pollut.* **2**, 75–89.



- Nauwerck A. (1994) A survey on water chemistry and plankton in high mountain lakes in northern Swedish Lapland. *Hydrobiologia* **274**, 91–100.
- Pacheco F.A.L., do Valle Junior R.F., de Melo Silva M.M.A.P., Pissarra T.C.T., de Souza Rolim G., Carvalho de Melo M., Valera C.A., Moura J.P., Sanches Fernandes L.F. (2023) Geochemistry and contamination of sediments and water in rivers affected by the rupture of tailings dams (Brumadinho, Brazil). *App. Geochem.* **152**, 105644.
- Preunkert S., McConnell J.R., Hoffmann H., Legrand M., Wilson A.I., Eckhardt S., Stohl A., Chellman N.J., Arizono M.N., Friedrich R. (2019) Lead and antimony in basal ice from Col du Dome (French Alps) dated with radiocarbon: a record of pollution during antiquity. *Geophys. Res. Lett.* **46**, 4953–4961.
- Renberg I., Wik-Persson M., Emteryd O. (1994) Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. *Nature* **368**, 323–326.
- Renberg I., Bindler R., Brännvall M.L. (2001) Using the historical atmospheric lead-deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe. *The Holocene* **11**, 511–516.
- Romesburg C.H. (1984) Cluster Analysis for Researchers. Belmont, CA: Lifetime Learning Publications, 334 p.
- Santolaria Z., Arruebo T., Urieta J.S., Lanaja F.J., Pardo A., Matesanz J., Rodriguez-Casals C. (2015) Hydrochemistry dynamics in remote mountain lakes and its relation to catchment and atmospheric features: the case study of Sabocos Tarn, Pyrenees. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 231–247.
- Shotyk W., Krachler M. (2004) Atmospheric deposition of silver and thallium since 12370<sup>14</sup>C years BP recorded by a Swiss peat bog profile, and comparison with lead and cadmium. *J. Environ. Monit.* **6**, 427–433.
- Standard method for examination for water and wastewater (1999) 20-th Edition (Eds. Clescerl L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.). Washington: American Public Health Association USA, 2671 p.
- Tornimbeni O., Rogora M. (2012) An evaluation of trace metals in high altitude lakes of the Central Alps. Present levels, origins and possible speciation in relation to pH values. *Water Air Soil Pollut.* **223** (7), 1895–1909.
- Ward J.H. Jr. (1963) Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function. *J. Amer. Statistic. Associat.* **58**, 236–244.
- Weiss D., Shotyk W., Appleby P.G., Cheburkin A.K., Kramers J.D. (1999) Atmospheric Pb deposition since the Industrial Revolution recorded by five Swiss peat profiles: enrichment factors, fluxes, isotopic composition, and sources. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1340–1352.

## METADATA: 1. TITLE OF THE MANUSCRIPT: “GEOCHEMICAL SURFACE-WATER MODIFICATION OF Khibiny MOUNTAIN MASSIVE WITH THE BEGINNING OF A NEW MINING ENTERPRISE”

**V. A. Dauvalter, S. S. Sandimirov, D. B. Denisov, M. V. Dauvalter, Z. I. Slukovskii**

*Institute of the North Industrial Ecology Problems,  
Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (INEP KSC RAS)  
Akademgorodok, 14a, Apatity, Murmansk Region, 184209 Russia  
e-mail: v.dauvalter@ksc.ru*

The article assesses the transformation of the chemical composition of surface waters in the southeastern part of the Khibiny mountain massif after the beginning of development of the Oleniy Ruchey apatite-nepheline ore deposit in 2012. The influence of the Oleniy Ruchey Mine was reflected in an increase in water mineralization (by an order of magnitude) and in a change in the ratio between the basic ions in water objects receiving runoff from mines, rock dumps and tailings, compared to watercourses not affected by the mining enterprise's activities. Natural hydrocarbonate-sodium water composition with a mineralization of 10 mg/l was transformed into nitrate-sodium or sulfate-calcium. The content of nitrogen group compounds in the water of Lake Komarinoe, which receives wastewater from the tailings pond over the ten-year history of the mining and processing plant, has increased by two orders of magnitude, and the nitrate ion is part of the basic ions. The concentrations of other basic ions and mineralization in this lake increased by an order of magnitude, as well as the content of trace elements (Sr, F, Mo), which are part of the main rock-forming minerals of apatite-nepheline deposits. Increased mineralization (up to 260 mg/l), pH value (up to 10) and a modified chemical composition compared to background objects were noted in mine wastewater. They are characterized by a hydrocarbonate-sodium composition with a large proportion of nitrates and sulfates. Mine wastewater contains increased levels of compounds of nutrients, organic matter and a number of microelements (Al, Fe, Sr, Cu, Mn, Zn and Cr). It has been established that geochemical modifications in the quality of surface water have local characteristic and are typical for water objects receiving wastewater from a mining enterprise, in contrast to metallurgical plants, the atmospheric emissions of which have a polluting effect over tens and hundreds km.

**Keyword:** Arctic, Khibiny, apatite-nepheline deposits, water quality, surface waters