

В. А. Матреничев<sup>1,2</sup>, Е. В. Климова<sup>1</sup>

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ДОКЕМБРИЙСКИХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ. ОСОБЕННОСТИ ДРЕНАЖНЫХ РАСТВОРОВ И ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНОИДОВ В ГИПЕРГЕННОМ ПРОФИЛЕ\*

<sup>1</sup> Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2

<sup>2</sup> Институт наук о Земле Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Экспериментальные исследования выщелачивания палеопротерозойских гранитоидов в кислородной и аргоновой среде в различных кислотно-щелочных условиях показали, что только в кислых окислительных условиях происходит активное выщелачивание пород и формирование растворов с суммарной концентрацией катионов более 20 мг/л и соотношением  $K/Na > 1$ . В гипергенном профиле при обильной увлажненности формировались растворы с отрицательной аномалией церия, тогда как в засушливых условиях цериевая аномалия отсутствует. Показано, что в ходе формирования гипергенных профилей в раннем докембрии химические элементы перераспределялись между остаточным материалом коры выветривания и аутигенным компонентом гипергенного профиля, при этом остаточный материал коры выветривания обеднялся лёгкими редкоземельными элементами, а аутигенный компонент комплементарно обогащался выщелоченными лантаноидами. Дренажный раствор на выходе из гипергенного профиля приобретал ультрапресные характеристики, но имел повышенные соотношения Rb/Sr и K/Na. Библиогр. 21 назв. Ил. 4. Табл. 8.

*Ключевые слова:* докембрий, кора выветривания, экспериментальное выщелачивание.

V. A. Matrenichev<sup>1,2</sup>, E. V. Klimova<sup>1</sup>

## EXPERIMENTAL MODELING OF THE CONDITIONS FOR THE FORMATION OF PRECAMBRIAN WEATHERING PROFILES. COMPOSITION OF SOLUTIONS AND REDISTRIBUTION OF LANTHANIDES

<sup>1</sup> Institute of Precambrian Geology and Geochronology Russian Academy of Sciences, Makarova nab., 2, St. Petersburg, 199034, Russian Federation

<sup>2</sup> Institute of Earth Sciences St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Experimental test data of paleoproterozoic granitoids leaching in oxygen and argon conditions and in various acid alkaline environments showed that active leaching and forming of solutions with total cations concentration of more than 20mg/l and  $K/Na > 1$  can only occur in an acid oxidation environment. In humid conditions solutions with negative cerium anomaly are forming, when in arid conditions the cerium anomaly does not exist. During the formation of hypergene profiles in the Early Precambrian there was a redistribution of components between the residual material of the weathering crust and the authigenic component. The residual part of the weathering crust is combined with LREE while the authigenous component of the weathering crust got enriched with the leached components. Drained solution at the outlet of the hypergene profile has acquired ultrafresh characteristics, but a higher ratio Rb/Sr and K/Na. Refs 21. Figs 4. Tables 8.

*Keywords:* Precambrian, weathering, experimental leaching.

\* Работа выполнена при поддержке РФФИ 16-35-00136.

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2017

## 1. Введение

Изучение кор выветривания имеет большой теоретический и практический интерес, поскольку они играют огромную роль в формировании осадочной оболочки Земли и служат источником уникальной информации о составе и закономерностях эволюционных изменений лито-, атмо- и гидросферы.

Актуальность изучения кор выветривания иллюстрируется, например, тем фактом, что до настоящего времени отсутствует единая модель эволюции состава атмосферы на ранних этапах развития Земли. При этом существуют представления и об эволюционном изменении состава атмосферы (Холленд, 1989), и о неизменности его во времени (Ohmoto, 2004; Чумаков, 2008). Также существует гипотеза о том, что окислительная атмосфера сформировалась только 2 млрд лет назад (Kirschvink, 1992; Hofmann, et al., 1998).

Докембрийские коры выветривания, несмотря на принципиальное сходство с современными гипергенными покровами, значительно отличаются от фанерозойских аналогов меньшей мощностью (которая составляет, как правило, первые метры слоя) и относятся к типу глинистых кор выветривания. Коры выветривания этого типа характеризуются мультиэлементным составом с накоплением K и Rb в наиболее выветренных участках профиля (Алфимова, Матреничев, 2006). Накопление K в глинистой зоне древних профилей выветривания может иметь отношение к проблеме K/Na биогеохимического парадокса (Наточин, Ахмедов, 2005). Для клеточной жидкости организмов характерно преобладание ионов  $K^+$  над ионами  $Na^+$ . И доминирование  $K^+$  не случайно, так как их присутствие необходимо для синтеза белка, в то время как ионы  $Na^+$  ингибируют работу белоксинтезирующей системы (Наточин, 2007). Если жизнь зародилась в морской среде, то логично считать, что солевой состав жидкости в первичных примитивных клетках должен был совпадать с солевым составом среды. Однако в солевом составе Мирового океана содержание  $Na^+$  заметно больше содержания  $K^+$  ( $K/Na \sim 0,02$ ), и считается, что подобное соотношение удерживалось в течение всей геологической истории Земли. Попытки решения этого парадокса включают обоснование восстановленного характера первичной атмосферы, в котором преобладающим углеродсодержащим компонентом был  $CH_4$ , а не  $CO_2$  (Галимов, Рыженко, 2008), или локальность существования условий с высоким соотношением K/Na (Наточин и др., 2012).

Метаморфизмом и деформациями, наложенными на докембрийские коры выветривания, затушевываются наиболее явные геологические и петрографические признаки, характерные для гипергенных образований, поэтому выявление и изучение их намного сложнее, чем изучение неизменённых профилей выветривания более молодого возраста. Наибольшую неопределённость при изучении докембрийских объектов вносят метаморфические преобразования минералов аутигенного компонента коры выветривания. Современные исследования глинистых минералов свидетельствуют о высокой степени вариативности их химического состава и параметров кристаллической структуры (Ramseyer, Boles, 1986; Дриц и др., 2013). В то же время именно глинистые минералы аутигенной составляющей коры выветривания ввиду своей крайне высокой сорбционной ёмкости определяют главные тенденции перераспределения мобилизованных компонентов.

Аутигенные глинистые минералы в процессах превращения осадка в горную породу претерпевают необратимые структурные и геохимические преобразования,

поэтому определение начального минерального состава глинистой зоны гипергенного профиля с использованием литологических методов крайне затруднительно и требует множества допущений (Алфимова, Матреничев, 2006). Значительные различия строения и состава кор выветривания раннего докембрия и фанерозоя ограничивают применимость метода аналогий при реконструкции условий экзогенного литогенеза на ранних этапах геологического развития Земли. Попытки решить прямую литологическую задачу — определить условия формирования осадка, из которого в дальнейшем формируются горные породы (Матреничев, Климова, 2015), — также представляют собой весьма сложную задачу и определяют необходимость экспериментального исследования этого процесса.

Целью работы было смоделировать перераспределение компонентов при формировании гипергенных профилей раннего докембрия на материале экспериментального исследования взаимодействия пород (архейских гранитоидов и глинистой фракции пещерных осадков) с растворами различной кислотности в атмосфере различной степени оксигенизации.

## 2. Объекты и методы

При планировании экспериментальной процедуры исследования было принято условно-последовательное двухэтапное формирование коры выветривания в ходе взаимодействия атмосферных осадков с исходным субстратом и образованиями гипергенного профиля (рис. 1).

В первый этап выделена мобилизация элементов из исходного субстрата при взаимодействии с атмосферными осадками. В результате мобилизации последние превращаются в дренажные растворы, которые поступают на вход второго этапа формирования коры выветривания.

На втором этапе моделировалось перераспределение компонентов дренажного раствора при взаимодействии с аутигенным глинистым компонентом коры выветривания.

Были проведены две серии экспериментов.

В первой из них моделировалась мобилизация вещества субстрата при взаимодействии атмосферных осадков с гранитом. Для экспериментов по мобилизации вещества использовались образцы архейских гранито-гнейсов с возрастом 2,7 млрд лет (оз. Малое Янисъярви, Карелия). В Малоянисъярвинской структуре на мигматизированных гнейсах архейского фундамента залегает профиль выветривания с широким развитием элювиальных образований (рис. 2), среди которых выделяются несколько разновидностей — как с постепенными переходами между ними, так и с резкими контактами. Можно выделить следующие образования:

- крупновалунную элювиальную брекчию, которая сложена неокатанными угловатыми обломками субстрата размером обломков от 2–3 см до 1 м и более;
- мелковалунную элювиальную брекчию с обломками субстрата размером 1–25 см;
- песчанистый элювий, который сложен слабо окатанными угловатыми зернами кварца и полевых шпатов размером от 1 до 10 мм.

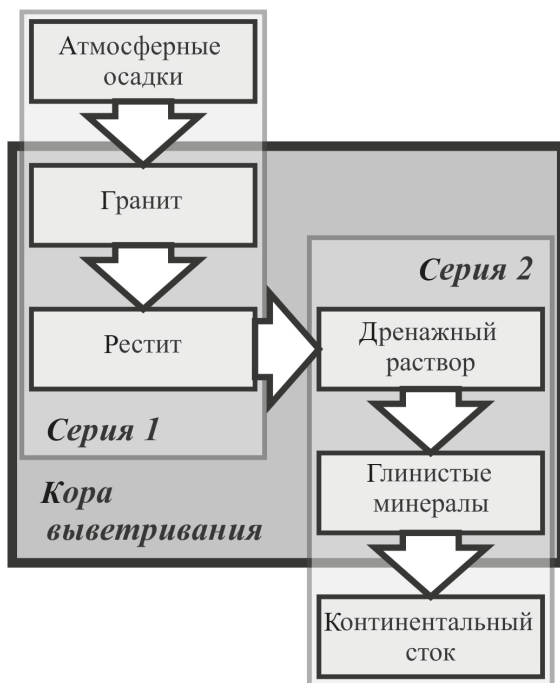


Рис. 1. Условно-последовательное двухэтапное формирование коры выветривания в ходе взаимодействия атмосферных осадков с исходным субстратом и образованиями гипергенного профиля

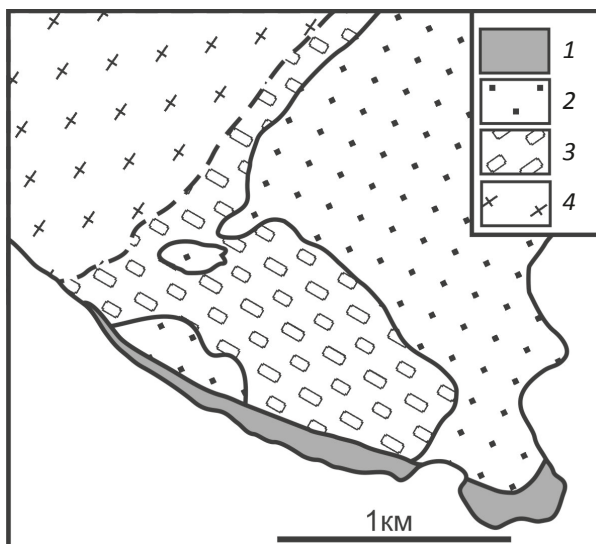


Рис. 2. Геологическое строение западного берега оз. Мало-го Янисъярви:

1 — карбонатно-сланцевые породы; 2 — песчаники с линзами конгломератов и гравелитов, кварцитопесчаники; 3 — элювиальные образования, 4 — гранито-гнейсы

Цементируются элювиальные образования разномелкозернистым материалом разрушения субстрата и мелкозернистым кварц-хлорит-серицитовым агрегатом.

Кроме того, среди песчанистого элювия встречаются линзовидно-полосчатые участки развития кварц-серицитовых пород, где серицит составляет от 30 до 60 % объема породы. Мощность отдельных прослоев составляет 3–5 см. Эти прослои представляют собой реликты глинистой зоны коры выветривания (Климова и др., 2015).

Распределение различных элювиальных образований по площади обусловлено особенностями палеорельефа и осложняется широко проявленными складчатыми деформациями. В составе гранитогнейсов фундамента присутствуют кварц (до 40 об. %), микроклин (7–15 об. %), плагиоклаз (20–30 об. %), мусковит и биотит (до 12 об. %), а также отдельные зерна апатита и сульфидов, общая доля которых не превышает 1,5–2,0 об. %.

Образцы гранитогнейсов были предварительно раздроблены в механической дробилке, затем разделены по фракциям путём ситования. Для экспериментов использовалась фракция размером 0,25–0,50 мм. Выбор этой фракции обусловлен несколькими причинами. С одной стороны, петрографические исследования элювиальных образований профиля выветривания оз. Малое Янисъярви свидетельствуют о широком развитии обломочных зерен кварца и микроклина этой размерности и в цементе элювиальных брекчий, и в кварц-серицитовых реликтах глинистой зоны. С другой стороны, результаты серии пилотных экспериментов, которые были выполнены для отработки методики, показали, что использование фракции меньше 0,25 мм несколько увеличивает концентрации катионов, но одновременно значительно уменьшает воспроизводимость результатов из-за увеличения вариабельности состава растворов.

Образец помещался в кислый (pH = 3), нейтральный (pH = 7) и щелочной (pH = 10) растворы. Для приготовления растворов использовались дистиллированная вода, серная кислота (ЧДА) и аммиак (ЧДА). Диапазон вариаций pH охватывал большую часть доступных сейчас кислотных обстановок в области гипергенных преобразований — от щелочных условий кристаллизации карбонатов в корах выветривания (Матреничев и др., 2011) до ультракислых в областях современного вулканизма и антропогенного воздействия (Израэль и др., 1989).

Чтобы оценить влияние оксигенизации атмосферы, эксперименты по мобилизации вещества были разделены на два блока.

Первый блок включал серию экспериментов, когда гранитоиды выщелачивались при взаимодействии с кислородной атмосферой, время взаимодействия раствора с породой составляло от 6 с до 4 месяцев. Время взаимодействия породы и раствора в опыте моделировало различия условий дренажа гипергенного профиля:

- в коротких экспериментах отображались условия высокой влажности и интенсивной фильтрации растворов,
- в длительных экспериментах моделировались застойные зоны гипергенного профиля и в целом засушливые условия.

Предполагая, что пористость элювиальных образований близка пористости песков аналогичной размерности, можно оценить соотношение между длительностью опыта и моделируемой годовой нормой осадков:

- в коротких экспериментах (когда время взаимодействия породы и воды составляло 10 мин) моделировались условия исключительно высокой влажности с годовой нормой осадков более 10 000 мм без учёта испарения и поверхностного стока. Сейчас такие условия наблюдаются в южных районах Гималаев;
- в экспериментах длительностью 1 ч моделировался климат умеренных областей со среднегодовой нормой осадков около 1000 мм;
- в экспериментах длительностью 4 сут моделировались наиболее засушливые области, где среднегодовая норма осадков не превышает 20–30 мм без учёта испарения и поверхностного стока.

Более длительные (30 сут) и короткие (6 с и 1 мин) эксперименты не укладываются в рамки современных климатических характеристик земной поверхности. Они были выполнены для повышения надёжности выявленных зависимостей в изменении состава растворов.

Второй блок включал серию экспериментов, где выщелачивание проходило в аргоновой среде без доступа кислорода, время взаимодействия породы с раствором составляло от 10 мин до 4 сут.

Для блока экспериментов в бескислородной среде не приведены результаты наиболее коротких опытов в связи с контаминацией этих растворов кислородной атмосферой. Соотношение порода/раствор было равно 1/100. Всего было поставлено 42 эксперимента. Из описания были удалены результаты экспериментов по взаимодействию породы с дистиллированной водой из-за предельно низких концентраций большей части элементов и высокой дисперсии полученных результатов.

Во второй серии экспериментов моделировалось взаимодействие дренажных растворов с аутигенным компонентом коры выветривания.

Исходные минералы докембрийских кор выветривания полностью метаморфизированы, поэтому в экспериментах использовался наиболее близкий их аналог — глинистая фракция, выделенная из современных осадков карстовых пещер. Результаты исследований современных пещерных осадков, отобранных из пещер различных регионов (Кавказ, Урал, Крым), различных климатически и геоморфологических обстановок (карст лесной зоны, альпийских лугов и голый карст, наличие в зоне водосбора силикатных пород и полное их отсутствие) свидетельствуют о том, что минеральный состав их аутигенного компонента практически идентичен и мало зависит от состава окружающих пород, но определяется условиями выветривания (Матреничев, Климова, 2015). Главные минеральные фазы представлены кварцем и смешанослойным образованием иллит — смектит в равных пропорциях. Химический состав глинистой фракции — многокомпонентный с незначительными вариациями (Климова, 2010). Среди современных осадков, не прошедших стадию диагенеза, глинистая фракция пещерных отложений наиболее близка по химическому составу к выветренным горизонтам раннедокембрийских кор выветривания Балтийского щита.

В экспериментах использовался образец глинистых отложений из пещеры Каскадной (Ай-Петри, Крым) отобранный с глубины 400 м (Матреничев, Климова, 2015). Глинистая фракция отбиралась пипеточным методом. Для унификации результатов экспериментов и внутри серии, и между сериями взаимодействие

«глинистая фракция — раствор» проводилось в условиях, аналогичных опытам с гранитоидами. В качестве начальных использовались искусственно приготовленные растворы на основе артезианской воды, серной кислоты и аммиака. Время взаимодействия образцов глинистой фракции с раствором составляло 10 мин, 1 ч, 1 и 4 сут.

После взаимодействия с породой растворы были отфильтрованы. Катионный состав растворов до и после взаимодействия определялся следующими методами:

- атомно-абсорбционной спектроскопии в лаборатории контроля качества воды ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга»,
- масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в центральной аналитической лаборатории ВСЕГЕИ.

Значения рН исходных и экспериментальных растворов определялись рН-метром InoLab. Относительная погрешность измерения не превышала 5 %.

### 3. Результаты исследования

Результаты экспериментального исследования перераспределения элементов между горными породами и осадками, а также между горными породами и водными растворами различной кислотности приведены в табл. 1–8.

При выщелачивании гранитоидов в кислородной среде при рН = 3 суммарная концентрация катионов в экспериментальных растворах постепенно увеличивалась от 20 (в коротких экспериментах) до 52 (в экспериментах длительностью 4 сут) и до 115 мг/л (в экспериментах длительностью 1 мес.) (см. табл. 1). При любых других условиях (рН = 10 в кислородной среде или рН = 3, рН = 7, рН = 10 в аргоновой среде) суммарная концентрация катионов в растворе из экспериментов длительностью 4 сут не превышала 12 мг/л (см. табл. 3 и 5).

Опыты, для которых время взаимодействия «порода — вода» превышало 4 сут, характеризовались резким изменением поведения некоторых компонентов раствора. В растворах из экспериментов длительностью 1 и 4 мес. резко падали концентрации Al, Fe, Pb и P. Вероятно, это уменьшение связано с осаждением из раствора аутигенных минералов. Однако попытки обнаружить новообразования в остаточном материале экспериментов не увенчались успехом.

Для проверки была запущена серия контрольных экспериментов, в которых сохранилась та же закономерность изменения состава раствора. Однако специально подготовленные поверхности для исследования возможных новообразований под электронным микроскопом оказались пусты, за исключением случаев обнаружения редких микрокристаллов гипса. Осаждением гипса объясняется заметное уменьшение скорости прироста концентрации Са в длительных экспериментах, но не падение концентраций Pb, Al, Fe и P. Содержащие эти элементы аутигенные фазы могли отлагаться на поверхности песчинок субстрата или формировать взвесь, которая была потеряна при фильтрации.

В кислородной среде при рН = 3 суммарная концентрация лантаноидов постепенно возрастала от 77 (в коротких экспериментах) до 990 мкг/л (при времени взаимодействия более 1 мес.) (см. табл. 1 и 2). По мере увеличения времени взаимодействия породы и раствора обогащение последнего лёгкими редкоземельными элементами происходило интенсивнее, чем тяжёлыми (рис. 3). Концентрация La

при времени проведения эксперимента от 6 с до 4 мес. постепенно увеличивалась от 0,02 до 0,30 мг/л. Концентрации Yb при времени проведения эксперимента от 6 с до 1 мес. изменялись незначительно (0,2–0,3 мкг/л) (см. табл. 2).

Таблица 1. Содержание главных и малых элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами при pH = 3, кислородная атмосфера, мг/л.

Элемент	Время взаимодействия						
	6 с	1 мин	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут	30 сут
Si	0,79	0,95	0,87	1,19	1,10	1,64	5,40
Al	0,92	0,93	0,95	1,17	1,10	1,84	0,63
Fe	1,33	1,45	1,62	2,00	3,70	4,16	2,40
Mn	0,31	0,34	0,42	0,46	0,90	0,99	3,00
Mg	0,51	0,59	0,53	0,59	0,81	1,45	2,60
Ca	13,30	14,02	15,20	18,16	29,00	35,78	92,00
Na	1,43	1,54	1,33	1,68	1,60	1,45	2,00
K	1,90	1,96	2,09	2,79	2,80	2,98	5,60
P	0,42	0,42	0,40	0,50	0,54	0,66	0,03
Pb*	$2,4 \cdot 10^{-02}$	$3,1 \cdot 10^{-02}$	$2,9 \cdot 10^{-02}$	$2,9 \cdot 10^{-02}$	$3,5 \cdot 10^{-02}$	$4,2 \cdot 10^{-02}$	$1,0 \cdot 10^{-02}$
Ni*	$1,2 \cdot 10^{-02}$	$1,7 \cdot 10^{-02}$	$1,9 \cdot 10^{-02}$	$2,0 \cdot 10^{-02}$	$3,0 \cdot 10^{-02}$	$3,6 \cdot 10^{-02}$	$1,5 \cdot 10^{-01}$
Sr*	$2,7 \cdot 10^{-02}$	$3,2 \cdot 10^{-02}$	$3,1 \cdot 10^{-02}$	$3,6 \cdot 10^{-02}$	$5,0 \cdot 10^{-02}$	$5,9 \cdot 10^{-02}$	$1,6 \cdot 10^{-01}$
Rb*	$6,7 \cdot 10^{-03}$	$8,0 \cdot 10^{-03}$	$8,0 \cdot 10^{-03}$	$9,6 \cdot 10^{-03}$	$1,2 \cdot 10^{-02}$	$1,5 \cdot 10^{-02}$	$2,2 \cdot 10^{-02}$
Ba*	$4,8 \cdot 10^{-02}$	$5,5 \cdot 10^{-02}$	$4,8 \cdot 10^{-02}$	$5,4 \cdot 10^{-02}$	$5,3 \cdot 10^{-02}$	$5,1 \cdot 10^{-02}$	$7,8 \cdot 10^{-02}$
Au*	$6,4 \cdot 10^{-05}$	$6,3 \cdot 10^{-05}$	$3,4 \cdot 10^{-05}$	$6,6 \cdot 10^{-05}$	$1,9 \cdot 10^{-05}$	$2,5 \cdot 10^{-05}$	$1,0 \cdot 10^{-05}$
U*	$5,2 \cdot 10^{-04}$	$5,7 \cdot 10^{-04}$	$6,3 \cdot 10^{-04}$	$7,7 \cdot 10^{-04}$	$1,0 \cdot 10^{-03}$	$1,9 \cdot 10^{-03}$	$2,5 \cdot 10^{-04}$
ΣРЗЭ	0,077	0,074	0,090	0,094	0,29	0,97	0,99
ΣКат <sup>+</sup>	21,10	22,42	23,64	28,78	42,02	52,12	115,07
Rb/Sr	0,25	0,25	0,26	0,26	0,24	0,25	0,14
K/Na	1,33	1,27	1,57	1,67	1,75	2,05	2,80

Примечания. 1. Здесь и в остальных таблицах: ΣРЗЭ — суммарная концентрация редкоземельных элементов; ΣКат<sup>+</sup> — суммарная концентрация главных, малых и редкоземельных элементов. 2. Значком «\*» отмечены элементы, содержания которых определены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой; содержания остальных элементов определены методами атомно-абсорбционной спектроскопии.



Таблица 2. Содержание лантаноидов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами при pH = 3, кислородная атмосфера, мг/л

Элемент	Время взаимодействия						
	6 с	1 мин	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут	30 сут
La*	$2,66 \cdot 10^{-02}$	$2,80 \cdot 10^{-02}$	$2,95 \cdot 10^{-02}$	$3,07 \cdot 10^{-02}$	$8,60 \cdot 10^{-02}$	$2,61 \cdot 10^{-01}$	$3,30 \cdot 10^{-01}$
Ce*	$2,09 \cdot 10^{-02}$	$1,96 \cdot 10^{-02}$	$2,85 \cdot 10^{-02}$	$2,93 \cdot 10^{-02}$	$1,20 \cdot 10^{-01}$	$4,35 \cdot 10^{-01}$	$4,40 \cdot 10^{-01}$
Pr*	$4,85 \cdot 10^{-03}$	$4,49 \cdot 10^{-03}$	$5,32 \cdot 10^{-03}$	$5,59 \cdot 10^{-03}$	$1,50 \cdot 10^{-02}$	$5,22 \cdot 10^{-02}$	$4,50 \cdot 10^{-02}$
Nd*	$1,81 \cdot 10^{-02}$	$1,68 \cdot 10^{-02}$	$2,00 \cdot 10^{-02}$	$2,10 \cdot 10^{-02}$	$5,30 \cdot 10^{-02}$	$1,84 \cdot 10^{-01}$	$1,40 \cdot 10^{-01}$
Sm*	$2,66 \cdot 10^{-03}$	$2,24 \cdot 10^{-03}$	$2,85 \cdot 10^{-03}$	$2,93 \cdot 10^{-03}$	$6,80 \cdot 10^{-03}$	$2,13 \cdot 10^{-02}$	$1,50 \cdot 10^{-02}$
Eu*	$3,04 \cdot 10^{-04}$	$2,38 \cdot 10^{-04}$	$3,14 \cdot 10^{-04}$	$3,49 \cdot 10^{-04}$	$6,80 \cdot 10^{-04}$	$2,03 \cdot 10^{-03}$	$1,40 \cdot 10^{-03}$
Gd*	$1,90 \cdot 10^{-03}$	$1,68 \cdot 10^{-03}$	$2,09 \cdot 10^{-03}$	$2,10 \cdot 10^{-03}$	$4,80 \cdot 10^{-03}$	$1,35 \cdot 10^{-02}$	$1,20 \cdot 10^{-02}$
Tb*	$1,90 \cdot 10^{-04}$	$1,54 \cdot 10^{-04}$	$1,90 \cdot 10^{-04}$	$1,96 \cdot 10^{-04}$	$3,70 \cdot 10^{-04}$	$9,38 \cdot 10^{-04}$	$7,57 \cdot 10^{-04}$
Dy*	$6,75 \cdot 10^{-04}$	$5,89 \cdot 10^{-04}$	$7,03 \cdot 10^{-04}$	$7,68 \cdot 10^{-04}$	$1,20 \cdot 10^{-03}$	$2,80 \cdot 10^{-03}$	$2,20 \cdot 10^{-03}$
Ho*	$1,14 \cdot 10^{-04}$	$9,81 \cdot 10^{-05}$	$1,14 \cdot 10^{-04}$	$1,26 \cdot 10^{-04}$	$1,70 \cdot 10^{-04}$	$3,77 \cdot 10^{-04}$	$2,87 \cdot 10^{-04}$
Er*	$2,76 \cdot 10^{-04}$	$2,38 \cdot 10^{-04}$	$2,85 \cdot 10^{-04}$	$3,21 \cdot 10^{-04}$	$4,18 \cdot 10^{-04}$	$8,88 \cdot 10^{-04}$	$6,39 \cdot 10^{-04}$
Tm*	$3,59 \cdot 10^{-05}$	$3,22 \cdot 10^{-05}$	$3,90 \cdot 10^{-05}$	$4,33 \cdot 10^{-05}$	$5,10 \cdot 10^{-05}$	$1,06 \cdot 10^{-04}$	$6,60 \cdot 10^{-05}$
Yb*	$2,13 \cdot 10^{-04}$	$1,95 \cdot 10^{-04}$	$2,29 \cdot 10^{-04}$	$2,51 \cdot 10^{-04}$	$2,94 \cdot 10^{-04}$	$6,67 \cdot 10^{-04}$	$3,33 \cdot 10^{-04}$
Lu*	$3,59 \cdot 10^{-05}$	$3,28 \cdot 10^{-05}$	$3,79 \cdot 10^{-05}$	$4,15 \cdot 10^{-05}$	$4,90 \cdot 10^{-05}$	$1,06 \cdot 10^{-04}$	$5,00 \cdot 10^{-05}$
La/Yb	84,76	97,67	87,20	83,03	198,71	265,82	673,20
Ce/Ce*	0,67	0,65	0,74	0,74	0,90	0,95	0,93

Таблица 3. Содержания главных и малых элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами при pH = 10, кислородная атмосфера, мг/л

Элемент	Время взаимодействия				Элемент	Время взаимодействия			
	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут		10 мин	1 ч	1 сут	4 сут
Si	0,46	0,41	0,44	0,70	Ni*	$1,8 \cdot 10^{-03}$	$1,6 \cdot 10^{-03}$	$1,8 \cdot 10^{-03}$	$1,5 \cdot 10^{-03}$
Al	0,30	0,35	0,46	0,90	Sr*	$9,2 \cdot 10^{-04}$	$8,3 \cdot 10^{-04}$	$1,1 \cdot 10^{-03}$	$4,1 \cdot 10^{-03}$
Fe	0,04	0,04	0,04	0,07	Rb*	$1,5 \cdot 10^{-03}$	$1,6 \cdot 10^{-03}$	$2,3 \cdot 10^{-03}$	$7,3 \cdot 10^{-03}$
Mn	0,0016	0,0016	0,0011	0,0013	Ba*	$2,7 \cdot 10^{-03}$	$3,0 \cdot 10^{-03}$	$2,1 \cdot 10^{-03}$	$5,0 \cdot 10^{-03}$
Mg	0,04	0,05	0,04	0,16	Au*	$4,8 \cdot 10^{-05}$	$3,5 \cdot 10^{-05}$	$3,0 \cdot 10^{-05}$	$3,9 \cdot 10^{-05}$
Ca	0,37	0,31	0,39	1,48	U*	$9,0 \cdot 10^{-05}$	$1,0 \cdot 10^{-04}$	$7,9 \cdot 10^{-05}$	$8,6 \cdot 10^{-04}$
Na	1,35	1,50	1,35	2,93	ΣP3Э	$6,6 \cdot 10^{-04}$	$5,2 \cdot 10^{-04}$	$6,3 \cdot 10^{-04}$	$9,4 \cdot 10^{-04}$
K	1,43	1,70	1,89	5,30	ΣKar <sup>+</sup>	4,07	4,43	4,66	11,69
P	0,078	0,069	0,049	0,121	Rb/Sr	1,64	1,87	2,17	1,77
Pb*	$5,2 \cdot 10^{-04}$	$5,1 \cdot 10^{-04}$	$5,1 \cdot 10^{-04}$	$8,0 \cdot 10^{-04}$	K/Na	1,06	1,14	1,40	1,81

Таблица 4. Содержание лантаноидов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами при pH = 10, кислородная атмосфера, мг/л

Элемент	Время взаимодействия			
	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут
La*	$2,00 \cdot 10^{-04}$	$1,60 \cdot 10^{-04}$	$2,08 \cdot 10^{-04}$	$2,70 \cdot 10^{-04}$
Ce*	$2,40 \cdot 10^{-04}$	$1,80 \cdot 10^{-04}$	$2,31 \cdot 10^{-04}$	$3,52 \cdot 10^{-04}$
Pr*	$4,00 \cdot 10^{-05}$	$3,06 \cdot 10^{-05}$	$3,42 \cdot 10^{-05}$	$6,12 \cdot 10^{-05}$
Nd*	$1,10 \cdot 10^{-04}$	$8,70 \cdot 10^{-05}$	$1,04 \cdot 10^{-04}$	$1,76 \cdot 10^{-04}$
Sm*	$2,79 \cdot 10^{-05}$	$2,09 \cdot 10^{-05}$	$2,20 \cdot 10^{-05}$	$3,00 \cdot 10^{-05}$
Eu*	$2,60 \cdot 10^{-06}$	$3,00 \cdot 10^{-06}$	$3,44 \cdot 10^{-06}$	$4,50 \cdot 10^{-06}$
Gd*	$1,89 \cdot 10^{-05}$	$1,60 \cdot 10^{-05}$	$1,34 \cdot 10^{-05}$	$2,45 \cdot 10^{-05}$
Tb*	$2,40 \cdot 10^{-06}$	$2,00 \cdot 10^{-06}$	$1,50 \cdot 10^{-06}$	$2,50 \cdot 10^{-06}$
Dy*	$8,20 \cdot 10^{-06}$	$8,00 \cdot 10^{-06}$	$6,12 \cdot 10^{-06}$	$1,12 \cdot 10^{-05}$
Ho*	$1,20 \cdot 10^{-06}$	$1,27 \cdot 10^{-06}$	$1,08 \cdot 10^{-06}$	$1,50 \cdot 10^{-06}$
Er*	$2,80 \cdot 10^{-06}$	$2,97 \cdot 10^{-06}$	$2,52 \cdot 10^{-06}$	$3,68 \cdot 10^{-06}$
Tm*	$4,00 \cdot 10^{-07}$	$4,00 \cdot 10^{-07}$	$3,90 \cdot 10^{-07}$	$5,46 \cdot 10^{-07}$
Yb*	$2,55 \cdot 10^{-06}$	$2,70 \cdot 10^{-06}$	$2,20 \cdot 10^{-06}$	$3,33 \cdot 10^{-06}$
Lu*	$3,57 \cdot 10^{-07}$	$4,00 \cdot 10^{-07}$	$4,00 \cdot 10^{-07}$	$5,04 \cdot 10^{-07}$
La/Yb	53,28	40,26	64,23	55,08
Ce/Ce*	0,81	0,79	0,81	0,81

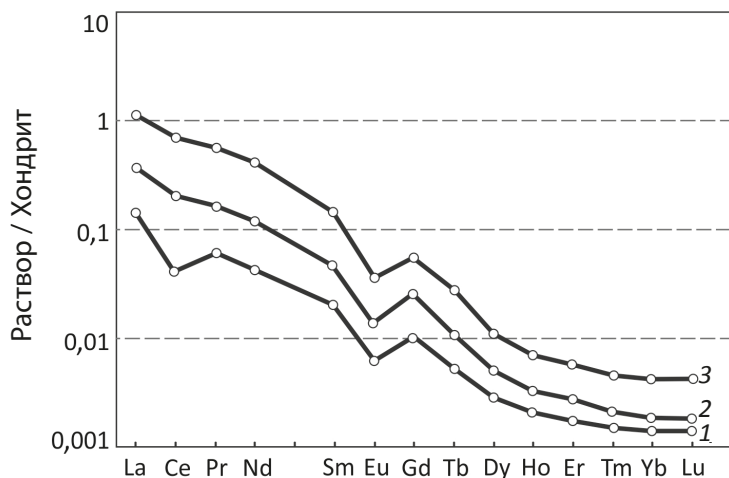


Рис. 3. Распределение редкоземельных элементов в экспериментальных растворах по выщелачиванию гранитоидов в кислых окислительных условиях в зависимости от времени взаимодействия: 1 — 10 мин, 2 — 1 сут, 3 — 4 сут

Таблица 5. Содержание главных и малых элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами в аргонной атмосфере, мг/л

Элемент	pH = 3				pH = 7				pH = 10			
	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут
Si	0,21	0,20	0,79	0,92	0,24	0,37	1,22	1,38	1,03	1,07	1,74	1,64
Al	0,26	0,14	0,12	0,15	0,07	0,10	0,32	0,35	0,27	0,25	0,60	0,55
Fe	0,26	0,17	0,03	0,02	0,05	0,02	0,06	0,04	0,04	0,03	0,05	0,03
Mn	0,080	0,065	0,010	0,002	0,009	0,007	0,003	0,002	0,0015	0,0013	0,0019	0,0010
Mg	0,37	0,28	0,21	0,18	0,05	0,04	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,03
Ca	4,37	3,76	3,60	3,02	0,50	0,40	0,17	0,23	0,15	0,15	0,18	0,12
Na	1,26	0,96	1,80	1,28	0,88	0,65	0,89	0,79	1,05	1,12	1,32	1,08
K	1,09	1,12	2,11	2,18	1,08	0,83	1,17	1,28	0,94	0,92	1,75	1,25
P	0,01	0,02	0,08	0,08	0,01	0,01	0,05	0,05	0,041	0,047	0,050	0,043
Pb*	8,0·10 <sup>-03</sup>	4,8·10 <sup>-03</sup>	3,8·10 <sup>-04</sup>	1,0·10 <sup>-04</sup>	3,2·10 <sup>-04</sup>	6,5·10 <sup>-05</sup>	6,1·10 <sup>-04</sup>	5,0·10 <sup>-04</sup>	3,8·10 <sup>-04</sup>	3,9·10 <sup>-04</sup>	6,4·10 <sup>-04</sup>	5,9·10 <sup>-04</sup>
Ni*	6,3·10 <sup>-03</sup>	5,0·10 <sup>-03</sup>	3,0·10 <sup>-03</sup>	3,5·10 <sup>-03</sup>	2,3·10 <sup>-03</sup>	6,8·10 <sup>-04</sup>	2,6·10 <sup>-03</sup>	2,8·10 <sup>-03</sup>	1,8·10 <sup>-03</sup>	2,4·10 <sup>-03</sup>	3,0·10 <sup>-03</sup>	4,1·10 <sup>-03</sup>
Sr*	1,3·10 <sup>-02</sup>	1,1·10 <sup>-02</sup>	9,2·10 <sup>-03</sup>	7,7·10 <sup>-03</sup>	1,5·10 <sup>-03</sup>	1,2·10 <sup>-03</sup>	7,0·10 <sup>-04</sup>	1,0·10 <sup>-03</sup>	5,0·10 <sup>-04</sup>	6,3·10 <sup>-04</sup>	9,0·10 <sup>-04</sup>	6,0·10 <sup>-04</sup>
Rb*	3,8·10 <sup>-03</sup>	3,9·10 <sup>-03</sup>	6,8·10 <sup>-03</sup>	7,1·10 <sup>-03</sup>	2,3·10 <sup>-03</sup>	1,9·10 <sup>-03</sup>	4,1·10 <sup>-03</sup>	3,1·10 <sup>-03</sup>	2,5·10 <sup>-03</sup>	2,5·10 <sup>-03</sup>	5,9·10 <sup>-03</sup>	2,7·10 <sup>-03</sup>
Ba*	2,0·10 <sup>-02</sup>	1,6·10 <sup>-02</sup>	6,0·10 <sup>-03</sup>	4,8·10 <sup>-03</sup>	8,3·10 <sup>-03</sup>	1,2·10 <sup>-02</sup>	2,9·10 <sup>-03</sup>	1,6·10 <sup>-03</sup>	3,1·10 <sup>-03</sup>	2,6·10 <sup>-03</sup>	5,0·10 <sup>-03</sup>	3,0·10 <sup>-03</sup>
Au*	4,2·10 <sup>-05</sup>	1,1·10 <sup>-05</sup>	2,4·10 <sup>-04</sup>	4,6·10 <sup>-05</sup>	1,0·10 <sup>-05</sup>	1,0·10 <sup>-05</sup>	1,3·10 <sup>-04</sup>	3,5·10 <sup>-05</sup>	4,0·10 <sup>-04</sup>	2,2·10 <sup>-04</sup>	5,9·10 <sup>-04</sup>	6,9·10 <sup>-05</sup>
U*	1,2·10 <sup>-04</sup>	4,8·10 <sup>-05</sup>	1,8·10 <sup>-04</sup>	2,0·10 <sup>-04</sup>	4,1·10 <sup>-05</sup>	2,0·10 <sup>-05</sup>	1,2·10 <sup>-04</sup>	8,6·10 <sup>-05</sup>	1,1·10 <sup>-04</sup>	1,2·10 <sup>-04</sup>	2,0·10 <sup>-04</sup>	1,9·10 <sup>-04</sup>
ΣPЗЭ	9,5·10 <sup>-03</sup>	6,2·10 <sup>-03</sup>	7,8·10 <sup>-04</sup>	2,2·10 <sup>-04</sup>	2,3·10 <sup>-03</sup>	9,6·10 <sup>-04</sup>	9,3·10 <sup>-04</sup>	5,1·10 <sup>-04</sup>	7,2·10 <sup>-04</sup>	4,6·10 <sup>-04</sup>	1,2·10 <sup>-03</sup>	3,9·10 <sup>-04</sup>
ΣКар <sup>+</sup>	7,97	6,76	8,77	7,86	3,37	2,93	4,58	4,72	3,57	3,65	5,75	4,75
Rb/Sr	0,29	0,35	0,74	0,92	1,54	1,58	5,81	3,07	4,97	3,98	6,57	4,47
K/Na	0,87	1,16	1,17	1,70	1,23	1,27	1,31	1,62	0,9	0,82	1,33	1,16

Таблица 6. Содержание лантаноидов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами в аргонной атмосфере, мг/л

Элемент	pH = 3						pH = 7						pH = 10																	
	1 ч		4 сут		10 мин		1 ч		4 сут		10 мин		1 ч		4 сут		10 мин		1 ч		4 сут									
	10 мин	1 сут	1 сут	4 сут	10 мин	1 ч	1 ч	4 сут	10 мин	1 сут	1 сут	4 сут	10 мин	1 ч	1 ч	4 сут	10 мин	1 сут	1 сут	4 сут	10 мин	1 ч	1 ч	4 сут						
La*	3,56·10 <sup>-03</sup>	2,32·10 <sup>-03</sup>	2,10·10 <sup>-04</sup>	6,26·10 <sup>-05</sup>	2,17·10 <sup>-04</sup>	1,35·10 <sup>-04</sup>	3,79·10 <sup>-04</sup>	1,17·10 <sup>-04</sup>	6,38·10 <sup>-04</sup>	2,47·10 <sup>-04</sup>	2,33·10 <sup>-04</sup>	1,46·10 <sup>-04</sup>	2,85·10 <sup>-03</sup>	1,95·10 <sup>-03</sup>	2,13·10 <sup>-04</sup>	5,87·10 <sup>-05</sup>	1,10·10 <sup>-04</sup>	7,57·10 <sup>-04</sup>	3,04·10 <sup>-04</sup>	3,03·10 <sup>-04</sup>	1,51·10 <sup>-04</sup>	5,24·10 <sup>-04</sup>	3,31·10 <sup>-04</sup>	4,88·10 <sup>-05</sup>	1,96·10 <sup>-05</sup>	6,18·10 <sup>-05</sup>	5,42·10 <sup>-05</sup>	2,78·10 <sup>-05</sup>		
Ce*	1,92·10 <sup>-03</sup>	1,18·10 <sup>-03</sup>	1,53·10 <sup>-04</sup>	4,55·10 <sup>-05</sup>	1,60·10 <sup>-04</sup>	9,64·10 <sup>-05</sup>	2,57·10 <sup>-04</sup>	8,13·10 <sup>-05</sup>	5,51·10 <sup>-04</sup>	2,46·10 <sup>-04</sup>	2,00·10 <sup>-04</sup>	1,16·10 <sup>-04</sup>	2,47·10 <sup>-04</sup>	1,41·10 <sup>-04</sup>	2,98·10 <sup>-05</sup>	8,50·10 <sup>-06</sup>	1,40·10 <sup>-05</sup>	7,79·10 <sup>-05</sup>	3,56·10 <sup>-05</sup>	3,45·10 <sup>-05</sup>	2,00·10 <sup>-05</sup>	3,82·10 <sup>-05</sup>	2,33·10 <sup>-05</sup>	8,41·10 <sup>-06</sup>	3,60·10 <sup>-06</sup>	3,36·10 <sup>-06</sup>	9,05·10 <sup>-06</sup>	4,00·10 <sup>-06</sup>		
Pr*	2,20·10 <sup>-04</sup>	1,39·10 <sup>-04</sup>	2,86·10 <sup>-05</sup>	7,03·10 <sup>-06</sup>	2,24·10 <sup>-05</sup>	1,72·10 <sup>-05</sup>	3,37·10 <sup>-05</sup>	1,52·10 <sup>-05</sup>	5,94·10 <sup>-05</sup>	2,91·10 <sup>-05</sup>	3,43·10 <sup>-05</sup>	2,08·10 <sup>-05</sup>	1,92·10 <sup>-05</sup>	1,12·10 <sup>-05</sup>	5,73·10 <sup>-06</sup>	1,25·10 <sup>-06</sup>	4,52·10 <sup>-06</sup>	2,01·10 <sup>-06</sup>	6,95·10 <sup>-06</sup>	2,50·10 <sup>-06</sup>	3,63·10 <sup>-06</sup>	2,11·10 <sup>-05</sup>	1,12·10 <sup>-05</sup>	1,88·10 <sup>-05</sup>	1,12·10 <sup>-05</sup>	1,12·10 <sup>-05</sup>	2,18·10 <sup>-05</sup>	8,55·10 <sup>-06</sup>		
Nd*	3,49·10 <sup>-05</sup>	2,33·10 <sup>-05</sup>	8,41·10 <sup>-06</sup>	2,70·10 <sup>-06</sup>	5,48·10 <sup>-06</sup>	3,60·10 <sup>-06</sup>	7,00·10 <sup>-06</sup>	3,36·10 <sup>-06</sup>	1,44·10 <sup>-05</sup>	8,41·10 <sup>-06</sup>	9,05·10 <sup>-06</sup>	4,00·10 <sup>-06</sup>	3,49·10 <sup>-05</sup>	1,63·10 <sup>-05</sup>	1,63·10 <sup>-05</sup>	1,40·10 <sup>-05</sup>	1,40·10 <sup>-05</sup>	7,79·10 <sup>-05</sup>	3,56·10 <sup>-05</sup>	3,45·10 <sup>-05</sup>	2,00·10 <sup>-05</sup>	2,20·10 <sup>-04</sup>	3,31·10 <sup>-04</sup>	4,88·10 <sup>-05</sup>	1,96·10 <sup>-05</sup>	6,18·10 <sup>-05</sup>	5,42·10 <sup>-05</sup>	2,78·10 <sup>-05</sup>		
Sm*	2,20·10 <sup>-04</sup>	1,39·10 <sup>-04</sup>	2,86·10 <sup>-05</sup>	7,03·10 <sup>-06</sup>	2,24·10 <sup>-05</sup>	1,72·10 <sup>-05</sup>	3,37·10 <sup>-05</sup>	1,52·10 <sup>-05</sup>	5,94·10 <sup>-05</sup>	2,91·10 <sup>-05</sup>	3,43·10 <sup>-05</sup>	2,08·10 <sup>-05</sup>	2,20·10 <sup>-04</sup>	1,39·10 <sup>-04</sup>	2,86·10 <sup>-05</sup>	7,03·10 <sup>-06</sup>	2,70·10 <sup>-06</sup>	5,48·10 <sup>-06</sup>	3,60·10 <sup>-06</sup>	7,00·10 <sup>-06</sup>	9,05·10 <sup>-06</sup>	4,00·10 <sup>-06</sup>	2,20·10 <sup>-04</sup>	1,39·10 <sup>-04</sup>	2,86·10 <sup>-05</sup>	7,03·10 <sup>-06</sup>	2,70·10 <sup>-06</sup>	5,48·10 <sup>-06</sup>		
Eu*	2,11·10 <sup>-05</sup>	1,12·10 <sup>-05</sup>	5,73·10 <sup>-06</sup>	1,25·10 <sup>-06</sup>	3,50·10 <sup>-06</sup>	2,50·10 <sup>-06</sup>	4,52·10 <sup>-06</sup>	2,01·10 <sup>-06</sup>	6,95·10 <sup>-06</sup>	2,50·10 <sup>-06</sup>	3,63·10 <sup>-06</sup>	2,31·10 <sup>-06</sup>	6,96·10 <sup>-05</sup>	4,26·10 <sup>-05</sup>	3,31·10 <sup>-05</sup>	6,27·10 <sup>-06</sup>	1,43·10 <sup>-06</sup>	1,43·10 <sup>-06</sup>	3,48·10 <sup>-06</sup>	4,97·10 <sup>-06</sup>	2,12·10 <sup>-06</sup>	5,24·10 <sup>-06</sup>	1,27·10 <sup>-05</sup>	1,75·10 <sup>-05</sup>	1,89·10 <sup>-05</sup>	3,38·10 <sup>-06</sup>	9,74·10 <sup>-06</sup>	3,38·10 <sup>-06</sup>		
Gd*	2,11·10 <sup>-05</sup>	1,12·10 <sup>-05</sup>	5,73·10 <sup>-06</sup>	1,25·10 <sup>-06</sup>	3,50·10 <sup>-06</sup>	2,50·10 <sup>-06</sup>	4,52·10 <sup>-06</sup>	2,01·10 <sup>-06</sup>	6,95·10 <sup>-06</sup>	2,50·10 <sup>-06</sup>	3,63·10 <sup>-06</sup>	2,31·10 <sup>-06</sup>	3,49·10 <sup>-05</sup>	1,63·10 <sup>-05</sup>	1,63·10 <sup>-05</sup>	1,40·10 <sup>-05</sup>	1,40·10 <sup>-05</sup>	7,79·10 <sup>-05</sup>	3,56·10 <sup>-05</sup>	3,45·10 <sup>-05</sup>	2,00·10 <sup>-05</sup>	2,20·10 <sup>-04</sup>	3,31·10 <sup>-04</sup>	4,88·10 <sup>-05</sup>	1,96·10 <sup>-05</sup>	6,18·10 <sup>-05</sup>	5,42·10 <sup>-05</sup>	2,78·10 <sup>-05</sup>		
Tb*	6,96·10 <sup>-05</sup>	4,26·10 <sup>-05</sup>	3,31·10 <sup>-05</sup>	6,27·10 <sup>-06</sup>	1,88·10 <sup>-05</sup>	9,56·10 <sup>-06</sup>	2,38·10 <sup>-05</sup>	1,12·10 <sup>-05</sup>	2,14·10 <sup>-05</sup>	9,71·10 <sup>-06</sup>	2,18·10 <sup>-05</sup>	8,55·10 <sup>-06</sup>	1,27·10 <sup>-05</sup>	7,40·10 <sup>-06</sup>	7,54·10 <sup>-06</sup>	1,43·10 <sup>-06</sup>	1,43·10 <sup>-06</sup>	3,48·10 <sup>-06</sup>	4,97·10 <sup>-06</sup>	2,12·10 <sup>-06</sup>	5,24·10 <sup>-06</sup>	1,27·10 <sup>-05</sup>	1,75·10 <sup>-05</sup>	1,89·10 <sup>-05</sup>	3,38·10 <sup>-06</sup>	9,74·10 <sup>-06</sup>	3,38·10 <sup>-06</sup>	9,74·10 <sup>-06</sup>		
Dy*	3,49·10 <sup>-05</sup>	2,78·10 <sup>-06</sup>	3,25·10 <sup>-06</sup>	5,61·10 <sup>-07</sup>	1,59·10 <sup>-06</sup>	8,00·10 <sup>-07</sup>	2,17·10 <sup>-06</sup>	1,12·10 <sup>-06</sup>	1,77·10 <sup>-06</sup>	1,04·10 <sup>-06</sup>	2,47·10 <sup>-06</sup>	7,96·10 <sup>-07</sup>	5,61·10 <sup>-06</sup>	2,78·10 <sup>-06</sup>	3,25·10 <sup>-06</sup>	5,61·10 <sup>-07</sup>	1,59·10 <sup>-06</sup>	1,77·10 <sup>-06</sup>	1,04·10 <sup>-06</sup>	2,17·10 <sup>-06</sup>	2,47·10 <sup>-06</sup>	5,24·10 <sup>-06</sup>	3,49·10 <sup>-05</sup>	2,78·10 <sup>-06</sup>	3,25·10 <sup>-06</sup>	5,61·10 <sup>-07</sup>	1,59·10 <sup>-06</sup>	1,77·10 <sup>-06</sup>		
Ho*	3,27·10 <sup>-05</sup>	1,64·10 <sup>-05</sup>	2,09·10 <sup>-05</sup>	3,60·10 <sup>-06</sup>	1,04·10 <sup>-05</sup>	4,75·10 <sup>-06</sup>	1,29·10 <sup>-05</sup>	6,54·10 <sup>-06</sup>	9,75·10 <sup>-06</sup>	6,91·10 <sup>-06</sup>	1,45·10 <sup>-05</sup>	5,09·10 <sup>-06</sup>	5,48·10 <sup>-06</sup>	2,96·10 <sup>-06</sup>	3,94·10 <sup>-06</sup>	8,00·10 <sup>-07</sup>	1,78·10 <sup>-06</sup>	1,41·10 <sup>-06</sup>	1,41·10 <sup>-06</sup>	2,69·10 <sup>-06</sup>	2,47·10 <sup>-06</sup>	2,47·10 <sup>-06</sup>	5,48·10 <sup>-06</sup>	2,96·10 <sup>-06</sup>	3,94·10 <sup>-06</sup>	8,00·10 <sup>-07</sup>	1,78·10 <sup>-06</sup>	1,41·10 <sup>-06</sup>		
Er*	73,82	96,04	6,82	11,81	14,16	19,26	20,00	12,15	44,43	24,23	10,93	19,53	73,82	96,04	6,82	11,81	14,16	19,26	20,00	12,15	44,43	24,23	10,93	19,53	73,82	96,04	6,82	11,81	14,16	
Tm*	0,71	0,73	0,71	0,68	0,75	0,81	0,72	0,75	0,78	0,77	0,81	0,76	0,71	0,73	0,71	0,68	0,75	0,81	0,72	0,75	0,78	0,77	0,81	0,71	0,73	0,71	0,68	0,75	0,81	
Yb*	0,71	0,73	0,71	0,68	0,75	0,81	0,72	0,75	0,78	0,77	0,81	0,76	0,71	0,73	0,71	0,68	0,75	0,81	0,72	0,75	0,78	0,77	0,81	0,71	0,73	0,71	0,68	0,75	0,81	
Lu*	0,71	0,73	0,71	0,68	0,75	0,81	0,72	0,75	0,78	0,77	0,81	0,76	0,71	0,73	0,71	0,68	0,75	0,81	0,72	0,75	0,78	0,77	0,81	0,71	0,73	0,71	0,68	0,75	0,81	
La/Yb																														
Ce/Ce*																														

Таблица 7. Содержание главных и малых элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с аутигенной компонентой в кислородной атмосфере, мг/л

Элемент	pH = 3						pH = 7						pH = 10					
	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут		
	Si	1,51	1,69	4,45	4,73	1,16	1,02	2,08	3,61	2,09	2,64	5,18	6,08					
Al	0,022	0,019	0,022	0,013	0,019	0,009	0,013	0,014	0,70	0,81	1,41	1,32						
Fe	0,138	0,161	0,185	0,196	0,082	0,085	0,117	0,137	0,147	0,182	0,342	0,345						
Mn	0,032	0,037	0,024	0,031	0,025	0,015	0,013	0,013	0,0021	0,0021	0,0029	0,0028						
Mg	1,62	1,60	1,62	2,08	0,726	0,848	1,06	1,30	0,101	0,107	0,147	0,164						
Ca	28,77	31,44	32,24	46,75	15,51	18,48	23,48	29,49	3,51	4,66	2,55	0,94						
Na	5,93	6,04	7,88	8,83	3,97	5,12	5,25	6,81	3,13	3,35	4,89	6,95						
K	2,24	2,8	3,20	2,77	1,32	1,74	1,91	2,60	2,32	2,40	2,83	3,42						
P	0,049	0,021	0,033	0,018	0,063	0,021	0,018	0,018	0,141	0,153	0,318	0,493						
Pb*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
Ni*	4,5·10 <sup>-03</sup>	1,0·10 <sup>-02</sup>	7,8·10 <sup>-03</sup>	4,1·10 <sup>-03</sup>	5,5·10 <sup>-03</sup>	2,5·10 <sup>-03</sup>	3,3·10 <sup>-03</sup>	4,3·10 <sup>-03</sup>	3,7·10 <sup>-03</sup>	3,4·10 <sup>-03</sup>	4,3·10 <sup>-03</sup>	2,9·10 <sup>-03</sup>						
St*	8,6·10 <sup>-02</sup>	9,1·10 <sup>-02</sup>	9,4·10 <sup>-02</sup>	1,3·10 <sup>-01</sup>	3,5·10 <sup>-02</sup>	5,3·10 <sup>-02</sup>	6,5·10 <sup>-02</sup>	8,3·10 <sup>-02</sup>	1,2·10 <sup>-02</sup>	1,5·10 <sup>-02</sup>	1,1·10 <sup>-02</sup>	8,4·10 <sup>-03</sup>						
Rb*	2,4·10 <sup>-03</sup>	3,2·10 <sup>-03</sup>	2,6·10 <sup>-03</sup>	2,4·10 <sup>-03</sup>	2,0·10 <sup>-03</sup>	1,9·10 <sup>-03</sup>	1,7·10 <sup>-03</sup>	2,5·10 <sup>-03</sup>	4,7·10 <sup>-03</sup>	4,8·10 <sup>-03</sup>	5,1·10 <sup>-03</sup>	5,5·10 <sup>-03</sup>						
Ba*	1,1·10 <sup>-02</sup>	1,4·10 <sup>-02</sup>	1,1·10 <sup>-02</sup>	1,5·10 <sup>-02</sup>	4,9·10 <sup>-03</sup>	7,0·10 <sup>-03</sup>	7,5·10 <sup>-03</sup>	1,1·10 <sup>-02</sup>	2,1·10 <sup>-03</sup>	2,7·10 <sup>-03</sup>	2,9·10 <sup>-03</sup>	2,1·10 <sup>-03</sup>						
Au*	6,6·10 <sup>-06</sup>	1,3·10 <sup>-06</sup>	5,6·10 <sup>-06</sup>	1,7·10 <sup>-05</sup>	4,4·10 <sup>-07</sup>	3,5·10 <sup>-06</sup>	6,2·10 <sup>-06</sup>	1,8·10 <sup>-05</sup>	2,1·10 <sup>-05</sup>	1,2·10 <sup>-05</sup>	1,6·10 <sup>-05</sup>	1,4·10 <sup>-05</sup>						
U*	1,0·10 <sup>-05</sup>	1,3·10 <sup>-05</sup>	2,7·10 <sup>-05</sup>	3,0·10 <sup>-04</sup>	2,2·10 <sup>-05</sup>	3,9·10 <sup>-06</sup>	2,0·10 <sup>-05</sup>	1,3·10 <sup>-04</sup>	1,0·10 <sup>-04</sup>	1,2·10 <sup>-04</sup>	1,5·10 <sup>-04</sup>	1,3·10 <sup>-04</sup>						
ΣP3Э	1,9·10 <sup>-04</sup>	2,8·10 <sup>-04</sup>	8,5·10 <sup>-05</sup>	9,2·10 <sup>-05</sup>	8,2·10 <sup>-05</sup>	8,9·10 <sup>-05</sup>	5,5·10 <sup>-05</sup>	7,1·10 <sup>-05</sup>	4,5·10 <sup>-04</sup>	5,9·10 <sup>-04</sup>	1,0·10 <sup>-03</sup>	8,9·10 <sup>-04</sup>						
ΣKar <sup>+</sup>	40,41	43,93	49,77	65,57	22,92	27,40	34,02	44,09	12,17	14,33	17,69	19,71						
Rb/Sr	0,03	0,03	0,03	0,02	0,06	0,04	0,03	0,03	0,40	0,32	0,45	0,66						
K/Na	0,38	0,46	0,41	0,31	0,33	0,34	0,36	0,38	0,74	0,72	0,58	0,49						

Таблица 8. Содержание лантаноидов в экспериментальных растворах, сосуществующих с аугитенной компонентой в кислородной атмосфере, мг/л

Элемент	pH = 3				pH = 7				pH = 10			
	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут	10 мин	1 ч	1 сут	4 сут
	La*	2,3·10 <sup>-05</sup>	3,9·10 <sup>-05</sup>	1,2·10 <sup>-05</sup>	1,2·10 <sup>-05</sup>	1,0·10 <sup>-05</sup>	9,4·10 <sup>-06</sup>	6,6·10 <sup>-06</sup>	9,6·10 <sup>-06</sup>	8,0·10 <sup>-05</sup>	1,2·10 <sup>-04</sup>	2,4·10 <sup>-04</sup>
Ce*	7,1·10 <sup>-05</sup>	1,1·10 <sup>-04</sup>	2,7·10 <sup>-05</sup>	2,4·10 <sup>-05</sup>	3,1·10 <sup>-05</sup>	3,0·10 <sup>-05</sup>	1,7·10 <sup>-05</sup>	2,4·10 <sup>-05</sup>	1,7·10 <sup>-04</sup>	1,8·10 <sup>-04</sup>	3,6·10 <sup>-04</sup>	3,1·10 <sup>-04</sup>
Pr*	7,7·10 <sup>-06</sup>	1,1·10 <sup>-05</sup>	3,1·10 <sup>-06</sup>	3,0·10 <sup>-06</sup>	3,6·10 <sup>-06</sup>	3,0·10 <sup>-06</sup>	2,0·10 <sup>-06</sup>	2,4·10 <sup>-06</sup>	2,2·10 <sup>-05</sup>	2,7·10 <sup>-05</sup>	5,3·10 <sup>-05</sup>	4,7·10 <sup>-05</sup>
Nd*	3,6·10 <sup>-05</sup>	4,4·10 <sup>-05</sup>	1,0·10 <sup>-05</sup>	1,1·10 <sup>-05</sup>	1,6·10 <sup>-05</sup>	1,6·10 <sup>-05</sup>	1,1·10 <sup>-05</sup>	1,3·10 <sup>-05</sup>	7,7·10 <sup>-05</sup>	1,2·10 <sup>-04</sup>	2,2·10 <sup>-04</sup>	1,8·10 <sup>-04</sup>
Sm*	6,8·10 <sup>-06</sup>	8,8·10 <sup>-06</sup>	4,4·10 <sup>-06</sup>	5,3·10 <sup>-06</sup>	3,8·10 <sup>-06</sup>	6,5·10 <sup>-06</sup>	2,8·10 <sup>-06</sup>	3,3·10 <sup>-06</sup>	1,5·10 <sup>-05</sup>	2,2·10 <sup>-05</sup>	3,8·10 <sup>-05</sup>	3,1·10 <sup>-05</sup>
Eu*	3,5·10 <sup>-06</sup>	4,7·10 <sup>-06</sup>	1,8·10 <sup>-06</sup>	2,3·10 <sup>-06</sup>	9,1·10 <sup>-07</sup>	1,6·10 <sup>-06</sup>	1,1·10 <sup>-06</sup>	1,3·10 <sup>-06</sup>	6,2·10 <sup>-06</sup>	8,9·10 <sup>-06</sup>	1,2·10 <sup>-05</sup>	9,9·10 <sup>-06</sup>
Gd*	1,1·10 <sup>-05</sup>	1,5·10 <sup>-05</sup>	6,1·10 <sup>-06</sup>	7,5·10 <sup>-06</sup>	5,3·10 <sup>-06</sup>	6,9·10 <sup>-06</sup>	4,2·10 <sup>-06</sup>	4,9·10 <sup>-06</sup>	2,2·10 <sup>-05</sup>	3,5·10 <sup>-05</sup>	3,7·10 <sup>-05</sup>	3,4·10 <sup>-05</sup>
Tb*	2,0·10 <sup>-06</sup>	2,8·10 <sup>-06</sup>	1,1·10 <sup>-06</sup>	1,4·10 <sup>-06</sup>	7,4·10 <sup>-07</sup>	1,1·10 <sup>-06</sup>	6,1·10 <sup>-07</sup>	7,0·10 <sup>-07</sup>	3,2·10 <sup>-06</sup>	5,4·10 <sup>-06</sup>	5,2·10 <sup>-06</sup>	5,0·10 <sup>-06</sup>
Dy*	1,3·10 <sup>-05</sup>	1,8·10 <sup>-05</sup>	7,3·10 <sup>-06</sup>	9,4·10 <sup>-06</sup>	4,4·10 <sup>-06</sup>	6,0·10 <sup>-06</sup>	3,8·10 <sup>-06</sup>	4,3·10 <sup>-06</sup>	2,3·10 <sup>-05</sup>	3,0·10 <sup>-05</sup>	3,2·10 <sup>-05</sup>	2,6·10 <sup>-05</sup>
Ho*	2,5·10 <sup>-06</sup>	3,3·10 <sup>-06</sup>	1,7·10 <sup>-06</sup>	2,0·10 <sup>-06</sup>	9,1·10 <sup>-07</sup>	1,2·10 <sup>-06</sup>	7,8·10 <sup>-07</sup>	9,8·10 <sup>-07</sup>	4,5·10 <sup>-06</sup>	6,5·10 <sup>-06</sup>	7,7·10 <sup>-06</sup>	5,7·10 <sup>-06</sup>
Er*	8,6·10 <sup>-06</sup>	1,2·10 <sup>-05</sup>	4,6·10 <sup>-06</sup>	6,1·10 <sup>-06</sup>	2,4·10 <sup>-06</sup>	3,0·10 <sup>-06</sup>	2,1·10 <sup>-06</sup>	2,6·10 <sup>-06</sup>	1,1·10 <sup>-05</sup>	1,7·10 <sup>-05</sup>	2,1·10 <sup>-05</sup>	1,5·10 <sup>-05</sup>
Tm*	1,3·10 <sup>-06</sup>	2,0·10 <sup>-06</sup>	6,8·10 <sup>-07</sup>	9,6·10 <sup>-07</sup>	3,0·10 <sup>-07</sup>	4,2·10 <sup>-07</sup>	3,5·10 <sup>-07</sup>	3,8·10 <sup>-07</sup>	1,6·10 <sup>-06</sup>	3,0·10 <sup>-06</sup>	3,0·10 <sup>-06</sup>	2,4·10 <sup>-06</sup>
Yb*	7,5·10 <sup>-06</sup>	1,2·10 <sup>-05</sup>	4,8·10 <sup>-06</sup>	6,5·10 <sup>-06</sup>	2,6·10 <sup>-06</sup>	3,6·10 <sup>-06</sup>	2,6·10 <sup>-06</sup>	2,6·10 <sup>-06</sup>	1,1·10 <sup>-05</sup>	1,3·10 <sup>-05</sup>	1,6·10 <sup>-05</sup>	1,4·10 <sup>-05</sup>
Lu*	1,3·10 <sup>-06</sup>	1,6·10 <sup>-06</sup>	7,4·10 <sup>-07</sup>	1,1·10 <sup>-06</sup>	3,0·10 <sup>-07</sup>	6,2·10 <sup>-07</sup>	3,9·10 <sup>-07</sup>	5,0·10 <sup>-07</sup>	1,5·10 <sup>-06</sup>	2,0·10 <sup>-06</sup>	2,3·10 <sup>-06</sup>	1,9·10 <sup>-06</sup>
La/Yb	2,09	2,19	1,72	1,24	2,57	1,76	1,69	2,47	4,94	6,43	10,36	10,29
Ce/Ce*	1,14	1,13	1,03	0,98	1,12	1,17	1,06	1,10	0,99	0,87	0,88	0,87

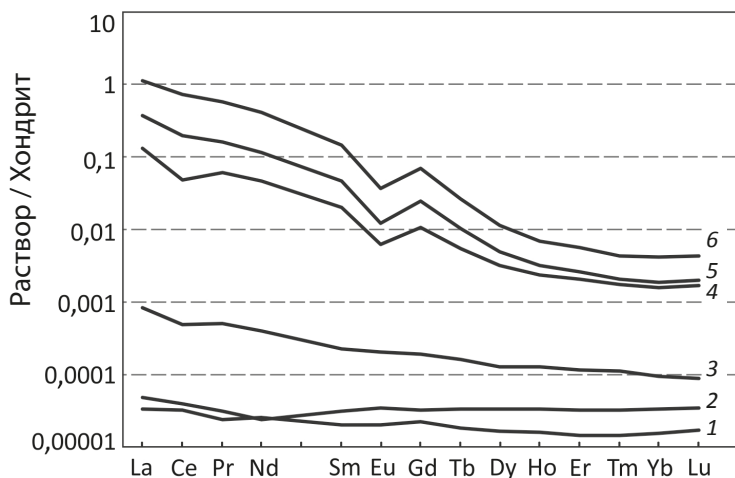


Рис. 4. Распределение редкоземельных элементов при взаимодействии глинистой фракции пещерных осадков и экспериментальных растворов с различными значениями рН (1–3) и при выщелачивании гранитидов кислотными растворами в окислительной атмосфере (4–6):

1–3 — соответственно рН = 7, 3 и 10 (длительность экспериментов — 1 сут); 4–6 — соответственно время выщелачивания 1 ч, 1 и 4 сут

В восстановительных условиях при рН = 3 суммарная концентрация редкоземельных элементов и соотношение La/Yb уменьшались с увеличением времени эксперимента (см. табл. 5 и 6).

В щелочной среде суммарная концентрация редкоземельных элементов изменялась незначительно (см. табл. 3 и 5).

В кислых условиях и кислородной атмосфере минимальные значения аномалии Ce ( $Ce/Ce^* = 0,95$ )<sup>1</sup> получились в результате длительных экспериментов при времени выщелачивания, равном 4 сут; максимальное значение  $Ce/Ce^* = 0,65$  достигнуто при времени, равном 10 мин (см. рис. 3 и табл. 2). В кислых восстановительных условиях, так же как и в щелочных (окислительных и восстановительных), для растворов характерна устойчивая отрицательная аномалия Ce (см. табл. 4 и 6).

В полученных растворах при свободном доступе кислорода и кислых условиях соотношение K/Na увеличивалось со временем эксперимента и варьировало от 1,2 до 2,8 (см. табл. 1).

Во всех случаях экспериментальный раствор после взаимодействия с породой приобретал щелочную реакцию ( $8,5 < \text{pH} < 10,0$ ).

При взаимодействии глинистой фракции из пещерных отложений с водными растворами различной кислотности суммарная концентрация катионов изменялась незначительно. В целом вариации заключены в пределах 12–66 мг/л (см. табл. 7), при этом наименьшие концентрации характерны для щелочных растворов (12–20 мг/л), а наибольшие — для кислых (40–66 мг/л).

Суммарная концентрация лантаноидов была крайне низкой: для кислых и нейтральных экспериментальных растворов она не превышала 0,3 мкг/л, а для щелочных — приближалась к 1 мкг/л (рис. 4, табл. 7).

<sup>1</sup>  $Ce/Ce^*$  — стандартное обозначение для аномалии церия — отношение измеренного значения к расчётному (по соседним редкоземельным элементам).

#### 4. Обсуждение

Как уже отмечалось, к настоящему времени существуют две группы моделей, описывающих эволюцию состава атмосферы. Согласно одной из них, содержание кислорода в атмосфере 2,8–2,2 млрд лет назад было на несколько порядков ниже, чем в современной атмосфере (Холленд, 1989). Альтернативная группа моделей предполагает неизменное и близкое к современному содержание кислорода за всё время геологической истории Земли (Ohmoto, 2004).

Результаты наших экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что активное выщелачивание гранитоидов происходит только в кислых условиях и кислородной атмосфере. В этих условиях суммарная концентрация катионов в экспериментальных растворах была более 20 мг/л (см. табл. 1) при модельных параметрах высокой увлажненности, которая увеличивалась до 115 мг/л в экспериментах, моделирующих засушливые условия (см. табл. 1).

Бескислородная атмосфера и щелочные условия характеризуются низкой суммарной концентрацией катионов в растворах, которая не превышает 12 мг/л вне зависимости от климатических условий (см. табл. 3 и 5). При этом для дренажных растворов с кислой реакцией окислительных условий суммарная концентрация лантаноидов достигала 1,0 мг/л (см. табл. 1), тогда как в других моделированных условиях (щелочные условия и бескислородная атмосфера) она не превышала 0,01 мг/л (см. табл. 3 и 5).

Во всех экспериментах по выщелачиванию кислотность растворов изменялась после взаимодействия с образцами: формировалась щелочная среда, при этом значения pH растворов увеличивались до 8,5—10,0 вне зависимости от первоначальной реакции. В то же время активное выщелачивание образцов с формированием растворов, в которых суммарная концентрация катионов превышала 20 мг/л, наблюдалось только в окислительной обстановке при начальном значении pH = 3.

Эти результаты в рамках условно-последовательной модели двухэтапного взаимодействия «раствор — порода» позволяют обосновать формирование гипергенных профилей раннего докембрия кислыми растворами в условиях кислородной атмосферы и щелочной характер дренажных вод при их взаимодействии с аутигенным компонентом кор выветривания. Полученные экспериментальные результаты соответствуют результатам геологических исследований строения раннедокембрийских кор выветривания Балтийского щита, в которых для большинства гипергенных объектов выделяется зона формирования аутигенных карбонатов (Матреничев и др., 2011). Поэтому для моделирования перераспределения химических компонентов в гипергенном профиле использовались результаты экспериментального выщелачивания гранитоидов кислотными растворами в окислительной атмосфере и результаты взаимодействия щелочных растворов с глинистой фракцией пещерных отложений.

Концентрации тяжёлых редкоземельных элементов в экспериментальных растворах после взаимодействия с глинистой фракцией оказались в 10 раз меньше, чем в растворах после выщелачивания гранитов. А для лёгких редкоземельных элементов такое различие было ещё больше и достигало двух порядков нормированных значений (см. рис. 4). Огромной сорбционной ёмкостью смешанослойного иллит — смектита, который слагает не менее половины объёма новообразованной



части профиля выветривания, обеспечивается очищение дренажных растворов от большинства катионов. Концентрация U уменьшается от 1–2 мкг/л в растворах после выщелачивания (см. табл. 1) до 0,1 мкг/л в растворе после взаимодействия с глинистой фракцией (см. табл. 7). Аналогично различаются растворы по концентрациям многих других индикаторных элементов, таких как Sr (от 50 до 10 мкг/л), Rb (от 13 до 5 мкг/л), Ba (от 53,0 до 2,5 мкг/л) (см. табл. 1, табл. 7).

Таким образом, аутигенный компонент коры выветривания сорбирует большую часть материала, мобилизованного при выщелачивании гранитоидов. Исключение составляют Si и Na, концентрации которых ещё более возрастают после взаимодействия растворов с глинистой фракцией, и Al и K, концентрации которых практически не изменяются. В результате аутигенный компонент коры выветривания приобретает спектр распределения редкоземельных элементов, который идентичен спектру дренажных растворов после выщелачивания гранитоидов, а дренажные воды, покидающие профиль выветривания, становятся ультрапресными.

Примечательно поведение Mn, для которого характерна высокая концентрация (0,46–0,99 мг/л) в растворах после выщелачивания гранитоидов и крайне низкая (0,003 мг/л) — в растворах после взаимодействия с аутигенным компонентом.

Коры выветривания представляют собой главный резервуар мобилизованного в ходе выветривания материала, поэтому дренажные воды гипергенного профиля определяют соотношения катионов в составе континентального стока. Однако экспериментальные растворы по соотношениям некоторых катионов значительно отличаются от морской воды. Для них характерны высокие соотношения Rb/Sr = 0,5 и низкие соотношения K/Na = 0,5 и Si/Al = 4,5.

Современные представления по геохимии Ce постулируют присутствие его в природных водах в формах  $Ce^{4+}$  и  $Ce^{3+}$ , что подтверждается отрицательной цериевой аномалией в оксигенизированных водах, где происходит окисление  $Ce^{3+}$  до  $Ce^{4+}$  и его соосаждение с коллоидами или новообразованными минеральными фазами. При этом в бескислородных водах аномалия Ce положительна. Однако для гипергенных растворов не только условия pH—Eh определяют распределение Ce между твердой и жидкими фазами. Результаты экспериментов, свидетельствуют о том, что важным фактором является время взаимодействия дренажных растворов с породой. Отрицательная аномалия Ce появляется в экспериментальных растворах при коротких экспозициях, что соответствует условиям активного дренажа, тогда как в засушливых условиях (при длительном взаимодействии вода — порода) аномальное поведение Ce не наблюдается.

Неорганические компоненты среды имели ключевое значение для возможности зарождения первых живых клеток на Земле. Как уже отмечено, результаты биохимических исследований свидетельствуют о невозможности синтеза белка в среде с более низкой концентрацией K по отношению к концентрации Na (Наточин и др., 2012). В то же время представления о солевом составе древнейших океанов постулируют доминирование Na по отношению к K (Гинецинский, 1964; Проссер, 1977). Накопление K в глинистой зоне древних профилей выветривания может иметь отношение к проблеме K/Na биогеохимического парадокса. Результаты экспериментов показали, что только в кислых условиях выщелачивание гранитоидов способствует формированию дренажных растворов, в которых K преобладает над

Na. Таким образом, в древних корах выветривания могли существовать растворы с высокой концентрацией элементов-нутриентов при  $K/Na > 1$ , что является необходимым условием для появления первых живых клеток на Земле.

## 5. Заключение

Экспериментальное исследование взаимодействия «раствор — порода» показало, что только в кислых условиях породы активное выщелачиваются и в результате формируются растворы с суммарной концентрацией катионов более 20 мг/л и соотношением  $K/Na > 1$ .

В условиях обильной увлажненности формируются растворы с отрицательной аномалией Се, тогда как в засушливых условиях эта аномалия отсутствует.

На основании результатов экспериментов по выщелачиванию гранитоидов и взаимодействию полученных растворов с аналогом аутигенного компонента докембрийских кор выветривания можно сделать вывод о том, что в ходе формирования гипергенных профилей в раннем докембрии химические элементы перераспределялись между остаточным материалом коры выветривания и аутигенным компонентом. Остаточный резидюат<sup>2</sup> (материал) прогрессивно обеднялся лёгкими лантаноидами за счёт выщелачивания кислотными растворами, одновременно аутигенный компонент коры выветривания комплементарно обогащался выщелоченными элементами. Дренажный раствор на выходе из гипергенного профиля приобретал ультрапресные характеристики, но имел повышенные соотношения Rb/Sr.

*Авторы признательны за помощь в работе В. М. Саватенкову и З. Б. Смирновой.*

### Литература

- Алфимова, Н. А., Матреничев, В. А., 2006. Континентальное выветривание в раннем докембрии: особенности минеральных преобразований и состав гипергенных растворов. Литология и полезные ископаемые 6, 578–591.
- Галимов, Э. М., Рыженко, Б. Н., 2008. Разрешение  $K/Na$  биогеохимического парадокса. Доклады Академии наук 421, 3, 375–377.
- Гинецинский, А. Г., 1964. Физиологические механизмы водно-солевого равновесия. Наука, Москва; Ленинград, 426.
- Дриц, В. А., Сахаров, Б. А., Ивановская, Т. А., Покровская, Е. В., 2013. Микроуровень кристаллохимической гетерогенности докембрийских глобулярных диоктаэдрических слюдистых минералов. Литология и полезные ископаемые 6, 552.
- Израэль, Ю. А., Назаров, И. М., Прессман, А. Я., Филиппова, Л. М., Рябошапко, А. Г., 1989. Кислотные дожди. Гидрометеиздат, Ленинград, 269.
- Климова, Е. В., 2010. Минеральный состав глинистых отложений пещер. Сборник статей молодых учёных ИГГД РАН, 213–222.
- Климова, Е. В., Матреничев, В. А., Алфимова, Н. А., Матреничев, А. В., Матреничев, Н. В., 2015. Сви-детельства широкого развития процессов выветривания в породах архейского фундамента М. Янисьярвинской структуры. Материалы конференции «Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии». Петрозаводск, 56–57.

<sup>2</sup> Резидюат (от лат. *residuum* — ‘оставшийся, сохранившийся’) — остаточный, сохранившийся материал. В геологической литературе в этом смысле используется также термин «рестит», но исключительно в контексте описания магматических процессов.

- Матреничев, В. А., Алфимова, Н. А., Левченков, О. А., Саватенков, В. М., Беязцкий, Б. В., Астафьева, М. М., Макеев, А. Ф., Яковлева, С. З., 2011. Стратиграфия и изотопный возраст лопийского комплекса Лехтинской структуры, северная Карелия. Стратиграфия, геологическая корреляция 19, 5, 3–25
- Матреничев, В. А., Климова, Е. В., 2015. Глинистые отложения пещер. Вестник Санкт-Петербург. ун-та 7, 4, 64–81.
- Наточин, Ю. В., 2007. Физиологическая эволюция животных: натрий — ключ к разрешению противоречий. Вестник Российской академии наук 77, 11, 999–1010.
- Наточин, Ю. В., Ахмедов, А. М., 2005. Физиологические и палеогеохимические аргументы новой гипотезы стимула эволюции эукариот и многоклеточных животных. Доклады Академии наук 400, 6, 836–839.
- Наточин, Ю. В., Фелицын, С. Б., Климова, Е. В., Шахматова, Е. И., 2012.  $K^+/Na^+$  во внеклеточной жидкости животных, при выветривании гранитоидов и проблема возникновения жизни. Журнал эволюционной биохимии и физиологии 48, 4, 406–416.
- Проссер, Л., 1977. Неорганические ионы. Сравнительная физиология животных 1, 177–240.
- Холленд, Х., 1989. Химическая эволюция океанов и атмосферы. Мир, Москва, 552 с.
- Чумаков, Н. М., 2008. Проблема тотальных оледенений Земли в позднем докембрии. Стратиграфия. Геол. Корреляция 16, 2, 3–15.
- Hofmann, P. F., Kaufman, A. J., Halverson, G. P., Schrag, D. P., 1998. A Neoproterozoic snowball Earth. Science 281, 1342–1346.
- Holland, H. D., 1994. Early Proterozoic atmospheric change. Bengtson, S. (ed.), Early Life on Earth, Nobel Symposium No. 84. Columbia University Press, New York, 237–244.
- Kirschvink, J., 1992. A Late Proterozoic Low-Latitude Global Glaciation: the Snowball Earth. The Proterozoic Biosphere. A Multidisciplinary Study. Cambridge Univ. Press, 51–52.
- Ohmoto, H., 2004. The Archean Atmosphere, Hydrosphere and Biosphere. Development in Precambrian Geology 12, 361–388.
- Ramseyer, K., Boles, J. R., 1986. Mixed-layer illite/smectite minerals in Tertiary sandstones and shales, San Joaquin basin, California. Clays and Clay Minerals 34, 115–124.

**Для цитирования:** Матреничев В. А., Климова Е. В. Экспериментальное моделирование условий формирования докембрийских кор выветривания. Особенности дренажных растворов и перераспределение лантаноидов в гипергенном профиле // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. 2017. Т. 62. Вып. 4. С. 389–408. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu07.2017.405>

## References

- Hofmann, P. F., Kaufman, A. J., Halverson, G. P., Schrag, D. P., 1998. A Neoproterozoic snowball Earth. Science 281, 1342–1346.
- Holland, H. D., 1994. Early Proterozoic atmospheric change. Bengtson, S. (ed.), Early Life on Earth, Nobel Symposium No. 84. Columbia University Press, New York, 237–244.
- Kirschvink, J., 1992. A Late Proterozoic Low-Latitude Global Glaciation: the Snowball Earth. The Proterozoic Biosphere. A Multidisciplinary Study. Cambridge Univ. Press, 51–52.
- Ohmoto, H., 2004. The Archean Atmosphere, Hydrosphere and Biosphere. Development in Precambrian Geology 12, 361–388.
- Ramseyer, K., Boles, J. R., 1986. Mixed-layer illite/smectite minerals in Tertiary sandstones and shales, San Joaquin basin, California. Clays and Clay Minerals 34, 115–124.
- Alfimoва, N. A., Matrenichev, V. A., 2006. Kontinental'noe vyvetrivanie v rannem dokembrii: osobennosti mineral'nykh preobrazovaniy i sostav gipergennykh rastvorov [Continental weathering in the Early Precambrian: features of mineral transformations and composition of hypergenic solutions]. Litologiya i poleznye iskopaemye [Lithology and minerals], 6, 578–591. (in Russian)
- Galimov, E. M., Ryzhenko, B. N., 2008. Razreshenie K/Na biogeokhimicheskogo paradoksa [Resolution of the K / Na biogeochemical paradox]. DAN [Reports of RAS], 421, 3, 375–377.
- Ginetsinskiy, A. G., 1964. Fiziologicheskie mekhanizmy vodno-solevogo ravnesiia [Physiological mechanisms of water-salt balance]. Nauka, Moscow, 1964, 426. (in Russian)
- Drits, V. A., Sakharov, B. A., Ivanovskaia, T. A., Pokrovskaiia, E. V., 2013. Mikrouroven' kristalokhimicheskoi geterogennosti dokembriiskikh globuliarnykh dioktaedricheskikh sliudistykh mineralov [Microlevel of crystallochemical heterogeneity of Precambrian globular dioctahedral micaceous minerals]. Litologiya i poleznye iskopaemye [Lithology and minerals], 6, 552. (in Russian)

- Izrael, Yu. A., Nazarov, I. M., Pressman, A. Ya., Filippova, L. M., Ryaboshapko, A. G., 1989. Kislotnye dozhdi [Acid rain]. Gidrometeoizdat, Leningrad, 269. (in Russian)
- Klimova, E. V., 2010. Mineral'nyi sostav glinistykh otlozhenii peshcher [Mineral composition of clay deposits of caves]. Sbornik statei molodykh uchenykh IGGD RAN [Collection of articles of young scientists IPGG RAS], 213–222. (in Russian)
- Klimova, E. V., Matrenichev, V. A., Alfimova, N. A., Matrenichev, A. V., Matrenichev, N. V., 2015. Svidetel'stva shirokogo razvitiia protsessov vyvetrivanii v porodakh arkhayskogo fundamenta M. Yanis'iarvinskoj struktury [Evidence of the widespread development of weathering processes in the rocks of the Archean foundation of the M. Janisjärvi structure]. Materialy konferentsii "Aktual'nye problemy geologii dokembrii, geofiziki i geoekologii" [Materials of the conference "Actual problems of Precambrian geology, geophysics and geoecology"], Petrozavodsk, 56–57. (in Russian)
- Matrenichev, V. A., Alfimova, N. A., Levchenkov, O. A., et al., 2011. Stratigrafia i izotopnyi vozrast lopiiskogo kompleksa Lekhtinskoi struktury, severnaia Kareliia [Stratigraphy and isotope age of the Lopi complex of the Lehtin structure, northern Karelia]. Stratigrafia, geologicheskaja korrelyatsiia [Stratigraphy, geological correlation] 19, 5, 3–25. (in Russian)
- Matrenichev, V. A., Klimova, E. V., 2015. Glinistye otlozhenii peshcher [Clay deposits of caves]. Vestnik SPbGU [Herald of St. Petersburg State University] 7, 4, 64–81. (in Russian)
- Natochin, Yu. V., 2007. Fiziologicheskaja evolyutsiia zhivotnykh: natriy — klyuch k razresheniiu protivorechii [Physiological evolution of animals: sodium is the key to resolving contradictions]. Vestnik RAN [Herald of RAS] 77, 11, 999–1010. (in Russian)
- Natochin, Yu. V., Akhmedov, A. M., 2005. Fiziologicheskie i paleoekhimicheskie argumenty novoi gipotezy stimula evolyutsii eukariot i mnogokletochnykh zhivotnykh [Physiological and paleochemical arguments of a new hypothesis of stimulus the evolution of eukaryotes and multicellular animals]. DAN [Reports of RAS] 400, 6, 836–839. (in Russian)
- Natochin, U. V., Felitsyn, S. B., Klimova, E. V., Shahmatova, E. I., 2012.  $K^+/Na^+$  vo vnekletochnoi zhidkosti zhivotnykh, pri vyvetrivanii granitoidov i problema vozniknoveniia zhizni [ $K^+/Na^+$  in extracellular fluid of animals, during the weathering of granitoids and the problem of the origin of life]. Zhurnal evolyutsionnoi biokhimii i fiziologii [Journal of Evolutionary Biochemistry and Physiology], 48, 4, 406–416. (in Russian)
- Prosser, L., 1977. Neorganicheskie iony [Inorganic ions]. Sravnitel'naja fiziologija zhivotnykh [Comparative physiology of animals] 1. Moscow. 177–240. (in Russian)
- Holland, H. D., 1989. Khimicheskaja evolyutsiia okeanov i atmosfery [Chemical evolution of the oceans and the atmosphere], Mir, Moscow, 552. (in Russian)
- Chumakov, N. M., 2008. Problema total'nykh oledeneni Zemli v pozdnem dokembrii [The problem of total glaciation of the Earth in the Late Precambrian]. Stratigrafia. Geol. Korrelyatsiia [Stratigraphy. Geol. Correlation], 16, 2, 3–15. (in Russian)

**For citation:** Matrenichev V. A., Klimova E. V. Experimental modeling of the conditions for the Formation of Precambrian weathering profiles. Composition of solutions and redistribution of lanthanides. Vestnik SPbSU. Earth Sciences, 2017, vol. 62, issue 4, pp. 389–408. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu07.2017.405>

Статья поступила в редакцию 11 октября 2017  
Статья рекомендована в печать 10 декабря 2017

#### Контактная информация:

Матреничев Вячеслав Анатольевич — кандидат геолого-минералогических наук, доцент;  
ppbam@ya.ru

Климова Екатерина Владимировна — katya\_kli@list.ru

Matrenichev Vyacheslav Anatolyevich — Candidate of Geological and Mineralogical Sciences,  
Associate Professor; ppbam@ya.ru

Klimova Ekaterina Vladimirovna — katya\_kli@list.ru